

# Kartlegging og kjemisk karakterisering av oljeforurensing langs Trøndelagskysten

**Stine Henriksen**

Kjemi

Hovedveileder: Rudolf Schmid, IKJ  
Medveileder: Per Johan Brandvik, SINTEF  
Liv-Guri Faksness, SINTEF

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



## Forord

Arbeidet med dette prosjektet har gitt meg et spennende år med mange utfordringer og interessante oppgaver. Jeg vil takke SINTEF for å ha satt sine laboratoriearealer til disposisjon. Videre vil jeg rette en stor takk til mine veileder på SINTEF og på NTNU. Takk til Per Johan Brandvik for gode diskusjoner og rettleiding i stressende perioder. Takk til Liv-Guri Faksness for verdifull faglig hjelp når jeg har stått fast. Jeg vil takke Rudolf Schmid for gode og rettleidende svar på administrative og strukturelle spørsmål i forhold til oppgaven.

Takk til personalet på laboratoriet til SINTEF materialer og kjemi som har hjulpet meg gjennom laboratoriearbeidet. En spesiell takk til Inger Belling Steinsvik som ga meg opplæring på laboratoriet, til Marianne Unaas Rønsberg som lærte meg det praktiske arbeidet rundt GC-FID, og til Inger Kjersti Almås som ga meg opplæring i GC-MS instrumentet, integrering av resultater, og alltid satt av tid i en hektisk hverdag til å svare på spørsmål.

Takk for at jeg fikk bruke prøvematerialet som ble samlet inn på ekspedisjonen til Froanområde ved masterkurset *Marin organisk miljøkjemi*, høsten 2011. Jeg vil takke for et godt samarbeid med studentene og personalet fra SINTEF og Statoil, og for at det ble tatt gode notater som gjorde videre arbeid lettere for meg.

Videre vil jeg takke medstudentene ved naturmiljø- og analytisk kjemi for gode faglige diskusjoner og generelt godt samhold. Takk for oppmuntring og alt for lange, men nødvendige kaffepauser. Spesielt vil jeg takke Mona Noreng som gladelig ble på tur til Sula for å samle oljeprøver. Jeg vil også takke min samboer Fridtjof Finsnes Henriksen for oppmuntring og timeslange diskusjoner om oppbygging av PCA og PLS modeller.

Til slutt vil jeg takke min familie for støtte og interesse for oppgaven. Jeg vil spesielt takke pappa for tett oppfølging, gjennomlesing og rettleiding i akademisk skriving. Jeg vil og takke Kjell Petter Aanes for gjennomlesing av oppgaven og kritiske faglige spørsmål.

Stine Henriksen

Trondheim, 15.Mai 2012

## Sammendrag

Dette prosjektet omhandler identifikasjon av oljetyper i tjæreballer og oljeflekker funnet langs Trøndelagskysten. Prøvematerialet ble samlet inn på øyene Sula, Kunna, Vesterkalven, Storkalven og Aursøya langs Trøndelagskysten. Prøvene ble opparbeidet på et laboratorium og analysert ved GC-FID, for å kartlegge hvilke prøver som inneholdt olje. Prøver som inneholdt olje ble videre analysert ved GC-MS-SIM for å identifisere biomarkør- og polyaromatiske hydrokarbon (PAH) komponenter, samt bestemme topphøyde og toppareal for disse. Utvalgte forholdstall (diagnostiske forhold) mellom spesifikke biomarkør- eller PAH-komponenter ble brukt som sammenligningsgrunnlag for å identifisere prøvenes diversitet med hensyn på oljetyper og spredning.

Prinsipalkomponentanalyse (PCA) ble brukt til å klassifisere like og ulike oljeprøver, og til å sammenligne de ukjente prøvene med SOLID (SINTEF OiL Identification Database) oljedatabasen for å identifisere oljetyper. SOLID-databasen inneholder spesifikke biomarkør- og PAH-fordelinger av utvalgte nordsjø- og ikke-nordsjøoljer. Delvis minstekvadrat - diskriminantanalyse (PLS-DA) ble anvendt for å identifisere prøvenes oljetyper og hvilke råoljer som var nordsjø- og ikke-nordsjøoljer.

De kjemiske- og multivariable analysene fant at prøvematerialet bestod av råoljer og bunkersoljer. 100 prøver ble samlet inn, av de var 53 råoljer og 15 bunkersoljer. 8 prøver var av annet materiale, som forbrent plastikk eller kullrester, og 24 oljeprøver falt utenfor klassifiseringen i prinsipalkomponentanalysen. Gjennom PLS-DA-modellen ble råoljene klassifisert som 20 nordsjøoljer og 33 ikke-nordsjøoljer. Det betydde at store deler av oljeprøvene hadde et opphav lengre borte fra norskekysten enn først antatt.

Oljetyperne var spredt over alle øyene som ble undersøkt. Resultatene antyder at det var flere forskjellige oljesøl med ulikt opphav som hadde strandet.

## **Abstract**

The aim of this study was to identify oiltypes in tar balls and oil spots found along a relatively small area of the coast of Norway. The samples were collected during expeditions to Sula, Kunna, Vesterkalven, Storkalven and Aursøya, in the Froan area. The samples were analyzed with GC-FID to identify the oil samples. Samples identified as oil were analyzed with GC-MS-SIM to quantify biomarker- and PAH components in the oil samples. Diagnostic ratios were compared to identify the type of oil in these samples.

Principal component analysis (PCA) was used to identify matching and non-matching oil samples, and to compare the unknown samples with oil samples from SOLID (SINTEF Oil Identification Database). Partial least square – discriminant analysis (PLS-DA) identified oil types in the samples, and identified if the crude oil samples were from the North sea or not from the North sea.

Tar balls and oil spots randomly found along this area, were crude oils and bunker oils. 100 samples were collected. The results from the chemical- and multivariable analysis were 53 crude oil samples and 15 bunker oil samples. Of the 53 crude oils, 20 were from the North sea and 33 were not from the North sea.

The different oil types were spread out randomly on all the examined islands. The origin of the oils, were in other words, not from one large oil spill, but several smaller spills.

## **Innhold**

Forord .....	I
Sammendrag.....	II
Abstract .....	III
Forkortelser .....	VI
1 Bakgrunn.....	1
2 Teori.....	4
2.1 Oljekomposisjon .....	4
2.2 Forvittringsprosesser .....	16
2.3 Kjemiske analysemetoder.....	21
2.4 Multivariable analysemetoder .....	26
3 Materialer og metoder .....	34
3.1 Prøvemateriale .....	34
3.2 Eksperimentell prosedyre .....	43
3.3 Analysering av data fra kjemisk analyse.....	46
3.4 Analysering av multivariable data .....	49
4 Resultater .....	52
4.1 Kjemisk analyse.....	52
4.2 Forbehandling av data .....	54
4.3 Multivariabel dataanalyse .....	57
4.4 Spredning av oljetyperne .....	75
5 Diskusjon.....	80
5.1 Prøvematerialet.....	80
5.2 Kjemisk analyse.....	81

## Innhold

5.3 Multivariabel dataanalyse .....	84
5.4 Spredning av oljetyperne .....	93
6 Konklusjon .....	96
7 Videre arbeid .....	97
8 Referanser .....	99

## Forkortelser

CEN	Europeisk komité for standardisering
DCM	Diklormetan
DR	Diagnostisk forhold
GC-FID	Gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor
GC-MS	Gasskromatografi med massespektrometer
m/z	Masse per ladning
ND	Ikke-detekterbare verdier
pA	piko Amper
PAH	Polyaromatiske hydrokarboner
PCA	Prinsipalkomponentanalyse
PLS	Delvis minstekvadrats regresjon
PLS-DA	Delvis minstekvadrat – diskriminantanalyse
RIS	Gjenfinning internstandard
SIM	Singel ionmonitoring
SIMCA	Myk uavhengig modellering av gruppelikheter
THC	Totalt hydrokarboninnhold
UCM	Uoppløst kompleks blanding

Gjennomgående i denne oppgaven er det brukt norske ord og uttrykk. Ord som tilsynelatende «gjør seg best» på engelsk er blitt oversatt til norsk i så stor grad som mulig.



## 1 Bakgrunn

Olje sølt på havet vil gjennomgå forvitningsprosesser som endrer dens fysiske og kjemiske egenskaper. Flyktige komponenter fordampes og vannløselige komponenter løser seg i vannsøylen. Vanndråper emulgerer i oljen, og ved olje eksponert for UV-stråler fra solen blir det dannet frie radikaler og oksiderte komponentene. Bakterier og mikroorganismer, både i havet og på land, degraderer omsider komponentene i oljen. Lengre oppholdstid i friluft gir større endring, fra fersk, flytende, luktende olje til klumpete, klistrete, ikke-luktende tjæreballer.

Komponentene i olje som er mest resistent mot forvitningsprosessene er biomarkører og polyaromatiske hydrokarboner (PAH). Fordelingen av disse komponentene danner det kjemiske fingeravtrykket som er individuelt for de fleste oljer. Det kjemiske fingeravtrykket blir brukt til å identifisere en ukjent olje til dens kilde.

Olje som befinner seg på vannoverflaten kan fraktes over lange avstander. Studier har vist at oljeutslipp følger de kraftige havstrømmene til det strander på en øy eller fastland. Golfstrømmen er en kraftig havstrøm som fører vann fra det Karibiske hav, nordøst over Atlanterhavet og opp til Nordsjøen. Heyerdahl samlet inn overflateprøver langs USAs østkyst på sin ekspedisjon i 1976, og konkluderte med at havstrømmene frakter oljesøl fra skipsfarten over store områder (Heyerdahl 1976).

Tjæreballer dannet under forvitningsprosessene av olje kan dermed fraktes over store avstander, før de ender på strandlinjen langs norskekysten. Det er gjort mye forskning på hvordan tjæreballer blir dannet ved forvitring av kjente oljesøl. For eksempel studerte Wang et al. (1998) graden av forvitring til 25 år gamle tjæreballer etter Nipisi oljekatastrofen i Canada. De fant at overflateprøver var forvitret i større grad enn tjæreballer lengre ned i jorden. Wang et al. (1994) studerte forvitningsmønsteret til 22 år gamle Arrow oljeprøver. De fant utvalgte biomarkører og PAH som var særdeles resistente mot forvitring over lang tid, og som dermed kan brukes til å identifisere kilden til oljeprøvene. Et annet studie har sett på forandringer i tjæreballer gjennom det påfølgende året etter New Carissa ulykken. Det viste seg at hyppigheten og volum av strandete tjæreballer varierte gjennom året, og var høyest i vintermånedene (Owens et al. 2002). Gjennom dette prosjektet ble det også funnet tjæreballer som ikke stammet fra New Carissa ulykken.

## 1 Bakgrunn

I mindre grad er det blitt forsket på tjæreballer som finnes tilfeldig på strandlinjen langs norskekysten, og det er uvisst hvilken oljetype de er. Dette prosjektet tar sikte på å kartlegge diversiteten med hensyn på oljetype og spredning i et utvalg oljeprøver funnet på et avgrenset område langs norskekysten, se Figur 1.

Det kan være nærliggende å anta at tjæreballer funnet langs norskekysten stammer fra oljeutslipp fra skip, eller tidligere kjente ulykker med oljesøl som konsekvens hvor all oljen ikke er samlet opp. De fleste oljeutslipp fra skip består av raffineringsprodukter. Kystverket melder om rundt 100 oljeutslipp fra skip i året langs norskekysten (Miljøstatus 2011). I 2009 var det 147 akutte oljeutslipp fra olje- og gassindustrien, hvorav fire var større enn en kubikkmeter (KLIF 2010).

Det har blitt stilt spørsmål om det finnes tjæreballer spredt langs norskekysten, og typen olje de eventuelt skulle bestå av. Masterkurset *Marin organisk miljøkjemi*, som er et samarbeid mellom NTNU, SINTEF og Statoil, hadde sin første ekspedisjon høsten 2010 til Sauøy i Froanområde, se kart i Figur 1. Ved en dags arbeid ble det funnet rundt 30 tjæreballer og oljeflekker, og dermed ble det konstatert at ukjent olje strander på øyene langs norskekysten.

Dette prosjektet, i samarbeid med SINTEF, bygger videre på funnene fra den overnevnte ekspedisjonen. Det ble foretatt to nye ekspedisjoner, en til Sula og en i samarbeid med kurset *Marin organisk miljøkjemi* høsten 2011, til Kunna, Vesterkalven, Storkalven og Aursøya. Begge ekspedisjonene gikk til øyer i og rundt Froanområde, se kart i Figur 1.

Under ekspedisjonene ble det funnet tjæreballer blant søppel, tang og tare. Oljeflekker ble funnet klistret til svaberget. Det ble således klart at prøvematerialet var sterkt forvitret. Videre ble det undersøkt hvilke oljetyper prøvematerialet bestod av og om prøver klassifisert til råolje var nordsjøolje eller ikke-nordsjøolje.

## 1 Bakgrunn



**Figur 1:** Kart over hvor øyene som ble undersøkt ligger i forhold til norskekysten (Gulesider 2012).

Dette prosjektet gir svar på hvilke oljetyper prøvemateriale bestod av, om råoljen stammer fra Nordsjøen eller ikke og spredningen av oljetyperne på øyene. Det blir gitt en beskrivelse av den teoretiske bakgrunnen for prosjektet, før prøvematerialet og de kjemiske og multivariable analysemetodene blir gjennomgått. Deretter blir det gitt en oversikt over resultatene av analysene, før de blir diskutert med hensyn på den teoretiske bakgrunnen.

## 2 Teori

Olje er en kompleks blanding av flere tusen kjemiske forbindelser. Forbindelsene varierer fra enkle, flyktige komponenter til store, komplekse molekyler. Den relative sammensetningen er ulik for forskjellige råoljer og raffineringer som igjen gir en stor variasjon i de fysiske og kjemiske egenskapene til oljen (Wang og Stout 2007).

Tjæreballer og oljeflekker funnet i naturen er blitt degradert over lengre tid. Derfor gir dette kapitlet et innblikk i oljens generelle sammensetning og hvordan degraderingen kan forandre den kjemiske sammensetningen. Videre blir det gitt en kort innføring i kjemiske og multivariable analysemetoder som er blitt brukt til å identifisere prøvenes oljetype og spredning.

### 2.1 Oljekomposisjon

Oljeprøvenes sammensetning ble nøye studert med hensyn på hydrokarboner deriblant biomarkør- og PAH-komponenter. Dette delkapitlet gir den teoretiske bakgrunnen for disse parameterne.

Olje blir dannet ved høyt trykk og temperatur over millioner av år i et reservoar. Termisk modning er den overordnede prosessen, og det er hovedsakelig to underordnede prosesser som bidrar til at råolje blir dannet; diagenese og katagenese (Tissot og Welte 1984).

Diageneseprosessen skjer på et dybdeintervall noen hundre meter til noen tusen meter under havbunnen. Systemet oppnår likevekt og sedimentene blir fastere. På et tidlig diagenesisk stadium er økningen av temperatur og trykk små, slik at omdanninger som skal ende i olje skjer her under milde forhold (Tissot og Welte 1984; Peters et al. 2005).

Organiske komponenter som lipider, proteiner og karbohydrater blir brutt ned i de øverste lagene av mikrobakteriell aktivitet, oksidasjon og dehydrering. Ved slutten av diageneseprosessen består det organiske materiale hovedsakelig av kerogen.

Katageneseprosessen skjer etter diageneseprosessen er avsluttet. Da blir mer og mer sediment avsatt på overflaten slik at trykk og temperatur øker. Trykket i reservoaret kan nå være mellom 300 og 1500 bar, og temperaturen er mellom 50 og 150°C (Tissot og Welte 1984). Trykk- og temperaturforandringene fører til at systemet går ut av likevekt. Kerogen

blir først forandret til petroleum i væskeform. Under et senere steg i prosessen produseres våtgass og kondensat. Slutten av katageneseprosessen er nådd når de alifatiske karbonkjedene i kerogen er brutt ned (Tissot og Welte 1984; Wang og Stout 2007).

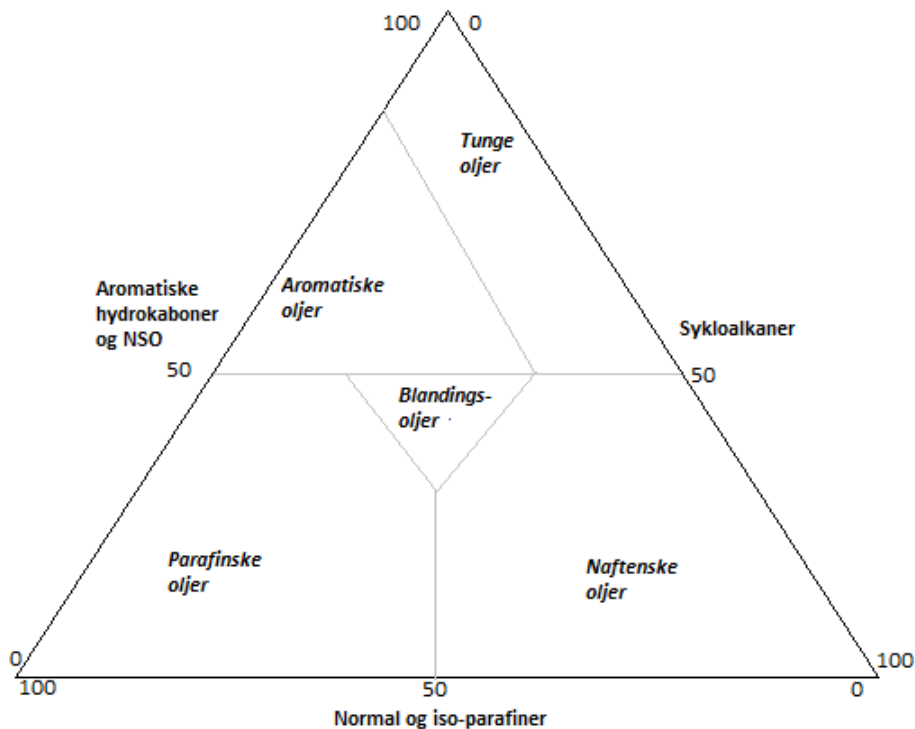
### 2.1.1 Råolje

Råolje er en kompleks blanding som består av tusenvis individuelle hydrokarboner, deriblant nitrogen-, oksygen-, og svovelforbindelser og metallforbindelser. Molekylene varierer fra små, enkle og flyktige kjemiske forbindelser, for eksempel metan, til store, komplekse, ikke-flyktige og kolloidale makromolekyler, for eksempel asfalten (Speight 2007). Generelt består råolje hovedsakelig av mettede hydrokarboner, aromatiske hydrokarboner, resiner og asfaltener i forskjellige mengder. Mettede hydrokarboner består av rette og forgreinete alkaner (parafiner) og sykloalkaner (naftener) (CEN 2006). Naftenene inkluderer sesquit-, di-, tri-, tetra-, og pentasykliske terpaner, i tillegg til steraner, som alle er biomarkørkomponenter.

Aromatiske hydrokarboner inkluderer aromater, polyaromatiske hydrokarboner (PAH) og aromatiske svovelkomponenter (CEN 2006). Mengden benzotiofenderivater er en indikasjon på mengden svovelforbindelser i råolje. Resiner og asfaltener er polysykliske fraksjoner av råoljen med høy molekylvekt, som inneholder nitrogen-, svovel- og oksygenatomer (Tissot og Welte 1984; CEN 2006).

Typen og fordelingen av molekylene gir råoljer forskjellige fysiske egenskaper, eksempelvis tetthet, kokepunkt og viskositet. Råolje blir delt inn i parafinsk råolje, naftensk råolje og aromatisk råolje etter kjemiske egenskaper og hydrokarbonklassens størrelser.

Figur 2 viser den generelle sammensetningen av råolje. Høy andel normal- og isoparafiner gir en parafinsk råolje. Forbindelsene i parafinsk råolje er i et lavt kokepunktsområde, og den blir dermed karakterisert som en lett råolje (Speight 2007). Aromatiske råoljer inneholder en høy andel aromatiske hydrokarboner og nitrogen-, svovel- og oksygenholdige forbindelser. Forbindelsene i aromatisk råolje er i et høyt kokepunktsområde og dermed blir den karakterisert som en tung råolje. Råoljens fysiske egenskaper er parametere som er viktig i raffineringprosessen, ved forvitring og biologisk nedbryting av olje.



**Figur 2: Generell oversikt av hydrokarboner som definerer klasser av råolje. NSO er nitrogen-, svovel- og oksygenforbindelser. (Tissot og Welte 1984)**

Parafinsk råolje inneholder en høy andel normal- og isoparafiner (Speight 2007). Råoljen har ofte et høyt innhold av vokskomponenter, og kan derfor ha et høyt stivnepunkt. Generelt er viskositeten til parafinske oljer lav, men dersom de inneholder store mengder voks-komponenter,  $C_x > C_{20}$ , er viskositeten høy på grunn av det høye stivnepunktet. Mengden resiner og asfaltener er under 10 %, og det er sjeldent den inneholder benzotiofen, og svovelinnholdet er ofte lavt (Tissot og Welte 1984). Råoljer fra Vest-Afrika og Sør-Amerika tilhører denne klassen.

Parafinsk-naftensk råolje inneholder en mindre andel normal- og isoparafiner, og er mer beriket med sykloalkaner (Speight 2007). Råoljen blir dermed karakterisert som litt tyngre enn parafinsk råolje, og er i et noe høyere kokepunktsområde. Mengden aromater er her mellom 25 til 40 % av hydrokarbonene og det er moderate mengder av benzotiofenderivater. Tettheten og viskositeten er vanligvis høyere enn i de parafinske oljene. Mange av råoljene i Nordsjøen tilhører denne klassen (Tissot og Welte 1984).

Naftensk råoljer inneholder vanligvis mindre enn 20 % normal- og isoparafiner, og et moderat svovelinnhold (Speight 2007). Råoljen inneholder en høy andel sykloalkaner. Naftenske råoljer oppstår ved biokjemisk endring av parafinske eller parafinsk-naftenske råoljer i reservoaret. Råoljer fra Nordsjøen og russiske råoljer tilhører denne klassen (Tissot og Welte 1984).

### 2.1.2 Bunkersolje

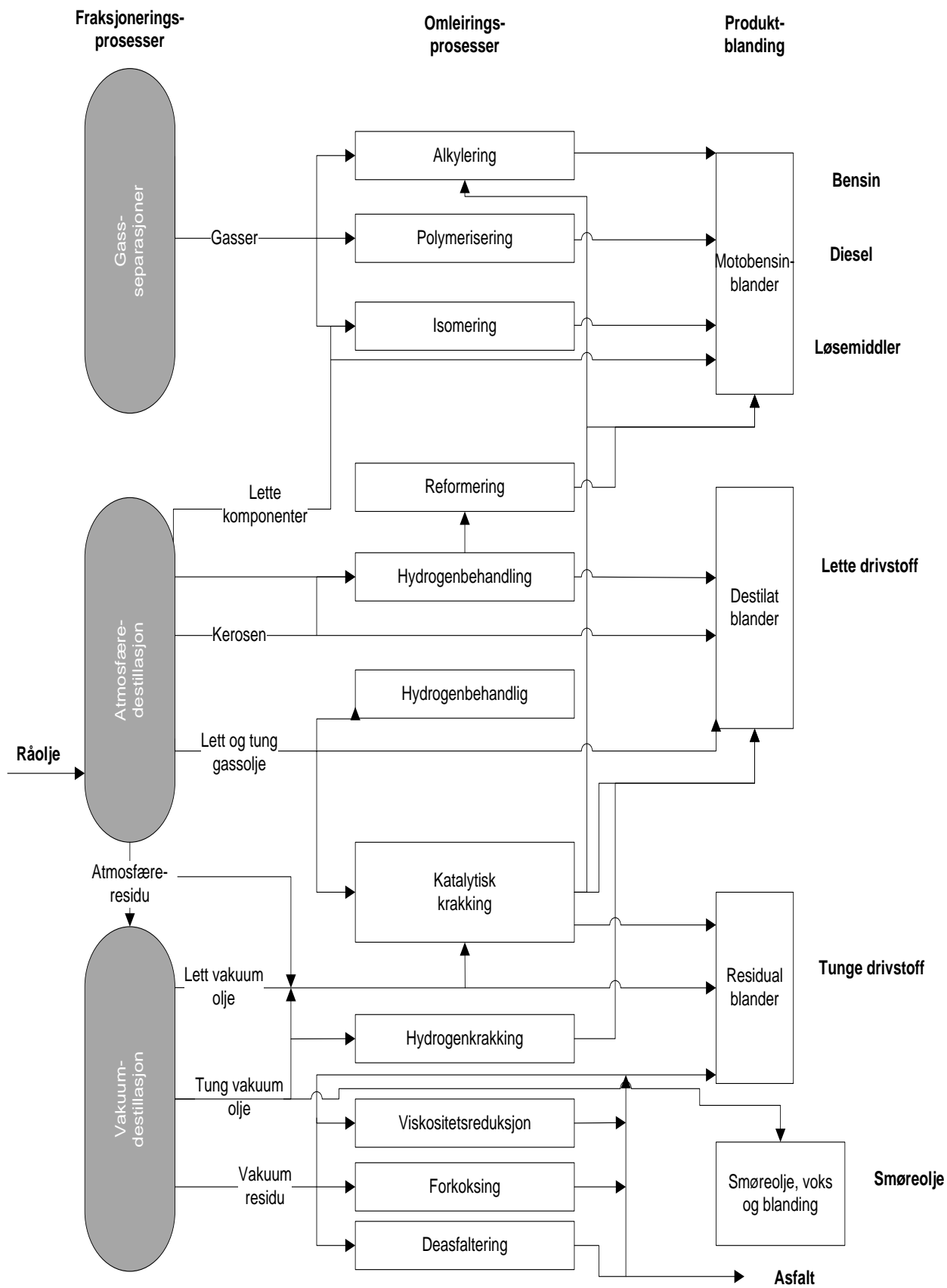
Bunkersolje er i dette prosjektet en samlebetegnelse på tyngre raffineringerprodukter. Råolje blir raffinert til forskjellige raffineringerprodukter som bensin, diesel, lette drivstoff, tunge drivstoff, løsemidler, smøreolje, asfalt, flydrivstoff og voksprodukter (Wang og Stout 2007).

De tre dominante prosesser på et raffineri er fraksjonering, omleiringsprosesser og produktblanding, se Figur 3. Produktene er i forskjellige karbontall (kokepunkts) områder, noe som er nyttig når en skal identifisere et raffineringerprodukt ved kjemisk fingeravtrykk. (Wang og Stout 2007).

Den detaljerte kjemien til de forskjellige petroleumsproduktene avhenger delvis av den varierende sammensetningen til opphavsråoljene. Videre er den en funksjon av operasjonsforholdene til hvert enkelt raffineri. Alle raffineringer opererer med forskjellige innstillinger, som for eksempel trykk og temperatur i destillasjonstårnene. I et raffineri kan slike parametere forandres hyppig for å oppnå en optimal prosess. Det forventes at den kjemiske sammensetningen til petroleumsprodukter varierer på molekylnivå. Dette er grunnen til at kjemisk fingeravtrykk av petroleumsprodukter er et viktig verktøy når en skal etterforske oljesøl på havet og på land (Wang og Stout 2007).

Erfaringsmessig er det søl av raffineringerprodukter som oftest må identifiseres med etterforskning av kjemisk fingeravtrykk. Raffineringerprodukter søles hyppigst ved ulykker og er opphav til ukjente og kjente oljesøl (Miljøstatus 2011).

## 2 Teori



Figur 3: Enkel skisse over raffineringprosesser. (Wang og Stout 2007)



## 2 Teori

Lette drivstoff, se Figur 3, kan observeres som oljesøl fordi kokepunktet varierer mellom 180°C og 380°C ved 1 atm, noe som tilsier at de ikke vil fordampe fra havoverflaten (Speight 2007). Lette drivstoff blir transportert med båt og brukt som drivstoff i marine dieselmotorer. Kokepunktsområdet og sammensetningen av den raffinerte råoljen definerer de forskjellige lette drivstoffene, og gir et kjemisk fingeravtrykk (Wang og Stout 2007). Mange av de molekylære karakteristikene er hentet direkte fra opphavsråoljen.

Tunge drivstoff, se Figur 3, har et kokepunktsområde på 150°C til 575°C, og består av mindre verdifulle residualprodukter, som redusert råolje og tunge komponenter (Wang og Stout 2007). Raffineringsproduktet har en tung karakter fordi kokepunktsområdet og viskositeten er høy. Dermed vil ikke tunge drivstoff fullstendig fordampe fra vannoverflaten. Tunge drivstoff blir blant annet brukt til større marine dieselmotorer (Speight 2007).

Smøreoljer er et annet raffineringsprodukt som består av blandinger av forskjellige raffineringsfraksjoner. Den kjemiske sammensetningen er derfor kompleks, og kjennetegnet til en smøreolje er at det er en stor fraksjon UCM (uoppløst kompleks blanding) i GC-FID kromatogrammet. Fordelingen av biomarkører i smøreolje er i stor grad den samme som den opprinnelige råoljen og det er derfor mulig å bestemme hvor en sølt smøreolje kommer fra. (Wang og Stout 2007). Smøreoljer har høyt flammepunkt, den parafinske fraksjonen er fjernet og de aromatiske komponentene er hydrogenert. Dette fører til at det er lite alkaner, PAH og triaromatiske steraner i rene, ferske smøreoljer som ikke er blitt brukt. Fordi fordelingen av komponenter kan forandres under bruk og smøreoljen kan bli blandet med andre petroleumsprodukter, kan det kjemiske fingeravtrykket være annerledes for brukte smøreoljer (CEN 2006).

Ballastvann består hovedsakelig av vann forurenset med en blanding av de forskjellige petroleumsproduktene som et skip har fraktet. Oljen som en finner i ballastvann vil derfor inneholde kjemiske fingeravtrykk fra forskjellige drivstofftyper, smøreolje og løsemiddel. Olje i ballastvannet skal filtreres ved tømning og brennes eller leveres til et raffineri (Wang og Stout 2007). Skip som frakter olje langs norskekysten har tillatelse til å vaske tankene og tømme ballasttankene dersom oljeinnholdet er mindre enn 15ppm, (MARPOL 2002), og skipet er mer enn 200 nautiske mil fra kysten (Lovdata 2009). Generelt er det kjemiske

fingeravtrykket til olje i ballastvann varierende, siden oljen er en blanding av de produktene skipet har fraktet. Derfor kan det være vanskelig å identifisere slik olje (CEN 2006).

I moderne raffinerier blandes forskjellige krakkete mellomprodukter med destillater for å produsere sluttproduktene. Gjennom de forskjellige omleiringsprosessene, se Figur 3, kan det bli dannet nye forbindelser som gir et eget kjemiske fingeravtrykk. Det krakkete mellomproduktet inneholder mindre isoprenoider og mer PAH enn destillater som ikke er blitt krakket (Wang og Stout 2007). Raffineringsprosessene forandrer den kjemiske sammensetningen av produktene, og i tillegg blir flere mellomprodukter blandet for å oppnå den ønskede spesifikasjonen på produktet. Metylfenantrenisomerene koker i område  $C_{20}$  og fingeravtrykket er identisk før og etter destillering, men omleiringsprosessene kan forandre fordelingen av disse komponentene. Spesielt kan katalytisk krakking redusere andelen av mindre stabile 9-, 4-, og 1- metylfenantrenisomerer og produsere metylantransen isomerer, en komponent som ikke finnes i råolje (CEN 2006; Wang og Stout 2007; Speight 2007).

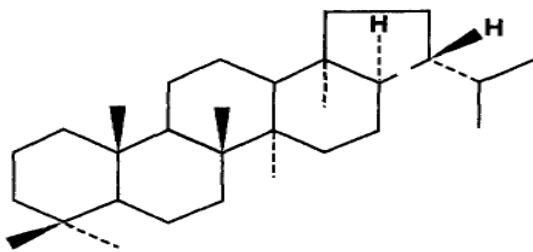
### 2.1.3 Biomarkører

Biomarkører kan betraktes som molekylære fossiler. Molekylære fossiler er komponenter som stammer fra tidligere levende organismer. På grunn av at oljen er blitt dannet under forskjellige geologiske forhold og har forskjellig alder, har hver råolje et unikt kjemisk fingeravtrykk av biomarkører som inneholder informasjon om kilden. Dette er en av de viktigste grupper av komponenter i petroleum som blir brukt som kjemisk fingeravtrykk (Peters et al. 2005). Biomarkører er komplekse molekyler hvor hele eller store deler av det originale karbonskjelettet til den opprinnelige komponenten er bevart. Mange av biomarkørkomponentene, og da spesielt terpenoider og steroider, inkludert mono- og triaromatiske steroider, er resistente i forhold til sekundære prosesser som biologisk nedbryting relativt til n-parafiner og asykliske isoprenioider (Peters et al. 2005).

Fytan og pristan er to isoprenoider som blir brukt til å estimere graden av degraderingen olje har gjennomgått (Peters et al. 2005). Fytan ( $C_{20}H_{42}$ ) er en asyklisk isoprenoid som består av fire hode-til-hale sammenkoblinger. Pristan ( $C_{19}H_{40}$ ) inneholder en metylengruppe mindre enn fytan, og er klassifisert som asyklisk diterpan (Wang og Stout 2007). Fersk olje

inneholder store mengder fytan og pristan. Disse isoprenoidene er derfor egnet til å estimere degraderingen i de tidlige stegene av nedbrytingen. Studier viser at forvittringsprosessene degraderer fytan og pristan ved lengre oppholdstid i naturlige omgivelser (Prince et al. 1994; Peters et al. 2005).

En annen biomarkørfamilie i petroleum er sykliske terpenoider. Ved kjemisk fingeravtrykk benyttes de sykliske terpenoidene terpaner, steraner og aromatiske steraner. De består av komponenter med kombinasjoner av fem- eller seksskarbon, syklopentyl- og sykloheksylringer (Wang et al. 2006). Terpanene består av homologe serier med bisykliske, trisykliske, tetrasykliske og pentasykliske komponenter. Hopaner er pentasykliske triterpaner i karbonområdet  $C_{27}$  til  $C_{35}$  i en naftensk struktur som er laget av fire seksringer og en femring (CEN 2006). Hopaner med  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -konfigurasjon er karakteristisk for petroleum fordi det er rikelig av dem og de er termisk stabile sammenlignet med andre empiriske ( $\beta\beta$  og  $\beta\alpha$ ) serier (Wang og Stout 2007).  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopan, se Figur 4, er en biomarkør som mange oljer har et høyt innhold av og den er resistent mot nedbryting (Prince et al. 1994). Den blir derfor brukt som konserverte internstandard når en skal finne kjemiske fingeravtrykk (Peters et al. 2005; Douglas et al. 1996).



**Figur 4: Strukturen til  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopan. (Prince et al. 1994)**

Steraner er en annen gruppe av biomarkørkomponenter i den mettede hydrokarbonfraksjonen til olje (Peters et al. 2005). Steraner kan inneholde verdifull informasjon når en etterforsker olje-til-oljekorrelasjoner og kildeidentifisering. Forholdet av diasteraner relativt til normale steraner er en kildeindikator. Steraner er karakterisert med en serie av 20R og 20S  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ , og  $C_{29}$   $5\alpha$  kolestaner (Faksness et al. 2002).

Triaromatisk steranfraksjonen består hovedsakelig av 20R og 20S C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, og C<sub>28</sub> homologe serier (Wang og Stout 2007; CEN 2006). Petroleum inneholder store mengder triaromatiske steraner, og de kan derfor bidra ved identifisering av oljesøl (Faksness et al. 2002).

### ***Biomarkører som kjemisk fingeravtrykk i olje***

Fordelingen av biomarkører i råolje varierer med opphavet til råoljen, i hvilket miljø den er blitt avsatt og hvor lenge den har blitt nedbrutt i reservoaret (Faksness et al. 2002).

Biomarkører som gir informasjon om hvilket organisk materiale som er opphavet til råoljen er spesifikk for kilden. For eksempel har råolje fra Nordsjøen et relativt høyt innhold av 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30- bisnorhopan, og råoljer fra Nigeria og Afrika har et relativt høyt innhold av 18 $\alpha$ (H)-oleanan og gammaceran (Wang og Stout 2007; Faksness et al. 2002; Peters et al. 2005).

Fordelingen av biomarkører i petroleumsprodukter varierer etter hvilken råolje som er blitt raffinert og etter hvilke raffineringprosesser produktet har gjennomgått, se Figur 3 (Peters et al. 2005). Lette drivstoff inneholder n-alkaner, alkyl-sykloheksaner og PAH. Tunge drivstoff inneholder i større grad tri- tetra og pentasykliske terpaner og steraner. Smøreoljene inneholder generelt biomarkører lokalisert med høyt karbonnummer. De har relativt høy konsentrasjon av terpaner og steraner, og de karakteristiske pentasykliske C<sub>31</sub> til C<sub>35</sub> homohopanene er fremtredende (Wang og Stout 2007). Petroleumsprodukter fra et lavt karbonområde, som bensin, inneholder ikke pentasykliske triterpaner og steraner som har et høyt kokepunkt. Her kan en bruke terpaner med lavere kokepunkt, som bisykliske sesquiterpaner, som sammenligningsgrunnlag (Faksness et al. 2002).

Utvalget av biomarkører til identifisering av olje blir foretatt på grunnlag av hvilke som er mest resistente i forhold til forvitring, spesifisitet og diversitet med hensyn på fordelingen, konsentrasjon i forhold til deteksjonsgrenser og hvilke som inneholder kildeinformasjon (CEN 2006; Faksness et al. 2002; Daling et al. 2002). Generelt er biomarkører resistente mot nedbryting, men under spesielle og langvarige forvittringsforhold er biomarkørene nedbrytbare (Wang, Fingas, Owens, et al. 2001; Peters et al. 2005). Biomarkørene degraderes etter mønsteret: diasteraner > C<sub>27</sub> steraner > trisykliske terpaner > pentasykliske terpaner > norhopaner og C<sub>29</sub> $\alpha\beta$ steraner. Degraderingen av steraner følger mønsteret

$C_{27} > C_{28} > C_{29}$  hvor 20R konfigurasjonene degraderes før 20S (Wang et al. 1994; Wang og Stout 2007). For pentasykliske terpaner er degraderingen  $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31}$ , hvor fortrinnsvis 22R konfigurasjonene blir nedbrutt før 22S (Wang et al. 2006).  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopan er mer nedbrytbar enn 22S av  $C_{31}$  og  $C_{32}$  homohopanene, men har samme degraderingsgrad som 22R av  $C_{31}$  og  $C_{32}$  homohopanene.  $18\alpha(H)$ -30-norneohopan,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -30-norhopan og 24-etyl- $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ , 20R og 20S kolestan er de biomarkørene som er mest resistente mot nedbryting (Wang, Fingas, Owens, et al. 2001; Wang et al. 1994; Wang og Stout 2007).

### 2.1.4 Polyaromatiske hydrokarboner (PAH)

Polyaromatiske hydrokarboner (PAH) finnes i råolje, kull og raffinerte produkter. PAH blir også dannet ved ufullstendig forbrenning av fossilt brensel, og er de giftigste komponentene i råolje. Det kjemiske fingeravtrykket av PAH-komponenter består hovedsakelig av grupper av PAH-komponenter. Hver gruppe av PAH-komponenter har en fordeling spesifikt for de fleste oljer. PAH er generelt resistente overfor biologisk nedbryting (Peters et al. 2005; Wang, Fingas, og Sigouin 2001).

Ved bruk av PAH for å identifisere en olje ser en på mønsteret av ett sett komponenter. De PAH det er flest av i råolje er  $C_0$ - $C_4$  naftalener,  $C_0$ - $C_4$  fluorener,  $C_0$ - $C_4$  fenantrener,  $C_0$ - $C_4$  dibenzotiofener,  $C_0$ - $C_2$  pyrener og  $C_0$ - $C_4$  krysener (Wang og Stout 2007). Mengden alkylerte ( $C_1$ - $C_2$ ) komponenter er høyere enn ikke-alkylerte ( $C_0$ ) komponenter.

#### ***PAH som kjemisk fingeravtrykk i olje***

Parafinske råoljer er rik på naftalener, som er en komponent med to ringer. Aromatiske råoljer derimot er rik på komponenter med flere ringer, som krysener med fire ringer. Konsentrasjonen av  $C_0$ - $C_4$  dibenzotiofen avhenger av dannelsessteinen i reservoaret. Råoljer fra steinarter som inneholder mye svovel har relativt høy konsentrasjon av  $C_0$ - $C_4$  dibenzotiofen, mens råoljer fra steinarter som inneholder lite svovel har lave dibenzotiofen-konsentrasjoner (Peters et al. 2005). Reten (1-metyl-7(1-metyletyl)-fenantren) er en aromatisk diterpan fra planter, og den er resistent mot forvitring (Faksness et al. 2002).

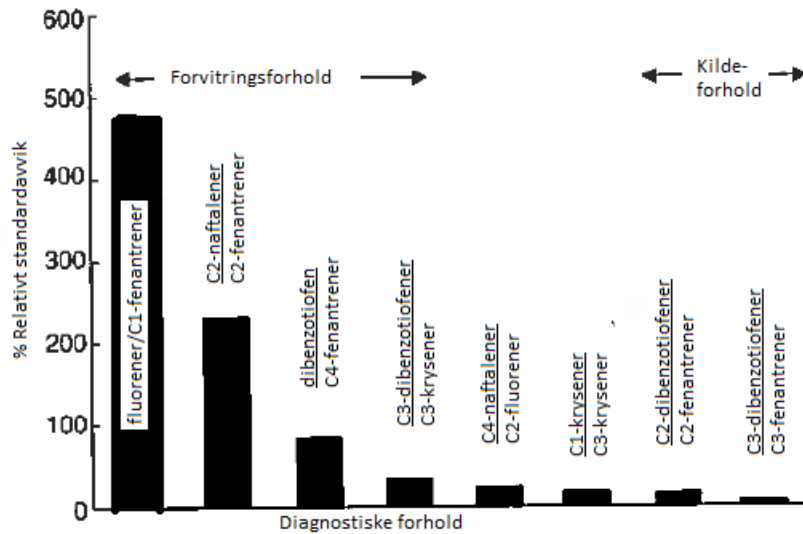
Raffineringsprosessene kan bryte opp denne komponenten, derfor er den en råoljeindikasjon.

Petroleumsprodukter inneholder PAH, men raffineringsprosessene kan forandre sammensetningen og fordelingen av komponenter. Konsentrasjonen av dibenzotiofen kan minke under raffineringsprosessene. Prosessene kan og føre til at metylantracen blir dannet. Derfor er metylantracen en klar indikasjon på bunkersolje. Fordelingen av metylfenantrene kan forandres slik at konsentrasjonen av 2- og 3-metylfenantenren minker relativt til 1- og 9-/4- metylfenantenren (Faksness et al. 2002).

Diagnostiske forhold av PAH brukes til å finne oljekilde og forvitningsgrad ved identifisering og sammenligning av kjemisk fingeravtrykk. Diagnostiske forhold er relative forhold mellom spesifikke biomarkør- eller PAH-komponenter. Noen PAH forhold varierer en del i forhold til forvitring, og kan derfor brukes for å estimere graden av forvitring. Disse blir benevnt som forvitningsforhold. Andre forhold varierer i mindre grad, og kan brukes til å identifisere kilden og blir kalt kildespesifikke PAH (Peters et al. 2005; Douglas et al. 1996).

Forvitningsforhold er basert på komponenter som har forskjellig grad av fordamping, vannløselighet, adsorpsjon på leire og mineraloverflater, fotooksidasjon og biologisk nedbryting (Peters et al. 2005; Douglas et al. 1996). Forvitningsprosessene forandrer fordelingen av PAH som en funksjon av antall ringer og graden av alkylering. Naftalener fordampes på vannoverflaten og har høy vannløselighet i forhold til andre PAH, og derfor minker konsentrasjonen av disse fortere enn andre PAH (Wang et al. 1999; Wang et al. 1998). Økende grad av alkylering gir en økende grad av stabilitet, slik at fordelingen av en gitt PAH-gruppe går mot C<sub>3+</sub>-isomerer ved høyere grad av forvitring (Peters et al. 2005).

Figur 5 viser hvilke diagnostiske forhold som er forvitningsforhold og hvilke som er kildespesifikke. Ved tidlige steg i forvitningsprosessen blir forholdet C<sub>3</sub>-naftalener/C<sub>2</sub>-fenantrene brukt som forvitningsforhold (Douglas et al. 1996). For sterkt forvitret olje brukes forholdet C<sub>3</sub>-dibenzotiofen/C<sub>3</sub>-krysen, slik at forholdet øker i samsvar med forvitningsgraden (Peters et al. 2005; Douglas et al. 1996).



**Figur 5: Prosent relativt standardavvik av utvalgte diagnostiske forhold av PAH-komponenter. Oversikt over diagnostiske forhold som er forvittringsforhold og kildespesifikke forhold. (Peters et al. 2005)**

Kildespesifikke forhold er basert på komponenter som er resistent til forvitring eller som forvitrer i samme tempo, slik at det relative forholdet er konstant. Trerings-PAH er kildespesifikke fordi de fleste råoljer har et høyt innhold av disse komponentene. De er relativt resistente mot biologisk nedbryting, de fordampes ikke og de har lik løselighet i vann (Peters et al. 2005). Ved å sammenligne forholdene av C<sub>2</sub>-dibenzotiofen/C<sub>2</sub>-fenantren og C<sub>3</sub>-dibenzotiofen/C<sub>3</sub>-fenantren i forskjellige råoljer kan en finne råoljer med lik kjemisk sammensetning (Peters et al. 2005; Douglas et al. 1996; Wang, Fingas, og Sigouin 2001). Laboratorie og feltstudier viser at disse forholdene er konstant til 70 % av hydrokarbonene er nedbrutt (Peters et al. 2005). Studier viser også at forholdet C<sub>3</sub>-dibenzotiofen/C<sub>3</sub>-fenantren er stabilt for råoljer fra Nordsjøen (Douglas et al. 1996). Figur 5 viser at begge disse forholdene er kildespesifikke.

## 2.2 Forvittringsprosesser

Forvittringsprosesser er kjemiske, fysiske og biologiske prosesser som påvirker og forandrer sammensetningen av sølt olje. Forvittringsprosessene kan endre det kjemiske fingeravtrykket.

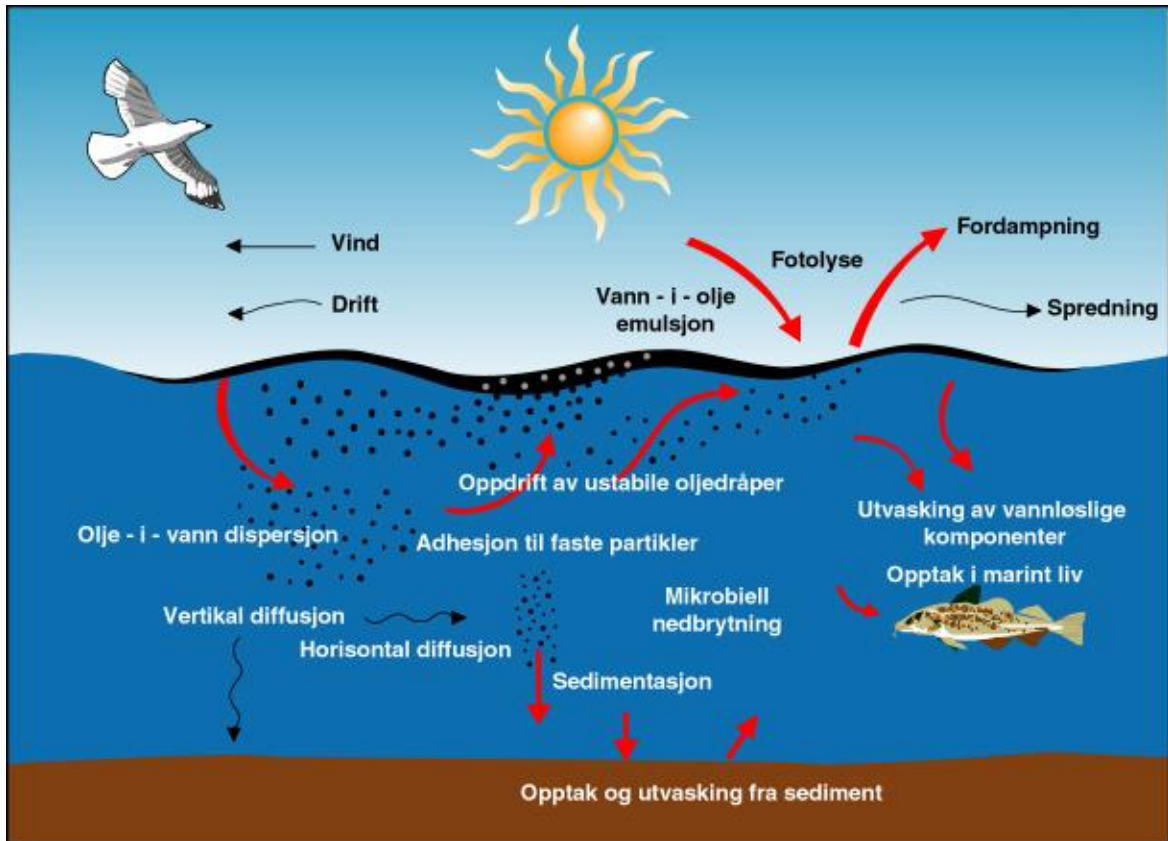
Hovedfaktorene som påvirker oljens grad av forvitring er de opprinnelige fysiske og kjemiske egenskapene til oljen, forholdene i naturen med hensyn på bølger, vind, sollys og temperatur og egenskapene til vannet som strøm, temperatur, saltholdighet, tetthet, oksygen, bakterier, næringsstoffer, hvor mye partikler det er til stede (CEN 2006). De viktigste forvittringsprosessene som påvirker oljen er spredning, fordamping, oppløsning, dispergering til vannsøylen, dannelse av vann-i-olje emulsjon, fotokjemisk oksidasjon, biologisk nedbryting, adsorpsjon til suspendert partikkelmateriale og sedimentering til bunnsedimenter (Wang og Stout 2007). Fysiske prosesser, som dispersjon, spredning, emulgering, og dannelse av tjæreballer, vil ikke alene endre det kjemiske fingeravtrykket til en olje, men disse prosessene har størst effekt på hvor mye oljen vil fordampe, løses opp, nedbrytes og så videre. For eksempel; ved spredning av olje vil graden av fordamping og oppløsning øke etter hvert som større deler av oljefilmen kommer i kontakt med luft og vann. Oljen mister primært de flyktige og løselige komponentene. Det er viktig å merke seg at forandringen av de fysiske og kjemiske egenskapene av oljen er dynamiske og sammenhengende, og avhenger både av oljens komposisjon og forholdene i miljøet (Wang og Stout 2007).

Figur 6 viser de forskjellige forvittringsprosessene oljen gjennomgår på havet. Tidsvinduet de forskjellige forvittringsprosessene finner sted, varierer for de ulike prosessene og er ulike for de forskjellige oljetyper.

For oljer som har forvitret over lang tid er det ikke bare n-alkanene som degraderes, men også forgreinete alkaner, sykloalkaner og alkylbenzenkomponenter kan forsvinne helt. PAH og de alkylerte homologene kan være kraftig degradert, noe som resulterer i en degraderingsprofil for hver PAH familie som ser slik ut i synkende grad:

$C_0 > C_1 > C_2 > C_3$  (Wang og Stout 2007; Wang et al. 1998)





Figur 6: Oversikt over forvittringsprosesser for olje på havoverflaten. (Daling et al. 1997)

Det kan være vanskelig, og ofte umulig, å kjenne igjen n-alkanmønstre og PAH fingeravtrykk i sterkt forvitret olje. Biomarkørfingeravtrykkene er ofte mindre forandret selv i sterkt forvitret olje (Wang og Stout 2007; Wang et al. 1994).

### 2.2.1 Fordamping

Fordamping og oppløsning er de primære forvittringsprosesser som påvirker den kjemiske sammensetningen av oljen i timer og opptil noen dager etter at oljen er sølt på vannet. Parametere som påvirker graden av fordamping er tykkelsen på oljefilmen, emulgering, vindhastighet, vann- og lufttemperatur. Den utslagsgivende faktoren er de opprinnelige egenskapene oljen har til fordamping og damptrykket til hver komponent (Wang og Stout 2007; CEN 2006).

Komponenter i olje som har kokepunkt under  $270^{\circ}\text{C}$  ( $< C_{15}$ ) (Daling og Brandvik 2010), eller har et damptrykk på mer enn 0,13 mbar, fordampes raskt fra overflaten. I denne kategorien finnes alkanene fra metan til  $n\text{-}C_{15}$ , og en og to rings aromater fra benzen til og med alkylnaftalen (Wang og Stout 2007). Mengden masse som fordampes avhenger av sammensetningen til oljen, og prosentvis reduksjon i masse er invers proporsjonal til tettheten av oljen.

De fleste parafinske- og naftenske råoljene og lette drivstoffoljer vil miste mellom 10 % og 50 % av massen grunnet fordamping. Emulgering, som er prosessen hvor små vanddråper emulgerer inn i oljen, kan retardere fordampingsprosessen. Dette betyr at aromatisk råolje og tung drivstoffolje som i liten grad inneholder mindre hydrokarbonmolekyler, gjennomgår mindre fordamping enn det sammensetningen av oljen i utgangspunktet tilsier (Wang og Stout 2007).

Laboratoriestudier på fordamping som forvitningsprosess viser at biomarkørene terpaner og steraner ikke vil forsvinne under denne prosessen. Både terpaner og steraner viser stabile diagnostiske forhold av parede biomarkørkomponenter og biomarkørklasser (Wang og Stout 2007).

### 2.2.2 Vannløselig fraksjon

Når oljen blir sølt på vannoverflaten er de tyngre komponentene i all hovedsak uløselige i vann, men mindre molekyler, spesielt de aromatiske komponentene er til en viss grad vannløselige. Imidlertid er denne fraksjonen også flyktig og fordampes raskt. Effekten av vannløselige komponenter i oljen er mye mindre enn fordamping, 1 – 3 vekt %, mens 10 – 50 vekt % kan fordampe (Wang og Stout 2007).

Den vannløselige fraksjonen av oljen vil løses opp etter komponentenes løselighet i vann. Løseligheten i vann er i synkende grad:

Heteroaromatiske komponenter > aromatiske hydrokarboner > mettede hydrokarboner (CEN 2006)

Dersom det er en homolog serie vil et høyere antall substituenten redusere vannløseligheten:

Fenantren > C<sub>1</sub>-fenantren > C<sub>2</sub>-fenantren > C<sub>3</sub>-fenantren (CEN 2006)

De komponentene som hovedsakelig vil bli løst i vannsøylen er heteroaromatiske komponenter og lavsubstituerte aromater, mens mettede hydrokarboner vil bli løst i veldig liten grad (Wang og Stout 2007). Et eksempel er en eksperimentell studie av et kontrollert oljesøl under vannoverflaten hvor det tok små oljedråper mange timer å nå vannoverflaten, noe som førte til at de mest vannløselige PAH løste seg i vannsøylen. Naftalener, fenantrener og dibenzotiofener kan bli løst i vannsøylen, mens de mindre vannløselige PAH-gruppene blir ikke løst (CEN 2006; Brakstad et al. 2004). Generelt er en liten andel av oljekomponentene vannløselige, og derfor har denne prosessen liten effekt på det kjemiske fingeravtrykket.

### 2.2.3 Vokskomponenter

Noen oljetyper inneholder n-alkaner som fører til utfelling av vokskomponenter når oljen blir sølt på havet. Voks består av molekyler med fler enn 20 karbonatomer. Ved høy temperatur vil vokskomponentene være løst, men de kan felle ut ved lavere temperaturer. Dette fenomenet kan påvirke det kjemiske fingeravtrykket av olje ved å redusere utslaget av n-alkaner over C<sub>20</sub> i form av utfelling kort tid etter at oljen er sølt. I løpet av 2-3 dager kan vokskomponenter regenereres i oljefilmen. Det fører til at voks befinner seg i oljen og et høyere utslag av n-alkaner over C<sub>20</sub> gjør seg gjeldende (Wang og Stout 2007). Dette fenomenet forekommer sannsynligvis ved en kombinasjon av voksfelling forårsaket av at en har mistet komponenter som fungerer som løsningsmiddel, og turbulens på vannoverflaten. Det blir da dannet aggregater i oljefilmen som inneholder vokskomponenter (CEN 2006). Dette kan ha utslagsgivende effekt når en sammenligner GC-FID kromatogram.

### 2.2.4 Biologisk nedbryting

Biologisk nedbryting av olje skjer langsommere enn fordamping og oppløsning. Effekten av biologisk nedbryting er neglisjerbar rett etter et oljesøl, men den gjør seg gjeldende etter hvert. Hastigheten avhenger av sammensetningen av oljen, forholdene på havet og forholdene på land, når oljen strander.

N-alkaner med lav molekylvekt og kjedelengde mellom  $C_{10}$  og  $C_{20}$  blir nedbrutt først. Isoalkaner og n-alkaner med høy molekylvekt som monoaromater og PAH blir nedbrutt litt langsommere og senest blir kondenserte sykloalkaner, resiner og asfaltener brutt ned (Wang og Stout 2007). Noen svovelheterosykliske komponenter som dibenzotiofener, ser ut til å være mer resistent til biologisk nedbryting enn andre PAH, men noen aerobe og anaerobe bakterier kan effektivt bryte ned disse komponentene også. I prinsippet kan alle oljekomponenter brytes ned av mikroorganismer.

Komponenter som gjennomgår en biologisk nedbryting blir omgjort til oksidkomponenter som videre kan bli brutt ned, løst opp eller blir værende i oljen. For å finne de kjemiske fingeravtrykkene fokuseres det mest på de komponentene som en antar er resistent mot biologisk nedbryting over en lengre tidsperiode. Biomarkører og PAH er relativt resistente. For PAH minker graden av biologisk nedbryting når antall alkylgrupper i PAH øker.

Ved estimering av effekten av biologisk nedbryting av råolje og raffineringsprodukter ser en på reduksjonen av n-alkaner mellom  $C_1$  til  $C_{20}$ . Ved aromatisk råolje eller et residualprodukt, som i utgangspunktet inneholder lite eller ingen n-alkaner, er det vanskelig å se effekten av biologisk nedbryting. For eksempel vil aromatisk råolje være lite påvirket av biologiske nedbryting i en nåtids tidsskala fordi de har i større grad blitt biologisk nedbrutt i oljereservoaret (Wang og Stout 2007). Tilsvarende for residual-produkter som inneholder lite n-alkaner på grunn av vakuumdestillasjonen de har gjennomgått. Som nevnt over vil biologiske nedbrytningsprosesser degradere komponentene i aromatisk råolje og residualprodukter dersom petroleumen ligger strandet over lengre tid.

Laboratoriestudier på biologisk nedbryting som forvitningsprosess viser ingen forandring i biomarkørsammensetningen uansett oljetype, inkubasjonstid, eller med og uten næringsstoffer etter 28 dager. Konsentrasjonene av terpaner og steraner er uforandret i

dette tidsvinduet, og de diagnostiske forholdene holder seg konstante (Wang og Stout 2007). Pristan/fytan forholdet forandrer seg, noe som tyder på at disse blir nedbrutt.

### 2.2.5 Foto-oksidering

I fri luft vil råolje eller et raffinert oljeprodukt bli eksponert for sollys. Sollyset fører til dannelse av frie radikaler. Foto-oksideringsreaksjoner produserer forskjellige oksygenholdige komponenter deriblant peroksider, aldehyder, ketoner, alkoholer, karbonyler, svoveloksider, epoksider og fettsyrer. Dette er polare komponenter og derfor er de mer løselige i vann enn de opprinnelige komponentene. Graden av foto-oksidering er direkte relatert til intensiteten til UV strålingen fra solen, og ikke temperaturen i omgivelsene (Wang og Stout 2007).

Foto-oksidering og biologisk nedbryting er de eneste naturlige prosessene som fjerner hydrokarboner fra omgivelsene, og i mange tilfeller dannes det komponenter som inneholder oksygen. I de fleste tilfeller er oljekomponentene som blir degradert av de to prosessene forskjellige. (Wang og Stout 2007).

PAH, og spesielt C<sub>1</sub>- og C<sub>2</sub>-pyrene, forandrer seg ved tilstedeværelse av sollys. Effekten er størst i det øverste laget av oljefilmen og foto-oksidering er derfor relatert til filmtykkelsen.

Eksperimentelle forsøk viser at 1-metylpyren og 4-metylpyren er redusert relativt til 2-metylpyren etter bare en dag. I tillegg blir Benzo(a)pyren redusert noe. Når oljen har vært utsatt for sollys over lengre tid blir andre komponenter også redusert. Generelt er effekten av foto-oksidasjon avhengig av sammensetningen til oljen, tykkelsen og tiden oljen har vært utsatt for sollys (Wang og Stout 2007).

### 2.3 Kjemiske analysemetoder

Prøvene ble først opparbeidet på laboratoriet og deretter analysert ved hjelp av gasskromatografi (GC). Samtlige prøver ble analysert med gasskromatografi hvor det ble brukt en flammeioniseringsdetektor (FID) for å identifisere hvilke prøver som var olje og hvilke som var annet materiale. De prøvene som ble identifisert som olje ble videre analysert ved gasskromatografi med massespektrometer (MS) som detektor for å karakterisere

oljeprøvene ved å se biomarkør- og PAH-fordelingen. Nedenfor gis en kort innføring i teorien bak prøveopparbeidelse, gasskromatografi, flammeionisasjonsdetektor og massespektrometri.

### **2.3.1 Opparbeidning av prøvene**

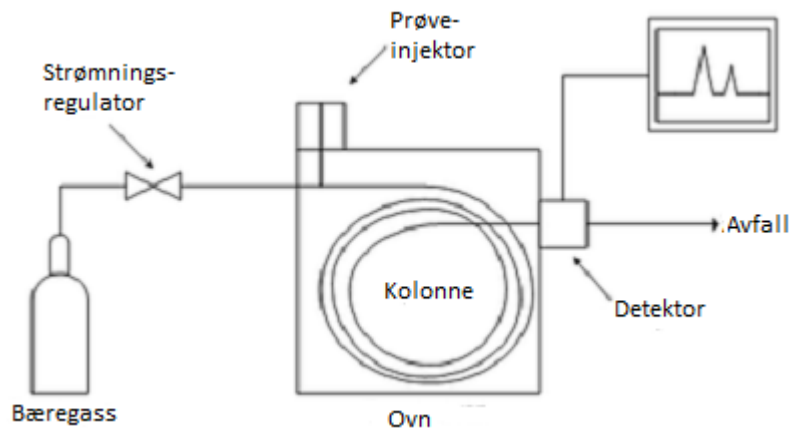
Opparbeidning av prøvene ble gjort for å klargjøre prøvene til å bli analysert ved GC-FID og GC-MS. Oljeprøvene er funnet i naturen og det var ukjent hvilke kontamineringer prøvene inneholdt. Det var derfor viktig at den delen av prøven som ble opparbeidet til analyse var renest mulig, og helst inneholdt kun olje. Matriksinterferenser kan oppstå på grunn av kontamineringer i oljeprøven som blir ekstrahert ut sammen med oljen. Siden biologisk materiale og annet naturlig materiale kan føre til interferenser, ble oljeprøvene rensset gjennom en silikakolonne for å minimere matriksinterferensene før prøvene ble analysert på GC-MS (CEN 2006).

Komponenter med høyt kokepunkt vil ikke eluere ut av GC kolonnen og de kan da skade injektoren, kolonnen og detektoren. Dette gjelder komponenter som asfaltener og sotpartikler. Den vanligste rensemetoden er en fastfase ekstraksjonsmetode hvor en upolar fraksjon isoleres fra et organisk ekstrakt (Faksness 2001). Kontaminering av prøver i gasskromatografen kan også forekomme. Kontamineringer og tilsetningsstoffer som brukes i raffineringer er i de fleste tilfeller lett og oppdage, fordi de danner et irregulært mønster i kromatogrammene (CEN 2006).

### **2.3.2 Gasskromatografi**

Gasskromatografi brukes for å separere komponentene i en prøve. Figur 7 viser en enkel skisse av en gasskromatograf. Nitrogen, helium og hydrogen vanlig brukte bæregasser (mobilfaser). Helium og hydrogen tillater raskere analyser enn nitrogen. Uavhengig av hvilken gass som velges må bæregassen være inert (Skoog 2004). Den går gjennom injeksjonskammeret og kolonnen til detektoren. Prøven fordampes i injeksjonskammeret før den blir med bæregassen gjennom kolonnen hvor den blir separert, og fortsetter til detektoren. Ovn som kolonnen er plassert i styrer temperaturprogrammet, og etter

separasjonen passerer komponentene detektoren hvor det blir produsert et elektrisk signal som blir vist som et kromatogram (Greibrokk et al. 2005)



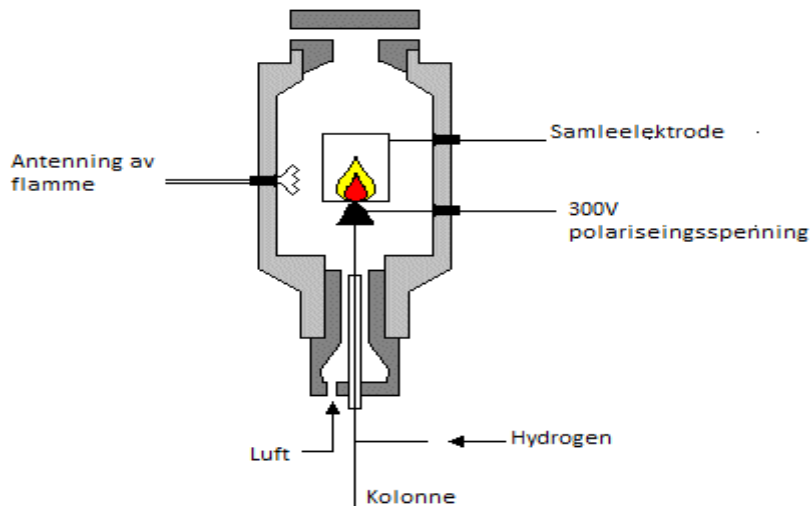
**Figur 7: Skisse av en gasskromatograf. (HiST 2012)**

Kapillærkolonner er mest brukt for å separere komplekse blandinger som olje. De varierer i lengde på mellom cirka 10 til 60 m, har en indre diameter på mellom cirka 0,2 – 0,7 mm, og innsiden av kapillærkolonnene er dekket av en væske eller partikulær stasjonærfase (Greibrokk et al. 2005). De vanligste kapillærkolonnene er åpne rørformete silika kolonner (Skoog 2004).

Det finnes forskjellige injeksjonssystemer, som direkte injeksjon, på-kolonne injeksjon og splittløs injeksjon. Ved splittløs injeksjonssystemet er splitten stengt i en kort periode slik at det meste av den injiserte prøven fordampes og overføres til kolonnen (Skoog 2004).

### 2.3.3 Flammeionisasjonsdetektor

En flammeionisasjonsdetektor bygger på prinsippet om at den elektriske ledningsevnen i en gass er proporsjonal med konsentrasjonen av ladede partikler i gassen (Greibrokk et al. 2005).



**Figur 8: Skisse av en flammeionisasjonsdetektor. (Sheffield\_Hallam\_University 2012)**

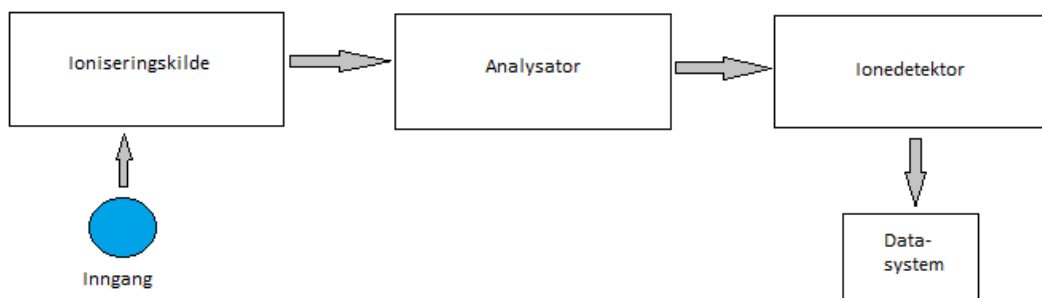
Figur 8 gir en skjematisk oversikt over en flammeionisasjonsdetektor. Bæregassen fra kolonnen blandes med hydrogengass som forbrennes ved overskudd av luft som ledes inn i detektoren. Det er en spenning på 300 V mellom to elektroder, flammespissen som er negativt ladet og samlelektroden som er positivt ladet. Under forbrenningen i flammen dannes det ioner og frie elektroner i den reduserende delen av flammen (Skoog 2004). Det går da en strøm i detektoren som er proporsjonal med mengden stoff som forbrennes. Når bæregassen strømmer gjennom detektoren, kan urenheter i kolonnen og bæregassen gi opphav til en liten konstant respons. Denne bakgrunnsresponsen kan nullstilles på elektrometeret og på skriveren får man da en rett linje som er basislinjen. Når et organisk stoff forbrenner i flammen, vil det elektriske signalet ( $10^{-8}$  til  $10^{-12}$  A) forsterkes av et elektrometer og skrives ut som en topp i kromatogrammet (Greibrokk et al. 2005).

### 2.3.4 Massespektrometer

En av de beste detektorene for gasskromatografi er massespektrometeret.

Massespektrometeret måler antall og masse-til-ladningsforholdet ( $m/z$ ) av ioner som har blitt produsert fra prøven.





**Figur 9: Enkel skisse av et massespektrometer. (Skoog 2004)**

Figur 9 viser en enkel skisse av et massespektrometer, som består av tre hoveddeler; ioniseringskilde, analysator og ionedetektor.

Prøvemolekyler entrer massespektrometeret gjennom inngangssystemet. Prøven kommer i gassfase fra GC, og inngangssystemet er overgangen mellom atmosfæretrykket i gaskromatografsystemet og lavtrykk, vakuumsystemet i massespektrometeret (Skoog 2004). Videre går prøven inn i en ioniseringskilde. Det finnes flere ioniseringskilder som kjemisk ionisering (CI) og elektronionisering (EI). Elektronioniseringskilden består av et oppvarmet filament som gir fra seg elektroner. Strålen med elektroner går mot en anode, og kolliderer med prøvemolekylene som treffer elektronstrålen ortogonalt (Hoffmann og Stroobant 2007). Med energi på 70 eV i elektronstrålen blir det gjennomsnittlig produsert et ion for hvert tusende molekyl som entrer kilden (Hoffmann og Stroobant 2007). Normalt er 7 – 10 eV energien som må til for å ionisere de fleste organiske molekyler, og derfor vil det molekylære ionet inneholde så mye energi at det kan fragmentere i kilden (Greibrokk et al. 2005).

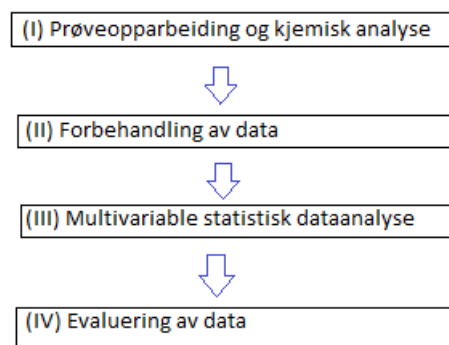
Etter at prøven er blitt ionisert går de molekylære ionene og fragmentionene videre til analysatoren hvor de blir separert etter  $m/z$ -forholdet. Det finnes forskjellige analysatorer som ionefelle, time-of-flight (TOF) og kvadrupol analysator. Kvadrupol analysatoren bruker stabiliteten til baner i et oscillerende elektrisk felt for og separere ionene i henhold til deres  $m/z$ -forhold (Hoffmann og Stroobant 2007). Analysatoren består av fire hyperbolske- eller sylindriske staver som må være parallelle. Det blir påført en konstant og en varierende spenning på stavene. Dersom et positivt ion entrer rommet mellom stavene vil det bli

trukket mot en negativ stav, og da blir spenningen variert slik at ionene med forskjellige  $m/z$ -forhold møter detektoren en etter en (Hoffmann og Stroobant 2007).

Til slutt entrer ionene detektoren hvor de blir omdannet til et signal. Fra hver gruppe av ioner genererer detektoren en elektrisk strøm som er proporsjonal med mengden ioner (Hoffmann og Stroobant 2007). Det er forskjellige innstillinger som kan brukes på massespektrometeret for å få ut spesifikk informasjon, som skanning og singel ionemonitoring (SIM). Ved SIM velges det ut flere diagnostiske ion av forskjellige komponenter for analysen. For hver komponent er det utvalgte ionet, eller et av flere, som oftest det ionet med høyest intensitet i massespektrumet. For eksempel er steraner, hopaner, monoaromatiske steroider og triaromatiske steroider detektert ved molekylærionene  $m/z$  217, 191, 253 og 231 i samme rekkefølge (Peters et al. 2005).

## 2.4 Multivariable analysemetoder

Fordelen med å bruke multivariable statistiske metoder for å identifisere og klassifisere oljeprøver er at det oppnås en omfattende og objektiv sammenligning av komplekse forhold, og en kan klassifisere olje fra enkeltkilder eller multiple kilder (Christensen 2005). Det er fire steg når en skal klassifisere ukjente oljer med multivariable metoder, se Figur 3 som viser et flytskjema av disse stegene.



Figur 10: Flytskjema av multivariable metoder for å klassifisere oljeprøver (Christensen 2005)

Dette prosjektet benytter seg av alle disse stegene for å klassifisere de ukjente oljeprøvene. Steg (I), prøveopparbeiding og kjemisk analyse, ble beskrevet i kapittel 2.3 og 2.4, mens steg (II) til (IV) blir beskrevet under.

### 2.4.1 Forbehandling av data

Rådataene blir forbehandlet for å redusere variasjonen i dataene som ikke er relatert til kjemisk sammensetning slik som instrumentell støy, skift i retensjonstiden, analytiske variasjoner og absolutt konsentrasjon av komponenten (Christensen 2007).

Første steg i forbehandlingen er å regne ut diagnostiske forhold (DR) av biomarkør- og PAH-komponenter i oljen som er blitt identifisert ved GC-MS analyse. Diagnostiske forhold er forholdet mellom topphøyden eller topparealet av enkeltkomponenter eller grupper av komponenter (CEN 2006). Grunnen til at en sammenligner diagnostiske forhold og ikke kvantitative data, er at serier med lik biomarkørstruktur viser liten eller ingen tendens til å forandre de diagnostiske forholdene og konsentrasjonseffektene ved forvittringsprosessen er ofte minimale. I tillegg har de diagnostiske forholdene en selvnormaliserende effekt på variasjonene i dataene. De diagnostiske forholdene kan kalkuleres ut fra kvantitative data som konsentrasjon, eller fra semikvantitative data som topphøyde og toppareal (Wang og Stout 2007).

Det er flere metoder for å velge diagnostiske forhold, tre blir nevnt her. En metode er å bruke diagnostisk power (DP) for å finne diagnostiske forhold, slik Christensen gjorde i sin doktorgrad (Christensen et al. 2004). DP er definert som det relative standardavviket til et diagnostisk forhold av oljer med forskjellig opphav ( $RSD_V$ ) dividert på det relative standardavviket til et diagnostisk forhold av prøver ( $RSD_A$ ) (Christensen et al. 2005). DR med lavt DP er lite påvirket av feil i målingene, forvitring og biologisk nedbryting, og en kan derfor stole på at disse vil finne korrelerende oljer. En annen metode er å ekskludere diagnostiske forhold med et relativ standardavvik som er høyere enn 5 %, en metode som ble beskrevet av Stout (Stout et al. 2001). Denne metoden er god når oljeprøvene som sammenlignes er like. CEN-prosedyren velger ut de diagnostiske forholdene etter hvilke komponenter som er til stede i oljetyperne med høy konsentrasjon, topper som er godt separert eller kjente

topper som faller sammen og hvilke som er resistent mot forvitring. Diagnostiske forhold blir beregnet etter formelen (CEN 2006):

$$DR = \frac{A}{B} \quad (1)$$

hvor A og B er topphøyde eller toppareal av forskjellige komponenter.

Topp høyde eller toppareal som ikke er detekterbar vil gi et manglende diagnostisk forhold, det blir ikke-detekterbare verdier (ND) i datamatriksen. Denne opplysningen sier ingenting om objektene, og den er ikke nyttig i dataanalysen. Dersom en stor del av verdiene for en bestemt variabel mangler er det anbefalt å fjerne variabelen. Hvis det kun er en mindre del av variablene som mangler, kan de manglende verdiene bli estimert fra de øvrige prinsipale komponentene (Heydorn 1996).

Deskriptiv statistikk blir utført på dataene for å finne parametere som beskriver fordelingen, og inneholder parametere som gjennomsnitt, median, standardavvik og relativt standardavvik. Gjennomsnittet og median forteller noe om hvor hovedvekten av verdiene er lokalisert. Standardavviket forteller om spredningen i dataene og det relative standardavviket sier hvor lik prøvene er for en gitt variabel.

PCA og PLS krever tilnærmet normalfordelte variabler. Dersom variablene ikke er normalfordelt kan det føre til feil konklusjoner i den multivariable analysene (Esbensen et al. 2001). Normalfordelingen blir undersøkt ved variablenes skjevhet og kurvatur. Skjevheten sier noe om symmetrien i variabelen. Dersom skjevheten er forskjellig fra null er fordelingen asymmetrisk (Hill T. 2007). Kurvaturen gir et mål på topphyppigheten i fordelingen. Dersom kurvaturen er forskjellig fra null, er fordelingen enten vid og flat eller en sammenfalt, høy topp (Hill T. 2007). Dersom en variabel har skjevhet og/eller kurvaturen forskjellig fra null avviker variabelen fra normalfordelingen. Logaritmisk transformasjon er en metode for å forbedre normalfordelingen av variablene (CAMO 2006):

$$X = 2 \times \log(x) \quad (2)$$

Normalfordelingen, skjevheten og kurvaturen blir studert ved å se på fordelingen av variablene i histogramplott. Logaritmisk transformasjon er en variansstabiliserende

transformasjon som gir en bedre normalfordeling, skjevhet og kurvatur (Esbensen et al. 2001).

Annen forbehandling som gjør usikkerheten i statistiske analyser mindre er gjennomsnittlig sentrering og standardisering av variablene. Gjennomsnittlig sentrering er å subtrahere gjennomsnittet til en variabel fra hvert datapunkt (Esbensen et al. 2001). Sentreringen eliminerer forskjeller mellom nivåer på variablene (Karstang 1996). Standardisering skalerer variablene til lik varians. Hver kolonne i  $X$  blir skalert med det inverse standardavviket til den korresponderende variabelen. Effekten av sentrering og standardisering er at alle variablene oppnår lik innflytelse i modellen (Karstang 1996).

### **2.4.2 Prinsipalkomponentanalyse (PCA)**

Prinsipalkomponentanalyse er en mye brukt metode innenfor multivariable kjemometriske teknikker. Siden multivariate målinger er viktig innenfor kjemi er dette for mange den teknikken som forandret kjemikerens syn på dataanalyser (Brereton 2003). PCA er en analysemetode som strukturerer informasjonen i et stort datasett slik at det blir lettere å tolke. Datamatriksen  $X$  blir dekomponert til en strukturdel og en støydel, og i strukturdelen finnes den interessante informasjonen. Under dekomponeringen dannes det færre latente variabler (prinsipalkomponenter) enn det opprinnelige antallet variabler. Disse latente variablene representerer variasjonene i variablene. De legger seg langs maks variasjon i datasettet og ortogonalt i forhold til hverandre (Isaksson 1996). Den første prinsipalkomponenten forklarer mest varians, og de resterende forklarer varians i synkende grad. Siden de står ortogonalt på hverandre inneholder de forskjellig informasjon. Det vil si at den informasjonen som første prinsipalkomponenten forklarer vil en ideelt sett ikke finne i de andre prinsipalkomponentene. Den største fordelen med prinsipalkomponentanalyse er at en kan finne den vesentlige strukturelle informasjonen i et stort datasett ut fra et relativt lite antall prinsipale komponenter (Grung 1996).

Datamatriksen  $X$  består av  $n$  objekter og  $p$  variabler som spenner over et  $p$ -dimensjonalt variabelrom. Matematisk er PCA definert som en ortogonal lineærtransformasjon som transformerer rådataene til et nytt koordinatsystem med lavere dimensjon. Den største

variansen som blir projisert legger seg langs den første akse. En prinsipalkomponent blir definert som en lineærkombinasjon av de observerte variablene (Esbensen et al. 2001).

Prinsipalkomponenter (PC) er et resultat av å projisere objekter ned på nye akser (Grung 1996). Når objektet projiseres ned på prinsipalkomponenten vil det være en avstand relativt til den opprinnelige plasseringen av objektet. Denne avstanden blir kalt skår, og hvert objekt har en individuell skår i forhold til hver prinsipalkomponent. Hvert objekt vil da ha sitt eget sett av skår i et dimensjonsreduert delrom, og disse skårne vil utgjøre skårmatrisen  $T$  (Esbensen et al. 2001). Skårvektorene i skårmatrisen har ulik lengde, og lengden er proporsjonal med viktigheten av prinsipalkomponenten, altså hvor mye av variansen i  $X$  de forklarer (Grung 1996).

Prinsipalkomponentene kan og sees på som variansskalerte vektorer i variabelrommet hvor retningen er langs maks variasjon. Lineærkombinasjonen av hver PC vil inneholde  $p$  koeffisienter. Vi kaller koeffisienten  $p_{ka}$ , hvor  $k$  er indeksen for  $p$  variabler og  $a$  er indeksen for retningskoeffisientene til prinsipalkomponentene. Disse koeffisientene kalles ladninger og utgjør ladningsmatrisen  $P$  (Esbensen et al. 2001). Denne matrisen kan bli sett på som transformasjonsmatrisen mellom det originale variabelrommet og det nye rommet spent ut av prinsipalkomponentene. Ladningene konstruerer retningen til hver PC relativt til det originale koordinatsystemet siden de kan bli sett på som en lineærkombinasjon av de originale enhetsvektorene.

Variablene i datamatriksen  $X$  er avhengige, og denne avhengigheten gjør at vi kan finne et lite antall latente variabler som kan forklare hele den systematiske informasjonen i datasettet (Grung 1996). Disse latente variablene kan trekkes ut fra  $X$  ved dekomponering, som kan skrives på matriseform:

$$X = TP^T + E \quad (3)$$

hvor  $X$ ,  $T$ ,  $P$  og  $E$  er datamatriksen, skårmatrisen, den transponerte ladningsmatrisen og residualmatrisen (Brereton 2003). Hver skårmatrise består av en rekke kolonnevektorer og hver ladningsmatrise av en rekke radvektorer. Matrisene  $T$  og  $P$  består av disse vektorene, en for hver prinsipalkomponent, og med dette blir matriseligningen over dekomponert til en ligning som viser individuelle prinsipalkomponentbidrag:

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_A p_A^T + E \quad (4)$$

hvor  $t_1$  er skårvektoren til  $PC_1$ ,  $p_1$  er den korresponderende ladningsvektoren, og  $A$  er antall prinsipale komponenter som må beregnes for å spenne ut den systematiske informasjonen i datasettet. En av de største fordelene med PCA er at vanligvis er  $A \ll p$  (Esbensen et al. 2001).

Residualmatrisen  $E$  inneholder den variasjonen som ikke er trukket ut av de første  $A$  prinsipale komponenter, og det er forhåpentligvis støy (Isaksson 1996). Residualene er informasjon som mistes når objektene projiseres ned på prinsipalkomponentene. Generelt brukes den totale residuale variansen til å bestemme hvor godt modellen passer til objektene. Dersom residualvariansen er høy kan residualmatrisen inneholde interessant informasjon, og ikke bare støy.

### 2.4.3 Delvis minstekvadrats regresjon (PLS)

PLS er en multivariabel kalibreringsmetode som isteden for å la de latente variablene forklare mest mulig av variansen i  $X$ , trekkes det ut den informasjonen i  $X$  som samsvarer mest mulig med informasjonen i  $Y$ .  $X$ -rommet blir dekomponert slik at de latente variablene best mulig beskriver  $Y$ -rommet (Grung 1996).

I multivariabel kalibrering er det to matriser,  $X$  og  $Y$ .  $Y$ -matrisen består av avhengige variabler mens  $X$ -matrisen består av uavhengige variabler. Det blir etablert en regresjonsmodell mellom  $X$  og  $Y$  relasjonene:

$$X + Y = Modell \quad (5)$$

Regresjonen for å finne forholdet mellom  $X$  og  $Y$  kalles kalibreringssteget. Deretter må modellen valideres i forhold til å predikere nye verdier, dette kalles valideringssteget. Kryssvalidering er en praktisk og pålitelig måte å validere modellen på. Objektene blir først delt inn i flere undergrupper. Deretter blir undergruppene utelatt en etter en. Det blir predikert resultater av den utelatte gruppen fra modellen som er utledet fra resten av datasettet (Wold et al. 2001). Videre brukes regresjonsmodellen til og predikere  $Y$ -verdier fra nye  $X$ -målinger, og dette steget kalles prediksjonssteget (Esbensen et al. 2001).

PLS bruker Y-variansen til å dekomponere X-matrisen slik at utfallet blir en optimal regresjon.

På matriseform ser det slik ut:

$$X = \sum_A TP^T + E \quad (6)$$

$$Y = \sum_A UQ^T + F \quad (7)$$

hvor T og P er skårmatrisen og den transponerte ladningsmatrisen til X. U og Q er henholdsvis skårmatrisen og den transponerte ladningsmatrisen til Y (Esbensen et al. 2001). Ligningene over viser at skår og ladningene for X er det samme som i PCA. Det blir og dannet en W-ladningsmatrise (vises ikke i ligningene over) i tillegg til den kjente P-ladningsmatrisen. Skårene u som reflekterer strukturen i Y-rommet påvirker dekomponeringen av X-matrisen som fører til at W-ladninger blir kalkulert. De kalles ladningsvektorer. Skårvektorene (t) i X-rommet blir videre kalkulert basert på w-vektorene. Generelt er P-ladningene ganske like som PCA-ladningene, de uttrykker forholdet mellom datamatrisen X og dens skår T. W-ladningene påvirker retningen til PLS komponentene til og legge seg langs maks variasjon i X, og som har maks korrelasjon til Y. Det vil si at P og W kan være helt like dersom den dominante strukturen i X har samme retning som maks korrelasjon til Y (Esbensen et al. 2001). Dette gir en sirkulær effekt som gjør at PLS-komponentene ikke står ortogonalt i forhold til hverandre, men er oblike (Grung 1996). Ladningsvektene W representerer den effektive ladningen som direkte knytter sammen regresjonsforholdet mellom X og Y.

PLS-DA er en klassifiseringsmetode basert på å modellere forskjellene mellom grupper, og bygger på prinsippene som er beskrevet over. Objektene i X-matrisen blir kodet i en Y-vektor etter hvilken gruppe hvert enkelt objekt tilhører. Det er vanlig å kode vektoren slik at 1 betyr at objektet tilhører en gruppe, og -1 betyr at objektet tilhører en annen gruppe (Esbensen et al. 2001).

#### 2.4.4 Evaluering av data

Det siste steget i en multivariabel analyse er å evaluere dataene. I PCA blir dataene evaluert visuelt ved å studere skår- og ladning-plott for å finne prøver som korrelerer enten positivt eller negativt. Skårer er koordinatverdiene for de enkelte prøvene for hver enkelt prinsippkomponent. Ofte er det hovedtrenden i dataene man ønsker å forstå, og da er det



mest relevant å plotte de prinsipalkomponentene som svarer til størst varians. Det vil si de første som blir ekstrahert etter at prosedyren er over (Isaksson 1996). Skårplottet viser hvilke prøver som er like og ulike. Ladningene kan plottes på tilsvarende måte som skårene, slik at de prinsipalkomponentene med mest varians plottes mot hverandre. Ladningene beskriver hvordan hver enkelt prinsipalkomponent er relatert til den opprinnelige variabelen. Høye ladningsverdier for variabler vil si at prøven varierte mye for disse variablene langs den prinsipalkomponenten en ser på. Ved å sammenligne ladningsplottet og skårplottet kan en finne frem til hvilke relasjoner mellom prøvene variablene er relatert til (Isaksson 1996).

En god modell gir ut resultater med lav usikkerhet. For å finne ut hvor god modellen er undersøkes forklart kalibrerings- og valideringsvariens (Esbensen et al. 2001). Forklart variens er størst for den første prinsipalkomponenten og skal være på nivå et som er akseptabelt i forhold til den multivariable analysen som blir utført. Målet er å ekstrahere ut færrest mulig prinsipalkomponenter som forklarer mest mulig av variansen i datasettet (Isaksson 1996).

PLS-DA-modellen må også verifiseres. En PLS-DA-modellen er god dersom det blir dannet et regresjonsforhold mellom X-matrisen og Y-vektoren som er tilnærmet lineært, både i kalibreringssteget og valideringssteget. Dette er gitt ved  $R^2$  for kalibreringssteget og  $R^2$  for valideringssteget (Wold et al. 2001). RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) er et mål på prediksjonsfeil. Valideringsvariansen for Y uttrykker hvor god modellen er for nye, like data og RMSEP er roten av valideringsvariansen til Y dividert på vekten brukt under kalibreringen (Esbensen et al. 2001). RMSEP uttrykker den gjennomsnittlige feilen som forventes ved fremtidige prediksjoner.

PLS-DA-modellen blir brukt til og predikere Y-verdier for nye X-verdier, og de nye X-verdiene skal ha blitt dannet ved de samme forutsettingene som X-verdiene i kalibreringssteget (Esbensen et al. 2001).  $Y_{pred}$  blir plottet mot objektene, og i plottet kan vi se  $Y_{pred}$  med avvik. Lavere avvik gir lavere usikkerhet i prediksjonen.

### 3 Materialer og metoder

Dette kapitlet har som formål å gi en innføring i det praktiske arbeidet frem mot ferdigstilling av resultatene. Det blir gitt en oversikt over prøvemateriale og laboratoriearbeidet. Videre blir det gitt en beskrivelse av kjemiske og multivatible analyser.

#### 3.1 Prøvemateriale

Prøvematerialet bestod av oljeprøver som ble samlet inn på øyer langs Trøndelagskysten. Delkapitlet gir et innblikk i hvor og hvordan prøvematerialet ble samlet inn. Prøvematerialet blir beskrevet med hensyn på forskjellige typer oljeprøver som ble funnet.

##### 3.1.1 Beskrivelse av funnstedene



Figur 11: Kart over øyene langs Trøndelagskysten hvor prøvemateriale ble samlet. Firkantene indikerer hvilke øyer som ble undersøkt (Gulesider 2012).

### 3 Materialer og metoder

Prøvematerialet ble funnet ved to ekspedisjoner, en til Sula, og en til øyene Kunna, Vesterkalven, Storkalven og Aursøya, se Figur 11, vest for Trøndelagskysten. Ekspedisjonen til Sula ble gjennomført av forfatteren, mens ekspedisjonen til de resterende øyene ble gjennomført i samarbeid med masterfaget *marin organisk miljøkjemi*, ved NTNU, høsten 2011. Høsten 2010 ble det også gjennomført en ekspedisjon i samarbeid med masterfaget *marin organisk miljøkjemi*. Denne ekspedisjonen gikk til Sauøy som ligger sør for Kunna, se Figur 11, og det ble samlet inn 30 prøver. Det ble besluttet å utelate dette prøvematerialet i dette prosjektet.

Øyene ligger mot Nordsjøen, så substanser som flyter på havet og substanser som kommer nordover med Golfstrømmen kan strande her. Øyene er svært værutsatt, og det er ikke uvanlig at vindhastigheten er opp mot 23 m/s og nedbøren er 10 mm per døgn under høst- og vinterstormer (Meteorologisk\_institutt 2011). Under slike stormer slår bølgene høyt inn på land og diverse substanser kan strande og/eller bli fraktet ut på havet. Det ble funnet søppel og tjæreballer godt over flo sjø på noen av øyene.

Sula, se Figur 11, er en øy med liten befolkning vest for Trondheim. Øyens vegetasjon er gress, lyng og busker, med få trær. Prøvene ble funnet i et sund, vest på øyen. I sundet lå tjæreballe og oljeflekkene til en hvis grad i ly for vær og vind. Mye søppel hadde også samlet seg her. Oljeflekkene ble funnet på svaberg over flo sjø, og tjæreballe ble funnet under mellom tang og tare i en vik. Den sør-østlige delen av øyen ble også undersøkt, uten funn.

Froan, se Figur 11, er en øygruppe og et naturreservat nordvest for Trondheim, og de fleste øyene er ubebodde i dag. Øyene som ble undersøkt var Vesterkalven, Storkalven og Kunna. De ligger mot Nordsjøen og området var generelt avblåst svaberg med lite vegetasjon. Tjæreballe ble funnet i viker og oljeflekker på svaberget godt over flo sjø. Plastikk fungerer som en adsorbent på olje, og det ble funnet flere prøver som var adsorbent på tauverk, bøyer og gran. Det var tydelig mange forskjellige substanser som ble fraktet med havstrømmene og strandet på disse øyene. Generelt på øyene var det mye tjæreballe, oljeflekker, søppel og diverse substanser som skip mister over bord.

Aursøya, se Figur 11, ligger mer i ly fra havet enn de andre øyene som ble undersøkt. Her var det villere vegetasjon, med lyng og busker, som betyr at øyen er mindre værutsatt. Det var

mindre søppel og det ble funnet færre tjæreballer og oljeflekker. Tjæreballene ble funnet mellom tang, tare og steiner, og de fleste på en strand nord-øst på øyen. Oljeflekkene ble funnet på svaberg, men i motsetning til oljeflekkene funnet på øyene i Froanområde ble de her funnet rett over vannkanten mellom flo og fjære sjø.

#### 3.1.2 Beskrivelse av prøvene



**Figur 12: Bilder av prøvene BK09 og BK04, se Tabell 1 for oversikt over prøvene. BK09 til venstre er eksempel på tjæreballer og BK04 til høyre er eksempel på oljeflekk. (Foto: Stine Henriksen)**

På begge ekspedisjonene ble prøvematerialet samlet inn ved å lete i fjæren og på svaberg. Som Figur 12 viser, var det hovedsakelig to typer oljeprøver som ble samlet inn. Bilde til venstre viser BK09 som er tjæreballer funnet mellom diverse søppel. Tjæreballer var brune og svarte klumper av olje som generelt ble funnet mellom tang, tare og søppel. Bilde til høyre viser BK04, en oljeflekk. Oljeflekker var svarte flekker som generelt ble funnet klistret til svaberget, steiner eller adsorbent på palstikkmaterialer. Det var tydelig at oljen ikke var fersk, men hadde blitt forvitret over lengre tid på havet og/eller i fjæren.

Figur 13 viser et kart over prøvepunktene på Sula. Prøvene ble hovedsakelig funnet i sundet mellom Sula og Skjøtholmen. Her lå prøvene i ly for vær og vind. Det ble samlet inn 23 prøver. Sørøst på øyen ble også undersøkt for olje, men uten funn.

Kart i teksten presenterer omtrentlige prøvepunkt, se Figur 13 til Figur 17.

### 3 Materialer og metoder



**Figur 13: Kart over Sula og omtrentlige prøvepunkt. (Google\_map 2012)**

Figur 14, Figur 15 og Figur 16 viser kart over prøvepunktene på øyene i Froanområdet. På Kunna ble det samlet inn 33 prøver, på Storkalven 19 prøver og på Vesterkalven 16 prøver. På disse øyene var det så mange tjæreballer og oljeflekker at det ikke var kapasitet til å samle inn alle. Tjæreballene ble funnet mellom tang, tare og søppel, og oljeflekkene var klistret til svaberg over flo sjø eller adsorbent til plastikkmaterialer.

Figur 17 viser et kart over prøvepunktene på Aursøya. Som nevnt ligger denne øyen i ly fra havet og prøvetettheten var lavere. Det ble samlet inn 10 prøver på et større område enn områdene undersøkt på øyene i Froanområdet.

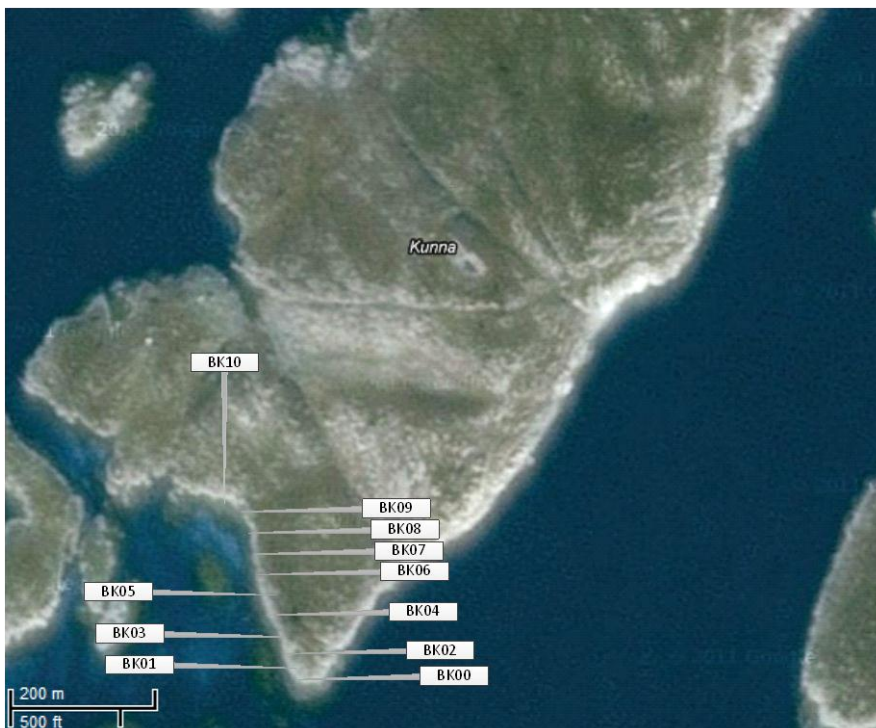
Generelt var det to karakteristiske steder på øyene det ble funnet oljeprøver. Tjæreballene ble hovedsakelig funnet i viker hvor søppelt samler seg. De befant seg mellom tang, tare, søppel og småstein. Flere tjæreballer ble funnet ved å fjerne det øverste laget av sand, leire og småstein. Oljeflekkene ble også hovedsakelig funnet i viker, men klistret til svaberg i fjæren eller over flo sjø. De var ofte harde, og dermed vanskelig å fjerne fra berget.



### 3 Materialer og metoder



Figur 14: Omtrentlige prøvepunkt på den nordlige delen av øyen Kunna. (Google\_map 2012)



Figur 15: Omtrentlige prøvepunkt på den sørlige delen av øyen Kunna. (Google\_map 2012)

### 3 Materialer og metoder



Figur 16: Omtrentlige prøvepunkt på øyene Vesterkalven og Storkalven. (Google\_map 2012)



Figur 17: Omtrentlige prøvepunkt på øyen Aursøya. (Google\_map 2012)

### 3 Materialer og metoder

Prøvematerialet ble merket etter hvilken øy som var funnstedet, studentgruppen som fant prøven og rekkefølgen de ble funnet i. Se Tabell 1 for oversikt og merking av prøvematerialet.

**Tabell 1: Oversikt over prøvematerialet. Det ble merket etter øy, studentgruppe og rekkefølgen de ble funnet i.**

Sula	Kunna	Vesterkalven	Storkalven	Aursøya
AS00	AK01	AVK01	BSK01	AA01
AS01	AK02	AVK02	BSK02	AA02
AS02	AK03	AVK03	BSK03	AA03
AS03	AK04	AVK04	BSK04	AA04
AS04	AK05	AVK05	BSK05	AA05
AS05	AK06	AVK06	BSK06	AA06
AS06	AK07	AVK07	BSK07	AA07
AS07	AK08	AVK08	BSK08	AA08
AS08	AK09	AVK09	BSK09	BU01
AS09	AK10	AVK10	BSK10	BU02
AS10	AK11	AVK11	BSK12	
AS11	AK12	AVK12	BSK13	
AS12	AK13_C	AVK15	BSK14_A	
AS13	AK13_S	AVK16	BSK14_B	
BS01	AK14	AVK17	BSK15	
BS02	AK15	AVK18	BSK16	
BS03	AK16	AVK19	BSK17	
BS04	AK17		BSK18	
BS05	AK18		BSK19	
BS06	AK19		BSK20	
BS07	AK20			
BS08	BK00			
BS09	BK01			
	BK02			
	BK03			
	BK04			
	BK05			
	BK06			
	BK07			
	BK08			
	BK09			
	BK11			



### 3 Materialer og metoder

Tabell 1 viser en oversikt over prøvematerialet. Noen prøvenumre ble ikke brukt. Prøve AK13\_C og AK13\_S var samme prøve, men under opparbeidingen på laboratoriet ble det tatt ut en prøve fra midten av oljeklumpen, AK13\_C, og en på overflaten, AK13\_S. BSK14\_A og BSK14\_B, var to prøver som ble oppbevart i samme aluminiums boks og deretter separert under opparbeidingen. Ut fra beskrivelsene av BSK14\_A og BSK14\_B var de to forskjellige oljer. De kan ha blitt kontaminert av hverandre, noe som da ville vise seg i resultatene.

Prøvematerialet ble samlet inn ved hjelp av små jernspader. Tjæreballer ble ofte funnet mellom tang, tare og søppel og da ble hansker og større jernspader brukt for å finne de. Oljeflekker klistret til svaberget kunne være vanskelig å få av berget, og da ble hansker og små jernspader brukt. For å unngå kontamineringer av prøvene ble hanskene byttet mellom hver prøve. I tillegg ble spadene tørket med papir for å fjerne oljerester mellom hvert funn. Prøvene ble pakket i aluminiumbokser, se Figur 19, før de ble fraktet til laboratoriet.



**Figur 18: Bilder av prøve AVK10 og AK21 som begge er tjæreballer, se Tabell 1 for oversikt over prøvene. (Foto: Stine Henriksen)**

Tjæreballer er klumper av olje som blir dannet under forvitningsprosesser, se kapittel 1. Olje som er klumpet sammen slik er sterkt forvitret. Det ble funnet mange tjæreballer under ekspedisjonene, og Figur 18 viser eksempler på hvordan de så ut. Bilde til venstre er prøve AVK10 som var en liten rund tjæreball funnet mellom søppel og planker. Bilde til høyre viser prøve AK21 som var en litt større tjæreball. Den hadde et hvit lag utenpå, trolig fordi den ble funnet på svaberg og dermed hadde den blitt eksponert for vær, vind og sollys i større grad enn tjæreballene funnet skult av andre substanser.

### 3 Materialer og metoder

Prøvene ble karakterisert ut fra farge, størrelse, lukt og konsistens for å få et førsteinntrykk av oljetype og forvitningsgrad. Alle prøvene som ble samlet inn var i stor grad forvitret, men de med mykere konsistens kan ha vært mindre forvitret enn de harde. I tillegg ble prøvene beskrevet ut fra om de ble funnet i fjæren eller lengre oppe på land. Prøver funnet langt over flo sjø har blitt avsatt under høye bølger.



**Figur 19: Bilde av prøve BS05 og BS08 fra prøvebeskrivelse på laboratoriet, se Tabell 1 for oversikt over prøvene. På bildene er prøvene markert med 3,5 og 3,8. De er blitt kodet om til BS05 og BS08 gjennom hele oppgaven. (Foto: Stine Henriksen)**

Figur 19 viser bilder av to forskjellige oljeprøver som ble samlet inn på Sula. Bildet til venstre viser prøve BS05. Prøven var en svart oljeflekk funnet klistret til svaberg og tydelig kontaminert med gress og fuglefjær. Under opparbeidelsen ble det tatt ut en mindre prøve inni oljen for å minimere kontamineringer i den videre analysen. Bilde til høyre viser oljeklumpen BS08. Den hadde en grå overflate, og var svart inni. Når denne prøven ble åpnet var den også kontaminert, men i mindre grad. Ved olje funnet i naturen på denne måten er opphavet, forvitningsgraden, nedbrytingen og hvor lenge prøvene har vært strandet uvisst. Derfor var det viktig å gi en god beskrivelse av prøvene slik at de kjemiske analyseresultatene kunne sammenlignes med beskrivelsene.

Det ble ikke konkludert med oljetype fra beskrivelsene av prøvene, men beskrivelsene ble brukt til å bekrefte eller avkrefte resultatene fra de kjemiske- og multivariable analysene. Prøvene ble beskrevet to ganger, når de ble funnet og på laboratoriet. Vedlegg A gir en samlet beskrivelse av alle prøvene.

## 3.2 Eksperimentell prosedyre

Dette delkapitlet gir en innføring i laboratorieprosedyrene. Videre beskrives analysebetingelsene på GC-FID og GC-MS som prøvene ble analysert ved.

Løsemidlene som ble brukt var diklormetan (DCM) og n-heksan, begge med HPLC renhetsgrad (99%). Glassutstyret ble bakt ved en temperatur på over 400°C. All opparbeiding av prøvematerialet foregikk i avtrekkskap.

### 3.2.1 Ekstrahering av oljekomponenter

Prøvene ble opparbeidet på laboratoriet hvor de ble ekstrahert ut med løsemiddelet DCM. Skalpell eller spatel ble brukt til å skjære et snitt midt i prøven. Sirka 0,1 g av oljeprøven ble tatt ut fra midten av oljeprøven for å unngå kontamineringer i størst mulig grad, og overført til et merket 10 mL prøveglass med skrukork. Skalpell og spatel ble vasket med DCM mellom hver prøve. 5 mL DCM ble tilsatt prøveglasset, og deretter ristet for hånd til prøven var løst opp.

Wattman Bilsom bomull ble vasket med DCM ved å legge det utover en benk i et avtrekkskap og skylt med DCM. Deretter ble bomullen tørket ved å la det ligge i avtrekkskapet i 30 min, og så skylt med DCM igjen. Når all DCM hadde fordampet (etter sirka 30 min) ble bomullen tatt i bruk.

Pasteurpipetter ble pakket med DCM vasket bomull og vannfritt natriumsulfat (bakt ved en temperatur på over 400°C). Deretter ble prøven, løst i DCM, filtrert gjennom den pakkede pipetten og ned i et merket 4 mL prøveglass. Dersom det var partikler i ekstraktet ble det filtret gjennom en ny pakket pasteurpipette. Videre ble ekstraktet overført til et merket GC-glass, og fortynnet til rett konsentrasjon. Konsentrasjonen ble bestemt ut fra fargen på ekstraktet. Rett farge var mørk brun. Til slutt ble prøven analysert ved hjelp av GC-FID. Før og etter GC-FID analysen ble prøvene oppbevart kjølig (+ 4°C), for å hindre fordamping av DCM

### 3.2.2 Skifte løsemiddel

Før prøvene ble analysert ved hjelp av GC-MS ble løsemiddelet skiftet fra DCM til n-heksan. GC-glasset med ekstraktet ble plassert i en varmeblokk (Thermolyne driebath 16500) med maksimum temperatur på 35° C. Prøvene ble dampet inn til cirka 0,5 mL under N<sub>2</sub>-gasstrøm. Deretter ble det tilsatt cirka 2 mL n-heksan til GC-glasset. Ekstraktet ble igjen dampet inn til cirka 0,5 mL for å få fjernet all rest av DCM. Igjen ble cirka 2 mL n-heksan tilsatt, og korken ble skrudd godt igjen på GC-glasset. Prøvene ble oppbevart kjølig (+ 4° C) for å hindre fordamping av n-heksan.

### 3.2.3 Opprensing

Prøvene ble rensert for å unngå interferenser i GC-MS instrumentet. Silikakolonner (Bond-Elut® Plexa™) ble benyttet for å isolere den upolare fraksjonen fra det organiske ekstraktet.

Prøvene ble plassert i en varmeblokk (Thermolyne driebath 16500) med maksimum 35° C, og dampet inn til sika 0,5 mL under N<sub>2</sub>-gasstrøm.

Merket oppsamlingsrør ble satt på plass i separasjonsoppsatsen (Supelco Visiprep Ventiler i Teflon®). Silikakolonnene ble satt i separasjonsoppsatsen og aktivert umiddelbart før bruk ved å kondisjonere silikaen med cirka 3 mL n-heksan. For at kolonnen aldri skulle bli tørr lå det alltid noen dråper n-heksan over silikaen.

Prøven (cirka 0,5 mL i n-heksan) ble tilsatt direkte på kolonnen med en bakt pasteurpipette. GC-glasset ble vasket 3 – 4 ganger med 0,5 mL porsjoner av n-heksan for å sikre at alt løsbart materiale ble overført til kolonnen. Ekstraktet ble eluert gjennom kolonnen med 3 x 2 mL n-heksan. Det ble benyttet vannsug for å få en raskere eluering. Kolonnene ble kastet etter bruk.

Oppsamlingsrørene ble satt i varmeblokken og den upolare fraksjonen ble oppkonsentrert til cirka 0,1 – 0,3 mL (1 – 3 dråper) under N<sub>2</sub>-gasstrøm. Fraksjonen ble overført til nye, merkede GC-glass. Oppsamlingsrørene ble skylt med cirka 2 mL n-heksan og overført til samme GC-glass.

Prøvene ble til slutt analysert ved hjelp av GC-MS. Før og etter GC-MS analysen ble prøvene oppbevart kjølig (+ 4° C), for hindre fordamping av n-heksan.

#### **3.2.4 Gasskromatografi – flammeioniseringsdetektor (GC-FID)**

Prøvene ble analysert ved gasskromatografi og flammeioniseringsdetektor (GC-FID) for å bestemme det totale hydrokarboninnholdet (THC) etter SINTEF prosedyren «Analyse og kvantifisering av hydrokarboner vha GC/FID» (Almås 2011). Komponentene i DCM ekstraktet ble separert med gasskromatografi (GC) og detektert med flammioniseringsdetektor (FID). Systemet bestod av en Agilent 6890N GC og av et Agilent 7683B automatisk injeksjonssystem. Kolonnen var en Agilent J&W HP-5 silikakolonne som var 30m x 0,25mm indre diameter og filmtykkelsen var 0,25µm. Bæregassen var helium (grad 4.6) og den gikk gjennom kolonnen ved en konstant strøm på 1,5mL/min. 1 µL prøve ble injisert i en splittløsinjektor som holdt 310°C. Temperaturprogrammet på ovnen var på 40°C i 1 min, deretter økte temperaturen til 315°C med en stigning på 6°C/min og til slutt ble den holdt konstant i 15 min. Temperaturen i flammeioniseringsdetektoren var på 310°C.

Videre ble SINTEF prosedyre 8016-11-102 fulgt.

#### **3.2.5 Gasskromatografi – massespektrometer (GC-MS)**

Biomarkørene og PAH i oljen ble identifisert og kvantifisert med gasskromatografi massespektrometri (GC-MS) som opererte under selektiv ionemonitor (SIM) innstillinger. Komponentene i heksanekstraktet ble separert med høyoppløsningskapillær gasskromatografi (GC) og deretter identifisert og kvantifisert med elektronioniserende massespektrometri (MS) (Almås 2011).

Systemet bestod av en Agilent 6890N GC med en Agilent 5975B kvadrupol masseselektiv detektor (MSD). Kolonnen var en Agilent J&W HP-5MS silika kapillærkolonne som var 60m x 0,25 mm indre diameter og filmtykkelsen var 0,25µm. Bæregassen var helium (grad 6,0) ved en konstant strøm på 1,2 mL/min. 1 µL prøve ble injisert til en splittløsinjektor som holdt 310°C. Temperaturprogrammet i ovnen var på 40°C i 1 min, så økte temperaturen til 315°C

med en stigning på 6°C/min og til slutt ble den holdt konstant i 15 min. MSD ionekildetemperaturen var på 230°C. Data og kromatogrammer ble observert og integrert i programvaren MSD ChemStation (versjon D.03.00.611).

Videre ble SINTEF prosedyre 8016-11-118 fulgt. I vedlegg F er det en oversikt over hvilke komponenter og komponentgrupper som ble analysert.

### **3.3 Analysering av data fra kjemisk analyse**

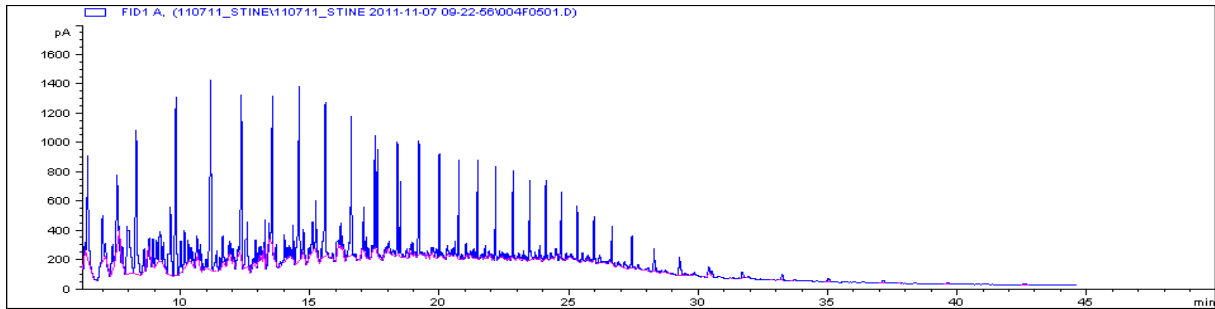
Dette delkapittelet gir en innføring i hvordan kromatogrammene fra GC-FID og GC-MS ble analysert. Videre blir grunnlaget for konklusjoner forklart.

#### **3.3.1 Analysering av kromatogram fra gasskromatografi - flammeioniseringsdetektor**

GC-FID kromatogrammene viser n-alkanmønsteret til hydrokarbonene som identifiseres i oljeprøvene. Hydrokarbonene eluerer fra gasskromatografen etter kokepunkt, så de mest flyktige hydrokarbonene kommer først i kromatogrammet. Figur 20 viser som et eksempel et GC-FID kromatogram av råoljen Statfjord C. Denne råoljen, og seks andre oljer (Norne, Troll B, IF180, IF380, Grane og en dieselprøve) se vedlegg E for kromatogram, ble analysert for å danne et sammenligningsgrunnlag for kromatogrammene av de ukjente prøvene. Denne oljen var fersk siden alle de lette, tidlige hydrokarbonene var tilstede i kromatogrammet.

Kromatogram av forvitret olje inneholder ikke hydrokarboner før C<sub>15</sub>. En annen karakteristikk i GC-FID kromatogram av forvitret olje er en UCM-hump. Kromatogrammene av de innsamlede prøvene ble sammenlignet med kromatogrammene av de ferske oljetyperne. I resten av teksten blir prøvene samlet inn på ekspedisjonene kalt ukjente prøver.

### 3 Materialer og metoder



**Figur 20: GC-FID kromatogram av råoljen Statfjord C. Kromatogrammet viser et klart n-alkan mønster som er karakteristisk for ferske råoljer.**

Alle GC-FID kromatogrammene ble visuelt vurdert for å identifisere hvilke ukjente prøver som ikke var olje. Kromatogrammene av de ukjente prøvene ble sammenlignet med kromatogrammer av ferske oljer, se vedlegg E, med hensyn på n-alkanmønsteret. Ukjente prøver identifisert som olje hadde et klart n-alkan mønster og/eller en UCM-hump, med de var sterkt forvitret. Prøver identifisert som ikke-olje hadde brede, usammenhengende topper.

Kromatogrammene av de ukjente prøvene ble visuelt vurdert og sammenlignet med beskrivelsene av hver enkelt prøve for å fjerne de prøvene som ikke var olje fra videre analyse, se vedlegg B for kromatogram av de prøvene som ble fjernet.

Den europeiske komite for standardisering (CEN) metoden er et viktig verktøy ved identifisering av ukjente oljer med kjemisk fingeravtrykk (CEN 2006). Den er en veileder for hvordan ukjente oljeprøver blir med sikkerhet identifisert til dens kilde etter juridiske bestemmelser. Prosedyren inneholder GC-FID kromatogram av forskjellige oljetyper og ble dermed brukt som sammenligningsgrunnlag i dette prosjektet. Dette ble gjort for å danne et inntrykk av hvilke oljetyper prøvematerialet bestod av.

### 3.3.2 Analysering av kromatogram fra gasskromatografi - massespektrometer

Prøvene som ble identifisert som olje etter GC-FID analysen ble videre analysert på GC-MS. Ionekromatogrammene viste fordelingene av biomarkør- og PAH-komponenter etter  $m/z$  forholdet (masse/ladnings-forholdet). Kromatogrammene ble til en viss grad visuelt analysert for å få et overblikk over hvilke oljetyper de ukjente prøvene bestod av.

Kromatogrammene ble integrert manuelt i programvaren ChemStation for å finne topphøyde og areal. Prøvene ble analysert i en serie slik at instrumentbetingelsene forandret seg minimalt. Topphøyde og areal blir ofte brukt for å kvantifisere mengden biomarkører og PAH i oljeprøver (Peters et al. 2005). Dette prosjektet har en mer kvalitativ tilnærming. Topphøyde og toppareal ble brukt for å finne det relative forholdet mellom komponentene. Biomarkørene ble beskrevet med topphøyde og PAH med arealet under hver gruppe komponenter. Deretter ble de lagt inn i en matrise i Excel. Grunnen for at topphøyden ble tatt ut for biomarkørene var fordi de bestod av enkeltkomponenter. Det eneste unntaket var ved ionekromatogrammet av molekylærionet  $m/z$  218. Her ble det hentet ut areal av 27bbR og 27bbS samlet, 28bbR og 28bbS samlet, og 29bbR og 29bbS samlet fordi det ikke alltid var god oppløsning av disse toppene (CEN 2006).

Under integreringen var noen topper under deteksjonsgrensen. Detektering- og kvantifiseringsgrensene ble regnet ut fra signal-til-støy ( $S/N$ ) forholdet. Topper med  $S/N > 3$  var detekterbare og topper med  $S/N > 10$  var kvantifiserbare (Greibrokk et al. 2005; CEN 2006).  $S$  er topphøyden eller topparealet til komponenten som ble integrert, og  $N$  er topp-til-topp verdien til en del av støyen rundt toppen (CEN 2006).

Relative forhold eller diagnostiske forhold (DR) av biomarkører og PAH blir brukt som sammenligningsgrunnlag ved sammenligning av forskjellige oljer. Dersom instrumentforholdene varierer under GC-MS analysen som fører til at toppene blir lavere, høyere, smalere eller bredere vil det relative forholdet av toppene være det samme. Det diagnostiske forholdet er mer resistent til forvitring enn absolutte tall. De diagnostiske forholdene ble regnet ut etter Formel 1, se kapittel 2.4.1.

Utvalget av diagnostiske forhold fulgte CEN-prosedyren, som har valgt ut forholdene etter hvor resistente de er til forvitring og biologisk nedbryting (CEN 2006). Forhold basert på



topphøyde er robust i forhold til dårlig oppløsning av topper og mye støy i baselinjen (Hansen B. A. 2007). Derfor ble diagnostiske forhold av biomarkører regnet ut fra topphøyde, med unntak av 27bbSTER, 28bbSTER og 29bbSTER (se vedlegg F.1, Tabell 9, for forkortelser) som forklart tidligere i delkapittelet. PAH-komponentene ble integrert over et område, og derfor ble diagnostiske forhold fra PAH regnet ut av arealet under en gruppe komponenter.

Noen diagnostiske forhold ble utelatt fordi prøvene var sterkt forvitret. Naftalener, som er torings PAH ble utelatt fordi disse blir brutt ned fortere enn tre- og firerings PAH av forvittringsprosessen. Sesquiterpaner er de relativt sett letteste biomarkørene, de ble utelatt for det var usannsynlig å finne de i prøvene. Se vedlegg J, datafil: *diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*, for hvilke DR som er regnet ut.

#### **3.4 Analysering av multivariable data**

Multivariabel analyse ble utført på diagnostiske forhold av de ukjente prøvene. I tillegg ble det hentet ut diagnostiske forhold av kjente oljer fra SOLID-databasen. SOLID-databasen er en database hvor SINTEF arkiverer informasjon om kjemisk sammensetning av et utvalg oljeprofiler. Den inneholder hovedsakelig råoljer fra Nordsjøen, men også noen russiske og kanadiske. I tillegg inneholder den noen oljeprofiler av bunkersoljer som smøreolje, lett og tung drivstoffolje, og gassolje. Grunnen til at denne databasen ble opprettet var for å lettere ha tilgang til biomarkør- og PAH referansedata ved identifisering av ukjente oljesøl (Brandvik 2012).

SOLID-databasen var et viktig verktøy for å klassifisere oljetyperne til de ukjente prøvene gjennom multivariabel analyse. Oljeprofilene i SOLID-databasen var ferske da de ble kjemisk analysert, og de ukjente prøvene var i stor grad forvitret. Forskjellen i forvittringsgrad ble synlig i den multivariable analysen.

Den multivariable analysen ble gjennomført ved hjelp av programvaren The UnscramblerX 10.1. Denne programvaren er levert av CAMO Software AS (Norge). De multivariable analysene som ble gjennomført i dette prosjektet er prinsipalkomponentanalyse og delvis minstekvadrat - diskriminantanalyse.

### 3.4.1 Forbehandling av data

Forbehandlingen av dataene ble hovedsakelig utført i Excel. Datamatriksen bestod av diagnostiske forhold fra de ukjente prøvene og oljene i SOLID databsen, se vedlegg J, datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*.

Diagnostiske forhold som inneholdt topper under deteksjonsgrensen ble satt til ikke-detekterbare verdier (ND) i datamatriksen. I programvaren The Unscrambler X 10.1 blir disse verdiene satt til «m» eller «-0,9973E+24» (CAMO 2006). De ikke-detekterbare verdiene blir dermed hold utenfor kalkulasjonene. Det betyr at skårene, ladningene og residualene blir kalkulert som vanlig, men de ikke-detekterbare datapunktene influerer ikke resultatet (Esbensen et al. 2001). Objekter som mangler X-verdier får ikke predikert Y-verdier i PLS-DA. Det ble gjort et utvalg av variabler basert på hvor stor andel av verdiene i variablene som ikke var detekterbare.

Deskriptiv statistikk av variablene ble gjennomført for å danne kjennskap til dataene, og for å få oversikt over forbehandling som variablene krevde før multivariabel analyse. Deskriptiv statistikk innebar beregninger av gjennomsnitt, median, standardavvik, relativt standardavvik, skjevhet og kurvatur.

Videre ble matrisen importert til The UnscramblerX 10.1, hvor variabler med avvikende normalfordeling, skjevhet og kurvatur forskjellig fra null ble logaritmisk transformert. Før multivariabel analyse ble variablene sentrert rundt gjennomsnittet og standardisert.

### 3.4.2 Prinsipalkomponentanalyse

PCA ble utført på matrisen for å klassifisere like og ulike oljeprøver, og for å finne oljetypen til de ukjente oljeprøvene ved å sammenligne de med oljene fra SOLID-databasen. Modellen ble kryssvalidert og trender i X-matrisen ble identifisert med relativt høy forklart varians og det ble identifisert tre grupperinger av de ukjente oljeprøvene.

Objektene i datamatriksen var oljene fra SOLID-databasen og de ukjente prøvene, og variablene var diagnostiske forhold av biomarkør- og PAH-komponenter. Hovedtrenden identifisert i datasettet var like og ulike oljeprøver. Dermed grupperte like prøver seg i

skårplottet. Ladningsplottet viste hvilke variabler som bidro til å skille prøvene i skårplottet. Da hovedtrenden (PC-1) ikke fortalte interessant informasjon ble PC-2 plottet mot PC-3, og korrelasjonene mellom prøvene ble studert. Vedlegg K datafil: *PCA\_modell* viser PCA-modellene.

#### **3.4.3 Delvis minstekvadrats regresjon – diskriminantanalyse (PLS-DA)**

PLS-DA ble utført på samme matrisen som ble brukt i PCA-modellen for å identifisere hvilke grupper som var råolje og hvilke som var bunkersolje. PLS-DA trekker ut hovedtrenden i X-matrisen som korrelerer med informasjon i Y-vektoren. Y-vektoren ble kodet etter oljetype, hvor 1 = råolje og -1 = bunkersolje. PLS-DA-modellen ble kryssvalidert og videre brukt til å predikere gruppene av de ukjente prøvene som råolje eller bunkersolje.

Råoljene av de ukjente prøvene ble klassifisert som nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer med PLS-DA. Det ble gjort et nytt variabelutvalg for å differensiere mellom råoljene. Objektene i matrisen var råoljene av de ukjente prøvene og SOLID-databasen. Variablene var kildepesifikke diagnostiske forhold, se kapittel 2.1. X-matrisen i kalibreringssettet bestod av råoljene i SOLID-databasen og Y-vektoren ble kodet etter opphav, hvor 1 = nordsjøråoljeråolje og -1 = ikke-nordsjøråolje. PLS-DA-modellen ble kryssvalidert og brukt til å predikere råoljene fra de ukjente prøvene som nordsjøoljer eller ikke-norsjøoljer.

## 4 Resultater

Dette kapitlet beskriver behandlingen av resultatene fra GC-FID og GC-MS analysene. Først blir resultatene fra de kjemiske analysene gjennomgått. Diagnostiske forhold av biomarkør- og PAH-komponenter identifisert av GC-MS analysen er grunnlaget for PCA og PLS-DA-modellene. Kapitlet vil derfor omhandle hovedsakelig GC-MS resultater og data fra SOLID-databasen. Karakterisering av de ukjente oljeprøvene ved hjelp av PCA og PLS-DA blir nøye beskrevet.

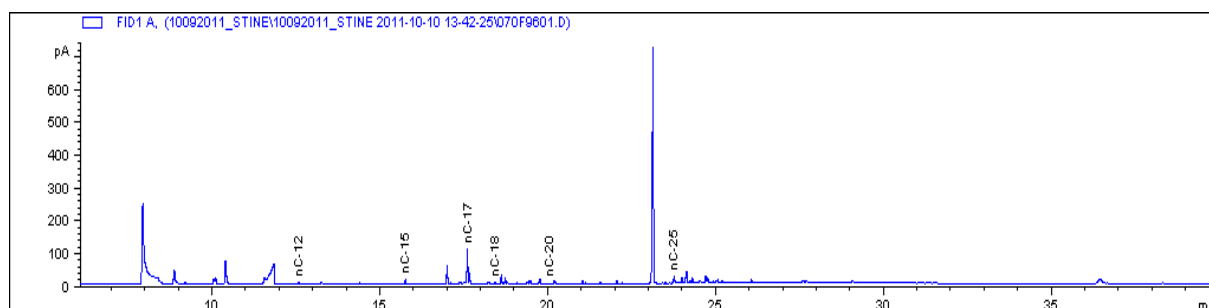
Biomarkør- og PAH-komponenter blir i resten av teksten omtalt med forkortelser, se vedlegg F for oversikt.

### 4.1 Kjemisk analyse

Prøvematerialet ble samlet inn på Sula og i Froanområde. Etter prøveopparbeiding på laboratoriet ble prøvene analysert ved GC-FID. Prøver identifisert som olje ble videre analysert ved GC-MS. Delkapitlene under viser resultatet fra disse kjemiske analysene.

#### 4.1.1 Gasskromatografi – flammeioniseringsdetektor (GC-FID)

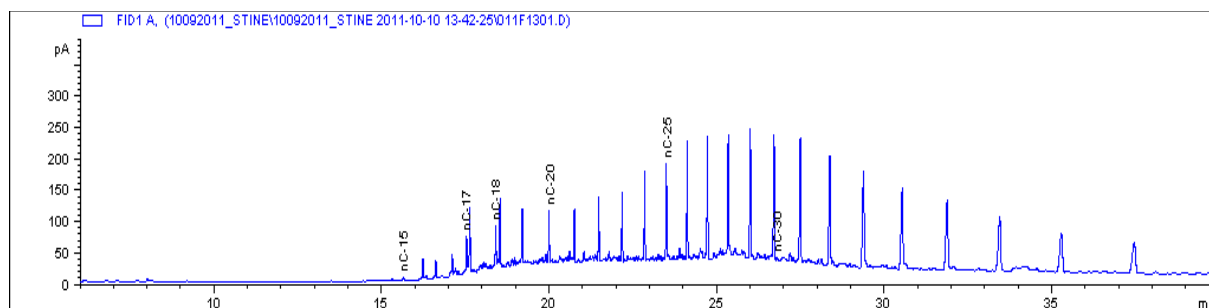
Som sagt ble de ukjente prøvene analysert ved GC-FID. Kromatogrammene ble visuelt inspisert med hensyn på om hver enkelt prøve var olje eller ikke. Prøver som tydelig ikke var olje ble fjernet før videre analyse. I GC-FID kromatogrammene var x-aksen retensjonstid (min) og y-aksen var responsen i piko amper (pA).



**Figur 21: GC-FIDkromatogram av AS05. Prøven er tydelig ikke olje fordi kromatogrammet består av brede usammenhengende topper, og ikke det oljekarakteristiske n-alkanmønsteret.**

## 4 Resultater

Figur 21 viser GC-FID kromatogram av AS05. Prøven er ikke olje fordi den ikke har det oljekarakteristiske n-alkan mønsteret eller en UCM-hump. Her er det uklare, brede topper gjennom hele kromatogrammet.



**Figur 22: GC-FID kromatogram av AK09\_0. Prøven er tydelig olje på grunn av det karakteristiske n-alkanmønsteret. Det er ingen hydrokarboner før C<sub>15</sub> som tilsier at prøven er sterkt forvitret.**

Figur 22 viser GC-FID kromatogrammet av AK09\_0. Prøven er tydelig olje ut i fra det oljekarakteristiske n-alkanmønsteret. I tillegg er oljen sterkt forvitret fordi det ikke er n-alkaner før C<sub>15</sub>.

Kromatogrammene av de ukjente prøvene ble visuelt inspisert som forklart over og sammenlignet med kromatogram av kjente oljetyper, se vedlegg E for kromatogram av ferske sammenligningsoljer. Prøvebeskrivelsene ble benyttet for å bekrefte om en prøve var olje eller ikke. Tabell 2 viser en oversikt over hvilke prøver som ble fjernet etter visuell inspisering av GC-FID kromatogrammene og sammenligning med prøvebeskrivelsene. For alle prøvebeskrivelsene og GC-FID kromatogrammene se vedlegg A, B og C.

**Tabell 2: Oversikt over hvilke prøver som ble fjernet etter visuell inspisering av GC-FID kromatogram.**

Prøve	
AS00	AS12
AS05	AVK19
AS09	BS09
AS10	BSK20

### 4.1.2 Gasskromatografi – massespektrometer (GC-MS)

Prøver klassifisert som olje etter GC-FID analysen ble videre analysert ved GC-MS-SIM. Ionekromatogrammene ble integrert manuelt i ChemStation programvare, se vedlegg J datafil: *Responsverdier\_ukjente prøver og SOLID oljer*, for topphøyde av biomarkørene og areal av grupper PAH-komponenter. Under integreringen ble spektrene visuelt inspisert, og fordelingen av biomarkører og PAH ga et inntrykk av at rundt halvparten av prøvene var råoljer mye grunnet retentoppen og fordelingen av metylfenantrener, se eksempler på kromatogram i vedlegg G. Det var også tydelig at deler av prøvematerialet var sterkt forvitret, fordi noen prøver hadde et biomarkør- og/eller PAH-mønster som nesten ikke var gjenkjennbart.

Diagnostiske forhold ble regnet ut etter Formel 1, se kapittel 2.4.1, fra kvantifiseringen av biomarkør- og PAH-komponenter. Utvalget av diagnostiske forhold ble gjort på grunnlag av hvilke biomarkører og PAH som er mest resistent mot forvitring, og CEN-prosedyren ble fulgt. Se vedlegg F for integrerte komponenter.

Resultatene fra GC-MS analysen la grunnlaget for resten av dataanalysene. Dette inkluderte diagnostiske forhold av de ukjente prøvene, og diagnostiske forholdene av oljene i SOLID-databasen, som ble utlevert av SINTEF. Se vedlegg J datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*, for oversikt over de diagnostiske forholdene.

## 4.2 Forbehandling av data

Formålet med forbehandlingen var å danne kjennskap til dataene og klargjøre de til multivariabel dataanalyse. Datamatriksen bestod av detekterbare diagnostiske forhold. Grunnen til at detekterbare forhold ble inkludert, og ikke bare kvantifiserbare forhold, er fordi usikkerheten i dataanalyser generelt blir lavere ved å inkludere flest mulig verdier selv om noen av dem er kvantitativt noe usikre.

### 4.2.1 Deskriptiv statistikk

Innledende ble det utført deskriptiv statistikk på variablene for å få et overblikk over hvordan dataene arter seg i forhold til hverandre. Deskriptiv statistikk gir et inntrykk av hvilken forbehandling variablene krever for å gjennomføre den multivariable analysen.

Tabell 3: Oversikt over deskriptiv statistikk av variablene. N = 171.

Variabel	Gjennomsnitt	Median	Standard avvik	Relativt standard avvik (%)	Skjevhet	Kurvatur
2-MF/1-MF	0,931	0,893	0,37	40,0	1,17	2,94
4-MDBT/ 1-MDBT	2,92	1,97	4,0	136	6,79	54,1
C <sub>2</sub> -dbt/ C <sub>2</sub> -fen	0,880	0,602	0,73	83,3	1,28	0,51
C <sub>3</sub> -dbt/ C <sub>3</sub> -fen	0,883	0,602	0,73	82,6	1,47	1,76
C <sub>3</sub> -dbt/ C <sub>3</sub> -kry	4,75	2,84	4,9	103	2,14	5,27
Reten/ C <sub>4</sub> -fen	0,136	0,107	0,14	102	3,01	13,6
B(a)F/ 4-MPy	1,46	1,16	1,2	80,9	0,84	-0,21
B(b+c)F/ 4-MPy	0,592	0,516	0,48	80,4	0,67	0,02
1-MPy/ 4-MPy	0,540	0,516	0,27	50,4	4,85	33,5
27Ts/30ab	0,722	0,244	0,77	107	1,52	2,30
28ab/30ab	0,154	0,122	0,12	80,1	1,51	3,63
25nor30ab/ 30ab	0,0970	0,0476	0,13	136	2,61	7,27
29ab/30ab	0,679	0,573	0,26	38,1	0,95	0,68
29Ts/30ab	0,217	0,194	0,10	44,9	4,54	29,5
30d/30ab	0,115	0,0723	0,15	128	5,12	35,3
30O/30ab	0,0719	0,0727	0,076	106	3,70	19,9
30G/30ab	0,0905	0,0762	0,040	43,7	1,69	3,20
29aaS/ 29aaR	0,974	0,963	0,16	16,0	1,26	7,56
29bb(S+R)/ 29aa(S+R)	1,18	1,19	0,17	14,5	-0,48	1,67
27bbSTER	0,529	0,523	0,12	23,0	-0,52	2,83
28bbSTER	0,439	0,426	0,071	16,3	0,87	4,02
29bbSTER	0,558	0,544	0,12	21,6	1,72	5,10
C21TA/ RC28TA	1,01	0,602	1,0	102	3,58	20,1
SC26TA/ SC28TA	0,421	0,366	0,19	45,9	0,99	1,91
RC27TA/ RC28TA	1,21	1,20	0,28	23,5	-0,36	3,07

Tabell 3 viser en oversikt over den deskriptive statistikken av variablene. Det relative standardavviket var generelt høyt. CEN opererer med et akseptabelt relativt standardavvik på < 5 % for like prøver (CEN 2006). Samtlige prøver hadde et relativt standardavvik på godt

over 5% som betyr at prøvene var svært ulike. Standardavviket var tilnærmet likt gjennomsnittet for alle variablene, så spredningen i variablene var stor. Stor spredning i datasettet var forventet siden prøvene var svært ulike.

Skjevheten og kurvaturen var forskjellig fra null i en del av variablene. Disse variablene var ikke normalfordelt. Normalfordelingen av variablene ble studert ved histogramplott, og variabler som avvike fra normalfordelingen ble logaritmisk transformert. Et eksempel på visuell fremstilling er gitt i vedlegg H.1, som viser histogramplott av variabelen  $C_3\text{-dbt}/C_3\text{-kry}$  før og etter logaritmisk transformasjon.

### 4.2.2 Variabelutvalg

Integrering av MS-kromatogram viste at noen komponenter ikke var detekterbare og/eller ikke tilstede i noen prøver. Variablene inneholdt da i større eller mindre grad ikke-detekterbare verdier i vektoren.

Variabler med mer enn 15 % ikke-detekterbare verdier bør fjernes fra en multivariabel analyse (Alsberg 2012). I dette datasettet var det en gruppe opp til 18 % og en gruppe fra 28 % ikke-detekterbare verdier, se vedlegg H.2, og grensen ble satt til 18 %. På dette grunnlaget ble variablene 30O/30ab, 25nor30ab/30ab, 30G/30ab og B(b+c)F/4-MPy fjernet før de multivariable analysene fordi de inneholdt mer enn 18 % ikke-detekterbare verdier.

### 4.2.3 Transformasjon, standardisering og gjennomsnittlig sentrering

Variabler som avvike fra normalfordelingen, og/eller hadde skjevhet og/eller kurvatur forskjellig fra null ble logaritmisk transformert etter Formel 2, se kapittel 2.4.1.

Tabell 4 viser hvilke variabler som ble logaritmisk transformert, og forbedringen av skjevheten og kurvaturen etter transformasjonen.



**Tabell 4: Oversikt over hvilke variabler som ble logaritmisk transformert og forbedringen av skjevhet og kurvatur etter logaritmisk transformasjon (log. trans.).**

Variabel	Skjevhet FØR log. trans.	Kurvatur FØR log. trans.	Skjevhet ETTER log. trans.	Kurvatur ETTER log. trans.
4-MDBT/1-MDBT	6,79	54,1	0,87	2,23
C <sub>2</sub> -dbt/C <sub>2</sub> -fen	1,28	0,51	0,17	-0,77
C <sub>3</sub> -dbt/C <sub>3</sub> -fen	1,47	1,76	0,23	-0,77
C <sub>3</sub> -dbt/C <sub>3</sub> -kry	2,14	5,27	-0,03	-0,04
Reten/C <sub>4</sub> -fen	3,01	13,6	-0,17	-0,94
1-MPy/4-MPy	4,85	33,5	-0,14	4,97
27TS/30ab	1,52	2,30	0,44	-1,26
28ab/30ab	1,51	3,63	-0,2	-0,97
29Ts/30ab	4,54	29,5	1,39	4,85
30d/30ab	5,12	35,3	0,33	0,91
29aaS/29aaR	1,26	7,56	-0,41	5,31
C21TA/RC28TA	3,58	20,1	0,18	0,17

Tabell 4 viser at både skjevheten og kurvaturen nærmer seg null for de fleste variablene etter den logaritmiske transformasjonen. Variablene var nå tilnærmet normalfordelt.

Variablene ble gjennomsnittlig sentrert og standardisert for at variablene vektet likt i PCA og PLS-DA-modellene.

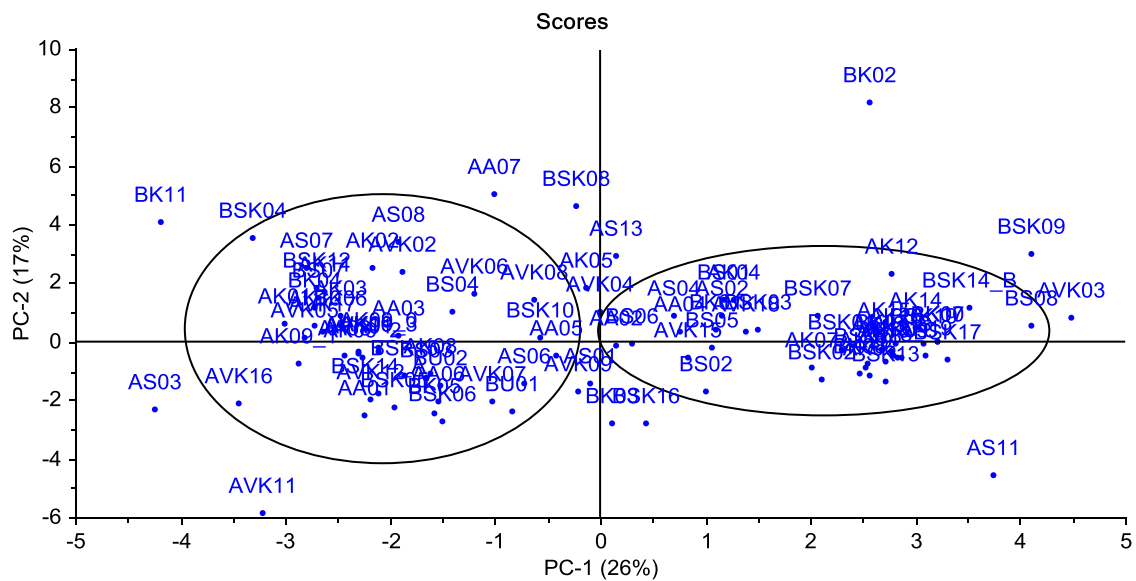
### 4.3 Multivariabel dataanalyse

Multivariabel dataanalyse ble utført for å finne strukturell informasjon i datasettet. Matrisen bestod av objekter som var de ukjente prøvene og oljene fra SOLID-databasen, og variabler var utvalgte diagnostiske forhold av biomarkører og PAH. Variabler med mer enn 18 % ikke-detekterbare verdier ble fjernet fra matrisen, og variablene i Tabell 4 ble logaritmisk transformert som beskrevet over. Dette var gjennomgående for den multivariabel analysen. For datamatriser se vedlegg K datafiler: *PCA matrise*, *PLS-DA matrise\_råoljer* og *bunkersoljer* og *PLS-DA matriser\_nordsjø* og *ikke-nordsjø råoljer*.

### 4.3.1 Prinsipalkomponentanalyse (PCA) av ukjente prøver

Hensikten med prinsipalkomponentanalysen (PCA) var å lage en modell som ga uttrykk for hvilke oljeprøver som var like og ulike. Hvordan prøvepunktene korrelerer i skårplottet forteller hvilke prøver som hadde lik og ulik kjemisk sammensetning med hensyn på biomarkør- og PAH-komponenter. Ladningsplottet forteller hvilke variabler som var viktig for å skille prøvene.

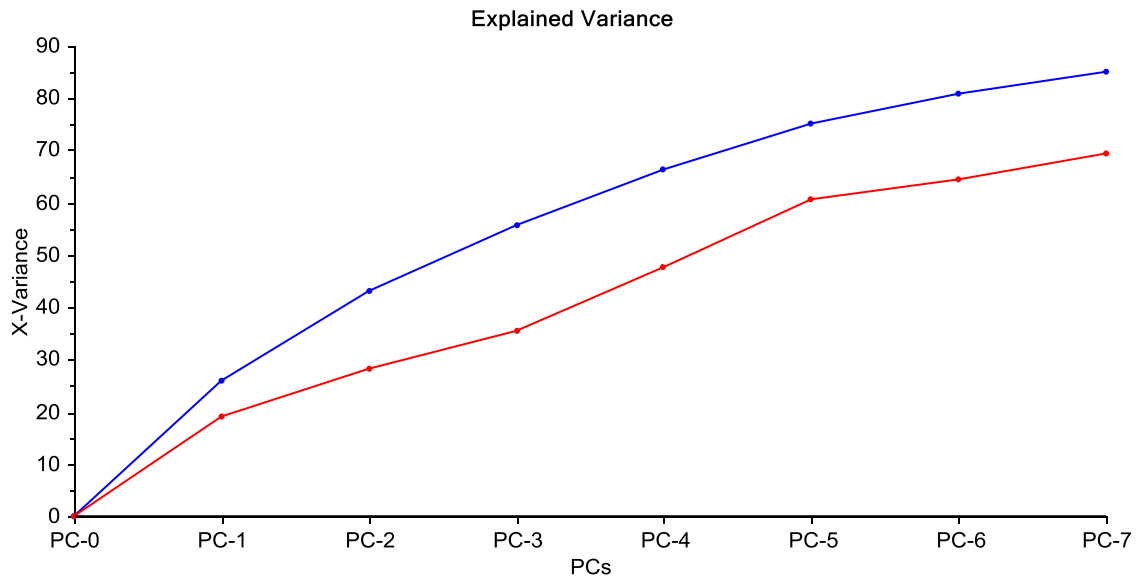
Figur 23 viser skårplottet fra prinsipalkomponentanalysen av de ukjente oljeprøvene.



**Figur 23: Skårplott av alle de ukjente prøvene. Sirklene indikerer prøver som har gruppert seg.**

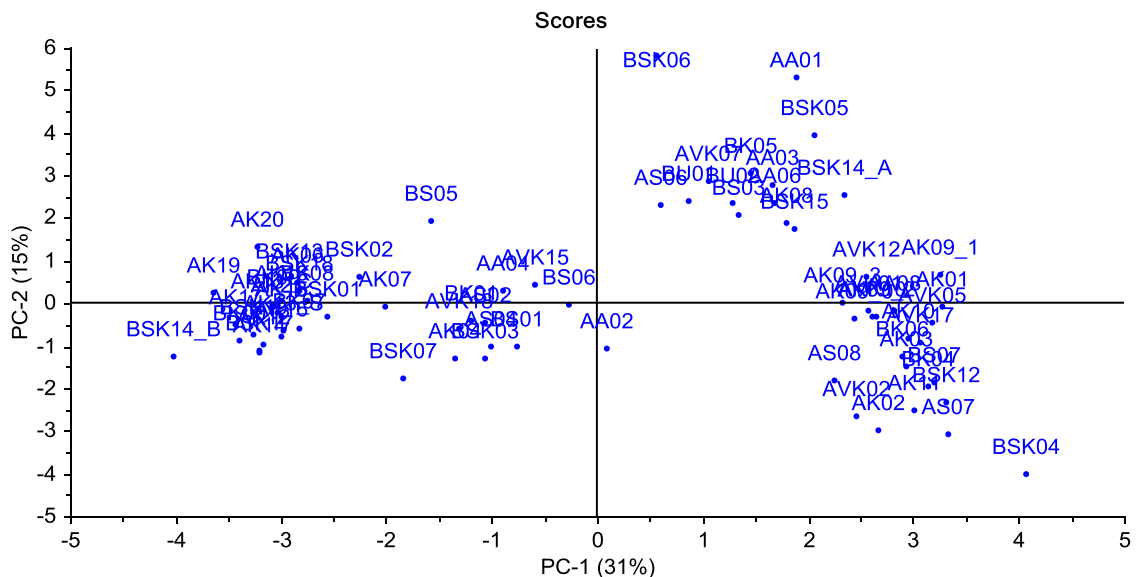
Figur 23 viser skårplottet av de ukjente prøvene. PC-1 forklarer 26 % og PC-2 forklarer 17 % av variasjonen i modellen. Videre viser Figur 24 den forklarte variansen over syv prinsipalkomponenter. Både kalibreringsvariansen og valideringsvariansen var svakt økende opp mot 90 % forklart varians, men det er generelt de første prinsipalkomponentene som skal inneholde hoveddelen av den strukturelle variasjonen i datamatriksen.

## 4 Resultater



**Figur 24:** Forklart varians tilhørende skårplottet, Figur 23. Den blå linjen viser kalibreringsvariens og den røde viser valideringsvariens.

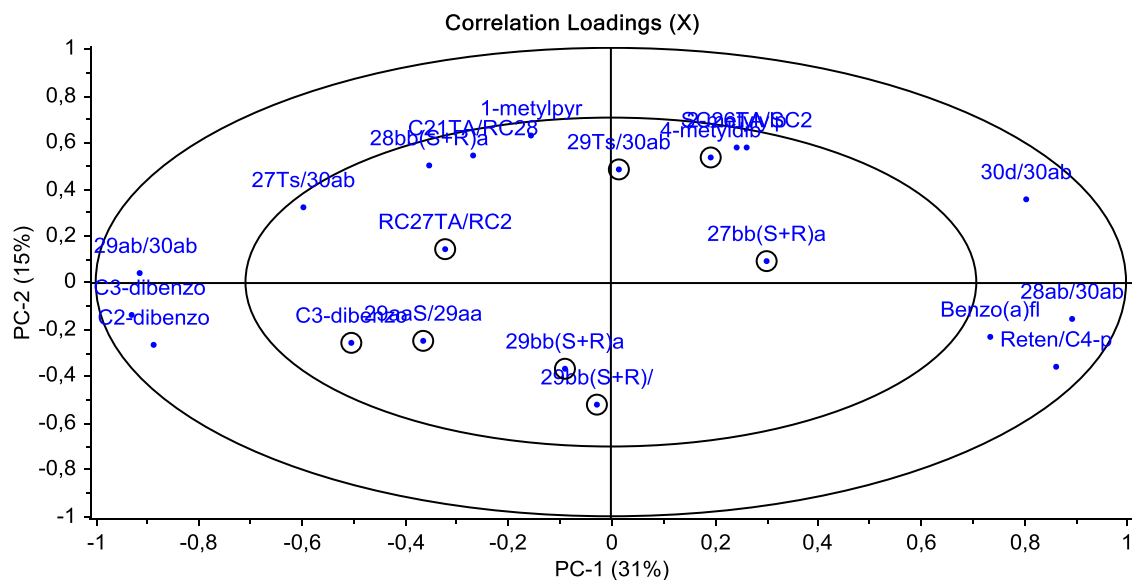
Figur 23 viser klare grupperingen av prøvene som sirklene indikerer. Grupperingen av prøvene var interessant og derfor ble prøvene innenfor sirklene i Figur 23 trukket frem i et nytt skår plott, se Figur 25. Som figuren viser sank da residualvariansen noe i de første prinsipalkomponentene.



**Figur 25:** Skårplott av prøvene som er innenfor sirklene i Figur 23. Det er flere tydelige grupper av prøvene.

## 4 Resultater

Figur 25 viser skårplott av grupperingene, som er indikert med sirkler i Figur 23. Alle prøvene innenfor sirklene er inkludert i Figur 25. PC-1 og PC-2 forklarer 31 % og 15 % varians og prøvene grupperer seg tydelig i flere grupper. For å optimalisere modellen ble variablene som bidro lite til modellen fjernet, se Figur 26.



**Figur 26: Ladningsplott tilhørende skårplottet i Figur 25. Variablene med en sirkel rundt er variabler som bidro lite til modellen og ble derfor fjernet.**

Figur 26 viser ladningsplottet tilhørende skårplottet i Figur 25. Generelt er variabler nær origo variabler som ikke bidrar til å skille prøvene i skårplottet. Det er satt en sirkel rundt variablene dette gjelder og de er trukket frem i Tabell 5. Variablene ble fjernet i de resterende PCA og PLS-DA på råolje og bunkersolje. Prøvene varierte lite strukturelt for disse variablene og dermed de ikke til å forklare den interessante strukturelle trenden.

**Tabell 5: Oversikt over variabler som ble fjernet fordi de bidro lite i modellen.**

Variabel	
4-MDBT/1-MDBT	29bb(S+R)/29aa(S+R)
C <sub>3</sub> -dbt/C <sub>3</sub> -kry	27bbSTER
29Ts/30ab	29bbSTER
29aaS/29aaR	RC27TA/RC28TA



**Tabell 6: Oversikt over gruppene av ukjente prøver og hvor de er plassert i biplottet Figur 27.**

Gruppe	Plassering	Prøver
1	Til venstre langs PC-1	AS02, AA04, AK04, AK06, AK07, AK12, AK13_C, AK13_S, AK14, AK15, AK16, AK17, AK18, AK19, AK20, AK21, AVK18, BS01, BS05, BS06, BK00, BK01, BK07, BK08, BK09, BSK01, BSK02, BSK03, BSK07, BSK13, BSK14_B, BSK17, BSK18, BSK19
2	Oppe litt til høyre	AS06, AA01, AA03, AA06, AK08, AVK07, AVK15, BS03, BK05, BSK05, BSK06, BSK14_A, BSK15, BU01, BU02
3	Til høyre langs PC-1	AS07, AS08, AA08, AK01, AK02, AK03, AK09_0, AK09_1, AK09_2, AK09_3, AK10, AK11, AVK01, AVK02, AVK05, AVK10, AVK12, AVK17, BS07, BK04, BK06, BSK04, BSK12

***Grad av likhet innad i gruppene***

Tabell 6 viser gruppene av de ukjente prøvene klassifisert av prinsippkomponentanalysen. AK13\_C og AK13\_S er i gruppe 1 og var midt- og overflateprøve av samme oljeklump. AK09\_0 til AK09\_3 er i gruppe 3 og var samme prøve analysert fire ganger i GC-MS-sekvensen. Gruppene var dermed blitt dannet etter like oljeprøver.

Det relative standardavviket forteller hvor like oljeprøvene var. Tabell 7 viser en oversikt over det relative standardavviket for alle prøvene og innad i hver av gruppene. Med få unntak minker det relative standardavviket innad i en gruppe i forhold til det relative standardavviket av alle prøvene. Det vil si at gruppene bestod av prøver som var mer lik hverandre i forhold til hvor like alle prøvene var.

**Tabell 7: Relativt standardavvik (RSD) av alle prøvene og innad i hver gruppe fra de ukjente prøvene, se Tabell 6 for oversikt over gruppene.**

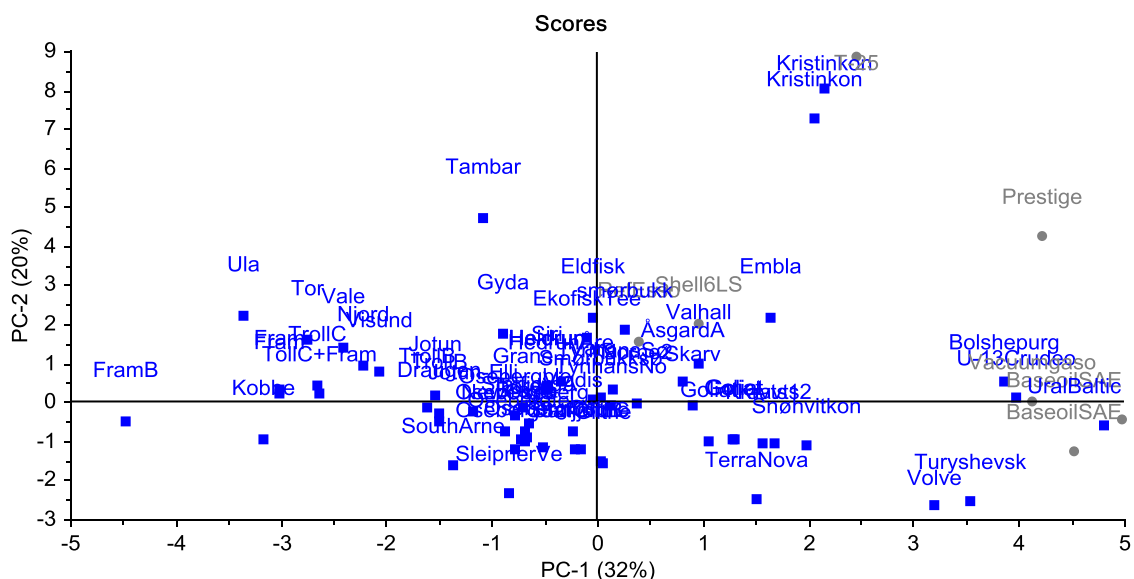
Variabel	RSD Alle prøvene (%)	RSD Gruppe 1 (%)	RSD Gruppe 2 (%)	RSD Gruppe 3 (%)
2-MF/1-MF	40,0	45,9	28,9	24,1
4-MDBT/ 1-MDBT	136	32,3	26,9	28,3
C <sub>2</sub> -dbt/C <sub>2</sub> -fen	83,3	31,5	86,7	22,4
C <sub>3</sub> -dbt/C <sub>3</sub> -fen	82,6	27,5	71,8	17,1
C <sub>3</sub> -dbt/C <sub>3</sub> -kry	103	62,4	123	35,2
Reten/C <sub>4</sub> -fen	102	39,2	79,1	26,4
B(a)F/4-MPy	80,9	41,5	69,1	25,8
B(b+c)F/4-MPy	80,4	141	95,7	54,9
1-MPy/4-MPy	50,4	18,5	24,1	38,7
27Ts/30ab	107	16,5	23,3	19,0
28ab/30ab	80,1	48,9	51,4	17,6
25nor30ab/ 30ab	136	49,7	106	195
29ab/30ab	38,1	7,47	15,1	7,5
29Ts/30ab	44,9	12,8	21,9	10,6
30d/30ab	128	28,3	32,9	38,9
30O/30ab	106	39,1	130	25,2
30G/30ab	43,7	21,4	27,8	14,4
29aaS/29aaR	16,0	16,5	15,1	4,49
29bb(S+R)/ 29aa(S+R)	14,5	10,4	14,4	5,03
27bbSTER	23,0	16,9	14,3	13,1
28bbSTER	16,3	8,22	12,8	7,88
29bbSTER	21,6	18,0	17,6	8,45
C21TA/RC28TA	102	21,5	35,8	36,2
SC26TA/ SC28TA	45,9	29,5	24,3	24,4
RC27TA/ RC28TA	23,4	14,4	30,6	10,6

#### 4.3.2 Prinsipalkomponentanalyse av oljene fra SOLID-databasen

Hensikten med denne PCA-modellen var å identifisere hvilke strukturelle trender som skilte råoljene og bunkersoljene i SOLID-databasen. Målet var da å lage en PCA-modell hvor oljene grupperte seg etter oljetype. Modellen ble verifisert ved at oljetyperne til hver enkelt olje var kjent. Et annet mål var å fjerne like råoljer fra rådataene, fordi det var mange råoljer og få bunkersoljer i SOLID-databasen. Dette ble gjort for å få en mer oversiktlig sammenligning av de ukjente prøvene med oljene fra SOLID-databasen.

## 4 Resultater

Prinsipalkomponentanalyse ble gjennomført på oljene fra SOLID-databasen i matrisen, se Figur 28.



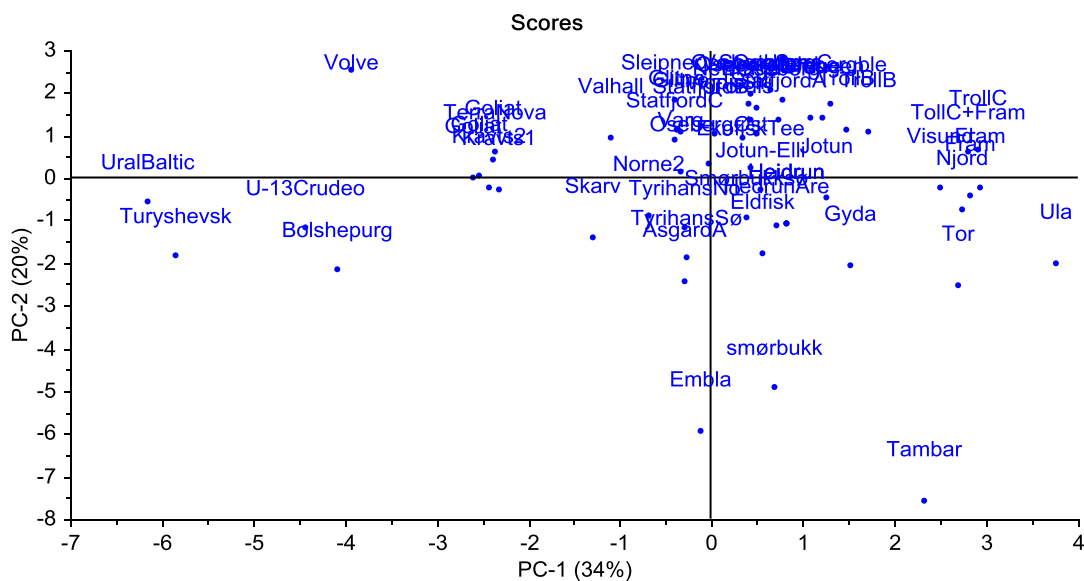
**Figur 28: Skårplott av oljene fra SOLID-databasen. Prøvene som er markert med blå er råoljer, og prøvene markert med grå er bunkersoljer.**

Figur 28 viser skårplottet av oljene fra SOLID-databasen. Punktene markert med blå er råoljer og punktene markert med grå er bunkersoljer. Det er en liten tendens til at bunkersoljene legger seg til høyre i skårplottet og råoljene til venstre. De tunge, russiske råoljene, Bolshepurgovskaya, U-13 og UralBaltic, legger seg helt til høyre langs PC-1 sammen med de russiske smøreoljene, Base oil SAE 10 og Base oil SAE 30, og det lette, russiske drivstoffet VGO (vakuum gassolje). Den strukturelle variansen, som PC-2 forklarer, går med til å definere de norske Kristin-kondensatene og det tunge, russiske drivstoffet T-25. Det blir ikke identifisert strukturelle trender som skiller råolje fra bunkersolje.

Det var flere råoljer enn bunkersoljer i SOLID-databasen, derfor ble det gjennomført en ny PCA for å identifisere like råoljer. Kondensater består hovedsakelig av normal- og isoparafiner som er i et lavt kokepunktsområde. Derfor var ikke de ukjente prøvene, som var tungt forvitret, kondensater. På dette grunnlaget ble kondensatene fjernet fra resten av analysene.



## 4 Resultater



**Figur 29: Skårplott av råoljene i SOLID-databasen.**

Figur 29 viser at råoljene grupperer seg langs PC-1 og PC-2, og mange av råoljene er like. Med utgangspunkt i dette plottet ble råoljene i Tabell 8 fjernet fra videre analyse fordi de grupperer seg med andre klassifiserende råoljer i Figur 29.

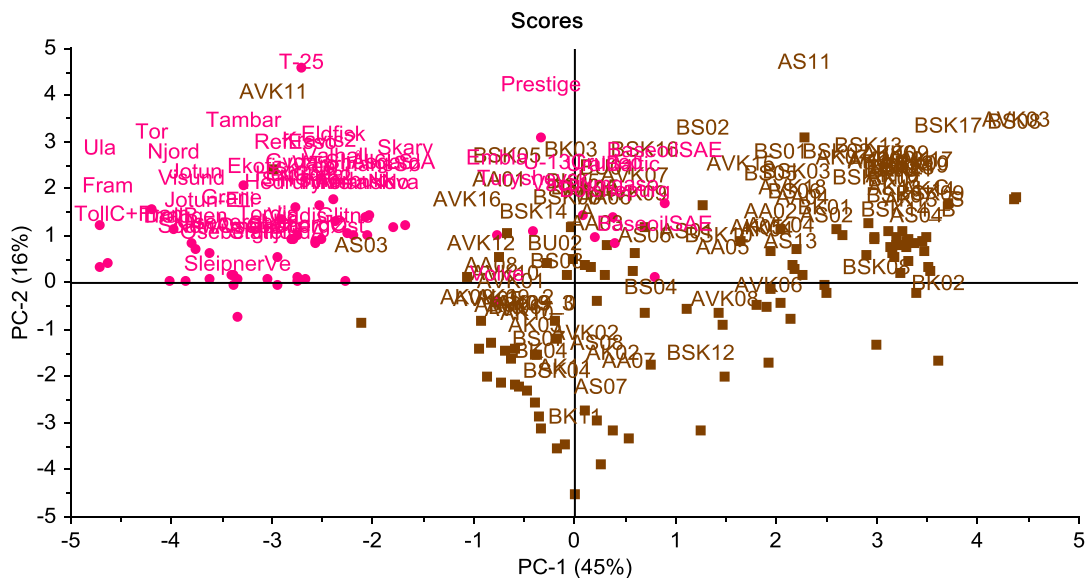
**Tabell 8: Oversikt over råoljer som ble fjernet.**

Råolje	
Goliat	SmørbukkSør
Goliat	Brage
Kravts1	Troll C
Fram	Statfjord B
Glitne	Troll B
Heidrun	OsebergSør
Heidrun	Oseberg C

### 4.3.3 Prinsipalkomponentanalyse av de ukjente prøvene og oljene fra SOLID-databasen

Hensikten med denne prinsipalkomponentanalysen var å finne likheter og ulikheter mellom de ukjente prøvene og de kjente oljene fra SOLID. Dette ble gjort for å identifisere hvilke oljetyper som var opphavet til de ukjente prøvene.

PCA ble gjennomført på objekter fra de ukjente prøvene og oljene fra SOLID.

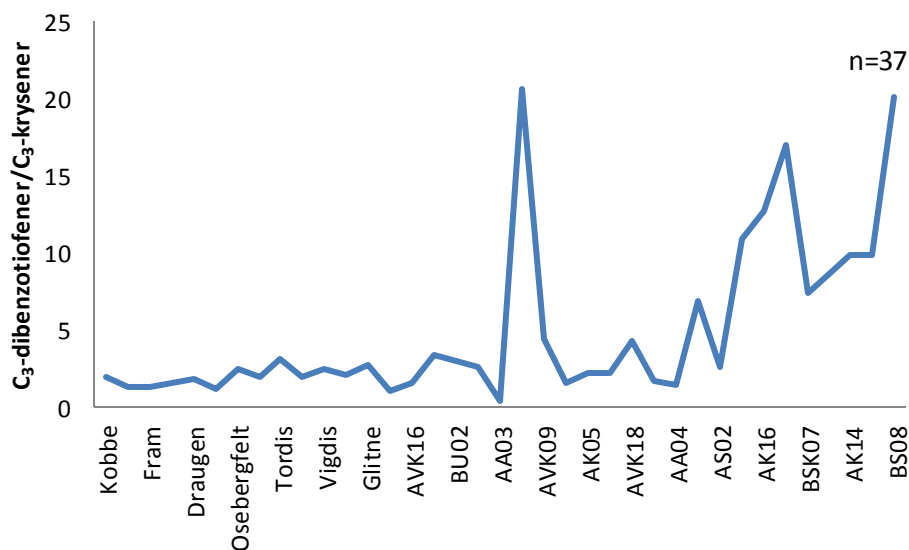


**Figur 30:** Skårplott av de ukjente prøvene og oljer fra SOLID-databasen. Prøvene som er markert med rosa er oljer fra SOLID, og prøvene markert med brun er de ukjente prøvene. PC-1 skiller prøvene etter grad av forvitring.

Figur 30 viser et skårplott av de ukjente prøvene og SOLID oljene. Punktene markert med rosa er oljene fra SOLID, og punktene markert med brun er de ukjente prøvene. PC-1 og PC-2 forklarer 45 % og 16 % av variansen i modellen, og prøvene fordeler seg langs PC-1 hvor oljene fra SOLID ligger til venstre og de ukjente prøvene ligger til høyre. PC-1 skiller prøvene etter grad av forvitring.

Oljene i SOLID-databasen ble analysert ferske, mens de ukjente prøvene var sterkt forvitret. Det var forskjellig grad av forvitring av de ukjente prøvene, hvor de som var minst forvitret ligger nærmest oljene fra SOLID-databasen. Det var også forskjellig forvitringsgrad av oljene i SOLID-databasen selv om de ble kjemisk analysert ferske. Oljene som lå nærmest de ukjente

prøvene var tunge råoljer som hadde i større grad blitt degradert i reservoaret og tunge raffineringsprodukter.



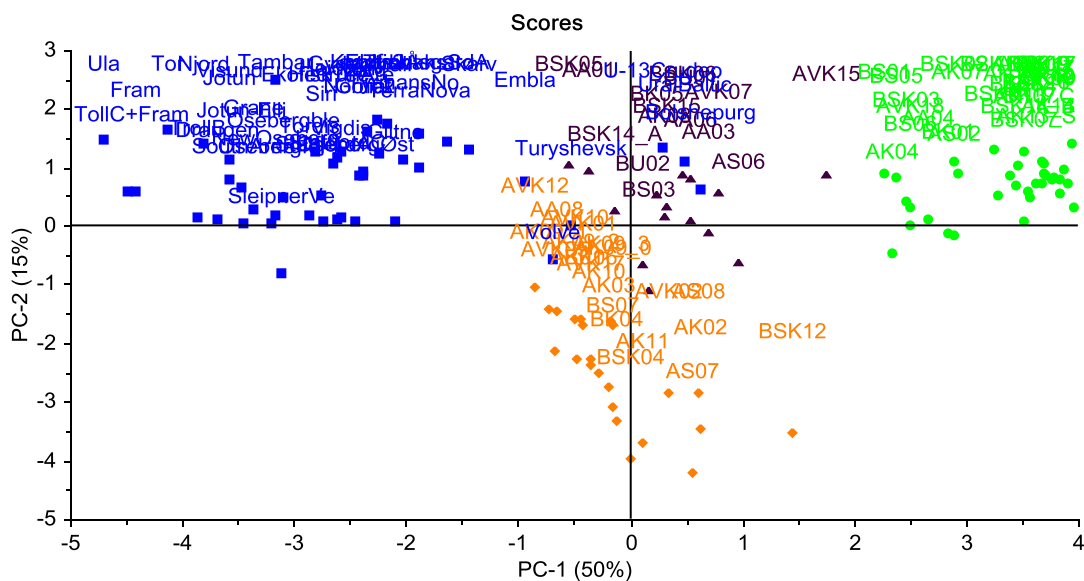
**Figur 31: Grafisk fremstilling av forvitringstrenden mellom oljene fra SOLID-databasen og de ukjente prøvene. X-aksen er plasseringen til hver enkelt olje langs PC-1 i skårplottet i Figur 30, og y-aksen er det diagnostiske forholdet av C<sub>3</sub>-dibenzotiofener/C<sub>3</sub>-krysener til hver enkelt olje. Prøvene nærmest PC-1 er tatt med, og antall prøver er 37.**

Figur 31 viser en grafisk fremstilling av forvitringstrenden til det diagnostiske forvitningsforholdet C<sub>3</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-kry langs PC-1 i Figur 30. Det er en stigende forvitringstrend, hvor oljene fra SOLID-databasen har et lavt diagnostisk forhold av C<sub>3</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-kry mens de ukjente oljene har et høyt diagnostisk forhold. Dette viser at første prinsipalkomponent i Figur 30 forklarte forvitningsgraden mellom prøvene.

### ***Klassifisering av oljetyperne til gruppene***

Videre ble det laget en PCA-modell som inkluderte gruppene av de ukjente prøvene fra Tabell 6 og råoljene fra SOLID-databasen. Dette ble gjort for å klassifisere hvilke av gruppene fra de ukjente prøvene som var råolje.

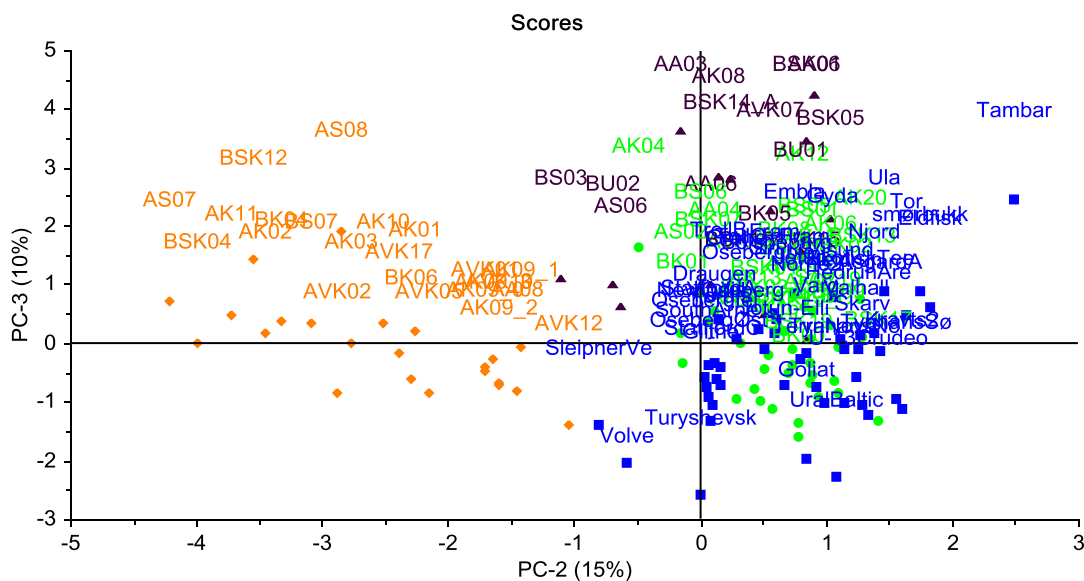
## 4 Resultater



**Figur 32: Skårplott av grupperingene av de ukjente prøvene, se Figur 27, og råoljene fra SOLID-databasen. Prøvene markert med grønn er gruppe 1, de som er markert med lilla er gruppe 2 og de som er markert med oransje er gruppe 3 av de ukjente prøvene. De prøvene som er markert med blå er råoljer fra SOLID-databasen.**

Figur 32 viser skårplottet av gruppene av de ukjente prøvene og råoljene fra SOLID-databasen. Punkter markert med grønn er gruppe 1, lilla punkter er gruppe 2, oransje punkter er gruppe 3 og blå punkter er råoljene fra SOLID-databasen. PC-1 og PC-2 forklarer 50 % og 15 % av variansen i datasettet, men gruppene og råoljene blir spredt langs PC-1 grunnet forskjell i forvittringsgrad. Siden forvittringsgraden ikke var interessant, men trender som fortalte hvilke prøver som var råoljer ble PC-2 plottet mot PC-3 i skårplottet, se Figur 33.

## 4 Resultater

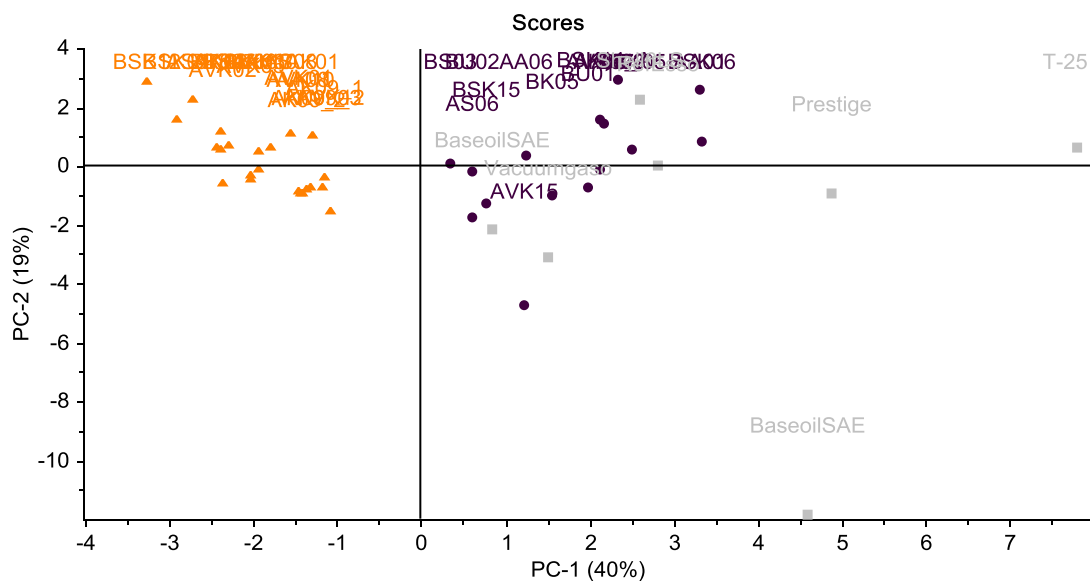


**Figur 33: Skårplott av grupperingene av de ukjente prøvene, se Figur 27, og råoljene fra SOLID-databasen med PC-2 plottet mot PC-3. Prøvene markert med grønn er gruppe 1, de som er markert med lilla er gruppe 2 og de som er markert med oransje er gruppe 3 av de ukjente prøvene. De prøvene som er markert med blå er råoljer fra SOLID-databasen.**

Figur 33 viser et skårplott av gruppene fra de ukjente prøvene og råoljene fra SOLID-databasen. Grønne punkter er gruppe 1, lilla punkter er gruppe 2, oransje punkter er gruppe 3 og blå punkter er råoljene fra SOLID-databasen. Her er PC-2 plottet mot PC-3. PC-2 og PC-3 forklarer 15 % og 10 % av variansen datasettet. Gruppe 1 grupperer seg sammen med råoljene til høyre i plottet, gruppe 2 legger seg alene oppe langs PC-3 og gruppe 3 er negativt korrelert med råoljene langs PC-2.

Prinsipalkomponentanalysen over indikerte at gruppe 2 og 3 ikke var råolje, derfor ble det videre laget en PCA-modell med gruppe 2 og 3 fra de ukjente oljene og bunkersoljene fra SOLID-databasen.

## 4 Resultater



**Figur 34: Skårplott av gruppe 2 og 3 fra de ukjente prøvene, se Figur 27, og bunkersoljene fra SOLID-databasen. Prøvene markert med lilla er gruppe 2, de som er markert med oransje er gruppe 3 og de som er markert med grå er bunkersoljer fra SOLID-databasen.**

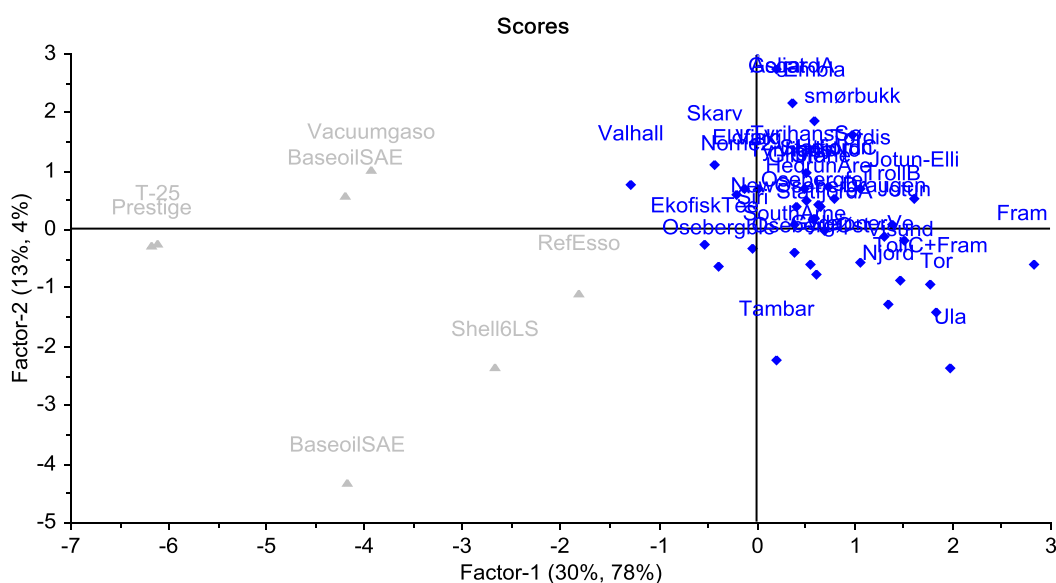
Figur 34 viser skårplottet av gruppe 2 og 3 fra de ukjente prøvene og bunkersoljene fra SOLID-databasen. Lilla punkter er gruppe 2, oransje punkter er gruppe 3 og grå punkter er bunkersoljene fra SOLID-databasen. PC-1 og PC-2 forklarer 40 % og 19 % av variansen i dataene, og gruppe 2 grupperer seg sammen med bunkersoljene til høyre i plottet, mens gruppe 3 er negativt korrelert med bunkersoljene langs PC-1. Dette var en god indikasjon på at gruppe 2 var bunkersolje. PCA-modellen viste ikke om gruppe 3 var råolje eller bunkersolje.

### 4.3.4 Delvis minstekvadrats regresjon – diskriminantanalyse (PLS-DA) av råolje og bunkersolje

PLS-DA-modellen ble laget for å bygge videre på PCA-modellen om å klassifisere oljetypene til de ukjente prøvene. Prinsipalkomponentanalysen viste at gruppe 1 kunne være råolje, gruppe 2 kunne være bunkersolje og det var fremdeles usikkert hvilken oljetype gruppe 3 var.

## 4 Resultater

I PLS-DA-modellen var X-matrisen oljene fra SOLID-databasen og Y-vektoren ble kodet etter oljetypene, hvor råolje = 1 og bunkersolje = -1. Råoljene Turyshevskoye, Kvarts2, TerraNova, U-13, UralBaltic, Bolshepurgovskaya og Volve ble fjernet etter innledende PLS analyser. Turyshevskoye, Kvarts2, TerraNova, U-13, UralBaltic, Bolshepurgovskaya er tunge råoljer som ikke stammer fra Nordsjøen og skårplottet av råoljene i SOLID-databasen, Figur 29, viste at de skilte seg fra resten av råoljene. Skårplottet av grupper fra de ukjente prøvene og råoljene fra SOLID-databasen, Figur 33, viste at den norske råoljen Volve var ulik de ukjente prøvene.



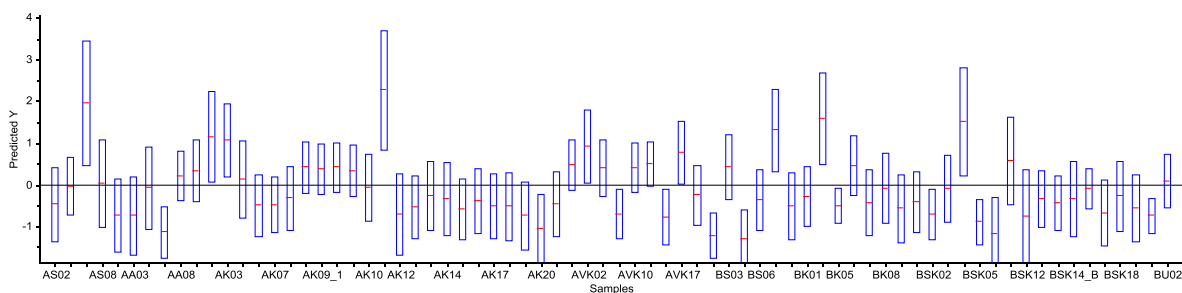
**Figur 35: Skårplott av X-matrisen i PLS-DA som består av oljene i SOLID-databasen. Prøvene markert med grå er bunkersoljer og de som er markert med blå er råoljer.**

Figur 35 viser skårplottet av kalibreringssettet som består av oljene i SOLID-databasen. Punktene markert med blå er råoljene, og de som er markert med grå er bunkersoljene. Skårplottet viser at råoljene og bunkersoljene deler seg i to, der råoljene ligger oppe til høyre og bunkersoljene ligger nede til venstre. Det lineære regresjonsforholdet var  $R^2 = 0,818$  for regresjonsforholdet mellom X- og Y-dataene, og  $R^2 = 0,721$  for hvor god modellen var for fremtidige prediksjoner, se vedlegg I.1 for figur. Optimalt antall faktorer var 2.

Neste steg var å bruke modellen til å klassifisere de ukjente prøvene etter oljetype på basis av de diagnostiske forholdene av gruppene fra de ukjente prøvene. Med en PLS

## 4 Resultater

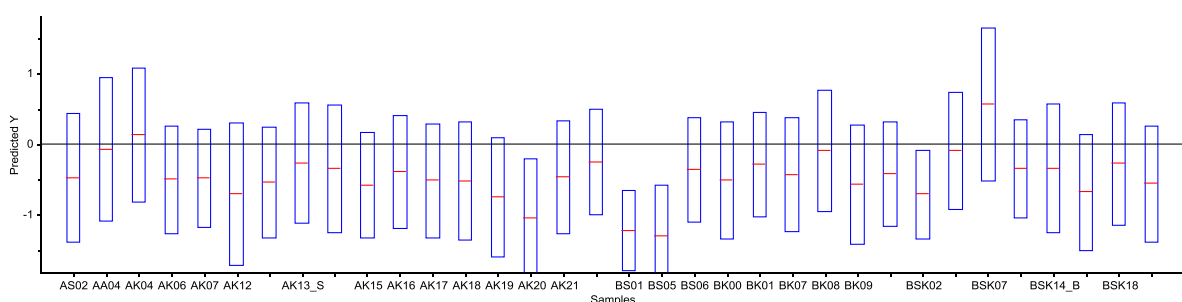
regresjonsmodell ble objektene i gruppene predikert i PLS-DA-modellen, og dermed klassifisert som råolje eller bunkersolje.



**Figur 36: Prediksjon med avvik av gruppene fra de ukjente prøvene, se Figur 27.  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  er råolje og  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  er bunkersolje.**

Figur 36 viser prediksjon med avvik av gruppene fra de ukjente prøvene. Prøver som har  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  er råoljer og de med  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  er bunkersoljer. Tilsynelatende ser det ut til at de fleste prøvene er bunkersoljer og mange har et stort avvik. Plottet er rotete og prediksjonen skiller ikke klart mellom hvilke grupper fra de ukjente prøvene som er råoljer og bunkersoljer.

For å vise bedre hvilken oljetype de forskjellige gruppene var, ble PLS-DA-modellen brukt til å predikere hver enkelt gruppe prøver. Den første gruppen som ble predikert var gruppe 1, den ble klassifisert som råolje i PCA-modellen.



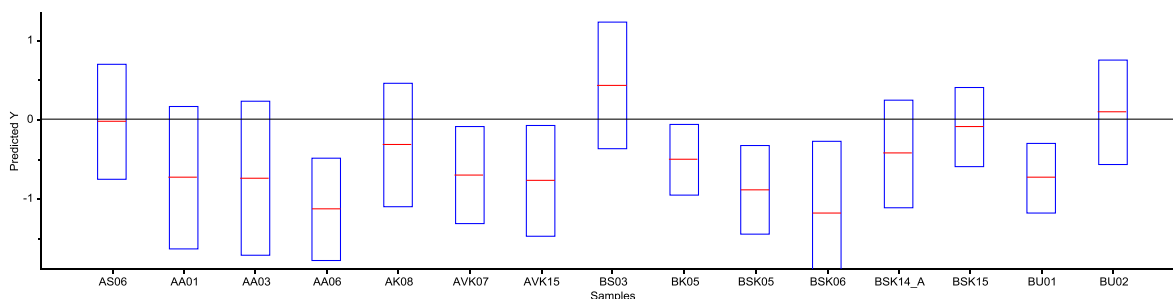
**Figur 37: Predikert Y med avvik av gruppe 1 fra de ukjente prøvene, se Tabell 6.  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  er råolje og  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  er bunkersolje.**

Figur 37 viser et plott av predikert Y med avvik av gruppe 1 fra de ukjente prøvene. Her har de fleste prøvene  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  som betyr at de er bunkersoljer. Prøvene har et høyt avvik i de



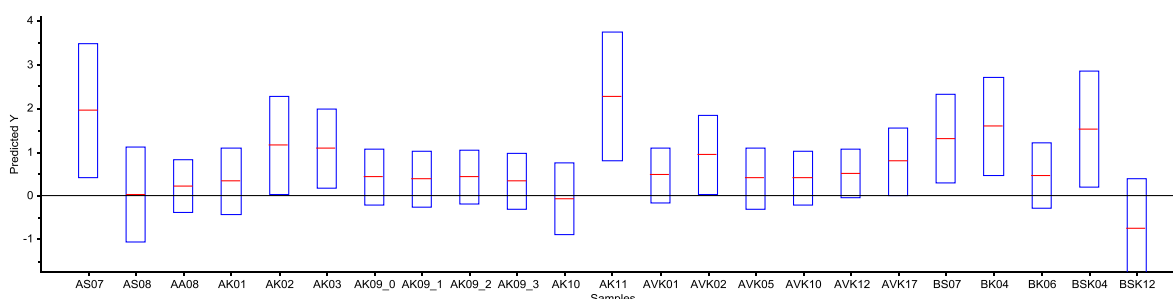
## 4 Resultater

predikerte Y-verdiene som betyr at det er stor usikkerhet i dette resultatet. Denne fremstillingen antyder at gruppe 1 er forskjellig fra råoljene i SOLID-databasen.



**Figur 38: Predikert Y med avvik av gruppe 2 fra de ukjente prøvene, se Tabell 6.  $Y_{pred} > 0,5$  er råolje og  $Y_{pred} < -0,5$  er bunkersolje.**

Figur 38 viser et plott av predikert Y med avvik av gruppe 2 fra de ukjente prøvene. Prøvene som tilsynelatende er bunkersolje er AA06, AVK07, BK05, BSK05 og BU01 for de har  $Y_{pred} < -0,5$  med et lavt avvik. De resterende prøvene har høyt avvik og/eller har  $Y_{pred} > -0,5$ . Sammen med resultatene fra PCA ble det antatt at prøvene i gruppe 2 var bunkersoljer. BS03 avviker fra dette med at den er nærmere  $Y_{pred} > 0,5$  og ser dermed ut som råolje.



**Figur 39: Predikert Y med avvik av gruppe 3 fra de ukjente prøvene, se Tabell 6.  $Y_{pred} > 0,5$  er råoljer og  $Y_{pred} < -0,5$  er bunkersolje.**

Figur 39 viser predikert Y med avvik av gruppe 3 fra de ukjente prøvene. Hovedtrenden her er at prøvene går opp mot  $Y_{pred} > 0,5$ . AVK12 har  $Y_{pred} > 0,5$  med lavt avvik så prøven ble antatt råolje med lav usikkerhet. De resterende prøvene har enten for høyt avvik og/eller har  $Y_{pred} < 0,5$ . Det gjør resultatene usikre. BSK12 har  $Y_{pred} < -0,5$  som indikerer at prøven er bunkersolje. Sett sammen med PCA-modellen hvor gruppe 3 hadde et høyt forhold av rethen/ $C_4$ -fen ble det antatt at gruppe 3 var råolje.

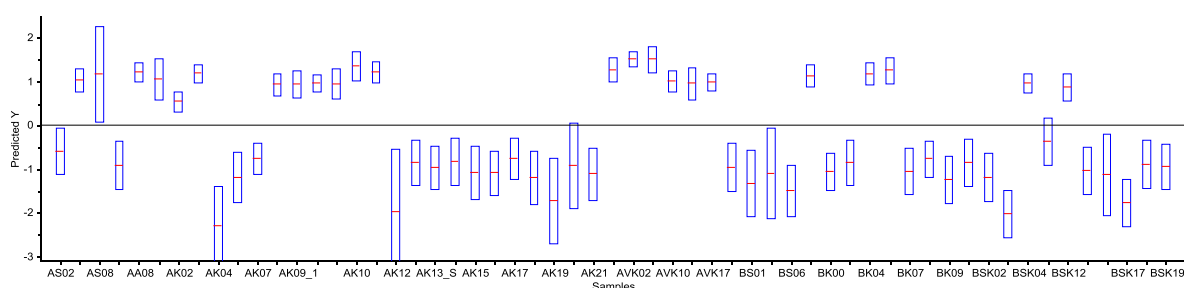
### 4.3.5 Delvis minstekvadrats regresjon (PLS-DA) av nordsjøråoljer og ikke-nordsjøråoljer

PLS-DA-modellen ble laget for å klassifisere hvilke av de ukjente råoljene som stammet fra Nordsjøen og hvilke som ikke var nordsjøolje. Det ble gjort et nytt variabelutvalg med formål å skulle identifisere hvor råoljene kom fra. Modellen ble bygget på diagnostiske forhold av biomarkører og PAH som var kildespesifikke, se vedlegg K datafil: *PLS-DA matrise\_nordsjø og ikke-nordsjø råolje*, for hvilke variabler som ble inkludert i modellen.

Innledende PLS analyser av råoljene viste at Tambar var en uteligger, så denne råoljen ble fjernet. Skårplottet fra prinsippkomponentanalysen av gruppene fra de ukjente prøvene og råoljene i SOLID-databasen, se Figur 33, viste også at de ukjente prøvene var ulike råoljen Tambar.

X-matrisen bestod av råoljer fra SOLID-databasen og Y-vektoren ble kodet etter hvor råoljene kommer fra. Nordsjøråoljer = 1 og ikke-nordsjøråoljer = -1. Det lineære regresjonsforholdet var  $R^2 = 0,887$  for regresjonsforholdet mellom X- og Y-dataene, og  $R^2 = 0,828$  for hvor god modellen var for fremtidige prediksjoner, se vedlegg I.2 for figur. Optimalt antall faktorer var 4, siden det kun var en svak økning i forklart valideringsvarians etter det.

PCA og PLS-DA-modellene over indikerte at gruppe 1 og 3 var råolje. Derfor ble modellen brukt til å predikere disse gruppene for å finne ut hvilke som var nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer.

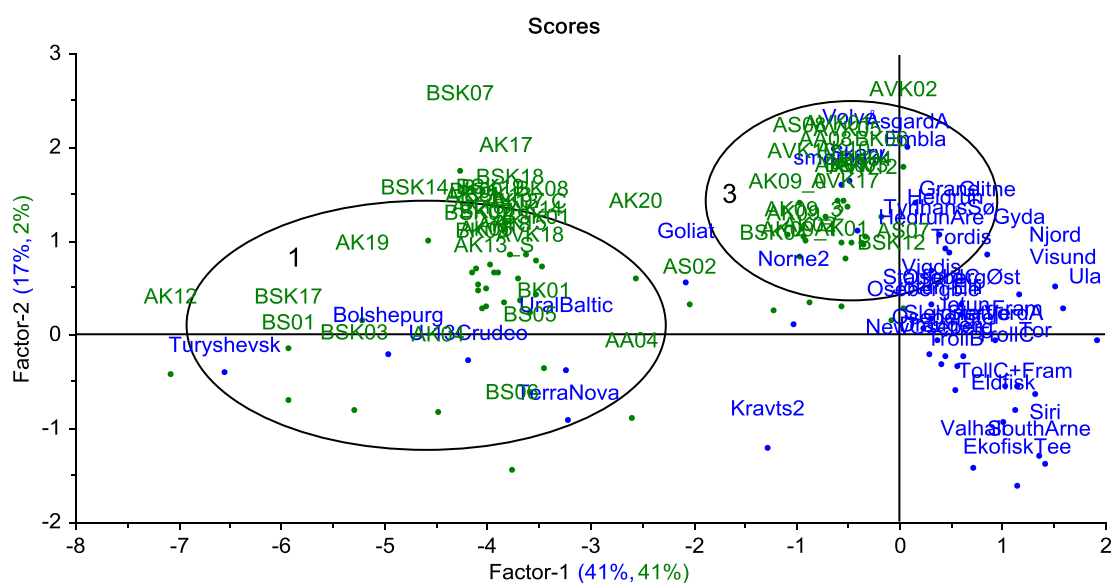


**Figur 40: Predikert Y med avvik av gruppe 1 og 3 fra de ukjente prøvene, se Figur 27.  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  er nordsjøråolje og  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  er ikke-nordsjøråolje.**

Figur 40 viser predikert Y med avvik av gruppe 1 og 3 fra de ukjente oljene. Prøvene som har  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  er gruppe 3, og disse ble antatt å være nordsjøråoljer med lav usikkerhet fordi

## 4 Resultater

avvikene er lave for alle prøvene unntatt for AS08. Se Tabell 6 for hvilke prøver som er i gruppe 3. Prøvene med  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  og lavt avvik er gruppe 1, og dermed ble de antatt å være ikke-nordsjøråoljer med lav usikkerhet. AK04, AK12, AK19, AK20, BS01, BS05, BSK07 og BSK14\_B (prøver gra gruppe 1) har  $Y_{\text{pred}} > -0,5$  eller høyt avvik noe som gjør prediksjonen av disse mer usikre. Disse prøvene ble antatt å være ikke-nordsjøråoljer, men med høyere usikkerhet, se Tabell 6 for oversikt over hvilke prøver som er i gruppe 1. Skårplottet i Figur 41 viser hvordan gruppe 3 grupperer seg sammen med nordsjøråoljene, mens gruppe 1 legger seg delvis sammen med ikke-nordsjøråoljene.



**Figur 41: Skårplott av gruppe 1 og 3 fra de ukjente prøvene og oljene fra SOLID-databasen. Prøver markert med grønn er gruppe 1 og 3 fra de ukjente prøvene, og prøver markert med blå er råoljene fra SOLID-databasen. Sirkelene indikerer hvilke prøver som er i gruppe 1 og gruppe 3.**

### 4.4 Spredning av oljetyperne

Dette delkapittelet gir en oversikt over hvordan de klassifiserte oljetyperne har fordelt seg på de undersøkte øyene. Med utgangspunkt i resultatene fra PCA- og PLS-DA-modellene blir det med fargekoding vist hvilke oljetyper som ble funnet på hver enkelt øy. Prøvene fra gruppe 1 som ble antatt ikke-nordsjøråoljer er vist med grønn. Prøvene fra gruppe 2 og som ble antatt bunkersoljer er vist med lilla og prøvene fra gruppe 3 som ble antatt nordsjøråoljer er vist med oransje. En del av prøvene ble ikke klassifisert som oljetype gjennom de multivariable analysene og disse er vist med grå. Prøver som ikke ble klassifisert til råolje eller bunkersolje

## 4 Resultater

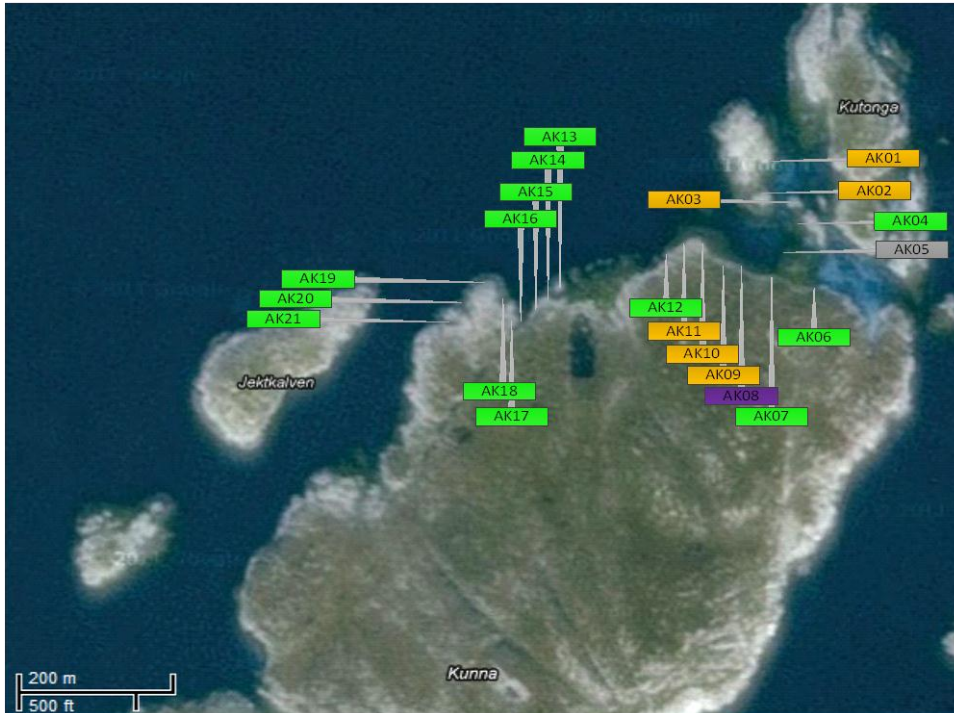
er utenfor sirklene i Figur 23. Ved prinsippalkomponentanalyse grupperer objektene seg etter karakteristisk variasjon over gitte variabler. Prøvene som ikke ble klassifisert til en oljetype var oljeprøver etter de kjemiske analysene, men de bestod av en kjemisk sammensetning som modellen ikke forklarte. I tillegg er det generelt til en viss grad subjektivt hvilke objekter som blir definert til en gruppe i et skårplott.

Kartene presenterer omtrentlige prøvepunkt for å vise en oversiktlig fremstilling over hvor på øyene de forskjellige oljetyper ble funnet.

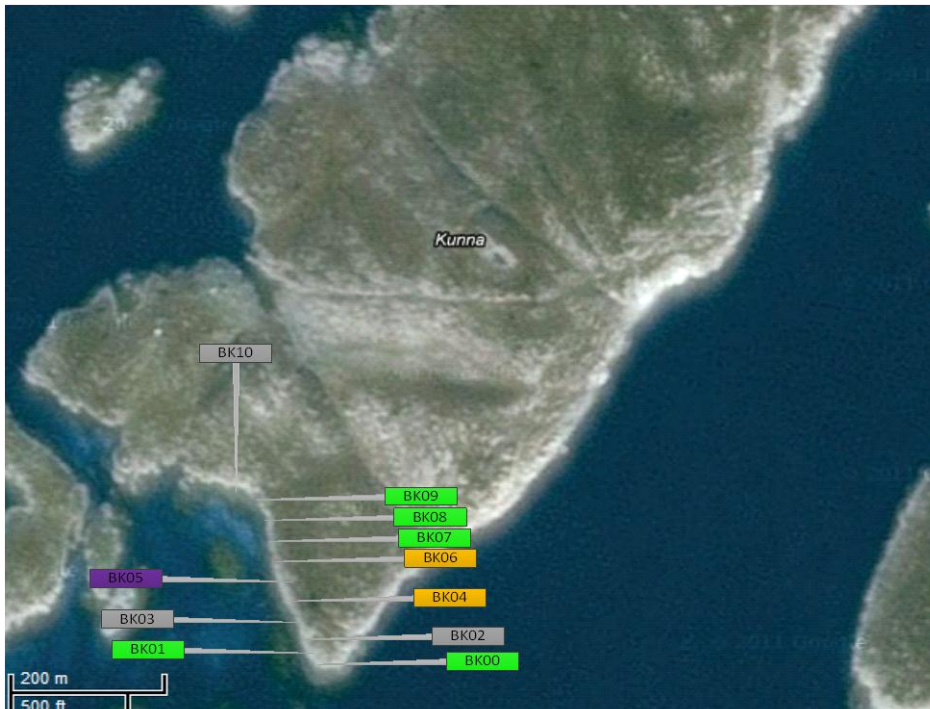


**Figur 42: Kart over fordelingen av oljetyper på øyen Sula. De grønne punktene viser olje fra gruppe 1 som ble antatt ikke-nordsjøråoljer, de lilla punktene er gruppe 2 som ble antatt bunkersoljer, og de oransje punktene er gruppe 3 som ble antatt nordsjøråoljer. De grå punktene representerer oljeprøver som ikke ble klassifisert gjennom multivariabel analyse. (Google\_map 2012)**

#### 4 Resultater



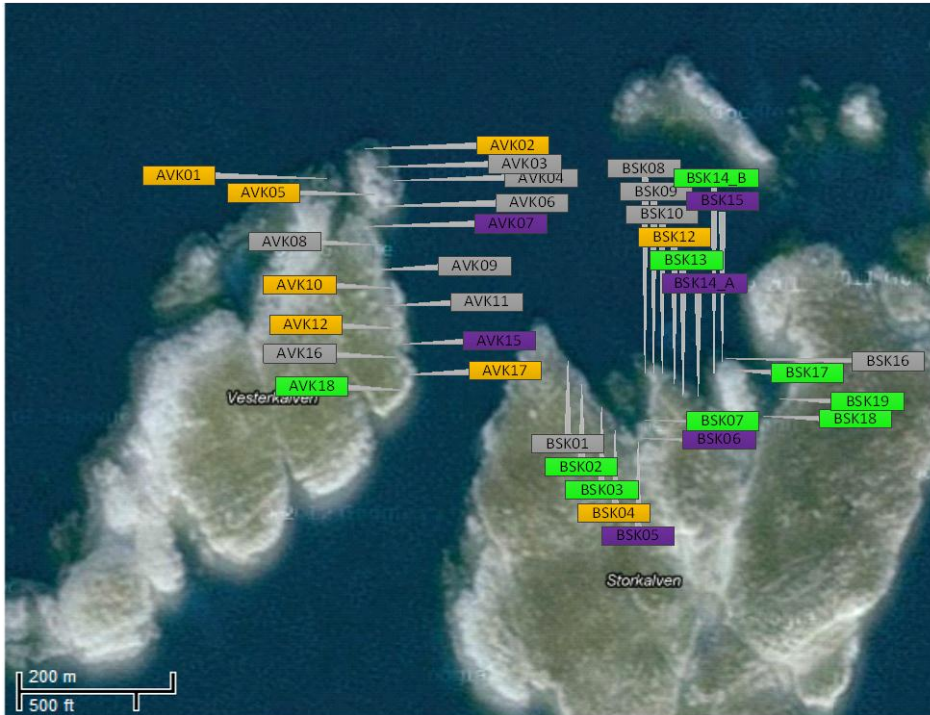
**Figur 43:** Kart over fordelingen av oljetyper på den nordlige delen av Kunna. De grønne punktene viser olje fra gruppe 1 som ble antatt ikke-nordsjøråoljer, det lilla punktet er gruppe 2 som ble antatt bunkersolje, og de oransje punktene er gruppe 3 som ble antatt nordsjøråoljer. De grå punktene viser oljeprøver, ikke klassifisert gjennom multivariabel analyse. (Google\_map 2012)



**Figur 44:** Kart over fordelingen av oljetyper på den sørlige delen av Kunna. De grønne punktene viser olje fra gruppe 1 som ble antatt ikke-nordsjøråoljer, det lilla punktet gruppe 2 som ble antatt bunkersolje, og de oransje punktene er gruppe 3 ble antatt nordsjøråoljer. De grå punktene viser oljeprøver som ikke ble klassifisert gjennom multivariabel analyse. (Google\_map 2012)



## 4 Resultater



Figur 45: Kart over fordelingen av oljetyper på øyene Vesterkalven og Storkalven. De grønne punktene viser olje fra gruppe 1 som ble antatt ikke-nordsjøråoljer, de lilla punktene er gruppe 2 som ble antatt bunkersoljer, og de oransje punktene er gruppe 3 som ble antatt nordsjøråoljer. De grå punktene viser oljeprøver som ikke ble klassifisert gjennom multivariabel analyse. (Google\_map 2012)



Figur 46: Kart over fordelingen av oljetyper på øyen Ausøyra. Det grønne punktet viser olje fra gruppe 1 som ble antatt ikke-nordsjøråolje, de lilla punktene er gruppe 2 som ble antatt bunkersoljer, og det oransje punktet er gruppe 3 og ble antatt nordsjøråolje. De grå punktene viser oljeprøver som ikke ble klassifisert gjennom multivariabel analyse. (Google\_map 2012)

Figur 42 viser et kart over Sula, og hvilke oljetyper som har strandet her. Tre av prøvene var ikke-nordsjøråoljer, to var bunkersoljer og tre var nordsjøråoljer. Nesten halvparten av prøvene ble ikke klassifisert.

Figur 43 viser et kart over den nordlige delen av Kunna, og her var det overvekt av ikke-nordsjøråoljer. De fleste av disse lå på nord-vest siden av øyen, og noen nord-øst på øyen. Ellers så var det en bunkersolje og seks prøver som var nordsjøråoljer. En av prøvene fra denne øyen ble ikke klassifisert.

Figur 44 viser et kart over den sørlige delen av Kunna og fordelingen av oljetyper her. Det var fem prøver som var ikke-nordsjøråoljer og tre av disse ble funnet ved siden av hverandre. En prøve var bunkerolje og to prøver, funnet ved siden av hverandre, var nordsjøråoljer. Det var to prøver som ikke ble klassifisert.

Figur 45 viser et kart over Vesterkalven og Storkalven. På Vesterkalven var en prøve ikke-nordsjøråolje, to prøver var bunkersoljer og hovedvekten av prøvene var nordsjøråoljer. Nordsjøråoljene AVK01 og AVK05, og AVK10 og AVK12 ble funnet ved siden av hverandre. Syv prøvene på denne øyen ble ikke klassifisert.

På Storekalven, Figur 45, var hovedvekten av prøvene ikke-nordsjøråoljer, og en del av disse ble funnet på samme sted, spesielt inne i viken på nord-øst siden av øyen. Her var det fire prøver som var bunkersoljer og to som var nordsjøråoljer. Også her ble en del av prøvene ikke klassifisert gjennom de multivariable analysene.

Figur 46 viser et kart over Aursøya. Denne øyen lå i ly fra havet av andre små øyer, se kartet i Figur 11, og her var prøvene spredt over et større område. En prøve var ikke-nordsjøråolje, fem var bunkersoljer og en var nordsjøråolje. Her var det tre prøver som ikke ble klassifisert.

## 5 Diskusjon

I dette kapitlet gjennomgås grunnlaget for analysene og hvilke utfordringer som har oppstått i arbeidet. Først diskuteres prøvematerialet med hensyn på usikkerhet og feilkilder, før hver enkelt analysemetode blir evaluert. Til slutt blir spredningen av oljetyper diskutert.

### 5.1 Prøvematerialet

Prøvematerialet ble samlet inn på øyene Sula, Kunna, Vesterkalven, Storkalven og Aursøya langs Trøndelagskysten. Prøvematerialet bestod av sterkt forvitret tjæreballer og oljeflekker funnet på øyene.

Opphavet til oljeprøvene kan være oljesøl fra hele verden. Heyerdahl konkluderte med at sterke havstrømmer frakter olje over store områder (Heyerdahl 1976). Oljen fra Server ulykken på Fedje i 2007 spredde seg over et område på 300 km langs vestkysten av Norge (Daling 2010). Golfstrømmen strekker seg gjennom Atlanterhavet og opp i Nordsjøen, og sølt olje kan bli fraktet med strømmen. Skip som frakter olje i internasjonalt farvann har tillatelse til å slippe ut ballastvann og tankvaskevann når de er over 200 nautiske mil fra fastlands Norge og konsentrasjonen av olje er mindre enn 15 ppm (Lovdata 2009). Det er liten kontroll med slike utslipp, det kan tenkes at disse restriksjonene ikke blir overholdt til enhver tid.

Den største usikkerheten i prøvemateriale var ukontrollerbare kontamineringer. Oljesøl fra ulike kilder kan bli blandet sammen på havoverflaten. I tillegg kan sølt olje strande på samme sted til ulik tid, og kan da ha blitt blandet etter stranding. Slike kontamineringer kan ha ført til at en tjæreball egentlig bestod av flere forskjellige oljer. Under opparbeidingen ble det skåret et snitt i tjæreballene og oljeflekkene og prøve ble tatt ut fra midten. Det er mulig at prøve som ble tatt ut bestod av flere oljer, men ble klassifisert som en oljetype. Oljeprøver som inneholdt biomarkør- og PAH-komponenter av forskjellige oljer kan ha ført til en blandet fordeling av diagnostiske forhold.

Forvittringsprosessen hadde forandret den kjemiske sammensetningen til oljeprøvene, men det var usikkert i hvor stor grad biomarkør- og PAH-komponenter ble forandret. Det ble til en viss grad tatt hensyn til dette ved å utelate sesquiterpaner og naftalener fra den kjemiske analysen. Sesquiterpaner og naftalener er blant de biomarkører og PAH som først blir



degradert av forvittringsprosesser, se kapittel 2.2. Biologisk nedbryting og foto-oksidering kan degradere komponenter som blir brukt til å karakterisere oljeprøvene. Forskning viser at ved lang eksponeringstid blir alle komponenter i olje biologisk nedbrutt (Wang og Stout 2007). Foto-oksidierungsreaksjoner danner oksygenholdige komponenter som er vannløselige. Spesielt PAH blir degradert ved disse reaksjonene (CEN 2006). Forandringer i den kjemiske sammensetningen og sterkt degraderte komponenter kan ha dannet et usikkerhetsmoment ved kjemisk og multivariabel analyse. Usikkerhetsmomentet ved kjemisk analyse var at dersom en komponent var under deteksjonsgrensen, var det usikkert om komponenten aldri var tilstede i prøven eller om den hadde forvitret vekk. Uansett ble diagnostiske forholdet av slike komponenter satt til ikke-detekterbare verdier i datamatriksen. Diagnostiske forhold satt til ND grunnet forvittringsprosesser, kan ha ført til et svakere grunnlag for at de multivariable metodene klassifiserte like og ulike oljeprøver.

### **5.2 Kjemisk analyse**

Prøvene ble opparbeidet på laboratoriet og deretter analysert ved GC-FID og GC-MS. Begge metodene er mye brukt ved analysing av oljeprøver fordi hoveddelen av oljekomponenter er upolare og flyktige i temperaturområde til gasskromatografen. Gasskromatografi på en upolar GC-kapillærkolonne identifiserer hydrokarbonene etter kokepunkt, og gir et n-alkanmønster av lette og tunge hydrokarboner i prøven. Massespektrometeret gir kvalitative og kvantitative målinger av komponentene, og kombinasjonen av disse metodene gir spesifikke data for hver oljeprøve.

#### **5.2.1 Gasskromatografi - flammeioniseringsdetektor**

Som sagt ble prøvene opparbeidet og analysert ved GC-FID. Kromatogrammene ble visuelt inspisert for å fjerne de prøvene som tydelig ikke var olje.

Prøvene ble ikke rensert før GC-FID analysen, noe som kan ha gitt opphav til kontaminering av tunge, ikke-flyktige komponenter i gasskromatografen. Kromatogrammene fra blindanalysene av DCM ble inspisert for slike kontamineringer og viste seg å generelt være

rene. Dermed hadde prøvene ikke kontaminert hverandre i noen stor grad under GC-FID analysen, unntatt ved prøve AS06-AS13 og BS01-BS09 som er diskutert senere.

Plastikk fungerer som et adsorpsjonsmiddel på olje, og flere prøver ble funnet på plastikkbeholdere eller på tauverk. Andre biologiske kontamineringer i prøvene var blant annet fugle fjær, gress og tang. Se vedlegg A for oversikt over synlige kontamineringer i prøvene. En del av kromatogrammene hadde noen brede forurensingstopper i tillegg til n-alkan mønsteret, se vedlegg C. Dette skyldes at de biologiske forurensingene ikke ble fjernet fullstendig ved ekstrahering av prøvene. Dette ble ikke sett på som et problem da kromatogrammene ble visuelt inspisert med hensyn på om prøvene var olje eller ikke. Det var fremdeles et tydelig n-alkan mønster og/eller UCM-hump i de fleste prøver som var olje.

Prøve AS06 – AS13 og BS01-BS09 fra Sula viste en uforklarlig topp rundt 23 min, se kromatogrammene i vedlegg C.1. De ble analysert etter hverandre i samme sekvens og en hypotese var at toppen var vokskomponenter som fordampes ved 800°C fra prøve AS05. Denne teorien var lite sannsynlig fordi vokskomponenter er over C<sub>20</sub>, og dermed ville toppen vært plassert senere i kromatogrammene. AS05 var tydelig ikke en oljeprøve, se Figur 21 for kromatogram. Trolig hadde denne prøven forurenset resten av sekvensen. Forurensingen var ikke i alle prøvene fordi kromatogrammene av DCM-blanker i sekvensen inneholdt samme topp, se vedlegg D. I tillegg ble prøve AS07 reanalysert, og da var den ikke forurenset, se vedlegg D.

Det ble tatt en beslutning om at de kontaminerte prøvene ikke skulle reanalyseres fordi kromatogrammene ga et klart nok inntrykk om prøvene var olje eller ikke.

Kromatogrammene, beskrivelsene av prøvene og fargen på ekstraktet var et godt nok grunnlag for å bestemme om prøvene var olje eller ikke.

Behandlingen av prøvene kan ha ført til kontamineringer. Når prøvene ble samlet inn, ble det brukt små jernspader som ble tørket for olje med papir mellom hver prøve. Oljeflekker kan ha vært igjen på spaden etter tørkingen. Siden det på laboratoriet ble tatt ut prøver fra midten av tjæreballene og oljeflekkene, var dette trolig en liten kilde til kontamineringer. Videre på laboratoriet ble det brukt skalpell og spatel til å ta ut prøve av tjæreballene og oljeflekkene. De ble vasket med DCM mellom prøvene, og var dermed mest sannsynlig ingen kilde til kontamineringer.

Prøvene BSK14\_A og BSK14\_B ble oppbevart i samme aluminiumboks da de ble samlet inn, og de kan da ha blitt kontaminert av hverandre. På laboratoriet ble de skilt i to bokser. GC-FID kromatogrammene viser at de var forskjellige oljer, se vedlegg C.4 Figur 85 og Figur 86. Fra PCA og PLS-DA-modellene var BSK14\_A i gruppe 2 dermed bunkersolje og BSK14\_B i gruppe 1 dermed ikke-nordsjøråolje. Gjennom de kjemiske og multivariable analysene var det ingen faktorer som tyder på at de ble kontaminert av hverandre.

Prøver karakterisert som olje, ble vurdert på grunnlag av det karakteristiske n-alkanmønsteret i kromatogrammene, se vedlegg B og C. Kromatogrammene viste også at prøvene var sterkt forvitret på grunn av manglende  $C_1$  til  $C_{20}$ , og i enkelt kromatogram tilstedeværelse av en klar UCM-hump. Tabell 2 viser en oversikt over prøver som ikke var olje, begrunnet med manglende n-alkanmønster i kromatogrammene og beskrivelser som indikerte ikke-olje, se vedlegg B og A. Grunnen til at det ble samlet inn prøver som ikke var olje, kan være uerfarent personell. Sterkt forvitret olje lukter lite og kan ha en konsistens som ikke samsvarer med den allmenne oppfatningen av olje, det kan derfor være vanskelig å se forskjell på olje og for eksempel kullrester.

### 5.2.2 Gasskromatografi - massespektrometer

Prøvene som var olje ble analysert ved GC-MS-SIM. Ionekromatogrammene ble manuelt integrert med hensyn på topphøyde og toppareal av biomarkør- og PAH-komponenter i oljeprøvene.

Utvalget av analyserte komponenter ble gjort på grunnlag av CEN-prosedyren og det faktum at prøvene var sterkt forvitret, se vedlegg F for oversikt over komponenter analysert ved GC-MS-SIM. Utvalget av diagnostiske forhold fulgte anbefalingene i CEN-prosedyren. Se vedlegg J datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*, for diagnostiske forhold som ble regnet ut.

Komponentene ble manuelt integrert, og siden denne oppgaven har vært en læringsprosess for forfatteren, kan integreringen ha blitt mer konsekvent etterhvert. Responsen av komponentene i kromatogrammene var generelt høye, så dersom dette var tilfelle hadde det trolig ikke utslagsgivende effekt på de diagnostiske forholdene.

Gjennom integreringen av komponentene ble spektrene visuelt inspisert med hensyn på oljetype. Inntrykket var at mange av prøvene var råolje på grunn av retentoppen i  $m/z$  234 ionekromatogrammene og fordelingen av metylfenantrener i  $m/z$  192 ionekromatogrammene. Det ble ikke konkludert med oljetyper av de ukjente prøvene på grunnlag av denne visuelle inspeksjonen. Vedlegg G viser derfor et utvalg av ionekromatogram som presenterer forskjellen i komponentfordelingen i råolje og bunkersolje, nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer.

### 5.3 Multivariabel dataanalyse

Multivariabel dataanalyse ble utført for å identifisere prøvenes oljetyper. CEN-prosedyren evaluerer ionekromatogrammene visuelt og sammenligner diagnostiske forhold med kjente oljer. Diagnostiske forhold ble i dette prosjektet sammenlignet ved hjelp av multivariabel dataanalyse for å identifisere trender i datasettet som ga informasjon om prøvenes oljetyper.

Datamatriksen bestod av diagnostiske forhold av detekterbare og ikke bare kvantifiserbare komponenter. Dette prosjektet har en kvalitativ og ikke en kvantitativ tilnærming. En komponent som var detekterbar og ikke kvantifiserbar var en komponent i oljeprøven, men forvitningsprosesser kan ha brutt den ned til ikke-kvantifiserbare mengder. Selv om det generelt er høyere analytisk usikkerhet i detekterbare topper, enn i kvantifiserbare topper, er det en fordel for de multivariable analysene at datamatriksen inneholder flest mulig verdier.

#### 5.3.1 Forbehandling av data

Forbehandlingen ble gjennomført for å danne kjennskap med dataene og for å klargjøre dataene til multivariabel analyse.

Deskriptiv statistikk viser fordelingen av dataene som kan sees i Tabell 3. Standardavviket var tilnærmet likt variablenes gjennomsnitt, så spredningen i variablene var stor. Stor spredning i variablene var forventet siden sammensetningen av prøvene var ulike. Noen variabler hadde skjevhet og kurvatur forskjellig fra null, og de avvike dermed fra normalfordelingen.

Det er en fordel med tilnærmet normalfordelte variabler i PCA- og PLS-DA-modeller for å identifisere mest mulig strukturell variasjon. Vedlegg H.1 viser et eksempel på forbedret normalfordeling etter logaritmisk transformasjon, og Tabell 4 viser at skjevheten og kurvaturen ble forbedret og nærmere null for de fleste variablene etter transformasjonen.

Det relative standardavviket forteller noe om den analytiske usikkerheten, og  $RSD > 5\%$  mellom paralleller regnes som for høyt etter CEN-prosedyren (CEN 2006). Prøvemateriale i dette prosjektet var sterkt forvitret oljeprøver og av ukjent opphav. Det relative standardavviket var gjennomgående høyt, se Tabell 3, noe som tilsier at prøvene var svært ulike. Ved å sammenligne det relative standardavviket av alle prøvene med det relative standardavviket innad i gruppene klassifisert av prinsipalkomponentanalysen, se Tabell 7, bestod gruppene av oljeprøver som var mer lik hverandre. Fremdeles var  $RSD > 5\%$  innad i gruppene. Det relative standardavviket for 2-MF/1-MF av gruppe 1, for C<sub>2</sub>-dbt/C<sub>2</sub>-fen av gruppe 2, for C<sub>3</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-kry av gruppe 2, for B(b+c)F/4-MPy av gruppe 1 og for 25nor30ab/30ab av gruppe 3 var høyere enn det relative standardavviket av alle prøvene. Forskjellig forvitningsgrad av prøvene kan ha forårsaket dette, men siden dette gjaldt 2 av 25 variabler ble det ikke sett på som signifikant. Gruppe 2 hadde et høyere relativt standardavvik av 30O/30ab enn alle prøvene. 30O er vanligvis tilstede i ikke-nordsjøoljer, men er som oftest ikke tilstede i nordsjøoljer (Faksness et al. 2002). Gruppe 2 bestod av bunkersoljer med ukjent opphav. Noen kan ha vært nordsjøolje og andre ikke, derfor var det naturlig at det var ulikheter innad i gruppen for denne variabelen.

### 5.3.2 Prinsipalkomponentanalyse av ukjente prøver

PCA blir brukt ved etterforskning av ukjent oljesøl, fordi det er en tidsbesparende og dermed en økonomi-besparende metode som gir resultater med statistisk målbar sikkerhet, dersom analytikeren behersker kjemometriske analysemetoder (Christensen 2007). Derfor var det et naturlig valg å bruke PCA for å analysere GC-MS resultatene.

Figur 23 og Figur 24 viser skårplott og forklart varians fra prinsipalkomponentanalysen av de ukjente prøvene. Forklart varians er 26 % og 17 % for PC-1 og PC-2, noe som tilsier at det ikke var en klar hovedtrend i datasettet. De første prinsipalkomponentene skal inneholde

mesteparten av den forklarte variansen i datasettet, se kapittel 2.4.4. Det var grupperinger av de ukjente prøvene som var interessant, derfor ble gruppene av prøver i skårplottet trukket frem. Det ble gjennomført en PCA på prøvene inni sirklene i Figur 23, se Figur 25 for nytt skårplott. Ved å fjerne variabler som ikke bidrar til modellen, se tilhørende ladningsplott i Figur 26, ble prinsipalkomponentanalysen optimalisert. Variabler i den indre ellipsen i ladningsplottet forklarer 50 % varians og variabler i den ytre ellipsen forklarer 100 % varians i datasettet (CAMO 2006). Dermed bidrog noen variabler ikke til modellen fordi prøvene ikke varierte strukturelt innenfor variabelvektoren. Variablene bidrog ikke til å definere like og ulike oljeprøver, og kunne derfor fjernes. Optimaliseringen førte til en PCA-modell hvor PC-1 og PC-2 forklarer 46 % og 18 % varians, og tilsammen forklarer de 64 % strukturell varians i datasettet, se biplottet Figur 27. Det var da 36 % tilfeldig variasjon som ikke ble forklart av modellen.

Retningslinjene i CEN sier at diagnostiske forhold blir brukt ved identifisering av olje fordi de har en selvnormaliserende effekt og er resistente mot forvitring (CEN 2006). Innenfor relativt korte tidsvindu er dette korrekt, men ved stekt degradert olje blir biomarkører og PAH nedbrutt, se kapittel 2.2.3 og 2.2.4. Komponentene i de ukjente oljeprøvene kan ha blitt degradert ulikt slik at de diagnostiske forholdene har blitt forandret. Siden opphavsoljen ikke var kjent for noen av prøvene kan det ikke bekreftes at dette var tilfelle. De ukjente prøvene var sterkt forvitret, derfor ble det antatt at diagnostiske forhold kan ha blitt forandret. Dette kan ha vært tilfelle for prøver som ble klassifisert til olje etter de kjemiske analysene, men som de multivariable analysene ikke identifiserte oljetypen til. Dette gjelder prøver utenfor sirklene i Figur 23.

Figur 27 og Tabell 6 viser gruppene av de ukjente prøvene. Gruppe 1 inneholdt AK13\_C og AK13\_S som var samme prøve, og gruppe 3 inneholdt AK09\_0 til AK09\_3 som var samme prøve analysert fire ganger i GC-MS sekvensen. Gruppene inneholdt prøver som var like.

$C_2$ -dbt/ $C_2$ -fen og  $C_3$ -dbt/ $C_3$ -fen er kildepesifikke forhold. Gruppe 1 ligger til venstre langs PC-1 i biplottet, se Figur 27, og har et høyt forhold av  $C_2$ -dbt/ $C_2$ -fen og  $C_3$ -dbt/ $C_3$ -fen. Gruppe 2 ligger oppe langs PC-2 og har et høyt forhold av 2-MF/1-MF. Raffineringsprosesser kan forandre metylfenantrenmønsteret ved å bryte ned 1-metylfenantren slik at den blir lavere relativt til 2-metylfenantren (Faksness et al. 2002). Derfor var høyt forhold av 2-MF/1-MF en

indikasjon på at gruppe 2 var raffineringsprodukter. Retenkomponenten kan bli brutt ned i raffineringsprosessene, se kapittel 2.1.2, og derfor var et høyt forhold av reten/C<sub>4</sub>-fen en råoljeindikasjon. Gruppe 3 ligger til høyre langs PC-1 og har et høyt reten/C<sub>4</sub>-fen forhold.

### 5.3.3 Prinsipalkomponentanalyse av oljer fra SOLID-databasen

SOLID-databasen inneholdt en skjev fordeling av oljetyper med 60 forskjellige nordsjøråoljer, 6 forskjellige ikke-nordsjøråoljer og 7 forskjellige bunkersoljer. Normalt brukes databasen til å identifisere kilden til oljeflak som tilfeldig flyter på vannoverflaten langs norskekysten. Kildeoljen stammer som oftest fra installasjoner i Nordsjøen, og dermed er det naturlig at databasen består hovedsakelig av nordsjøråoljer. For dette prosjektet hadde det vært en fordel dersom databasen bestod av et mer likt antall oljetyper.

En egen prinsipalkomponentanalyse på oljene i SOLID-databasen ble laget for å identifisere variabler som skiller oljetyper. Dette ble ikke vellykket, se Figur 28. Det er en tendens til deling mellom råoljene og bunkersoljene langs PC-1, men de tunge, russiske råoljene Bolshepurgovskaya, U-13 og UralBaltic grupperer seg sammen med de russiske smøreoljene Baseoil SAE 10 og Baseoil SAE 30. Bunkersoljer er raffinerte råoljer, så det var ikke overraskende at trendene som differensierte mellom oljetyper ikke ble identifisert.

For å minke effekten av at råolje var overrepresentert i SOLID-databasen ble det laget en PCA-modell på råoljene. Kondensater er hovedsakelig gassfasemolekyler i reservoaret og kondenserer til væskefase når temperaturen synker (Prince og Walters 2007). De består av hydrokarboner hovedsakelig mindre enn C<sub>20</sub>. Kondensatene ble fjernet fra prinsipalkomponentanalysen fordi GC-FID kromatogrammene viste at de ukjente prøvene hadde en n-alkanrekke på over C<sub>20</sub>, se vedlegg C, dermed var de ikke kondensater.

Tabell 8 viser råoljer som ble fjernet etter grupperingene i skårplottet Figur 29. Et representativt utvalg av råoljer ble videre brukt for å identifisere oljetyper til de ukjente prøvene.

### 5.3 4 Prinsipalkomponentanalyse av ukjente prøver og oljer fra SOLID-databasen

Prinsipalkomponentanalysen på ukjente oljer og oljer fra SOLID-databasen ble laget for å identifisere oljetypene til de ukjente prøvene. Oljene fra SOLID-databasen var ferske ved kjemisk analyse, mens de ukjente prøvene var sterkt forvitret. Dette gjorde seg gjeldene i PCA-modellen. Skårplottet i Figur 30 viser at PC-1 og PC-2 forklarer 45 % og 16 % varians, og objektene skilles langs PC-1 etter forvitningsgrad. Oljene fra SOLID-databasen, markert med rosa, befinner seg til venstre i plottet og de ukjente prøvene, markert med brun, er til høyre. BS08, AVK03 og BSK17 befinner seg helt til høyre langs PC-1 og skal da være sterkt forvitret, mens AS03, AVK12 og BSK17 ligger midt i plottet mot oljene fra SOLID-databasen og skal da være mindre forvitret. Beskrivelsene av prøvene, se vedlegg A, indikerte at dette stemmer. BS08, AVK03 og BSK17 var beskrevet som harde, faste og tørre, mens AS03, AVK12 og BSK17 derimot var beskrevet som myke og klistrete. Skårplottet av gruppene fra de ukjente prøvene og råoljene fra SOLID-databasen, Figur 32, viser samme tendens. Prøvene skilles langs PC-1 etter forvitningsgrad.

$C_3$ -dbt/ $C_3$ -kry er et forvitningsforhold som brukes som indikator på forvitring under senere steg i nedbrytningsprosessen av oljen (Faksness et al. 2002), se kapittel 2.1 og Figur 5. Figur 31 viser en grafisk fremstilling av forvitringstrenden langs PC-1. Oljene fra SOLID-databasen har et lavt forhold av  $C_3$ -dbt/ $C_3$ -kry og de ukjente prøvene har et høyt forhold. I samsvar med litteraturen betyr det at første prinsipalkomponent forklarer forvitningsgraden av prøvene i datasettet (Faksness et al. 2002; Douglas et al. 1996; Peters et al. 2005).

Når PC-1 definerte primært forvitningsgraden av prøvene, ble PC-2 plottet mot PC-3 for å klassifisere hvilke grupper som er råolje, se Figur 33. PC-2 og PC-3 forklarer 15 % og 10 % varians. Disse mindre strukturelle trendene definerte hvilke grupper som var råolje. Gruppe 1 legger seg sammen med råoljene fra SOLID-databasen, dermed ble det antatt at gruppe 1 var råolje. Gruppe 2 legger seg oppe langs PC-3 og gruppe 3 er negativt korrelert med råoljene langs PC-2.

Det var en skjev fordeling av oljetyper i SOLID-databasen, med kun 7 bunkersoljer. Bunkersoljer er raffineringprodukt med forskjellig kjemisk sammensetning, se kapittel 2.1. Tilstedeværelse av metylantransen og et høyt diagnostisk forhold av 2-MF/1MF er parametere som indikerer raffineringprodukt. Kjemisk sammensetning av den raffinerte



råoljen, raffineringsprosesser, produktspesifikasjoner og tilsetningsstoffer er parametere som kan gi opphav til svært ulike kjemiske sammensetninger av bunkersoljer. Disse faktorene var med på å gjøre prinsipalkomponentanalysen av bunkersolje som oljetype usikker. Skårplottet av gruppe 2 og 3 fra de ukjente prøvene og bunkersoljene fra SOLID-databasen, se Figur 34, viser at gruppe 2 legger seg sammen med bunkersoljene. Derfor ble det antatt at gruppe 2 var bunkersoljer. Gruppe 3 er negativt korrelert med bunkersoljene langs PC-1.

### **5.3.5 Delvis minstekvadrats regresjon – diskriminantanalyse (PLS-DA) av råoljer og bunkersoljer**

Delvis minstekvadrat – diskriminantanalyse (PLS-DA) har en annen innfallsvinkel enn PCA, den identifiserer de største strukturelle variasjonene i X-matrisen som er korrelert med informasjon i Y-vektoren, se kapittel 2.4.

X-matrisen inneholdt oljene fra SOLID-databasen og Y-vektoren var kodet etter oljetype i X. Modellen ble kalibrert og validert som forklart i kapittel 2.4. Lineært forhold var  $R^2 = 0,818$  for regresjonsforholdet mellom X- og Y-dataene, og  $R^2 = 0,721$  for hvor god modellen var for fremtidige prediksjoner, se vedlegg I.1 for figur. Optimalt antall faktorer var 2. Råoljene og bunkersoljene deler seg i to grupper i skårplottet, se Figur 35. Råoljene Turyshevskoye, Kwarts2, TerraNova, U-13, UralBaltic, Bolshepurgovskaya og Volve hadde negativ innvirkning på regresjonsforholdet mellom X og Y, og ble derfor fjernet fra PLS-DA-modellen. Det var ikke ideelt at råoljene ble fjernet fra modellen. Turyshevskoye, Kwarts2, TerraNova, U-13 UralBaltic og Bolshepurgovskaya er tunge råoljer som ikke stammer fra Nordsjøen og skårplottet i Figur 29 viser at de var ulike resten av råoljene. Ved å inkludere disse råoljene i modellen ble det introdusert en variasjon som modellen ikke klarte å predikere til råolje, fordi hovedvekten av råoljene var nordsjøråoljer som var svært ulike disse råoljene. De ble inkludert i PLS-DA-modellen som differensierte mellom nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer, riktig nok på et annet utvalg av variabler.

Vedlegg I.1 viser en oversikt over modellen. Predikert vs. Referanse plottet viser at bunkersoljene RefEsso og Shell6LS ble kalibrert og validert til en verdi over null. Flere

bunkersoljer har kalibrert- og validert verdi mellom -0,5 og 0. Dette betyr at det ikke var en klar strukturell trend i datasettet som skilte råoljene og bunkersoljene, noe prinsipp-komponentanalysen av oljene i SOLID-databasen, Figur 28, også viste. Det var få bunkersoljer i forhold til råoljer i kalibreringssettet og de var svært forskjellige. Bunkersoljer stammer fra råoljer så det var naturlig at noen bunkersoljer i større eller mindre grad hadde en lik biomarkør- og PAH-fordeling som råoljer.

Gruppe 1 var tilsynelatende bunkersoljer i PLS-DA-modellen som differensierer mellom råoljer og bunkersoljer, men ble klassifisert som råolje av PCA-modellen og predikert til ikke-nordsjøråolje av PLS-DA-modellen som differensierer mellom nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer. Trolig var det ikke representative prøver i kalibreringssettet til PLS-DA modellen, som differensierer mellom råoljer og bunkersoljer, til å predikere oljene i gruppe 1 korrekt.

PLS-DA-modellene kunne blitt slått sammen, da med et felles variabelutvalg og en Y-matrise kodet binært etter råolje, bunkersolje, nordsjøråolje og ikke-nordsjøråolje. Siden PLS-DA modellen ikke skilte mellom hvilke grupper av de ukjente prøvene som var råoljer og bunkersoljer, er det lite trolig at en sammenslått modell ville differensiert bedre mellom disse oljetyperne. Derfor ble dette ikke gjennomført.

Oljetyperne til de ukjente prøvene ble predikert av PLS-DA-modellen. Avviket uttrykker hvor lik prediksjonsprøven er kalibreringsprøvene som ble brukt til å bygge modellen (CAMO 2006). Forskjellen i forvitningsgrad mellom de ukjente prøvene og oljene fra SOLID-databasen kan ha vært opphav til høye avvik. Enkelte diagnostiske forhold kan ha blitt forandret ved forvitningsprosesser. Figur 36 viser prediksjon med avvik av gruppene fra de ukjente prøvene. Prediksjonen skiller ikke klart mellom hvilke grupper av de ukjente prøvene som var råoljer og bunkersoljer. Dette betyr at det ikke var representative prøver i kalibreringssettet.

Figur 36 viser effekten av få bunkersoljer i datamatriksen. Prøver med  $Y_{pred} > 0,5$  og lavt avvik er råolje og prøver med  $Y_{pred} < -0,5$  og lavt avvik er bunkersoljer. Tilsynelatende er de fleste prøvene bunkersolje, men predikert med høye avvik. Dermed er usikkerheten i prediksjonene høye. Bedre prediksjoner hadde blitt oppnådd dersom modellen hadde blitt bygget på flere representative bunkersoljer.

Figur 37 viser predikert  $Y$  med avvik av gruppe 1 fra de ukjente prøvene. Hovedparten av prøvene har  $Y_{\text{pred}} < -0,5$ , som indikerer at de var bunkersoljer. Avvikene var generelt høye, dermed var det stor usikkerhet i prediksjonene. Diagnostiske forhold av prøvene i gruppe 1 var lave for reten/ $C_4$ -fen og 2-MP/1-MP, se vedlegg J datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*. Lavt forhold av reten/ $C_4$ -fen kan være indikasjon på bunkersolje, og lavt forhold av 2-MP/1-MP kan være indikasjon på råolje. Ionekromatogrammene av reten ( $m/z$  234) viste for de fleste prøvene en lav og udefinerbar retentopp. Dette kan være grunnet sterkt forvitret prøver. Ionekromatogrammet av metylfenantrenene ( $m/z$  192) viste for de fleste prøvene en fordeling som indikerte råolje, se vedlegg G.2 for eksempler på metylfenantrenfordeling som indikerer råoljer. For en del av prøvene var responsen av fordelingen lav, trolig grunnet forvitring, og dermed udefinerbar. På grunn av høye avvik i prediksjonen av prøvene i gruppe 1, og fordi gruppe 1 var positivt korrelert med råoljene i PCA-modellen, ble det antatt at gruppe 1 var råolje.

Figur 38 viser predikert  $Y$  med avvik av gruppe 2 fra de ukjente prøvene. AA06, AVK07, BK05, BSK05 og BU01 har  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  med lavt avvik. De resterende prøvene har  $Y_{\text{pred}} > -0,5$  og /eller høyt avvik. Som nevnt i kapittel 5.3.4 var det generelt høyere usikkerhet ved bestemmelse av bunkersolje enn råolje grunnet skjev fordeling i SOLID-databasen og kompleks kjemisk sammensetning. Tendensen i prediksjonen var at gruppe 2 var bunkersoljer. PCA-modellen indikerte også at gruppe 2 var bunkersolje. Gruppen hadde et høyt diagnostisk forhold av 2-MF/1-MF som oftest indikerer bunkersolje, se vedlegg J datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*. Vedlegg G.1 viser et utvalg ionekromatogram hvor gruppe 2 ikke inneholder reten, og vedlegg G.2 viser et utvalg ionekromatogram hvor prøvene inneholder metylantransen. Manglende reten og innhold av metylantransen er et resultat fra raffineringsprosessene, se kapittel 2.1.2. På dette grunnlaget ble det antatt at gruppe 2 var bunkersoljer. BS03 avviker fra resten av gruppen med  $Y_{\text{pred}}$  opp mot 0,5. Ionekromatogrammet av molekylærionet  $m/z$  234 for denne prøven har en klar retentopp, se vedlegg G.1 Figur 120, som kan være en indikasjon på at prøven var råolje.

Figur 39 viser predikert  $Y$  med avvik av gruppe 3 fra de ukjente prøvene. AVK12 har  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  med lavt avvik. De resterende prøvene har  $Y_{\text{pred}} < 0,5$  og/eller høyt avvik. Hovedtrenden er at prøvene nærmer seg  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  som indikerer råolje. Gruppe 3 var negativt korrelert

med råoljene og bunkersoljene i PCA-modellen. Prøvene i gruppe 3 hadde et høyt forhold av reten/C<sub>4</sub>-fen og et lavt forhold av 2-MF/1-MF, se vedlegg J datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*. Høyt reten/C<sub>4</sub>-fen forhold og lavt 2-MF/1-MF forhold indikerer råolje. Vedlegg G.1 viser et utvalg ionekromatogram hvor gruppe 1 har en klar retentopp som er en råoljeindikasjon, se kapittel 2.1.2. På dette grunnlaget ble det antatt at gruppe 3 var råolje. BSK12 har  $Y_{pred} < 0$  og kan dermed se ut som bunkersolje. Ionekromatogrammet av molekylærionet m/z 234 for denne prøven, se vedlegg G.1 Figur 116, viser en retentopp etter 40 min. Det var lave responser i kromatogrammet trolig grunnet sterk forvitring. En klar retentopp var tilstede som indikerer at BSK12 var råolje som resten av gruppe 3.

### 5.3.6 Delvis minstekvadrats regresjon – diskriminantanalyse (PLS-DA) av nordsjøråoljer og ikke-nordsjøråoljer

PCA og PLS-DA-modellene diskutert over klassifiserte gruppe 1 og 3 som råoljer. Denne PLS-DA-modellen differensierer mellom nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer. Det ble foretatt et nytt variabelutvalg med kildepesifikke diagnostiske forhold, se kapittel 2.1. C<sub>2</sub>-dbt/C<sub>2</sub>-fen og C<sub>3</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-fen er kildepesifikke diagnostiske forhold av PAH (Douglas et al. 1996). 29ab/30ab, 29aaS/29aaR, 29bb(S+R)/29aa(S+R), 27bbSTER, 28bbSTER og 29bbSTER er kildepesifikke diagnostiske forholdene av biomarkører (Wang et al. 1994; Wang, Fingas, Owens, et al. 2001). X-matrisen bestod av disse diagnostiske forholdene for råoljene i SOLID-databasen. Y-vektoren var kodet etter hvilke råoljer som var nordsjøolje og ikke-nordsjøolje.

Modellen ble kalibrert og validert som forklart i kapittel 2.4. Lineært forhold var  $R^2 = 0,887$  for regresjonsforholdet mellom X- og Y-dataene, og  $R^2 = 0,828$  for hvor god modellen var for fremtidige prediksjoner, se vedlegg I.2 for figur. Optimalt antall faktorer var 4. Nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer deler seg i to grupper i skårplottet, se vedlegg I.2.

Vedlegg I.2 viser oversikt over modellen. Predikert vs. Referanse plottet viser at ved kryssvalidering er nordsjøråoljer predikert mellom 0 og 1, og ikke-nordsjøråoljer er predikert mellom -1 og 0. Modellen differensierer mellom nordsjøråoljer og ikke-nordsjøråoljer.

Figur 40 viser predikert  $Y$  med avvik av gruppe 1 og 3 fra de ukjente oljene. Prøver med  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  og lavt avvik var nordsjøråoljer og prøver med  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  og lavt avvik var ikke-nordsjøråoljer. Prøvene predikert til ikke-nordsjøråoljer inneholder høyere avvik enn prøver predikert til nordsjøråoljer.

Prøvene med  $Y_{\text{pred}} > 0,5$  og lavt avvik i Figur 40 var prøvene i gruppe 3. Disse ble bestemt til nordsjøråoljer med lav usikkerhet, unntatt AS08 som hadde noe høyt avvik. Prøvene med  $Y_{\text{pred}} < -0,5$  og lavt avvik var gruppe 1, og dermed ble de antatt ikke-nordsjøråoljer med lav usikkerhet. AK04, AK12, AK19, AK20, BS01, BS05, BSK07 og BSK14\_B (prøver i gruppe 1) har  $Y_{\text{pred}} > -0,5$  eller høyt avvik noe som gjorde prediksjonen av disse mer usikre, men de skilte seg klart fra nordsjøråoljene i prediksjonen. Gruppe 1 hadde et høyt diagnostisk forhold av 300/30ab, mens gruppe 3 hadde lavt, se vedlegg J datafil: *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer*. Vedlegg G.3 viser et utvalg ionekromatogram hvor gruppe 1 inneholder 300, mens gruppe 3 ikke inneholder den toppen. Biomarkøren 300 finnes hovedsakelig ikke i nordsjøråoljer, men er vanlig i ikke-nordsjøråoljer (Faksness et al. 2002). På dette grunnlaget ble det antatt at gruppe 1 var ikke-nordsjøråoljer og gruppe 3 var nordsjøråoljer.

### 5.4 Spredning av oljetyperne

Øyene det ble samlet inn olje fra var Sula, Kunna, Vesterkalven, Storkalven og Aursøya langs Trøndelagskysten, se Figur 11. Disse øyene ble undersøkt av praktiske og værmessige grunner.

Prøver av forskjellige oljetyper ble funnet på alle øyene, men det vil ikke si at prøver fra samme øy og klassifisert til samme oljetype var av samme olje. Det kan ikke antas at prøvene som var nordsjøråolje og fordelte seg på alle øyene stammer fra samme oljesøl. Likevel kan det være høyere sannsynlighet for at prøver funnet på samme øy, og funnet i nærheten av hverandre var samme olje, som på nordsiden av Kunna, se Figur 43. Her var alle prøvene funnet i viken nord-vest på øyen ikke-nordsjøråoljer, og hovedvekten av prøvene som ble funnet i viken nord-øst på øyen var nordsjøråoljer. Det kan enten ha strandet olje fra to oljesøl, et med nordsjøolje og et med ikke-nordsjøolje, eller forskjellige ikke-nordsjøoljer og nordsjøolje har strandet individuelt.

Sørsiden av Kunna viser samme tendens til fordeling av oljetyper, se Figur 44. Det var her overvekt av ikke-nordsjøråoljer, og prøvene BK07, BK08, og BK09 var ikke-nordsjøråoljer funnet i nærheten av hverandre. Beskrivelsen av disse tre prøvene var relativt like, se vedlegg A, Tabell 2, noe som indikerte at det kan være samme olje. Siden det var usikkert hvor lenge prøvene har vært strandet og det spesifikke opphavet var ukjent kan det ikke konkluderes med dette.

På øyene ytterst mot havet ble det samlet inn mange oljeprøver, se Figur 45 som viser kart over fordelingen av oljetyper på Vesterkavlen og Storkalven. Under ekspedisjonen ble det funnet et høyt antall tjæreballer og oljeflekker på disse øyene. Øyene ytterst i havet er mest utsatt for kraftige vinter- og høststormer som kan vaske strandet olje ut igjen på havet. Ekspedisjonen foregikk på høsten, noe som kan bety at oljefunnene har strandet i løpet av sommerhalvåret. Dersom dette er tilfelle og denne mengden er normal er det trolig mye olje som strander langs norskekysten hvert år.

På øyen Aursøya var bilde noe annerledes, se Figur 46. Her ble et større område dekket for det var færre oljefunn. Denne øyen ligger i ly fra havet av andre småøyer, se Figur 11, noe som betyr at olje og søppel får ligge mer i ro for vær og vind over lengre tidsperioder. Det ble funnet betydelig mindre mengder olje og søppel på denne øyen, noe som kan indikere at en mindre andel av tjæreballedene og oljeflekkene som strander langs Trøndelagskysten har kommet forbi de ytterste øyene.

Flere av prøvene er markert med grått på kartene, og på Sula gjelder dette halvparten av prøvene, se Figur 42. Disse prøvene ble ikke klassifisert som råoljer eller bunkersoljer gjennom de multivariable analysene. De var forskjellig fra de andre oljeprøvene, for eksempel inneholdt prøve AS04 ingen PAH-komponenter, se vedlegg J datafil: *Responsverdier\_ukjente prøver og SOLID oljer*. Det betyr derimot ikke at disse prøvene ikke var olje, for GC-FID og GC-MS resultatene viste tydelig at de var olje. Grunnen til at disse prøvene ikke ble klassifisert gjennom den multivariable analysen, var fordi prøvene bestod av en kjemisk sammensetning som ikke ble beskrevet av modellen. Til en viss grad er det også generelt subjektivt hvilke prøver som blir definert til en gruppe i et skårplott.

Fordelingen av oljetyper viser at prøvene generelt var råolje, og blant råoljene var det flest ikke-nordsjøråoljer spredt over alle øyene. Ved oljesøl etter ulykker består ofte oljen av

## 5 Diskusjon

bunkersolje og /eller skipets drivstoff. Nordsjøråoljene kan stamme fra utslipp fra installasjoner i Nordsjøen. Ikke-nordsjøråoljer kan også stamme fra installasjoner og/eller ulykker nærme eller langt fra norskekysten. Oljen kan som tidligere nevnt bli fraktet med sterke havstrømmer som Golfstrømmen. De kan og stamme fra tankvask av skip som frakter råolje og/eller raffineringprodukt. Dette prosjektet forteller om prøvene var bunkersolje eller råolje, og om råoljene var nordsjøoljer eller ikke-nordsjøoljer. Det er dermed ikke noe grunnlag for å konkludere med spesifikke kilder til forskjellig oljetyper.

### 6 Konklusjon

Dette prosjektet tok for seg å identifisere oljetyper i tjæreballer og oljeflekker funnet langs Trøndelagskysten. Prøvematerialet ble samlet inn på øyene Sula, Kunna, Vesterkalven, Storkalven og Aursøya langs Trøndelagskysten. Prøvene ble opparbeidet på et laboratorium og analysert ved GC-FID, for å kartlegge hvilke prøver som inneholdt olje. Prøver som inneholdt olje ble videre analysert ved GC-MS-SIM for å identifisere biomarkør- og PAH-komponenter, samt bestemme topphøyde og toppareal for disse. Utvalgte diagnostiske forhold mellom spesifikke biomarkør- eller PAH-komponenter ble brukt som sammenligningsgrunnlag for å identifisere prøvenes diversitet med hensyn på oljetyper og spredning.

Prinsipalkomponentanalyse (PCA) ble brukt til å klassifisere like og ulike oljeprøver, og til å sammenligne de ukjente prøvene med oljer i SOLID oljedatabasen for å identifisere oljetyper. SOLID-databasen inneholder spesifikke biomarkør- og PAH-fordelinger av utvalgte nordsjø- og ikke-nordsjøoljer. Delvis minstekvadrat - diskriminantanalyse (PLS-DA) ble anvendt for å identifisere prøvenes oljetyper og hvilke råoljer som var nordsjø- og ikke-nordsjøoljer.

De kjemiske- og multivariable analysene fant at prøvematerialet bestod av råoljer og bunkersoljer. 100 prøver ble samlet inn, av de var 53 råoljer og 15 bunkersoljer. 8 prøver var av annet materiale, som forbrent plastikk eller kullrester, og 24 oljeprøver falt utenfor klassifiseringen i prinsipalkomponentanalysen. Gjennom PLS-DA-modellen ble råoljene klassifisert som 20 nordsjøoljer og 33 ikke-nordsjøoljer. Det betydde at store deler av oljeprøvene hadde et opphav lengre borte fra norskekysten enn først antatt.

Oljetyperne var spredt over alle øyene som ble undersøkt. Resultatene antyder at det var flere forskjellige oljesøl med ulikt opphav som hadde strandet.



## 7 Videre arbeid

Dette prosjektet viser at det er olje på de ytterste øyene langs Trøndelagskysten, og at oljetyperne finnes tilfeldig. Det hadde vært interessant og videre undersøkt flere øyer for å ha et sterkere grunnlag for påstanden om at det er mye olje som strander langs Trøndelagskysten. Funnene i dette prosjektet tyder på at det er på de ytterste øyene mot havet det strander mest olje. Det hadde vært interessant å undersøke flere øyer som ligger i ly fra havet for å se om dette er det normale.

Videre hadde det vært spennende å se hvor langt inn på kysten oljen strekker seg. Da kan strandlinjen på fastlandet undersøkes for å se om mengden og diversiteten er den samme som på øyene ut mot havet.

Område rundt Foran er et naturreservat hvor fugler hekker, seler føder og lever generelt. Det hadde vært interessant å se om disse oljesølene har negativ innvirkning på dyre- og fuglelivet. På en varm sommerdag kan det tenkes at den ellers harde og seige oljen på svabergene endre konsistens og bli mer flyktig. Dyr og fugler kan da bli påvirket av oljen selv om den tilsynelatende er sterkt forvitret med lav toksisitet.

PLS-DA-modellene ble bygget på datamatriser med skjev fordeling av oljetyper.

Konsekvensen var at råoljer og nordsjøråoljer ble predikert med lavere usikkerhet enn bunkersoljer og ikke-nordsjøråoljer. PLS-DA-modeller bygget på et mer likt antall oljetyper vil gi bedre validerte modeller som predikerer oljetyper mer sikkert.

Prinsipalkomponentanalyse og delvis minstekvadrats regresjon – diskriminantanalyse ble brukt for å differensiere mellom oljetyper. Flere klassifiseringsmetoder kan brukes til dette formålet. Klasseanalyser (cluster analysis) er basert på målinger av avstand mellom objekter (Esbensen et al. 2001). Den visuelle fremstillingen er ofte et dendrogram, hvor prøver/grupper er plottet mot målingene av avstand/likheter. Klasseanalyse på dataene i dette prosjektet ville vært et alternativ til PCA, og resultert i en oversiktlig framstilling av like og ulike oljeprøver.

SIMCA (myk uavhengig modellering av gruppelikheter) er en annen klassifiseringsmetode basert på at objekter i en gruppe viser et spesifikt gruppemønster som gjør at de er mer lik hverandre i forhold til andre grupper (Esbensen et al. 2001). Målet med klassifiseringen er å

plassere nye objekter i den klassen objektet viser mest likhet med. SIMCA er et alternativ til PLS-DA. Klassifiseringsmetoden kan i fremtidig arbeid bli brukt til å plassere de ukjente prøvene i de forskjellige gruppene av oljetyper i SOLID-databasen. Fordelen med SIMCA er at metoden kan plassere et objekt i flere grupper. Modellen kan da vise hvilke ukjente prøver som for eksempel er råolje og nordsjøråolje.

## 8 Referanser

- Almås, Inger Kjersti. 2011. Identification and quantification of Poly Aromatic Hydrocarbons (PAH) by gas chromatogram (GC) mass spectrometry (MS).
- Almås, Kjersti. 2011. Analyse og kvantifisering av hydrokarboner vha GC/FID.
- Alsberg, Bjørn Kåre. 2012. Samtale om ikke-detekterbare verdier 08.03.2012.
- Brakstad, Odd G., Kristin Bonaunet, Trond Nordtug, og Øistein Johansen. 2004. Biotransformation and Dissolution of Petroleum Hydrocarbons in Natural Flowing Seawater at Low Temperature. *Biodegradation* 15 (5):337-346
- Brandvik, Per Johan. 2012. Samtale angående SOLID databasen, 06.03.2012.
- Brereton, Richard G. 2003. *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*. Chichester: Wiley.
- CAMO. 2006. Unscrambler User Manual Method.
- CEN. 2006. *Oil spill identification - Waterborn petroleum and petroleum products - Part 2: Analytical methodology and interpretation of results based on GC-FID and GC-MS low resolution analyses*. nr.
- Christensen, J., Tomasi, G. . 2007. *A Multivariate Approach to Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Spill Source Identification*. In: Wang, Z. Scout, A (Eds.), *Oil Spill Environmental Forensic: Fingerprinting and Source Identification*. Amsterdam: Elsevier/Academic Press. Original edition, Elsevier.
- Christensen, Jan H. 2005. Chemometrics as a tool to analyse complex chemical mixtures: Environmental forensics and fate of oil spill.
- Christensen, Jan H., Asger B. Hansen, Ulrich Karlson, John Mortensen, og Ole Andersen. 2005. Multivariate statistical methods for evaluating biodegradation of mineral oil. *Journal of Chromatography A* 1090 (1–2):133-145
- Christensen, Jan H., Asger B. Hansen, Giorgio Tomasi, John Mortensen, og Ole Andersen. 2004. Integrated Methodology for Forensic Oil Spill Identification. *Environmental Science & Technology* 38 (10):2912-2918
- Daling, P. Brandvik, P. 2010. Forelesning: Oil spill history and organisation of Norwegian oil spill response.
- Daling, Per S., Ole M. Aamo, Alun Lewis, og Tove Strøm-Kristiansen. 1997. SINTEF/IKU oil weathering model: Predicting oils' properties at sea.
- Daling, Per S., og Per Johan Brandvik. 2010. *Weathering of oil spills at sea and use of numerical oil weathering models (Lecture compendium)*. nr. SINTEF.
- Daling, Per S., Liv-Guri Faksness, Asger B. Hansen, og Scott A. Stout. 2002. Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting. *Environmental Forensics* 3 (3-4):263-278
- Douglas, Gregory S., A. Edward Bence, Roger C. Prince, Sara J. McMillen, og Eric L. Butler. 1996. Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios. *Environmental Science & Technology* 30 (7):2332-2339
- Esbensen, Kim H., Dominique Guyot, Frank Westad, og Lars P. Houmøller. 2001. *Multivariate data analysis - in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design*. Oslo: Camo.
- Faksness, Liv-Guri. 2001. Kromatografi/Bond-elut, separasjon av hydrokarboner, SINTEF prosedyre nummer: KS 66-21-A-211.
- Faksness, Liv-Guri, Hermann M. Weiss, og Per S. Daling. 2002. *Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification*. nr. SINTEF Applied Chemistry: SINTEF.
- Google\_map. 2012. Google map. <http://maps.google.no/>.

- Greibrokk, Tyge, Elsa Lundanes, Knut E. Rasmussen, og Jan Karlsen. 2005. *Kromatografi: separasjon og deteksjon*. Oslo: Pensumtjeneste.
- Grung, Bjørn. 1996. *Det matematiske grunnlaget for latent variabel-metoder. Fra boken: Nortvedt, Ragnar. Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri.*: [Oslo]: Tidsskriftforlaget Kjemi.
- Gulesider. 2012. *kart.gulesider*. <http://kart.gulesider.no/>.
- Hansen B. A., Daling S. P., Faksness L., Sørheim R. K., Kienhuis P., Duus P. 2007. Emerging CEN Methodology for Oil Spill Identification. In: Wang Z., Stout A. S. (Eds.), *Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification*. 229 - 256
- Heydorn, Kaj. 1996. *Kvalitet af Analyseresultater. Fra boken: Nortvedt, Ragnar. Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri.*: [Oslo]: Tidsskriftforlaget Kjemi.
- Heyerdahl, Thor. 1976. *Fisken og Havet*. nr. Fiskeridirektorates havforskningsinstitutt - Bergen:
- Hill T., Lewicki P. 2007. *STATISTICS: Methods and Applications*.  
<http://www.statsoft.com/textbook>
- HiST. 2012. *Gasskromatografi fra Høgskolen i Sør-Trøndelag*. <http://kmt-ordbok.wikispaces.com/Gass+Kromatografi>.
- Hoffmann, Edmond de, og Vincent Stroobant. 2007. *Mass spectrometry: principles and applications*. Chichester: Wiley.
- Isaksson, Tomas og Næs, Tormod. 1996. *Prinsipal komponent analyse - en metode for å tolke multivariable data. Fra boken: Nortvedt, Ragnar. Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri.*: [Oslo]: Tidsskriftforlaget Kjemi.
- Karstang, Terje V. 1996. *Forbehandling av data. Fra boken: Nortvedt, Ragnar. Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri.*: [Oslo]: Tidsskriftforlaget Kjemi.
- KLIF. 2010. *Utslipp fra olje- og gassindustrien 2009*.  
<http://www.klif.no/Aktuelt/Nyheter/2010/Juni-2010/Utslipp-fra-olje--og-gassindustrien-2009-/>.
- Lovdata. 2009. Forskrift om hindring av spredning av fremmede organismer via ballastvann og sedimenter fra skip (ballastvannforskriften).
- MARPOL. 2002. *MARPOL 73/78*. IMO, International Maritim Organization.  
<http://www.imo.org/Pages/home.aspx>.
- Meteorologisk\_institutt. 2011. *eKLIMA, vær- og klimadata fra historiske data til samtidsobservasjoner*.  
[http://sharki.oslo.dnmi.no/portal/page?\\_pageid=73,39035,73\\_39161&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://sharki.oslo.dnmi.no/portal/page?_pageid=73,39035,73_39161&_dad=portal&_schema=PORTAL).
- Miljøstatus. 2011. *Akutte utslipp*.  
<http://www.miljostatus.no/miljodata/Miljodata/?spraak=NO&dsID=AKUTT>.
- Owens, Edward H., Gary S. Mauseth, Colin A. Martin, Alain Lamarche, og John Brown. 2002. Tar ball frequency data and analytical results from a long-term beach monitoring program. *Marine Pollution Bulletin* 44 (8):770-780
- Peters, K. E., C. C. Walters, og J. M. Moldowan. 2005. *The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Prince, Roger C., David L. Elmendorf, James R. Lute, Chang S. Hsu, Copper E. Haith, James D. Senius, Gary J. Dechert, Gregory S. Douglas, og Eric L. Butler. 1994. 17.alpha.(H)-21.beta.(H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environmental Science & Technology* 28 (1):142-145

- Prince, Roger C., og Clifford C. Walters. 2007. *Biodegradation of Oil Hydrocarbons and Its Implications for source Identification. Fra boken: Wang, Zhendi og Stout, Scott A. Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*. Amsterdam: Elsevier/Academic Press.
- Sheffield\_Hallam\_University. 2012. *Sheffield Hallam University, Gas Chromatography*. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrm.htm>.
- Skoog, Douglas A. 2004. *Fundamentals of analytical chemistry*. Belmont, Calif.: Thomson Brooks/Cole.
- Speight, James G. 2007. *The chemistry and technology of petroleum*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Stout, Scott A., Allen D. Uhler, og Kevin J. McCarthy. 2001. A Strategy and Methodology for Defensibly Correlating Spilled Oil to Source Candidates. *Environmental Forensics* 2 (1):87-98
- Tissot, B. P., og D. H. Welte. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin: Springer.
- Wang, Zhendi, M. Fingas, E. H. Owens, L. Sigouin, og C. E. Brown. 2001. Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment: Degradation of petroleum biomarkers. *Journal of Chromatography A* 926 (2):275-290
- Wang, Zhendi, Merv Fingas, Sandra Blenkinsopp, Gary Serogy, Michael Landriault, Lise Sigouin, og Pat Lambert. 1998. Study of the 25-Year-Old Nipisi Oil Spill: Persistence of Oil Residues and Comparisons between Surface and Subsurface Sediments. *Environmental Science & Technology* 32 (15):2222-2232
- Wang, Zhendi, Merv Fingas, og David S. Page. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843 (1-2):369-411
- Wang, Zhendi, Merv Fingas, og Gary Serogy. 1994. Study of 22-Year-Old Arrow Oil Samples Using Biomarker Compounds by GC/MS. *Environmental Science & Technology* 28 (9):1733-1746
- Wang, Zhendi, Merv Fingas, og Lise Sigouin. 2001. Characterization and identification of a "mystery" oil spill from Quebec (1999). *Journal of Chromatography A* 909 (2):155-169
- Wang, Zhendi, og Scott A. Stout. 2007. *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*. Amsterdam: Elsevier/Academic Press.
- Wang, Zhendi, Scott A. Stout, og Merv Fingas. 2006. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics* 7 (2):105-146
- Wold, Svante, Michael Sjöström, og Lennart Eriksson. 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 58 (2):109-130

## 8 Referanser

## Vedlegg

### Vedlegg

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene .....	V1
Vedlegg B: GC-FID kromatogram av prøver som ikke er olje .....	V14
Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver .....	V16
C.1: Prøvene fra Sula .....	V16
C.2: Prøver fra Kunna.....	V20
C.3: Prøver fra Vesterkalven.....	V28
C.4: Prøver fra Storkalven.....	V32
C.5: Prøver fra Aursøya .....	V37
Vedlegg D: GC-FID kromatogram av reanalysen av prøve AS07 og DCM-blind.....	V40
Vedlegg E: GC-FID kromatogram av ferske sammenligningsoljer.....	V41
Vedlegg F: Komponenter analysert ved hjelp av GC-MS.....	V43
F.1: Biomarkører .....	V43
F.2: Polyaromatiske hydrokarboner .....	V45
Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram .....	V46
G.1: Et utvalg ionekromatogram av reten, m/z 234, som viser forskjellen på råoljer og bunkersoljer.....	V46
G.2: Et utvalg ionekromatogram av metylfenantren og metylantransen, m/z 192, som viser forskjellen på råoljer og bunkersoljer. ....	V50
G.3: Et utvalg ionekromatogram av hopaner, m/z 191, som viser forskjellen på nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer .....	V53
Vedlegg H: Forbehandling av variablene.....	V56
H.1: Histogramplott av effekten ved logaritmisk transformasjon .....	V56
H.2: Prosentvis andel ikke-detekterbare verdier i variablene .....	V57
Vedlegg I: PLS-DA modellene .....	V58
I.1: PLS-DA modellen som differensierer mellom råoljer og bunkersoljer. ....	V58
I.2: PLS-DA modellen som differensierer mellom nordsjøråoljer og ikke-nordsjøråoljer..	V59
Vedlegg J: Responsverdier og diagnostiske forhold (datafiler) .....	V60
Vedlegg K: PCA og PLS matriser og modeller (datafiler) .....	V60

## Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

### Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

Tabell 1: Beskrivelse av prøvene fra Sula

Prøvenummer	Innhold av ikke-olje	Lukt	Konsistens	Farge	GPS N	GPSE
AS00	Bark, dyr, småstein, mose, gress	Sterkt råttent, brent	Hard, sprø, brekker lett	Svart, brun	63° 50.574	8° 27.747
AS01	Lite prøve, ikke noe annet i prøven	Lukter ingenting	Seig	Svart	63° 50.659	8° 27.105
AS02	Steiner, gress, tråd	Gammel olje	Bøyeelig, litt myk	Svart	63° 50.660	8° 27.095
AS03	Stein	Litt olje	Myk	Svart	63° 50.654	8° 27.082
AS04	Tråd, gress	Olje	Myk, bøyeelig	Svart, hvit overflate	63° 50.655	8° 27.082
AS05	Glassbiter, gress	Lukter ingenting	Helt hard, kan se ut som glass i bunnen	Svart, noen klare spotter	63° 50.667	8° 27.064
AS06	Fjær, gress, stein	Olje	Myk, bøyeelig	Svart	63° 50.670	8° 27.053
AS07	Tråd, gress, bark, småstein	Olje	Bøyeelig, myk	Svart	63° 50.688	8° 27.055
AS08	Stein, gress, mose	Olje	Klistrete, bøyeelig, litt myk	Svart	63° 50.696	8° 27.052
AS09	Mose, bark	Skog	Hard, sprø, brekker lett	Svart	63° 50.704	8° 27.045
AS10	Steiner, gress, små pinner	Råttent	Hard, vanskelig å brette	Svart, brun	63° 50.693	8° 27.043
AS11	Mose, småstein	Litt olje	Tørr, bøyeelig, seig	Svart	63° 50.698	8° 27.045
AS12	Stein	Brent	Hard, litt seig	Svart	63° 50.703	8° 27.050
AS13	Stein, gress	Olje	Hard, brekker	Svart	63° 50.704	8° 27.060
BS01	Fjær, gress, stein, tråd, mose	Olje	Bøyeelig, seig, klistrete	Svart	63° 50.619	8° 27.106
BS02	Fjær, gress, stein, bark	Olje	Myk, bøyeelig, seig	Svart	63° 50.625	8° 27.101
BS03	Stein, gress	Olje	Myk, seig, klistrete	Svart	63° 50.624	8° 27.129
BS04	Steiner	Olje	Myk, klistrete, seig	Svart, brun	63° 50.565	8° 27.148
BS05	Gress, plast, steiner, tau, mose	Skog, olje	Myk, klistrete, bøyeelig seig	Svart	63° 50.549	8° 27.146



Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

<b>BS06</b>	Gress, småstein	Olje	Myk, hard overflate, bøyelig	Svart, hvit overflate	63° 50.539	8° 27.130
<b>BS07</b>	Småstein, gress	Olje	Veldig myk, klistrete	Svart, brun overflate	63° 50.531	8° 27.189
<b>BS08</b>	Mose, småstein	Olje	Hard overflate, mykere inne, tørr	Svart, hvit overflate	63° 50.546	8° 27.230
<b>BS09</b>	Småstein	Olje	Hard, sprø	Svart, brun	63° 50.559	8° 27.254

Tabell 2: Beskrivelse av prøvene fra Kunna

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
<b>AK01</b>	Strå, biter av tau og sandkorn	Svart	Matt, noen sandkorn og skinnende på undersiden	Myk og klistrete på undersiden	Nei	Oljelignende lukt	En flat prøve	64° 02.522	9° 10.019
<b>AK02</b>	Sandkorn	Svart, med grå flekker	Matt, noen sandkorn og skinnende på undersiden	Myk og klistrete på undersiden	Nei	Svak lukt av olje	Veldig liten og flat prøve	64° 02.518	9° 10.012
<b>AK03</b>	Strå og barnål	Svart	Matt og skinnende på undersiden	Myk og klistrete på undersiden	Nei	Noe oljelukt, som prøve AK01	Veldig liten og flat prøve	64° 02.516	9° 10.027
<b>AK04</b>	Fjær, mose og strå	Svart med grå flekker	Matt, noen sandkorn og skinnende på undersiden	Hard og litt om gummi	Nei	Svak lukt av olje	Flat prøve	64° 02.517	9° 10.018
<b>AK05</b>	Ingen synlige kontamineringer	Svart med grå flekker	Matt og skinnende på undersiden	Hard og klistrete på undersiden	Nei	Svak lukt av olje	Flere små prøver	64° 02.508	9° 10.019
<b>AK06</b>	Ingen synlige kontamineringer	Lys grå og svart inni	Matt	Middels-fast og klistrete inni	Homogen inni	Oljelignende lukt	Tjæreball prøve	64° 02.533	9° 10.024

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

Tabell 2 fortsetter

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
AK07	Strå	Svart	Strå som stikker ut	Myk	Nei	Oljelignende lukt	Liten klump	64° 02.533	9° 10.024
AK08	Mose	Svart med grå flekker	Matt og med moseflekker	Hard og litt klistrete på undersiden	Nei	Oljelignende lukt	Flat og liten prøve	64° 02.548	9° 10.042
AK09	Planterester	Svart	Planterester stikker ut	Klistrete og fast	Nei	Oljelignende lukt	Formen til prøven er irregulær	64° 02.548	9° 10.042
AK10	Tau og mose	Grå, men svart på undersiden	Matt	Hard og fast	Nei	Oljelignende lukt	Flere små prøver	64° 02.548	9° 10.042
AK11	Planterester	En del av prøven er brun, resten er svart	Matt	Hard og klistrete	Nei	Oljelignende lukt	Flere små prøver	64° 02.548	9° 10.042
AK12	Småstein	Svart og grå	Matt, noen småsteiner	Veldig hard	Nei	Oljelignende lukt	Tjæreball prøve på stein	64° 02.548	9° 10.042
AK13	Strå	Lys grå og svart inni	Matt, med strå og røtter som stikker ut og brister i overflaten	Hard og klistrete	Nei	Oljelignende lukt	Tjæreball som delte seg i små biter når prøven ble tatt	64° 02.482	9° 09.673
AK14	Strå og sandkorn	Lys grå og svart inni	Matt, brister i overflaten, strå og småstein	Veldig hard og klistrete inni	Nei	Ikke lukt av olje	Flere små tjæreballer	64° 02.482	9° 09.673
AK15	Strå, mose og røtter	Lys grå og svart/mørk brun inni	Matt, brister i overflaten, mose og strå	Hard og klistrete	Nei	Ikke lukt av olje	3 tjæreball prøver	64° 02.482	9° 09.673

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

<b>AK16</b>	Mose, sandkorn og tau	Lys grå og svart/mørk brun inni	Matt og brister i overflaten	Hard og klistrete inni	Nei	Svak lukt av olje	Tjæreball	64° 02.482	9° 09.673
<b>AK17</b>	Planterester	Lys grå	Matt, brister i overflaten, strå, røtter og småstein	Hard og klistrete	Nei	Svak lukt av olje	En bit av en tjæreball	64° 02.482	9° 09.673
<b>AK18</b>	Mose og planterester	Litt grå og svart/mørk brun inni	Matt, brister i overflaten, moseflekker og småstein	Hard og klistrete inni	Nei	Svak lukt av olje	Tjæreball	64° 02.482	9° 09.673
<b>AK19</b>	Strå, røtter og sandkorn	Litt grå og svart/mørk brun inni	Matt, brister i overflaten, strå, røtter og småstein stikker ut	Hard og klistrete inni	Nei	Svak lukt av olje	Tjæreball	64° 02.482	9° 09.673
<b>AK20</b>	Strå og røtter	Svart med grå flekker og svart inni	Matt, brister i overflaten, strå og røtter stikker ut	Veldig hard og klistrete inni	Nei	Ikke lukt av olje	Tjæreball	64° 02.482	9° 09.673
<b>AK21</b>	Strå og røtter	Litt grå, svart inni	Matt, brister i overflaten, strå og røtter stikker ut	Hard og litt klistrete inni	Nei	Svak lukt av olje	Tjæreball	64° 02.482	9° 09.673
<b>BK00</b>	Noe mose	Grå og brun	Tørr, ujevn og hard	Litt viskøs, skinnende og klistrete inni	Nei	Veldig lite lukt av olje		64° 02.033	9° 09.347
<b>BK01</b>	Fibre, plantematerialer og insekter	Svart og grå	Ujevn og tørr	Skinnende, veldig klistrete og som gummi	Nei	Sterk oljelukt		64° 01.963	9° 09.382

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

Tabell 2 fortsetter

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
BK02	Sand, planter og insekter	Svart	Ujevn og ganske hard	Skinnende og veldig myk	Nei	Ikke distinkt		64° 01.963	9° 09.382
BK03	Pinner, fibre og alger	Svart	Ganske myk, tørr og ujevn	Veldig klistrete og ganske skinnende	Nei	Sterk oljelukt		64° 01.969	9° 09.374
BK04	Pinner	Svart og litt gul	Ujevn og tørr	Ganske skinnende og klistrete	Ikke veldig homogen	Sterk oljelukt		64° 01.969	9° 09.374
BK05	Ingen synlige kontamineringer	Svart	Ujevn på utsiden og myk inni. Ikke tett	Porøs og ikke skinnende	Ja	Veldig lite lukt av olje		64° 01.969	9° 09.373
BK06	Noe mose og noe fiber materialer	Svart	Ujevn og flat	Myk, klistrete og skinnende	Nei	Sterk oljelukt		64° 01.989	9° 09.367
BK07	Noe mose og sandpartikler	Grå og svart	Tørr, ujevn og hard	Ikke skinnende og litt klistrete	Ikke veldig homogen	Veldig lite lukt av olje		64° 01.990	9° 09.367
BK08	Ingen synlige kontamineringer	Grå	Tørr og ujevn	Litt myk, skinnende og klistrete	Ja	Veldig lite lukt av olje		64° 02.013	9° 09.363
BK09	Noe mose	Svart, brun og litt grå	Tørr, ujevn og litt myk inni	Skinnende og klistrete	Nei	Veldig lite lukt av olje		64° 02.024	9° 09.360
BK11	Ingen synlige kontamineringer	Svart	Noen deler er skinnende og noen deler er grov	Klistrete på innsiden og litt myk	Nei	Veldig lite lukt av olje		64° 02.035	9° 09.342

## Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

**Tabell 3: Beskrivelse av prøvene fra Vesterkalven**

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
<b>AVK01</b>	Gress, strå på overflaten, men homogen inni	Svart, matt og noen brune områdene på utsiden	Matt	Myk	Homogen inni	Noe oljelukt	Tjæreball 2 cm i diameter	64° 02.353	9° 07.758
<b>AVK02</b>	Strå	Svart med noen brune områder	Klistrete og matt	Hard overflate, men klistrete på undersiden	Nei	Noe oljelukt, men ikke sterk	Tynt lag av olje	64° 02.377	9° 07.730
<b>AVK03</b>	Ikke noe synlig, men noen små partikler av strå på overflaten	Svart, matt og noen brune flekker	Skinnende i bristene i overflaten.	Ser ut som grillkull, hard men ikke sprø	Homogen inni	Sterk lukt	5x3cm (to klumper)	64° 02.377	9° 07.730
<b>AVK04</b>	Strå med olje på	Svart med noen hvite flekker oppå	Matt, men klistrete på undersiden	Hard overflate, men klistrete på undersiden	Nei	Ingen lukt	2x1 cm	64° 02.378	9° 07.736
<b>AVK05</b>	Plastikk, strå, småstein og den ene siden er dekket med plastikk	Svart med noen brune flekker	Matt med noe skinnende flekker	Myk, og smeltede deler er klistrete	Nei	Noe oljelukt	4x2 cm	64° 02.378	9° 07.736
<b>AVK06</b>	Små partikler av plastikk og strå	Svart med noen hvite flekker	Matt på overflaten og skinnende under	Myk, skinnende og noen steder veldig klistrete	Ja	Noe oljelukt	Tynn prøve i flere biter som er 1x1 cm	64° 02.402	9° 07.708
<b>AVK07</b>	Strå, småstein og plastikk	Svart	Matt og skinnende	Skinnende steder er klistrete	Nei	Noe oljelukt	Prøve på strå	64° 02.398	9° 07.723

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

Tabell 3 fortsetter

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
AVK08	Ikke noe synlig	Svart, matt og skinnende	Matt og skinnende	Skinnende steder er klistrete og steder som er matt er myke. Den er ikke sprø, men tynn	Ja	Noe oljelukt	Liten prøve 0,5 x 0,5 cm	64° 02.401	9° 07.771
AVK09	Fjær, skjell, strå og småstein	Svart	Matt og skinnende	Skinnende steder er klistrete og steder som er matt er myke. Den er ikke sprø, men tynn	Nei	Noe oljelukt	Prøve på fjær	64° 02.401	9° 07.740
AVK10	Strå, fjær, men ingen kontaminerer inni	Svart	Matt	Myk og klistrete	Ja, men noen strå	Noe oljelukt	Tjæreball 3 cm i diameter	64° 02.352	9° 07.709
AVK11	Noen strå og fjær inni	Grå/hvit på utsiden og brun/gul inni	Klistrete, hard, matt, grå/hvit og med brister i overflaten	Veldig klistrete inni	Nei	Ja	Ser ut som smøreolje 4x5 cm	64° 02.348	9° 07.713
AVK12	Tang på utsiden og strå og småstein inni	Svart med noen brune flekker	Matt	Myk og klistrete	Nei, noe ikke-olje substans, men ellers homogen	Noe oljelukt, men ikke sterk	Tjæreball 6 cm i diameter	64° 02.348	9° 07.713
AVK15	Noe strå	Svart, algeflekkersom er hvit gul og grønn	Matt og skinnende	Klistrete på skinnende innside, matt og hard overflate	Nei	Noe oljelukt, men ikke sterk	Prøve som består av flak 1x2 cm	64° 02.336	9° 07.695

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

<b>AVK16</b>	Småstein og strå	Svart	Klistrete, hard, matt, grå/hvit og med brister i overflaten	Veldig klistrete inni	Nei	Ja	Som AVK11, men større	64° 02.328	9° 07.697
<b>AVK17</b>	Strå og plastikk	Svart og brun	Matt, hovedsakelig brun og på undersiden er den klistrete, myk og skinnende	Myk	Nei	Noe oljelukt, men ikke sterk	3x5 cm	64° 02.328	9° 07.697
<b>AVK18</b>	Plastikk, strå, småstein, alger og skruketroll	Svart med hvite flekker	Matt	Myk og klistrete	Nei	Nei	6x3 cm	64° 02.298	9° 07.648
<b>AVK19</b>	Ikke noe synlig	Brun	Brun og klistrete	Væske, funnet i en smøreolje-beholder	Ja	Ja		64° 02.298	9° 07.648

## Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

**Tabell 4: Beskrivelse av prøvene fra Storkalven**

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflate-karakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
<b>BSK01</b>	Noe mose	Grå på utsiden og svart inni	Hard, med en grå film og svart og mykere inni	Hard på utsiden og myk inni	Litt homogen inni	Svakt		64° 01.918	9° 09.501
<b>BSK02</b>	Ingen kontamineringer	Svart	Ikke veldig hard	Myk	Litt homogen	Ja, men ikke sterkt		64° 02.212	9° 08.138
<b>BSK03</b>	En liten bit, men vet ikke hva det er	Skinnende svart på utsiden og svakt svart inni	Klistrete flekker	Myk	Nei	Svakt		64° 02.199	9° 08.164
<b>BSK04</b>	Små ukjente partikler	Skinnende til svak svart	Hard	Hard	Nei	Svakt		64° 02.200	9° 08.167
<b>BSK05</b>	Fiber, små organismer, partikler, alger og gress	Svakt svart med et brun skinn	Ujevn med mye kontamineringer	Gummiaktig på utsiden og myk inni	Nei	Svakt		64° 02.202	9° 08.169
<b>BSK06</b>	Grønne sporstoff, alger	Svakt svart oppå og skinnende svart under	Ujevn og med en grønn film	Gummiaktig på utsiden	Litt homogen	Svakt		64° 02.204	9° 08.170
<b>BSK07</b>	En liten mengde organisk materiale	Svakt svart med et grått på lag på den eksponerte siden	Hard med brister i overflaten	Hard på utsiden og myk inni	Litt homogen inni	Svakt		64° 02.264	9° 08.182



Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

<b>BSK08</b>	Organiske sporstoffer på overflaten	Svakt svart på utsiden og skinnende svart inni	Tett og hard	Tett og hard inni	Litt homogen	Nei		64° 02.202	9° 08.200
<b>BSK09</b>	Jord blandet i oljeprøver	Svart på utsiden og mer skinnende inni	Ujevn og hard, ser ut som jord	Myk og klistrete	Nei	Jord og olje		64° 02.199	9° 08.206
<b>BSK10</b>	Små ukjente partikler	Svakt svart på utsiden og skinnende svart inni	Tynn og jevn	Gummiaktig og klistrete	Nei	Svakt		64° 02.163	9° 08.224
<b>BSK12</b>	Små ukjente partikler	Svakt svart på utsiden og skinnende svart inni	Ujevn og myk som gummi	Gummiaktig, myk, klistrete og tett	Nei	Nei		64° 02.209	9° 08.206
<b>BSK13</b>	Både mineraler og organisk materiale	Svakt svart med et grått lag på utsiden	Ujevn med en grå film, tett og hard	Tett	Nei	Svakt	Sergammel ut	64° 02.209	9° 08.204
<b>BSK14_A</b>	Ingen kontamineringer	Svakt svart på utsiden og skinnende svart inni	Grå med organisk materiale som vokser på utsiden	Myk og klistrete	Nei	Svakt		64° 02.220	9° 08.211
<b>BSK14_B</b>	Diverse	Svart	Grå og våt	Hard	Nei	Svakt		64° 02.229	9° 08.286
<b>BSK15</b>	Organisk søppel	Grå på utsiden og svart/brun inni	Tett, grå og våt	Hard og klistrete	Nei	Svakt	Sergammel ut	64° 02.229	9° 08.286
<b>BSK16</b>	Organisk søppel	Et prominent brunt/oransje lag og skinnende svart inni	Ujevn og myk	Litt hard og tett	Litt homogen	Ja, men ikke sterkt		64° 02.218	9° 08.365

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

Tabell 4 fortsetter

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflate-karakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
<b>BSK17</b>	Ingen kontaminerin ger	Svakt svart med et grått lag og skinnende svart inni	Hard ujevn og med en grå film	Tett og hard	Ja	Svakt		64° 02.213	9° 08.362
<b>BSK18</b>	Organiske rester	Grått lag utenpå og skinnende svart inni	Ujevn, med en grå film og jord	Tett og kompakt	Ja	Nei	Ser gammel ut	64° 02.220	9° 08.367
<b>BSK19</b>	Organiske rester og småstein	Svakt svart med et grått lag på utsiden og svart inni	Ujevn	Tett og kompakt	Ja	Svakt		64° 02.222	9° 08.368
<b>BSK20</b>	Mose og organiske rester	Skinnende svart	Ujevn	Gummiaktig	Nei	Nei		64° 02.202	9° 08.161

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

Tabell 5: Beskrivelse av prøvene fra Aursøya

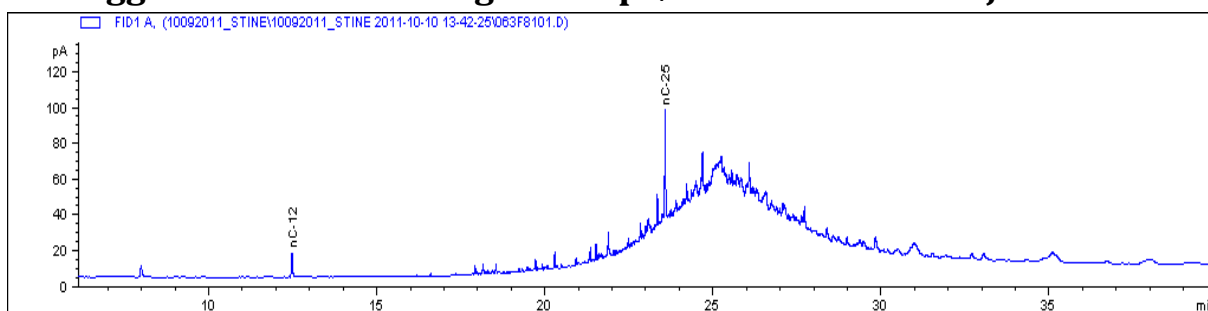
Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
AA01	Ingen synlige kontamineringer	Svart	Matt, men noen steder er prøven smeltet og der er den skinnende	Myk, og de smeltete delene er veldig klistrete	Ja	Ikke sterk oljelukt	Liten prøve 1x1 cm	64° 47.663	8° 53.320
AA02	Ingen synlige kontamineringer	Svart	Matt, men noen steder er prøven smeltet og der er den skinnende	Myk, og de smeltete delene er veldig klistrete	Ja	Ikke sterk oljelukt	Ser ut som prøve AA01, men større, 2x2 cm	64° 47.680	8° 53.331
AA03	Bein, plastikk, strå og småstein	Svart	Matt, men noen steder er prøven smeltet og der er den skinnende	Myk, og de smeltete delene er veldig klistrete	Nei	Noe lukt av olje, men ikke veldig sterk	4x5 cm	64° 47.699	8° 53.344
AA04	Mugg, strå, pinner og alger	Svart, og deler av overflaten er hvit/grå og noen flekker er grønn/gul	Hvit med noen gule flekker	Tynt, hard lag og de hvite flekkene er hardest. Klistrete på andre siden	Nei	Ikke sterk oljelukt	2x3 cm	64° 47.701	8° 53.298
AA05	Ingen synlige kontamineringer	Svart, ser ut som grillkull	Matt, med noen brister i overflaten hvor den er skinnende, ser ut som kull	Hard, men klistrete på undersiden	Ja	Noe lukt av olje, men ikke veldig sterk	0,5x0,5 cm	64° 47.649	8° 53.377
AA06	Tau, strå, småstein, plastikk og flak av maling	Svart, og noen deler er smeltet	Svart, og noen steder er prøven smeltet	Myk og klistrete	Nei	Noe lukt av olje, men ikke veldig sterk	6x6 cm	64° 47.573	8° 53.375

Vedlegg A: Beskrivelse av prøvene

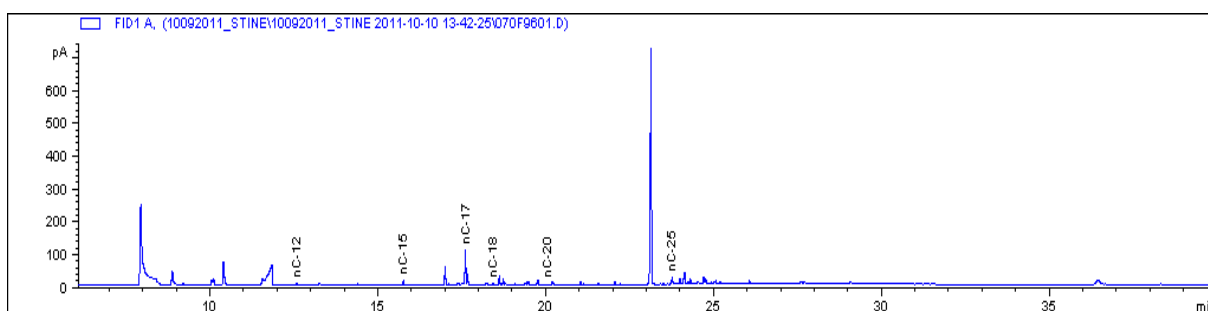
Tabell 5 fortsetter

Prøve	Innhold av ikke-olje	Farge	Overflatekarakteristikk	Konsistens	Homogen	Lukt	Kommentar	GPS N	GPS Ø
AA07	Prøven er et tynt lag av olje på et tau og den inneholder plastikkbiter	Svart	Tørr overflate som er brun, og på undersiden er den svart	Hard overflate, men klistrete inni	Nei	Ikke sterk oljelukt	30 cm tau med et tynt lag av olje og noen klumper	64° 47.571	8° 53.381
AA08	Ingen synlige kontamineringer	Svart og matt	Matt	Myk og veldig klistrete	Ja	Noe lukt av olje, men ikke veldig sterk	Rundt 2 cm i diameter	64° 47.598	8° 53.426
BU01	Mose	Grå	Veldig tørr og glatt	Litt skinnende og nesten helt fast	Ja	Ikke sterk oljelukt		63° 47.536	8° 53.188
BU02	Planterester	Svart og grå	Grov	Skinnende og veldig klistrete	Nei	Sterk oljelukt		63° 47.471	8° 53.290

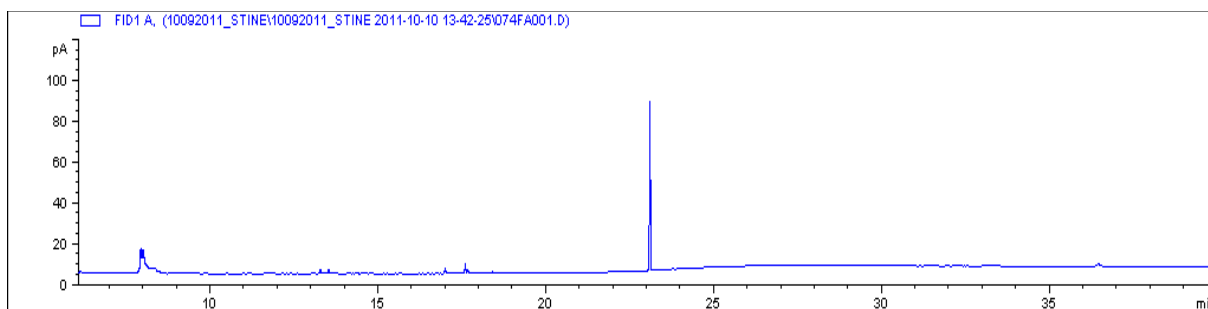
## Vedlegg B: GC-FID kromatogram av prøver som ikke er olje



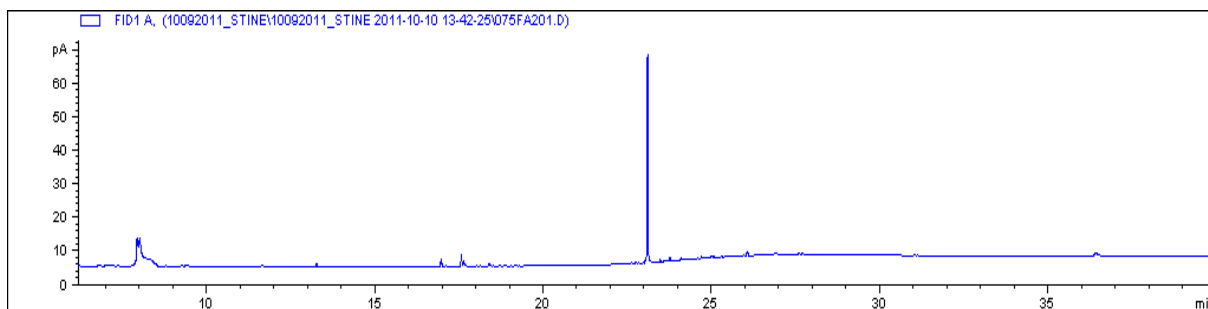
Figur 1: GC-FID kromatogram av prøve AS00



Figur 2: GC-FID kromatogram av prøve AS05

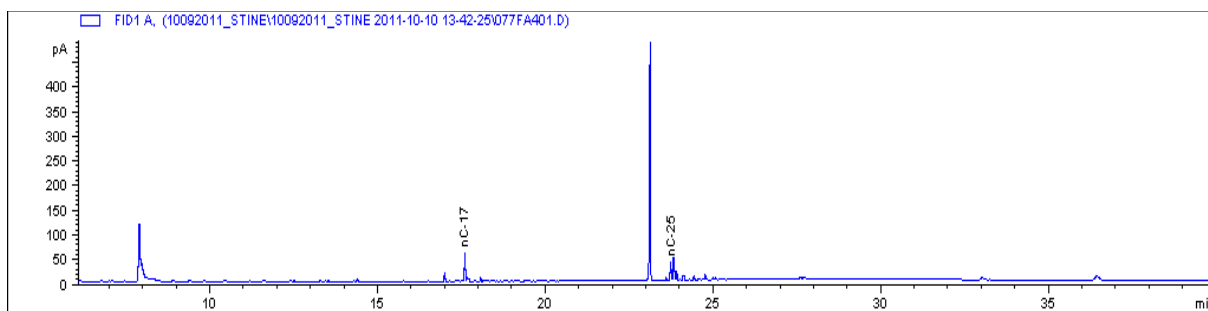


Figur 3: GC-FID kromatogram av prøve AS09

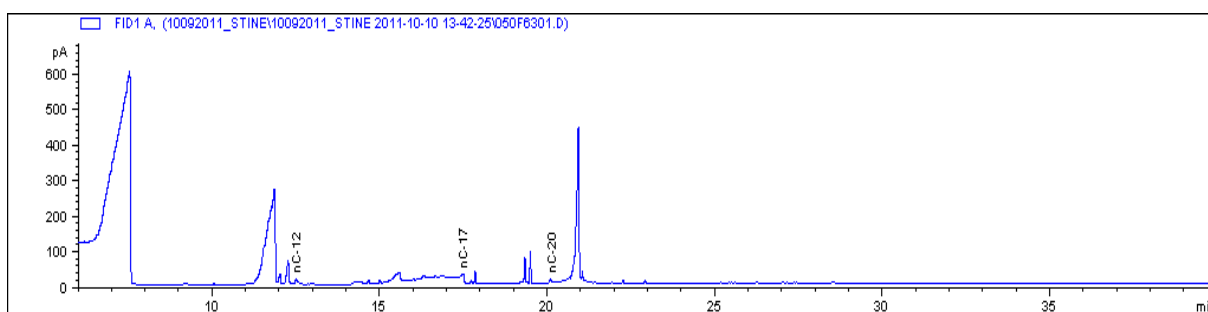


Figur 4: GC-FID kromatogram av prøve AS10

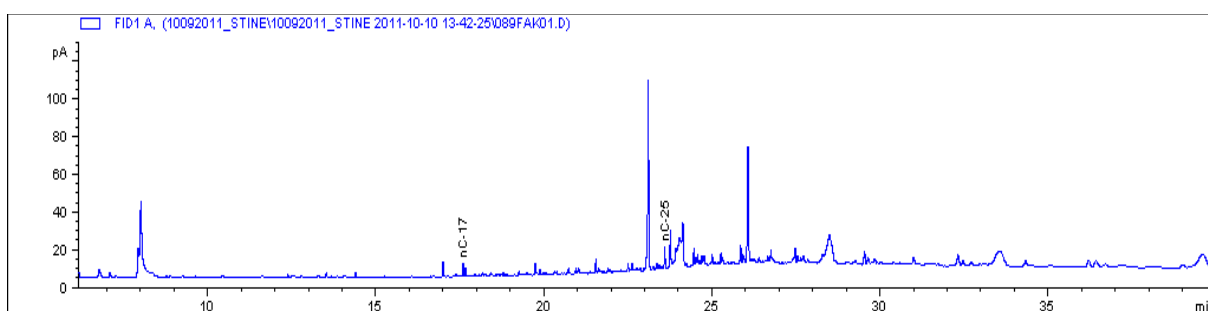
## Vedlegg B: GC-FID kromatogram av prøver som ikke er olje



Figur 5: GC-FID kromatogram av prøve AS12



Figur 6: GC-FID kromatogram av prøven AVK19

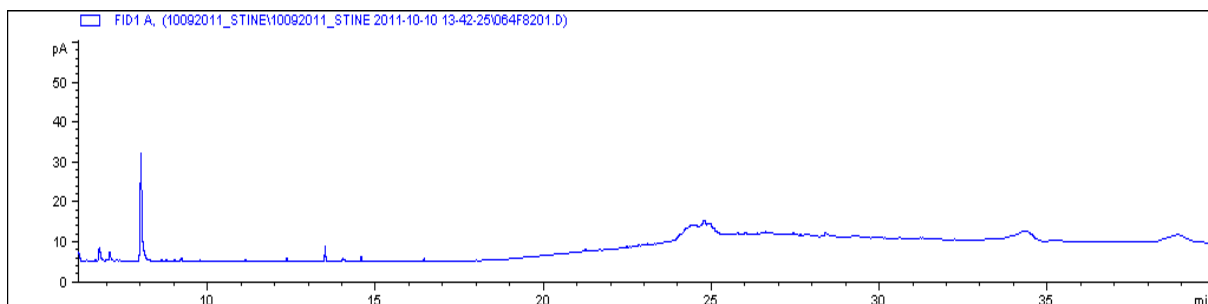


Figur 7: GC-FID kromatogram av prøve BS09

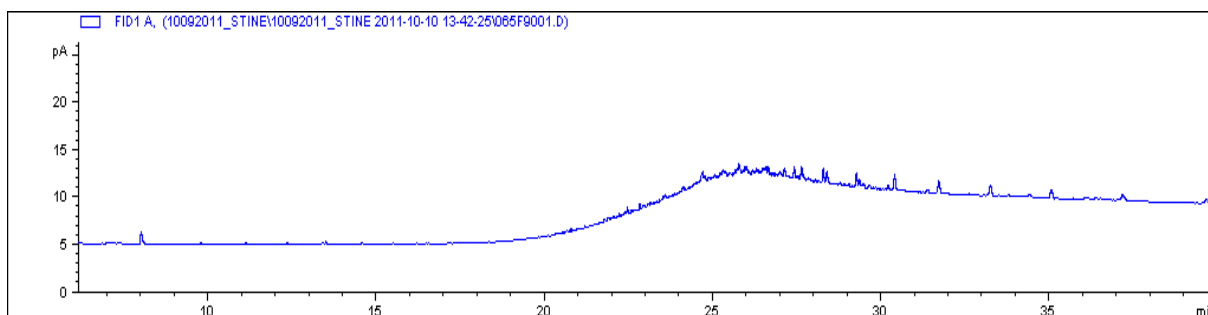
BSK20 → IKKE NOE SIGNAL

## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver

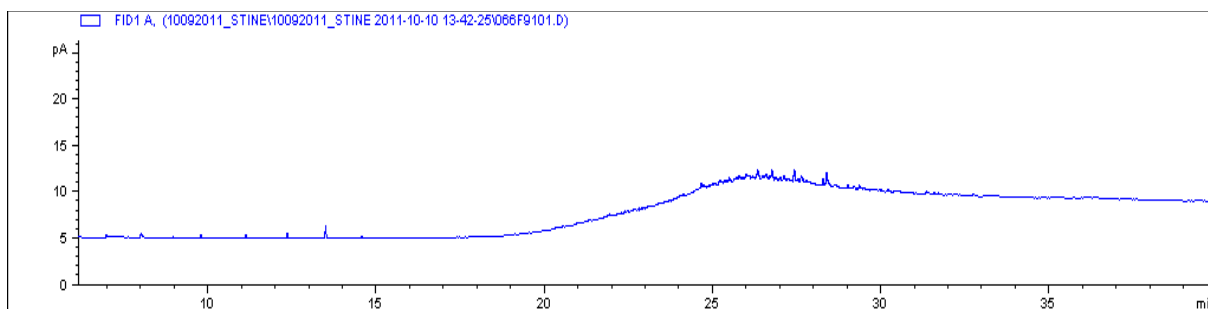
### C.1: Prøvene fra Sula



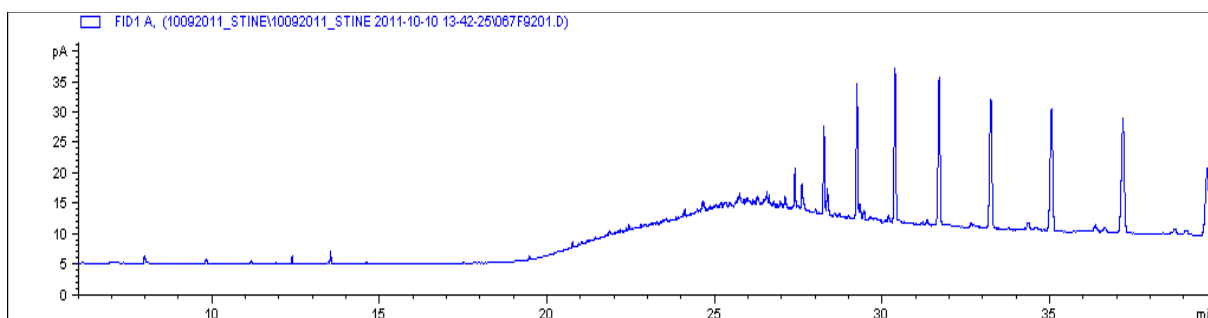
Figur 8: GC-FID kromatogram av prøve AS01



Figur 9: GC-FID kromatogram av prøve AS02

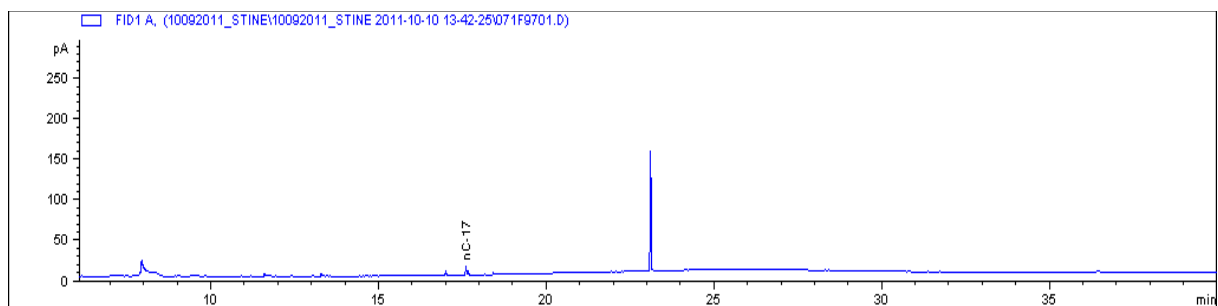


Figur 10: GC-FID kromatogram av prøve AS03

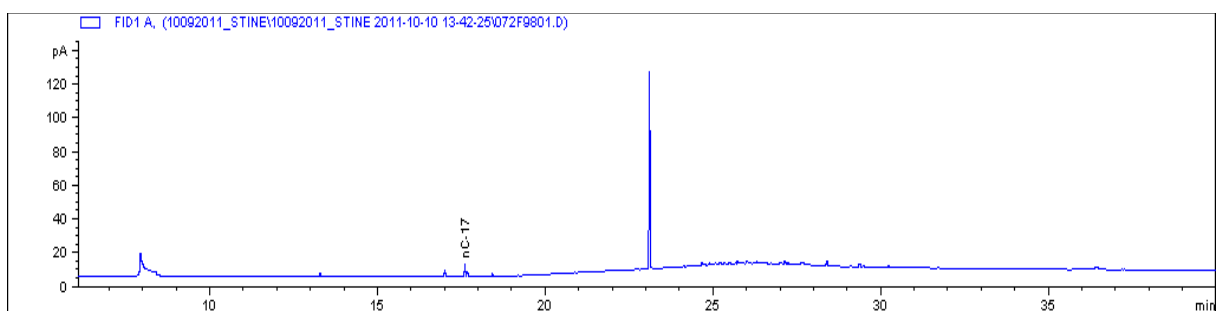


Figur 11: GC-FID kromatogram av prøve AS04

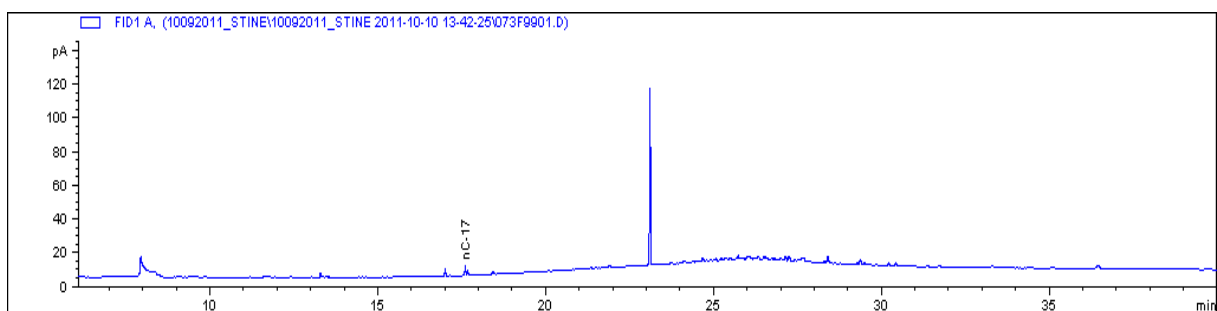
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



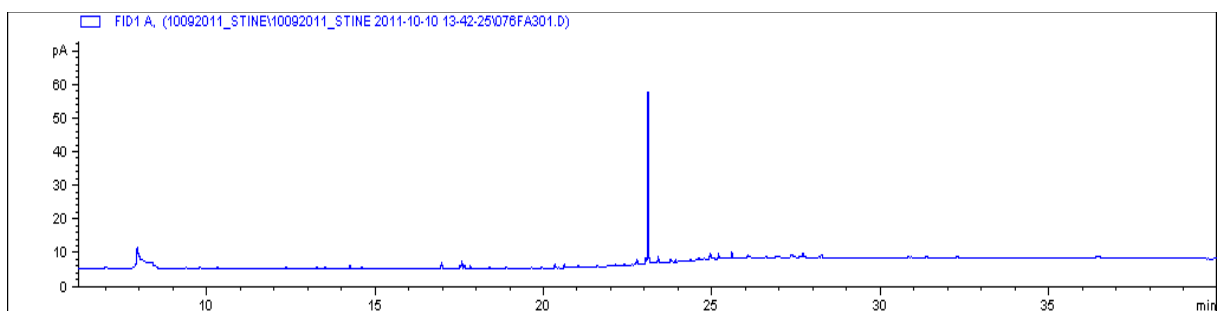
Figur 12: GC-FID kromatogram av prøve AS06



Figur 13: GC-FID kromatogram av prøve AS07



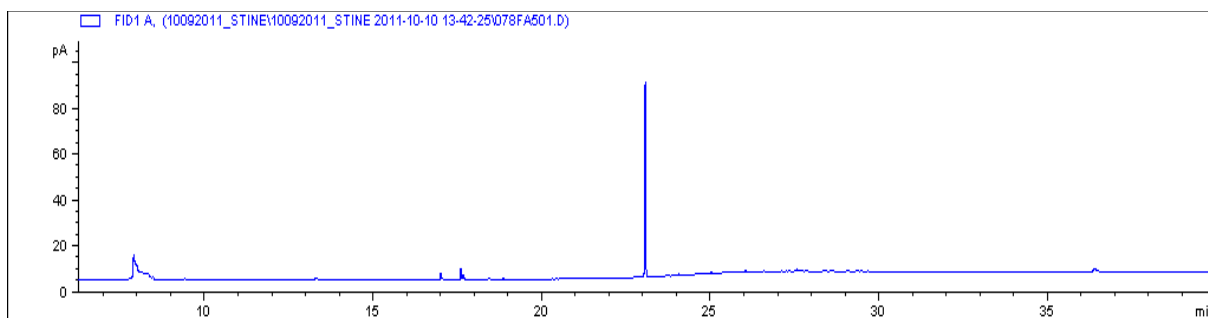
Figur 14: GC-FID kromatogram av prøve AS08



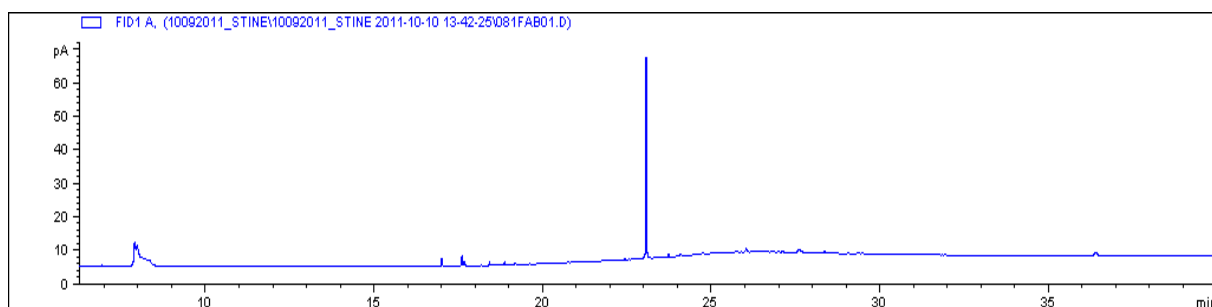
Figur 15: GC-FID kromatogram av prøve AS11



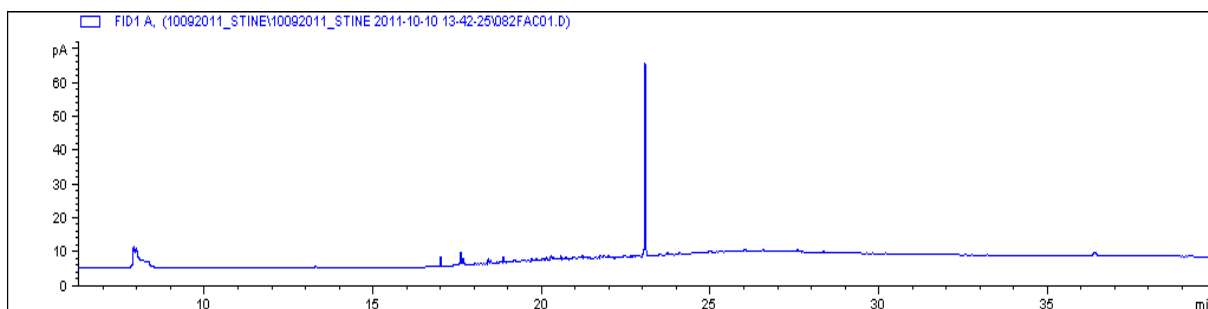
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



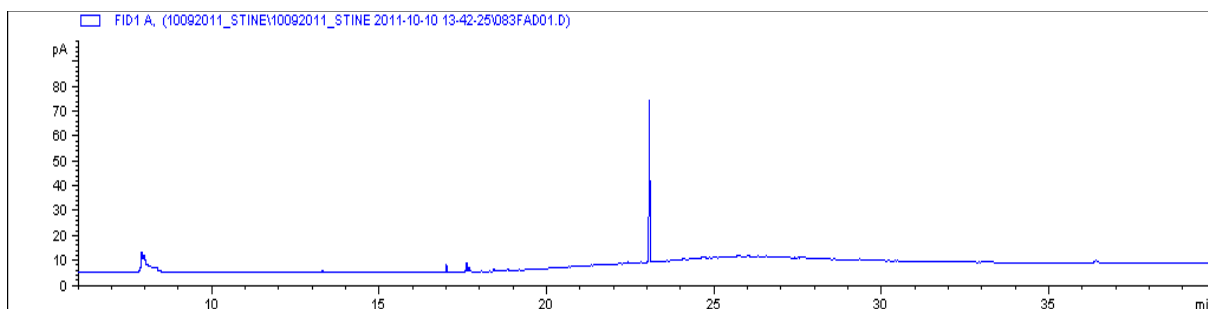
Figur 16: GC-FID kromatogram av prøve AS13



Figur 17: GC-FID kromatogram av prøve BS01

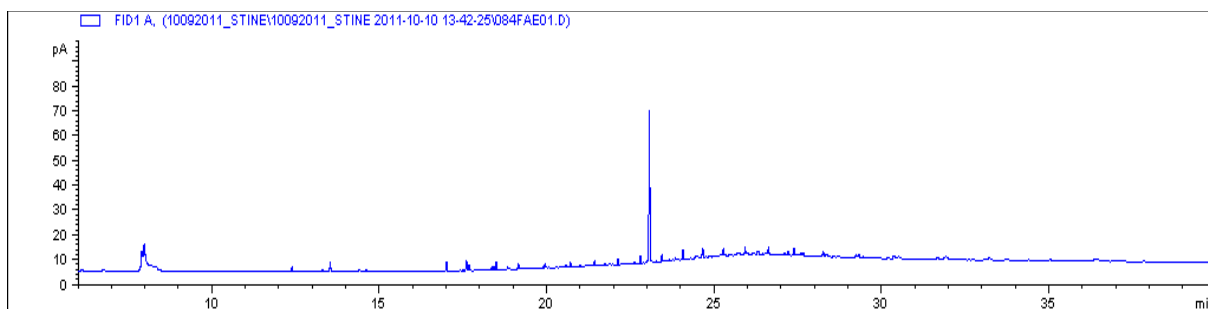


Figur 18: GC-FID kromatogram av prøve BS02

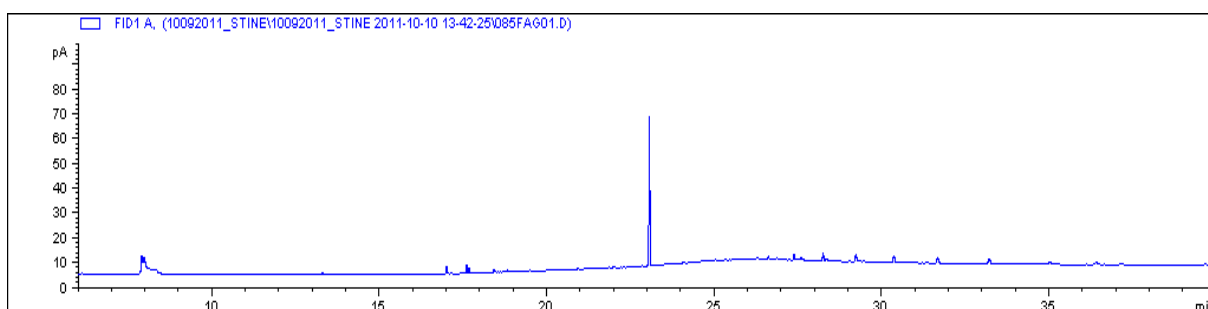


Figur 19: GC-FID kromatogram av prøve BS03

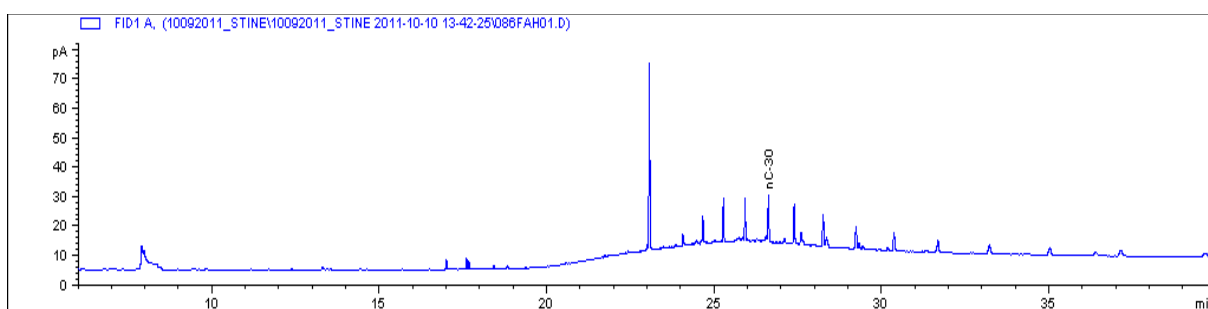
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



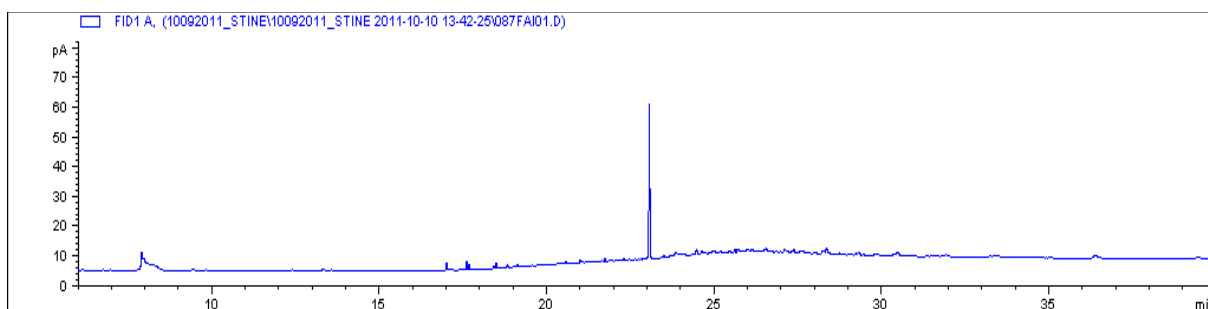
Figur 20: GC-FID kromatogram av prøve BS04



Figur 21: GC-FID kromatogram av prøve BS05

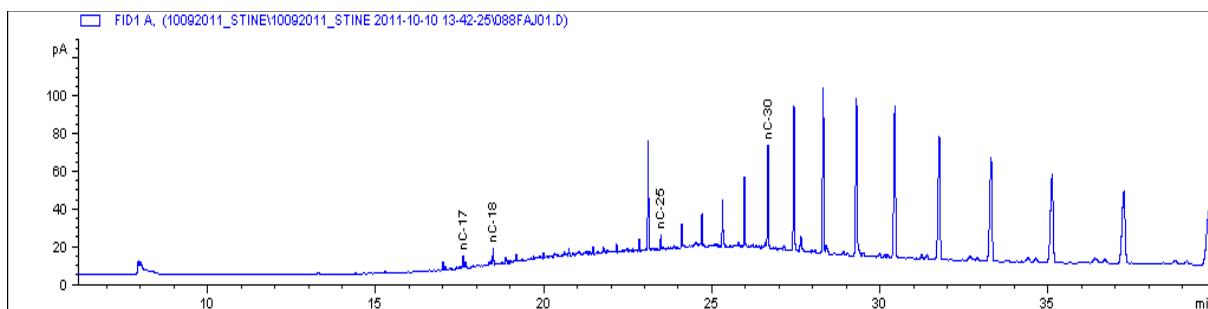


Figur 22: GC-FID kromatogram av prøve BS06



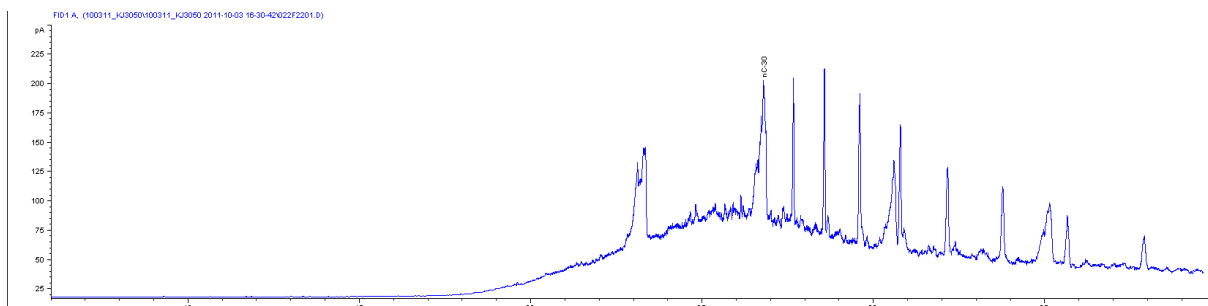
Figur 23: GC-FID kromatogram av prøve BS07

## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver

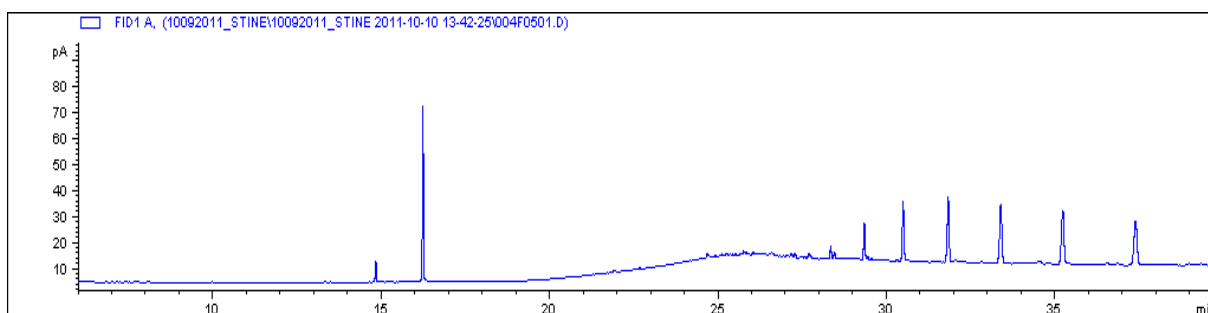


Figur 24: GC-FID kromatogram av prøve BS08

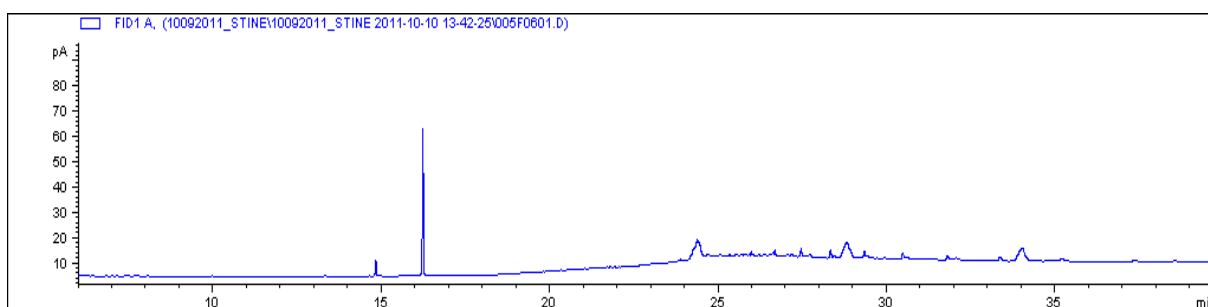
### C.2: Prøver fra Kunna



Figur 25: GC-FID kromatogram av prøve AK01

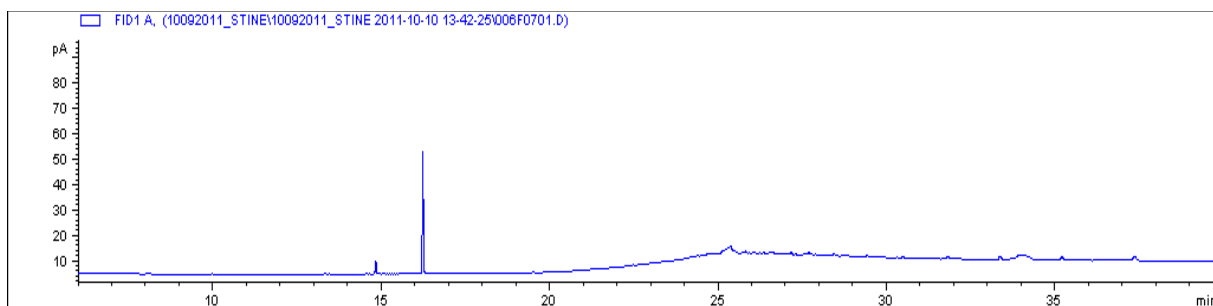


Figur 26: GC-FID kromatogram av prøve AK02

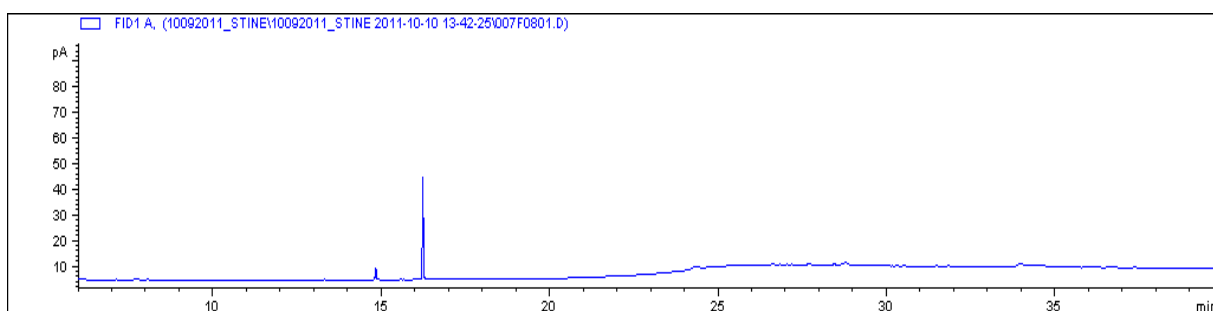


Figur 27: GC-FID kromatogram av prøve AK03

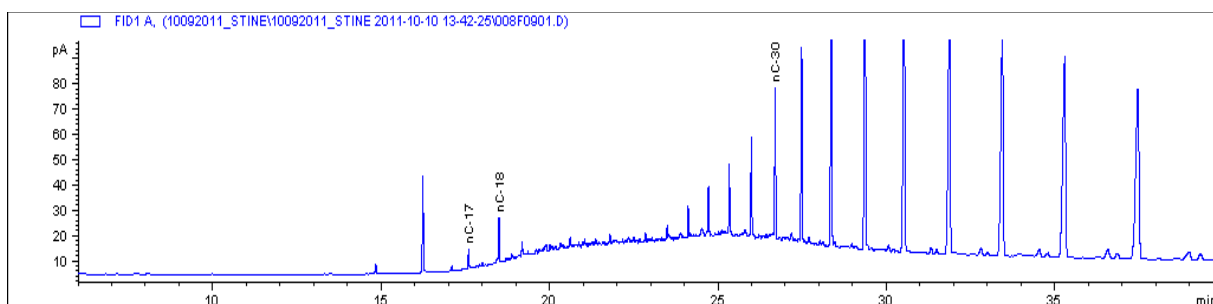
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



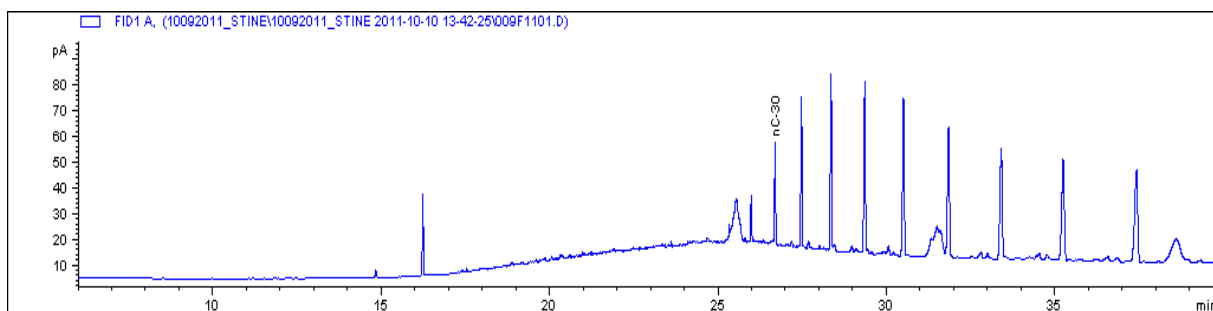
Figur 28: GC-FID kromatogram av prøve AK04



Figur 29: GC-FID kromatogram av prøve AK05

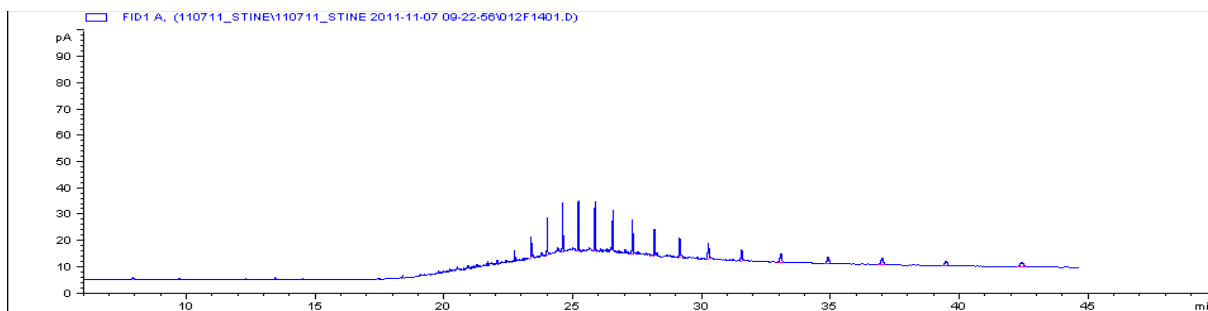


Figur 30: GC-FID kromatogram av prøve AK06

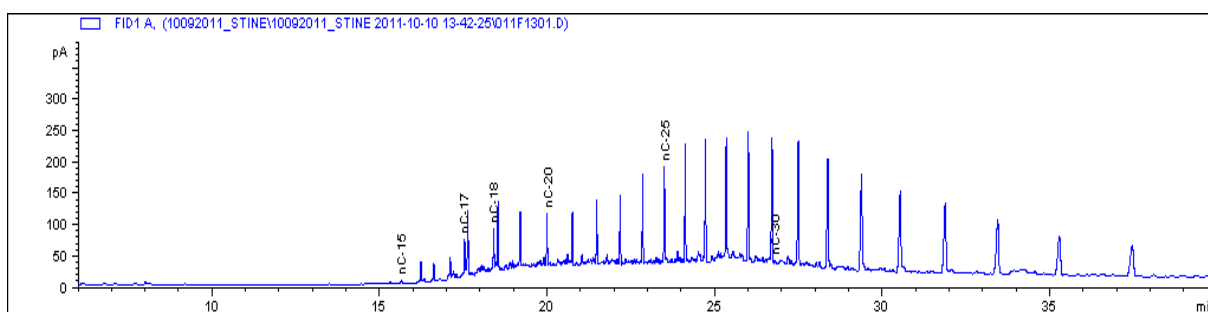


Figur 31: GC-FID kromatogram av prøve AK07

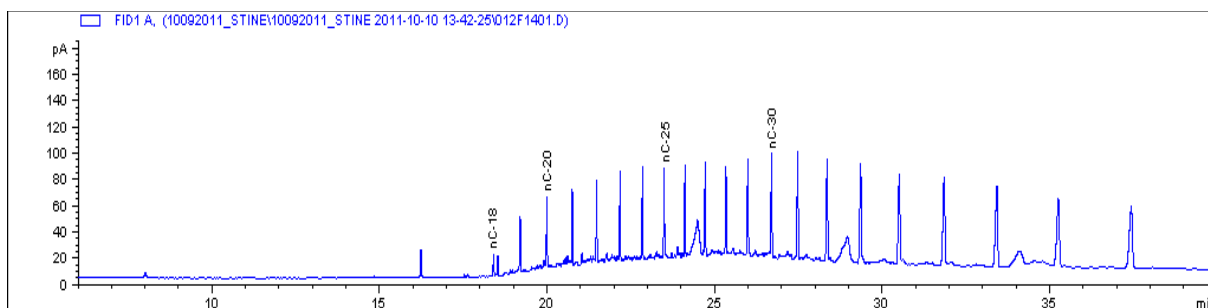
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



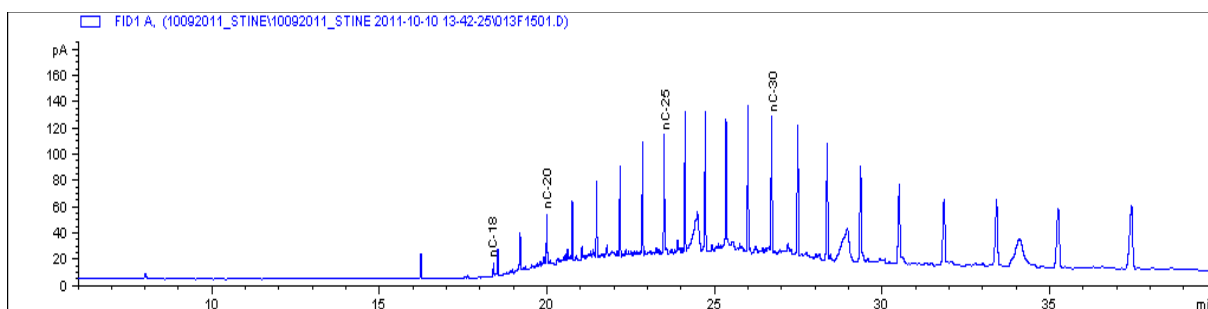
Figur 32: GC-FID kromatogram av prøve AK08



Figur 33: GC-FID kromatogram av prøve AK09

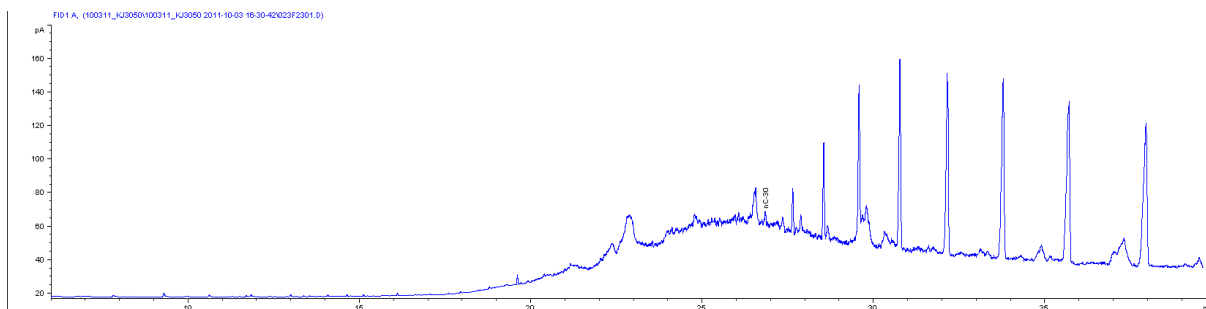


Figur 34: GC-FID kromatogram av prøve AK10

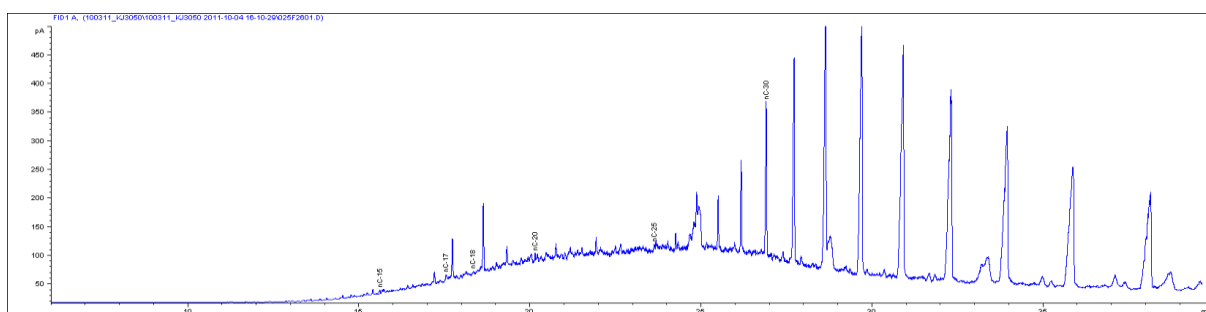


Figur 35: GC-FID kromatogram av prøve AK11

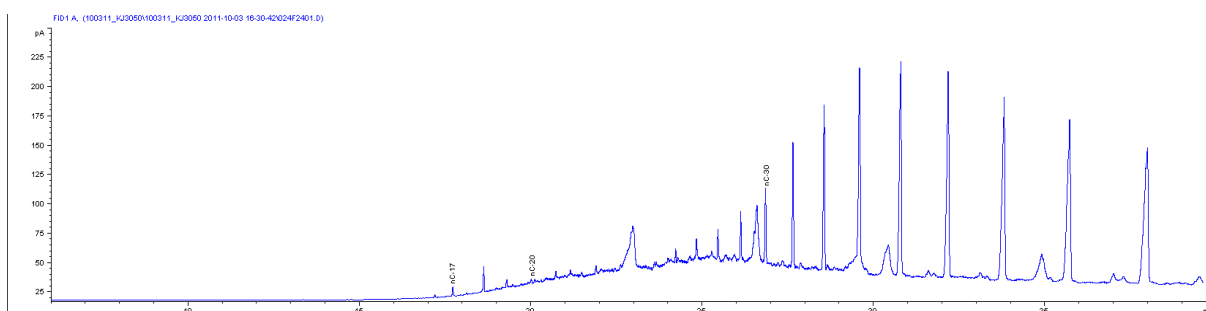
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



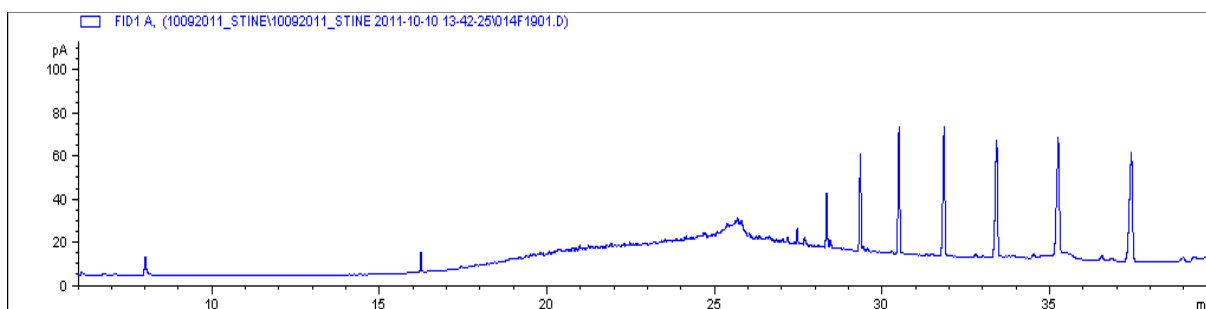
Figur 36: GC-FID kromatogram av prøve AK12



Figur 37: GC-FID kromatogram av prøve AK13\_C

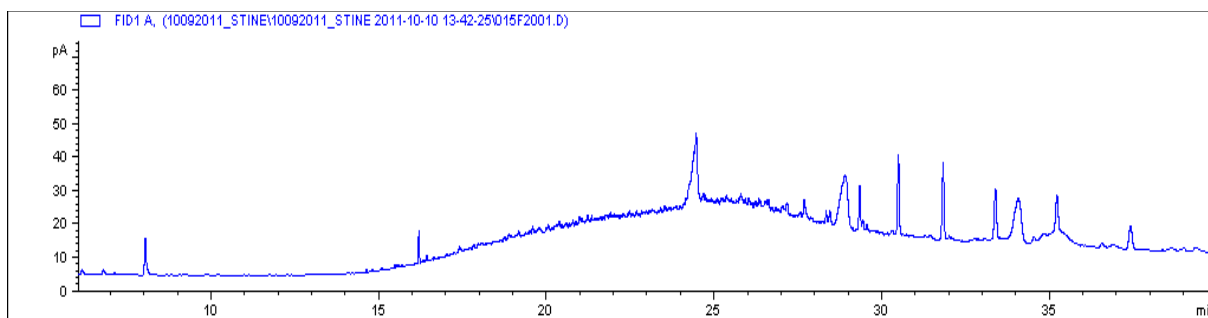


Figur 38: GC-FID kromatogram av prøve AK13\_S

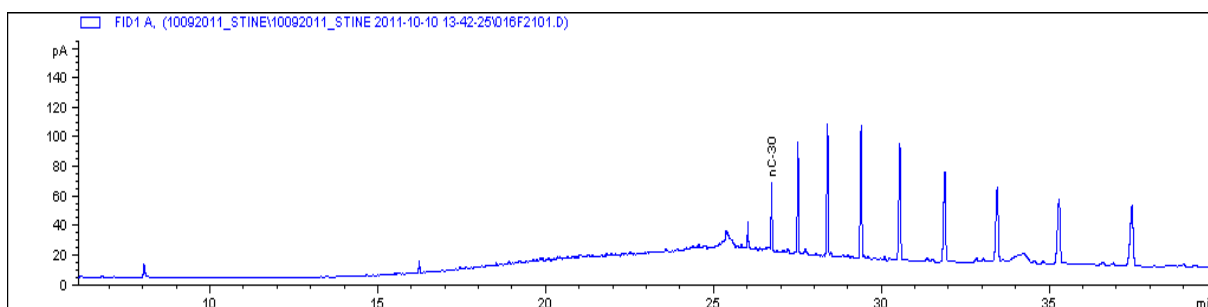


Figur 39: GC-FID kromatogram av prøve AK14

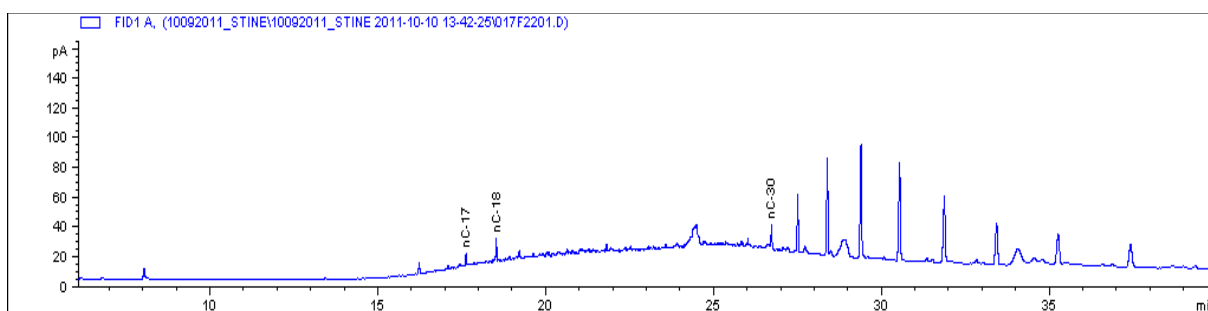
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



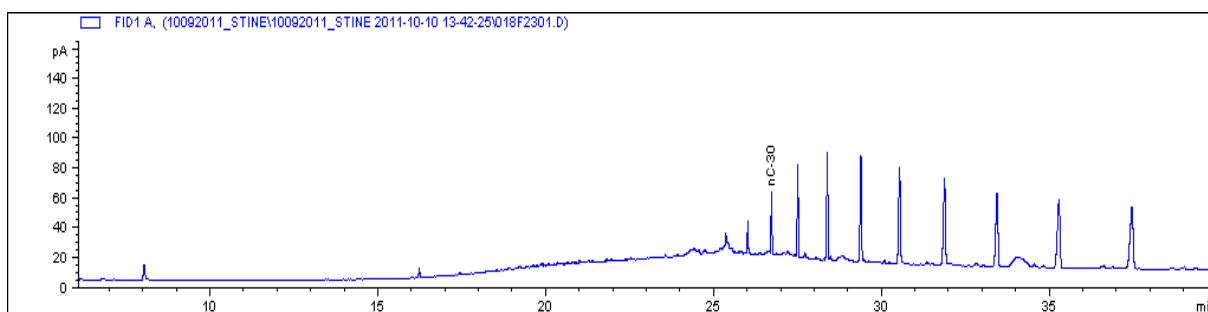
Figur 40: GC-FID kromatogram av prøve AK15



Figur 41: GC-FID kromatogram av prøve AK16

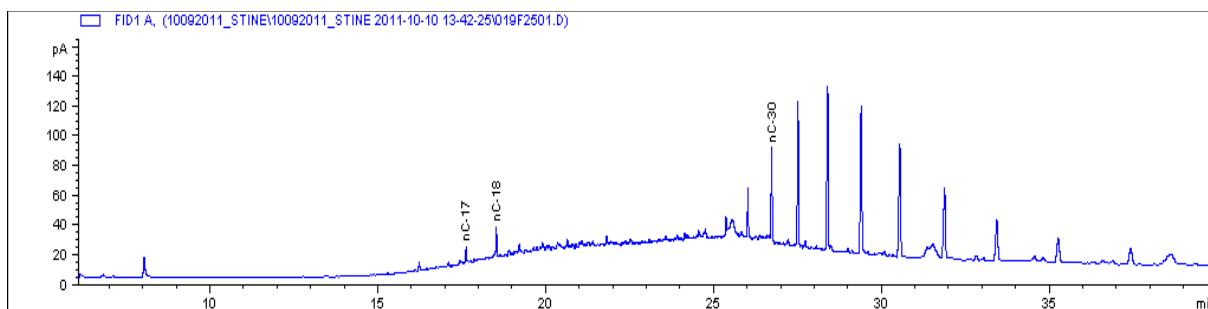


Figur 42: GC-FID kromatogram av prøve AK17

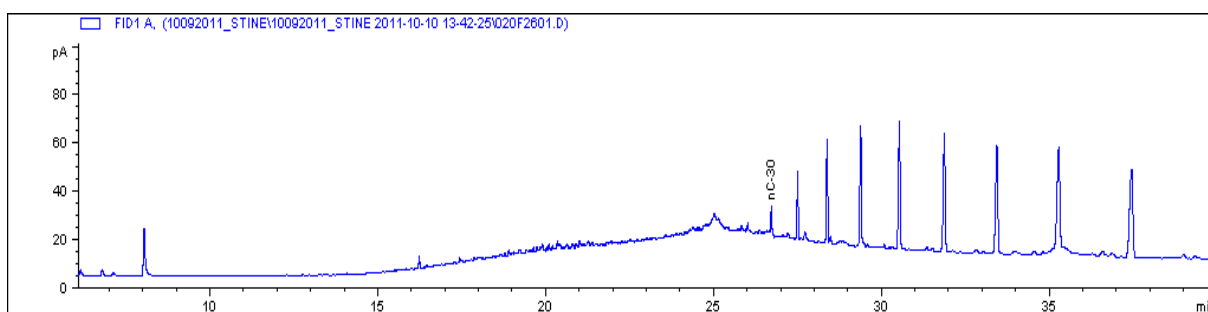


Figur 43: GC-FID kromatogram av prøve AK18

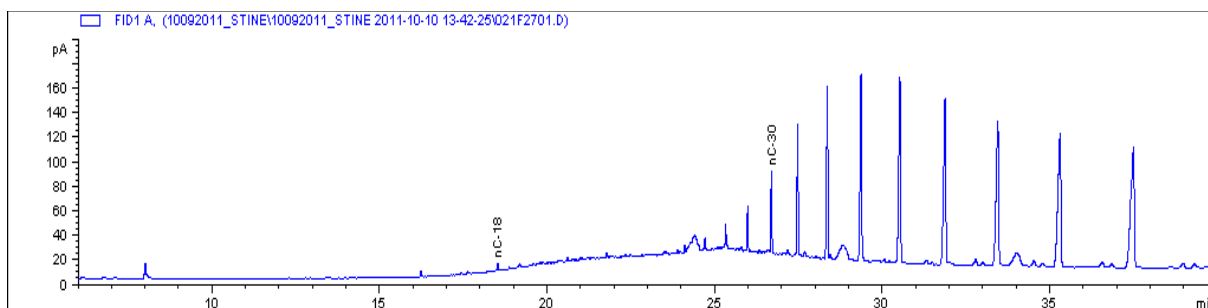
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



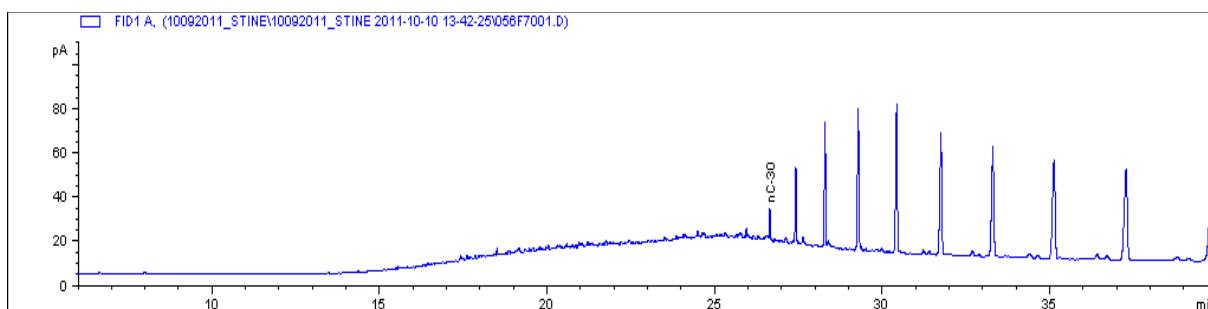
Figur 44: GC-FID kromatogram av prøve AK19



Figur 45: GC-FID kromatogram av prøve AK20



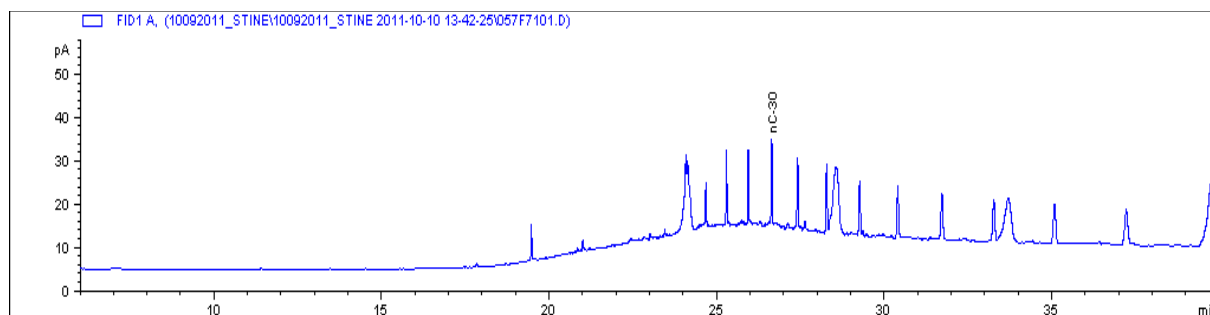
Figur 46: GC-FID kromatogram av prøve AK21



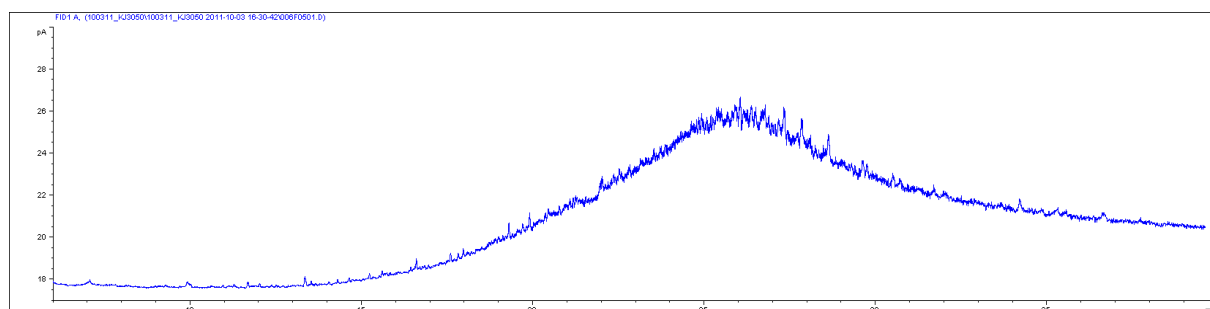
Figur 47: GC-FID kromatogram av prøve BK00



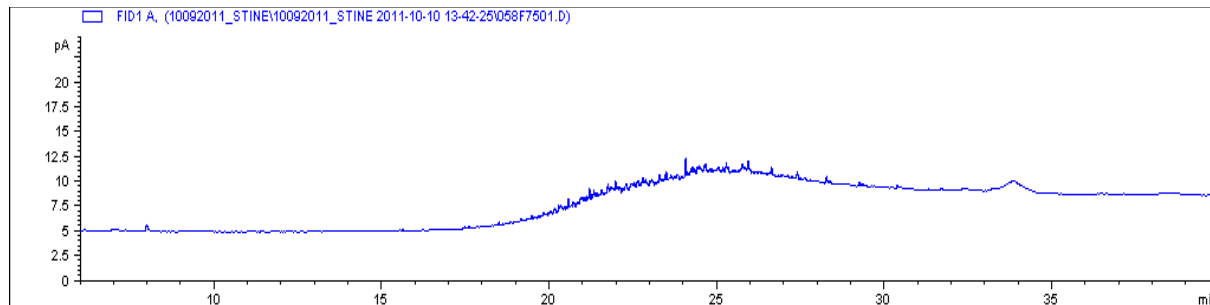
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



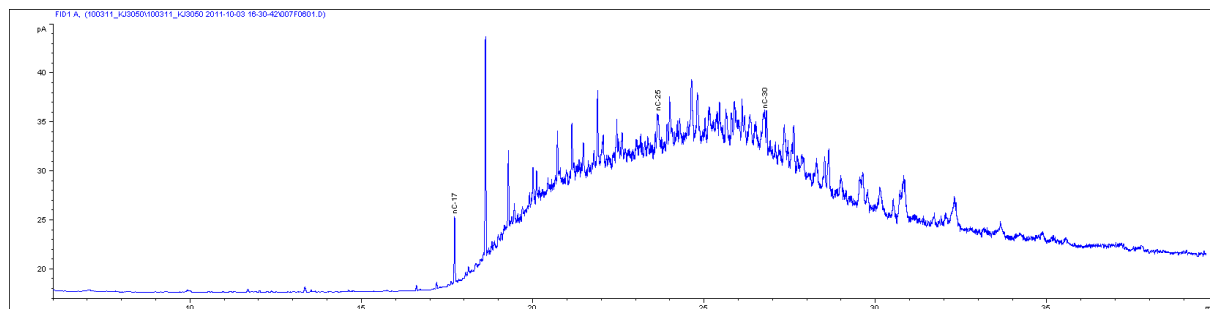
Figur 48: GC-FID kromatogram av prøve BK01



Figur 49: GC-FID kromatogram av prøve BK02

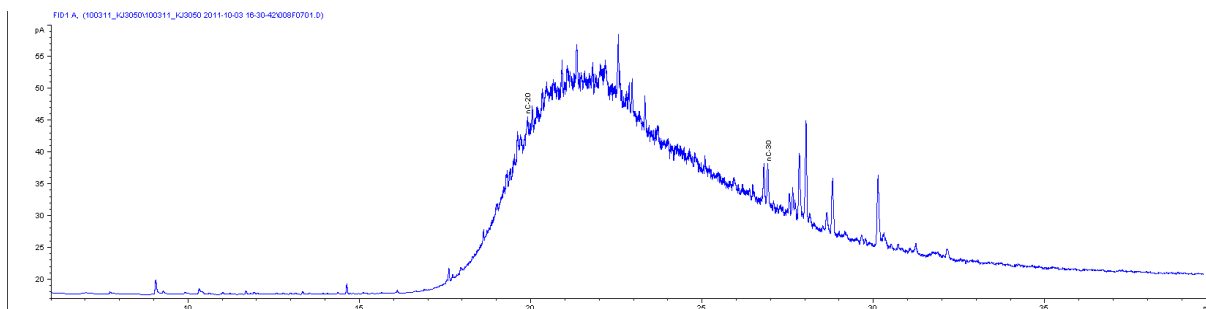


Figur 50: GC-FID kromatogram av prøve BK03

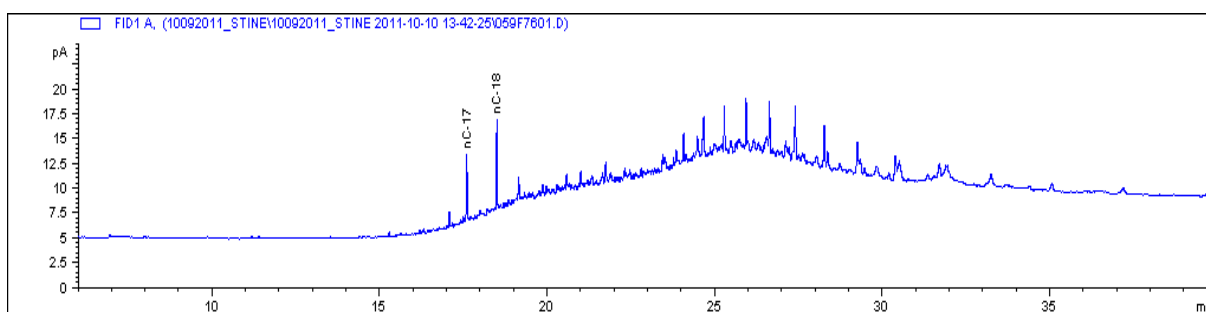


Figur 51: GC-FID kromatogram av prøve BK04

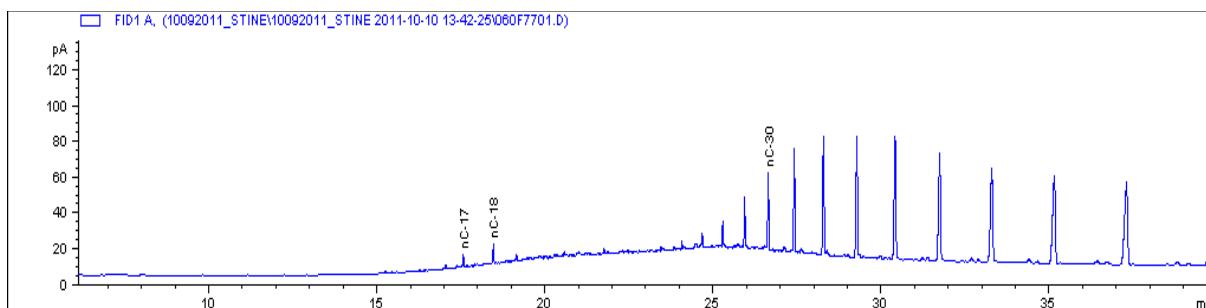
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



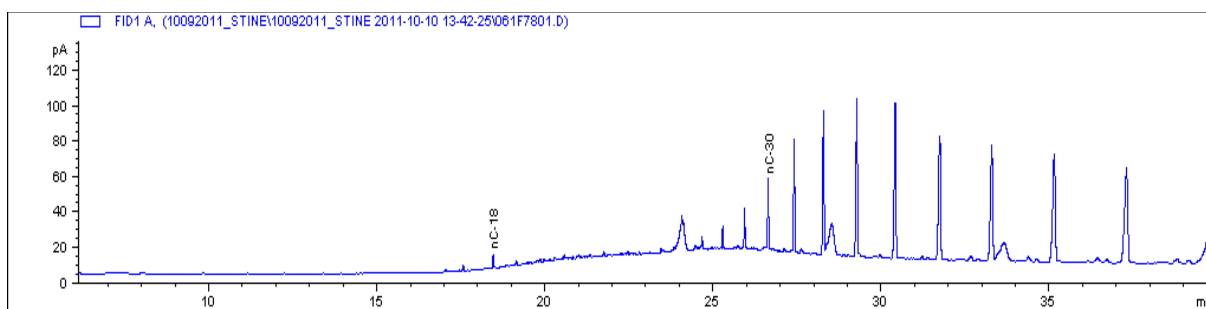
Figur 52: GC-FID kromatogram av prøve BK05



Figur 53: GC-FID kromatogram av prøve BK06

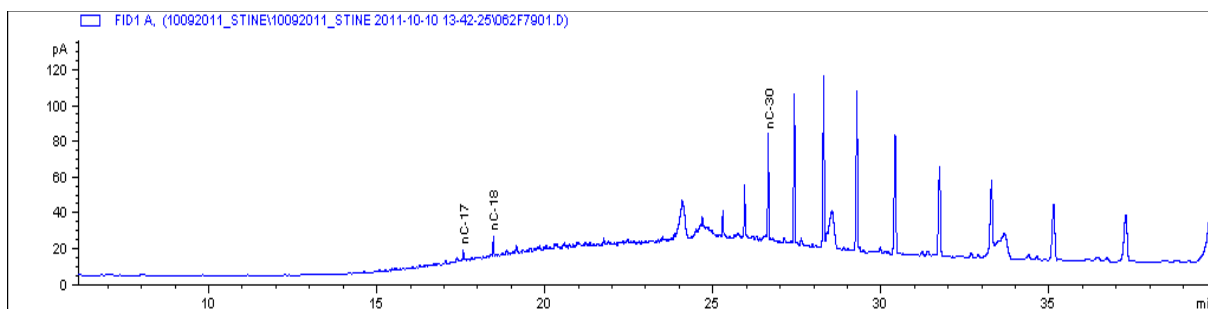


Figur 54: GC-FID kromatogram av prøve BK07

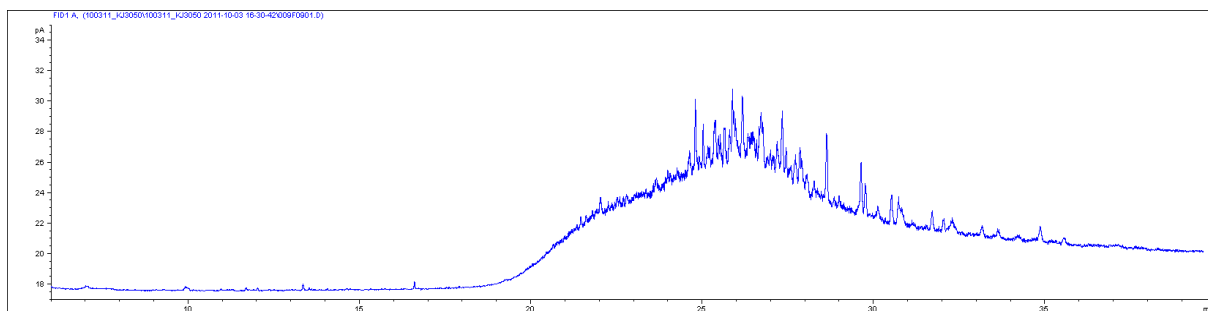


Figur 55: GC-FID kromatogram av prøve BK08

## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver

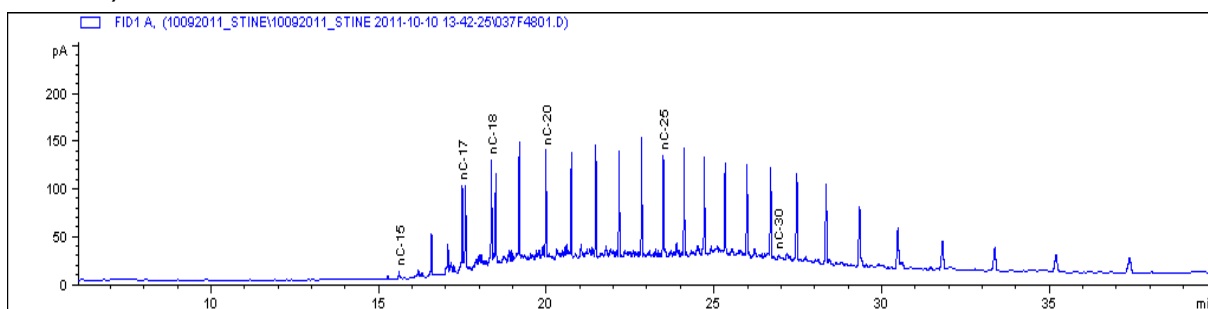


Figur 56: GC-FID kromatogram av prøve BK09

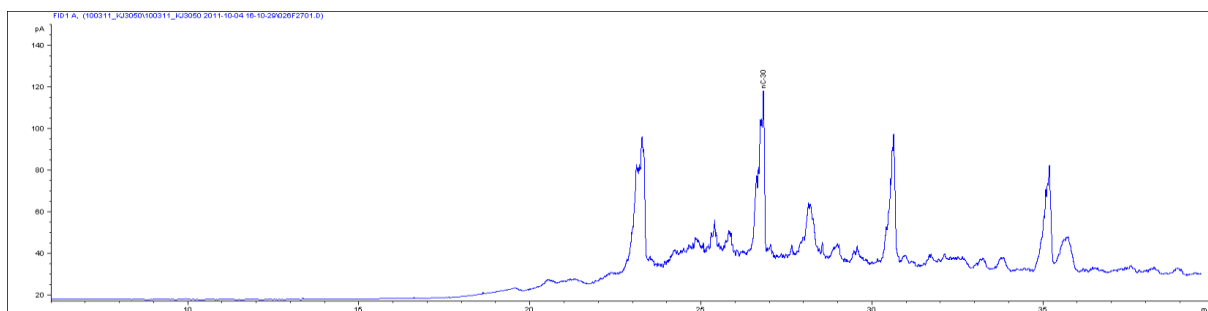


Figur 57: GC-FID kromatogram av prøve BK11

### C.3: Prøver fra Vesterkalven

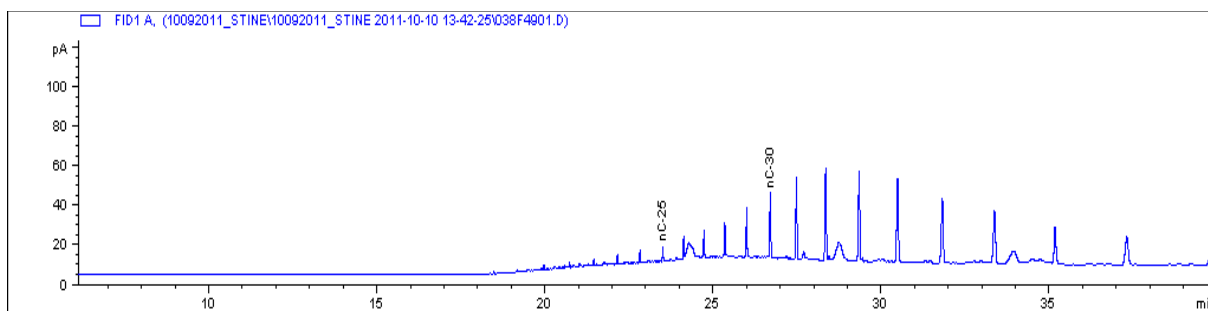


Figur 58: GC-FID kromatogram av prøven AVK01

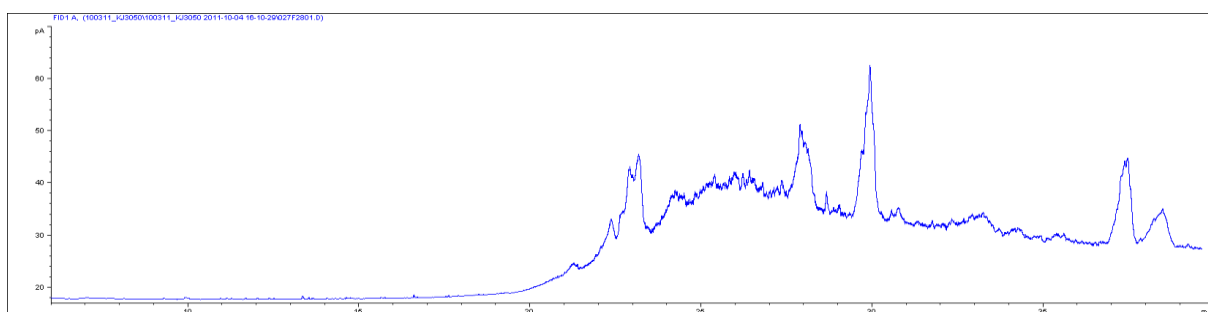


Figur 59: GC-FID kromatogram av prøven AVK02

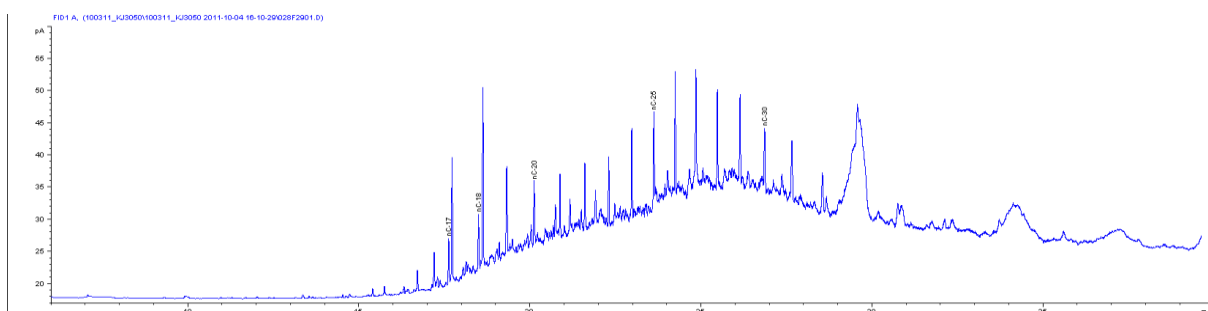
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



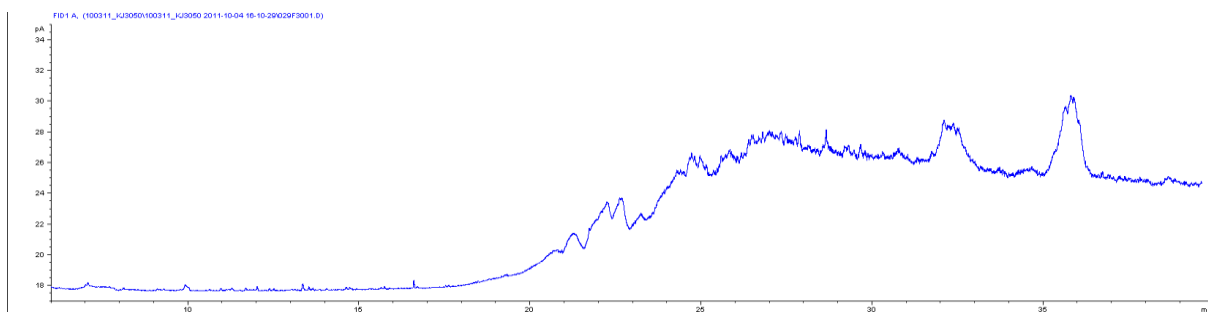
Figur 60: GC-FID kromatogram av prøven AVK03



Figur 61: GC-FID kromatogram av prøven AVK04

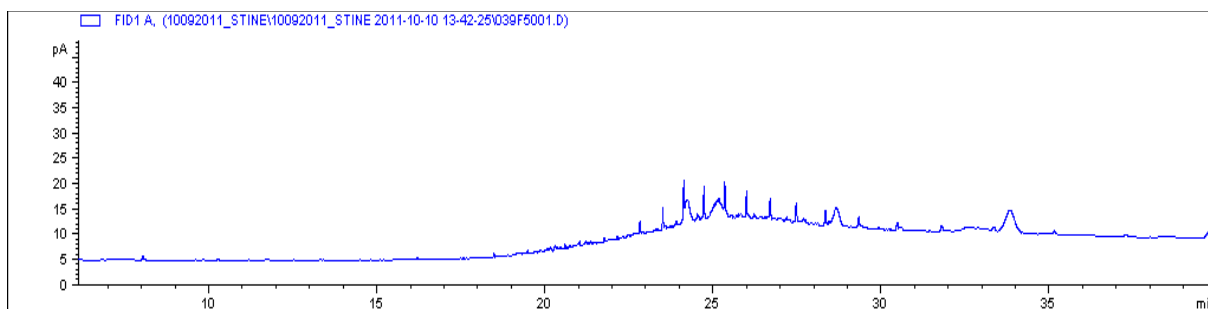


Figur 62: GC-FID kromatogram av prøven AVK05

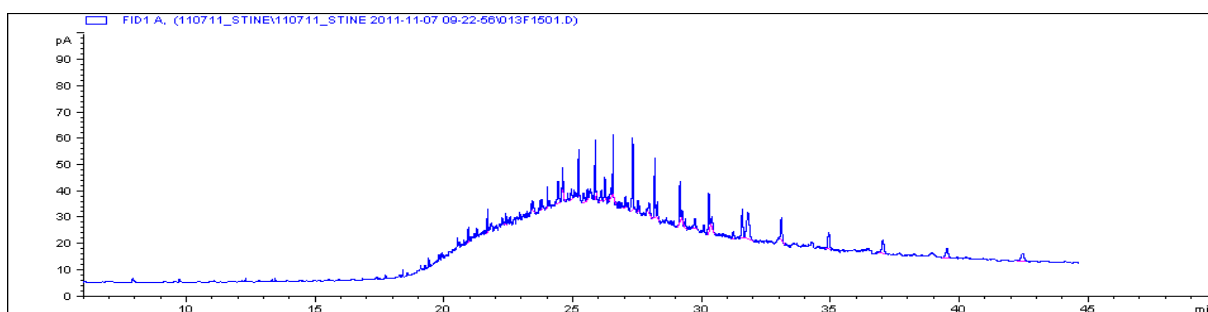


Figur 63: GC-FID kromatogram av prøven AVK06

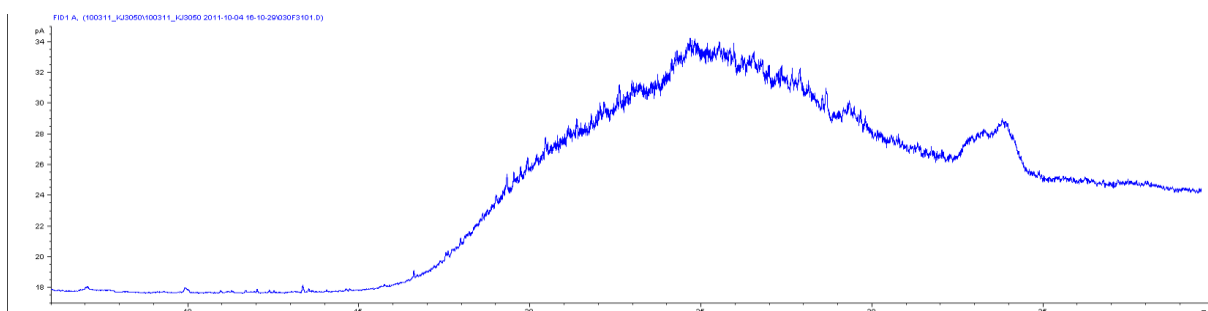
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



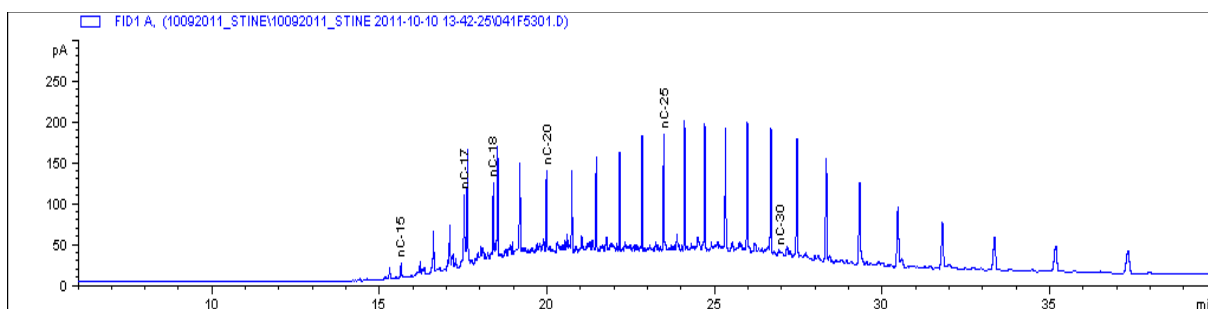
Figur 64: GC-FID kromatogram av prøven AVK07



Figur 65: GC-FID kromatogram av prøven AVK08

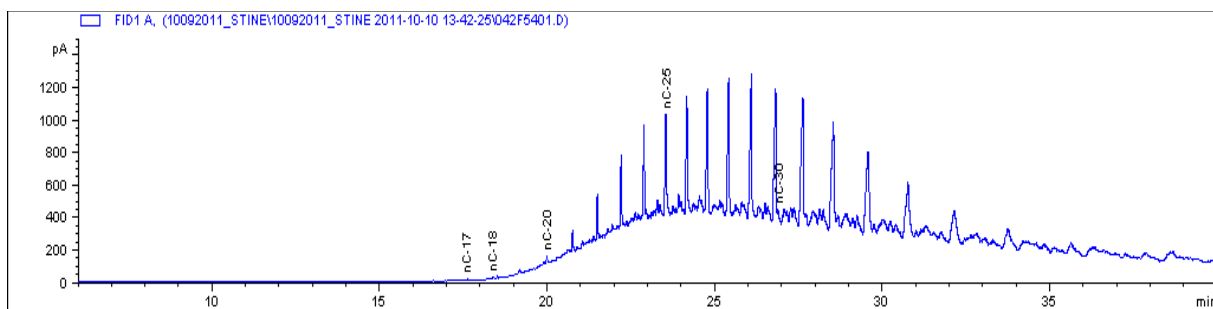


Figur 66: GC-FID kromatogram av prøven AVK09

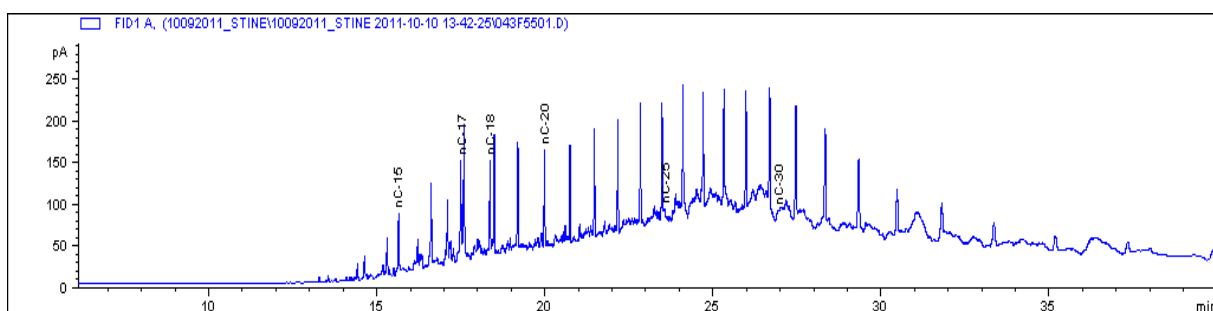


Figur 67: GC-FID kromatogram av prøven AVK10

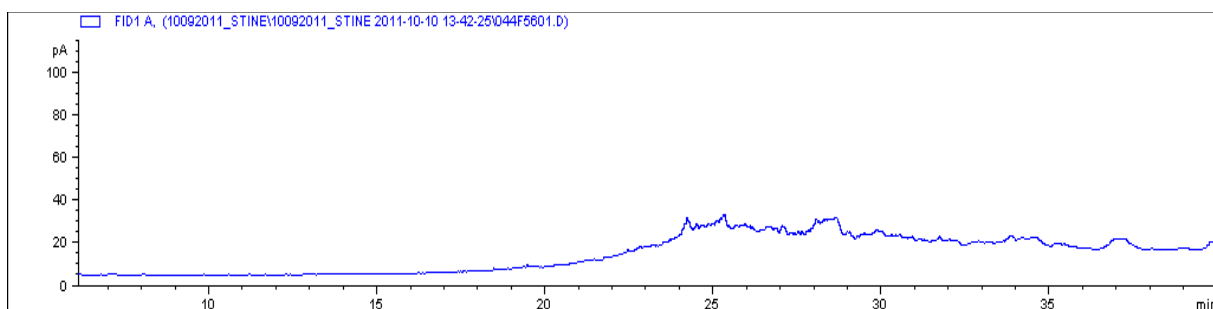
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



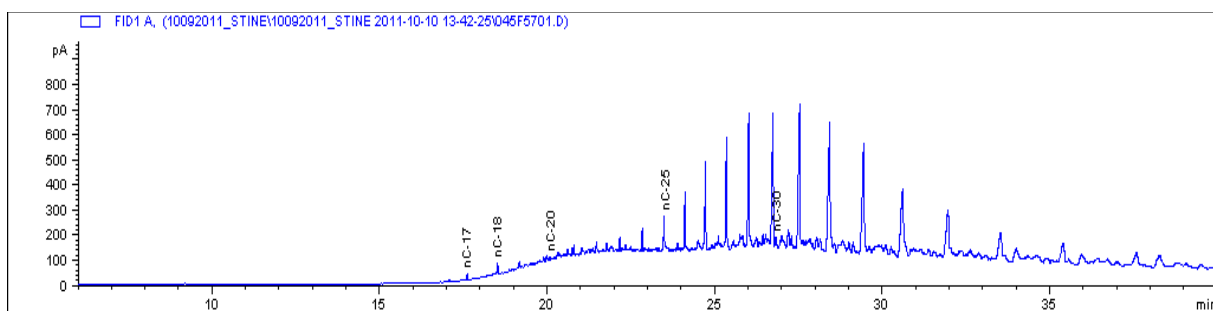
Figur 68: GC-FID kromatogram av prøven AVK11



Figur 69: GC-FID kromatogram av prøven AVK12

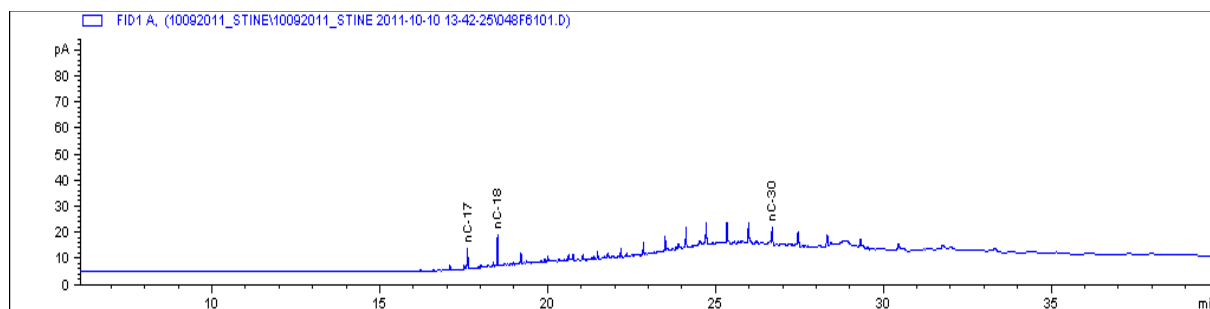


Figur 70: GC-FID kromatogram av prøven AVK15

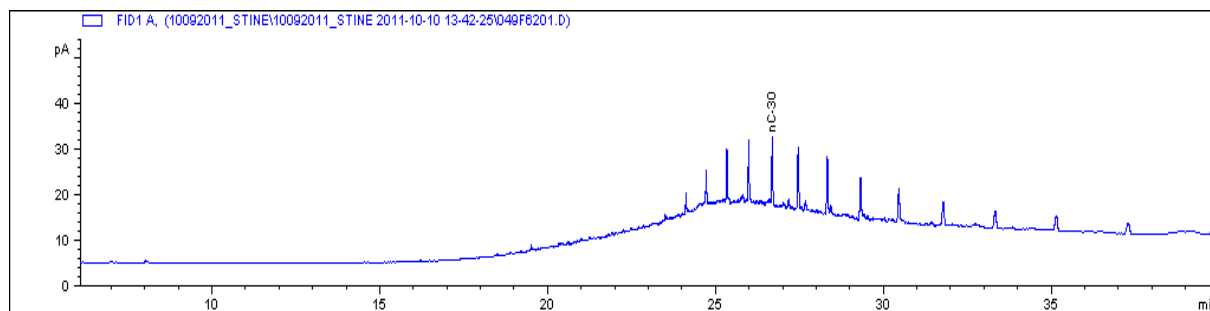


Figur 71: GC-FID kromatogram av prøven AVK16

## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver

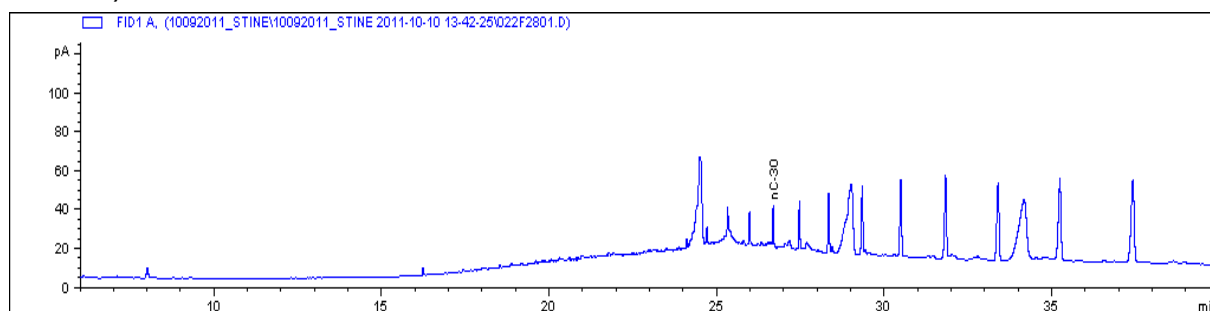


Figur 72: GC-FID kromatogram av prøven AVK17

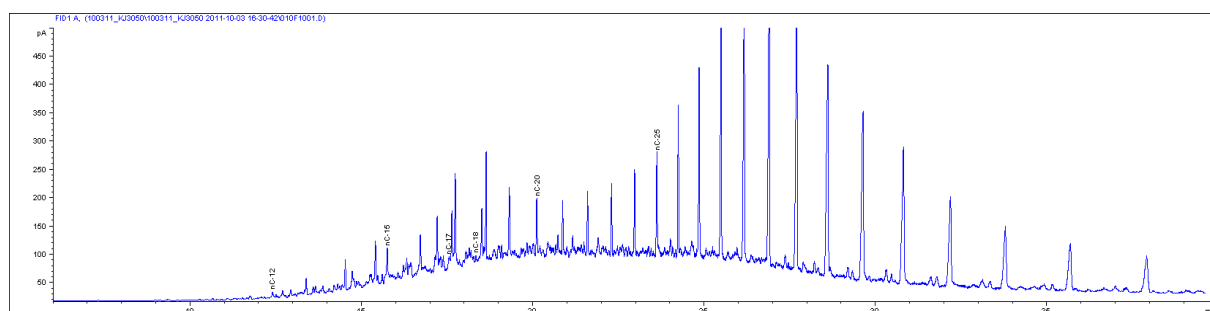


Figur 73: GC-FID kromatogram av prøven AVK18

### C.4: Prøver fra Storkalven

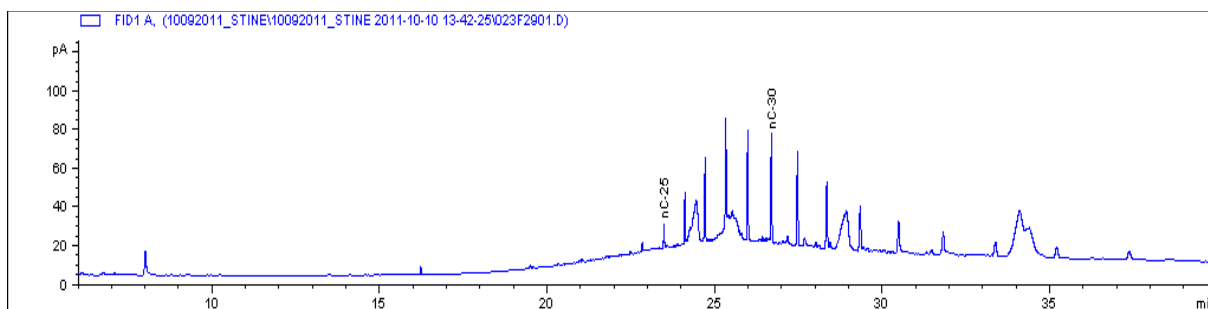


Figur 74: GC-FID kromatogram av prøven BSK01

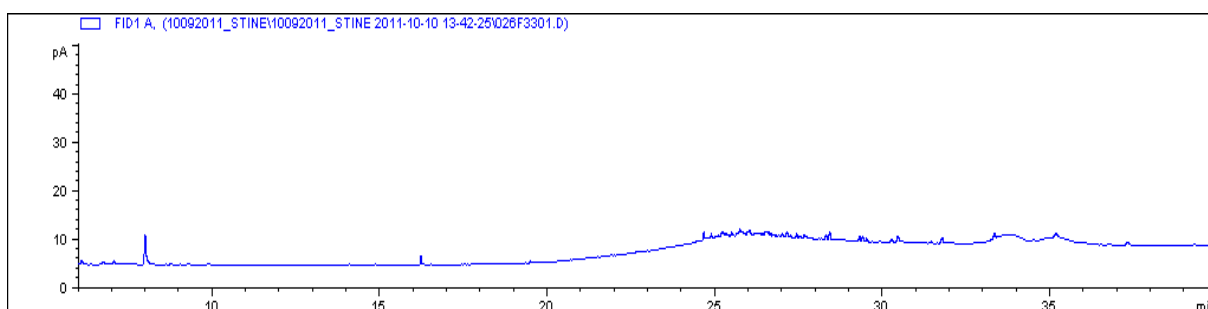


Figur 75: GC-FID kromatogram av prøven BSK02

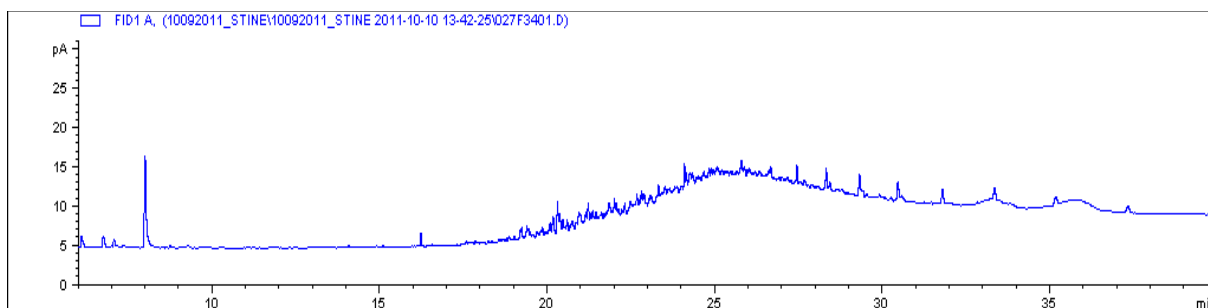
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



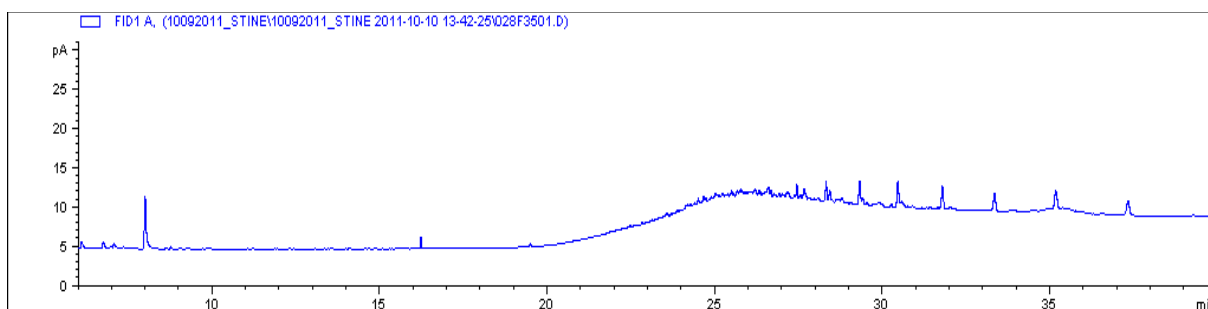
Figur 76:GC-FID kromatogram av prøven BSK03



Figur 77:GC-FID kromatogram av prøven BSK04



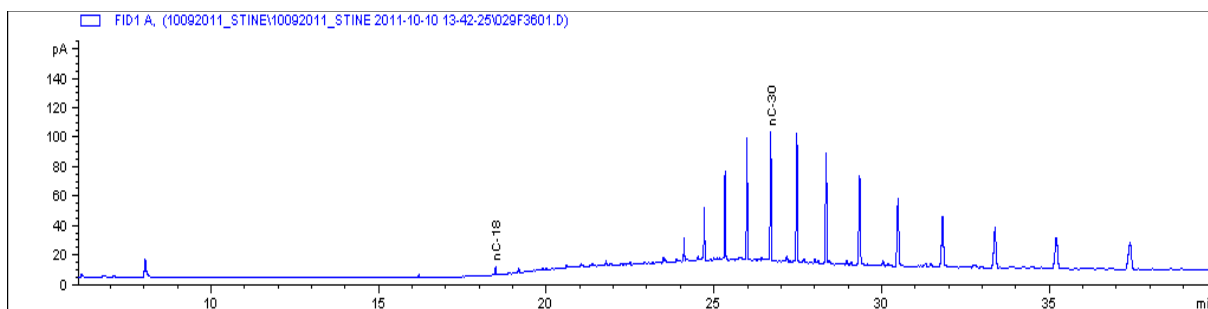
Figur 78:GC-FID kromatogram av prøven BSK05



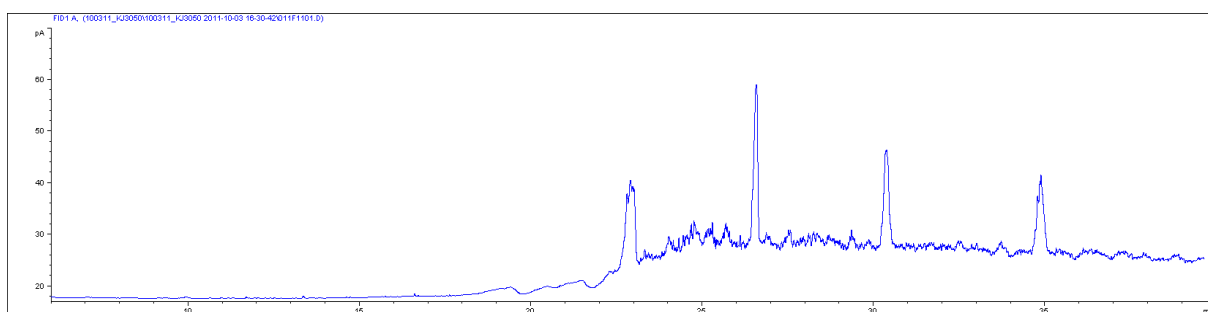
Figur 79: GC-FID kromatogram av prøven BSK06



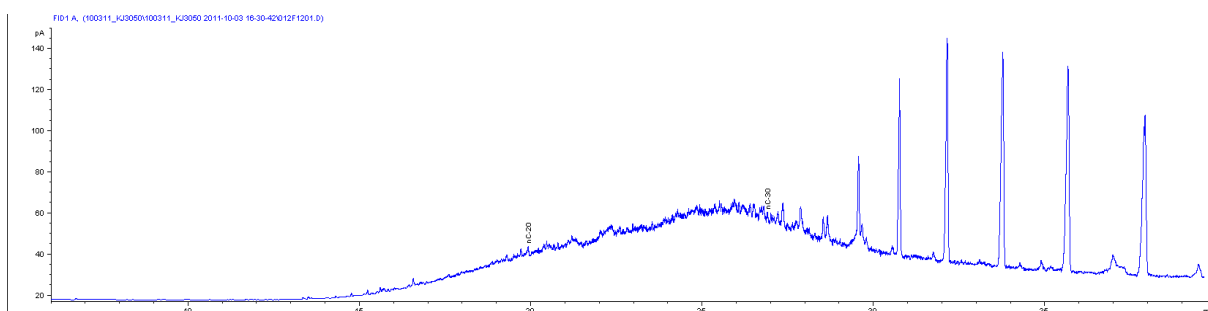
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



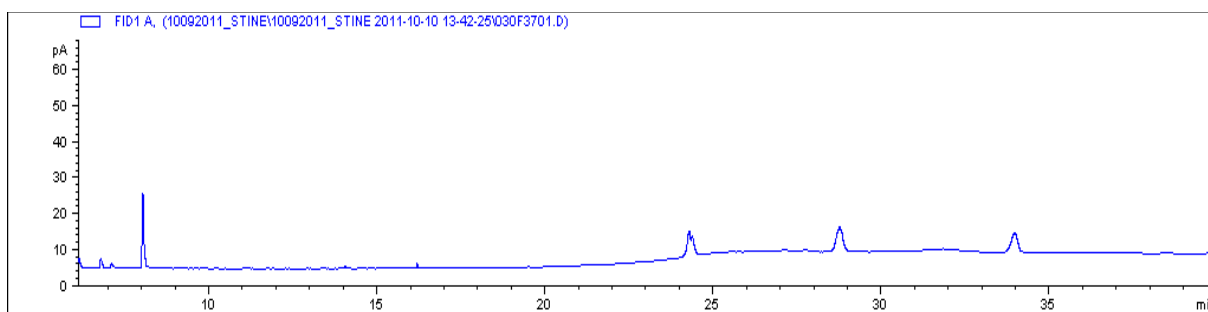
Figur 80: GC-FID kromatogram av prøven BSK07



Figur 81: GC-FID kromatogram av prøven BSK08

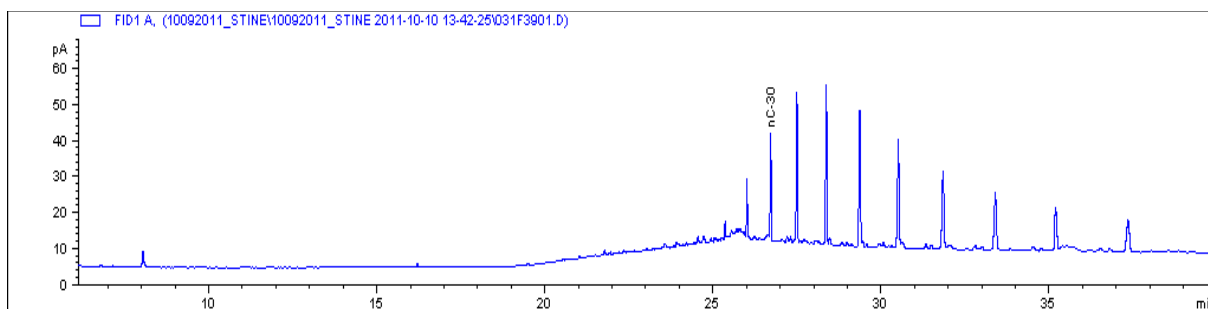


Figur 82: GC-FID kromatogram av prøven BSK09

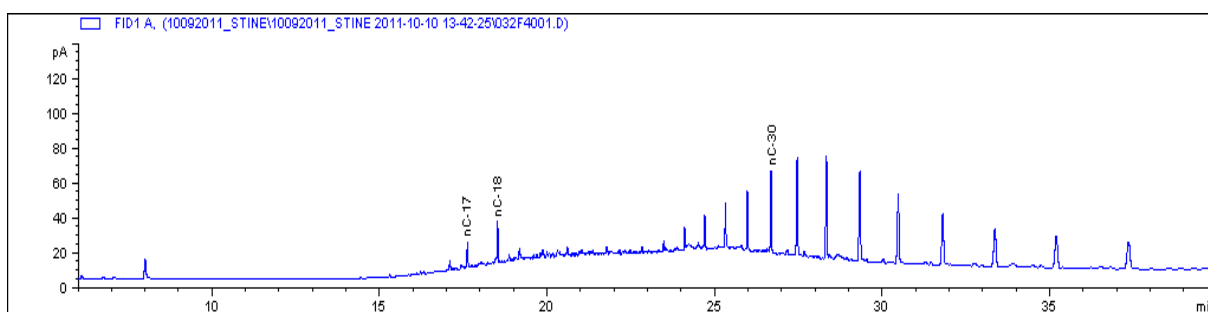


Figur 83: GC-FID kromatogram av prøven BSK10

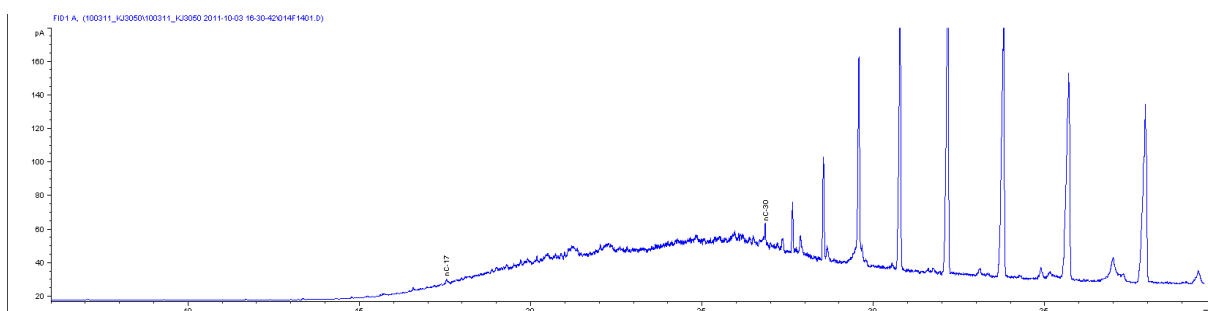
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



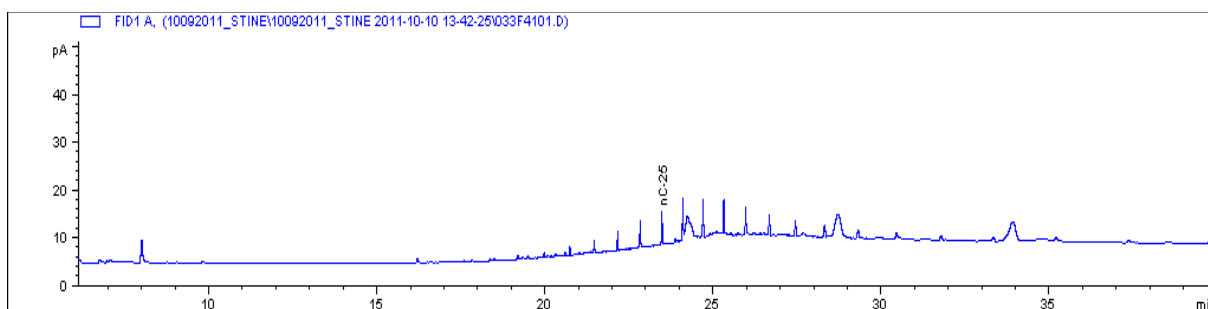
Figur 84: GC-FID kromatogram av prøven BSK12



Figur 85: GC-FID kromatogram av prøven BSK13

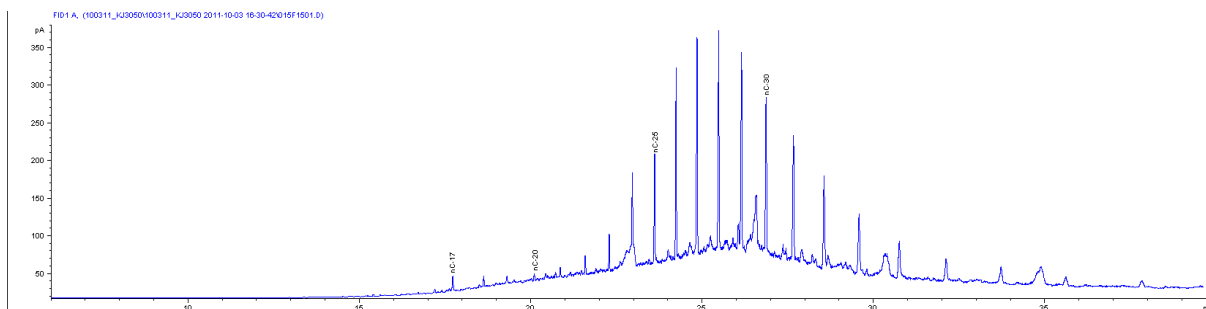


Figur 86: GC-FID kromatogram av prøven BSK14\_A

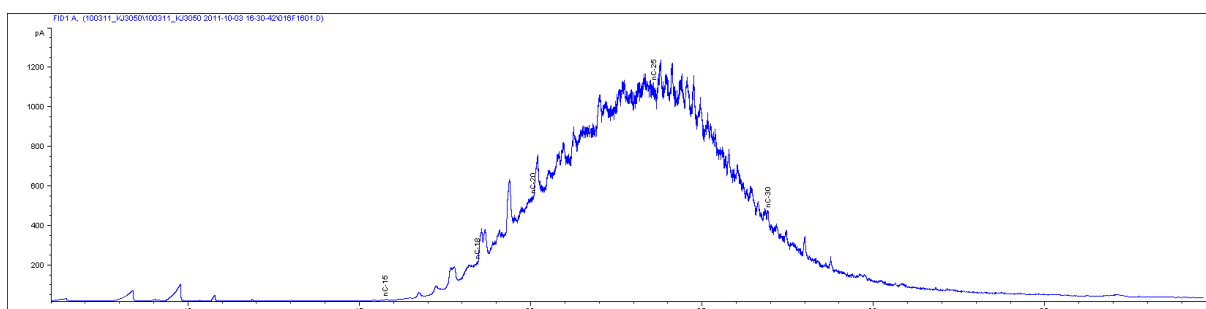


Figur 87: GC-FID kromatogram av prøven BSK14\_B

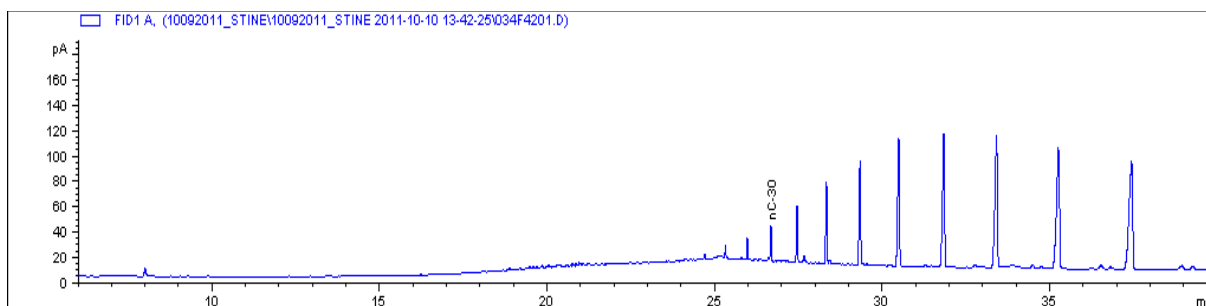
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



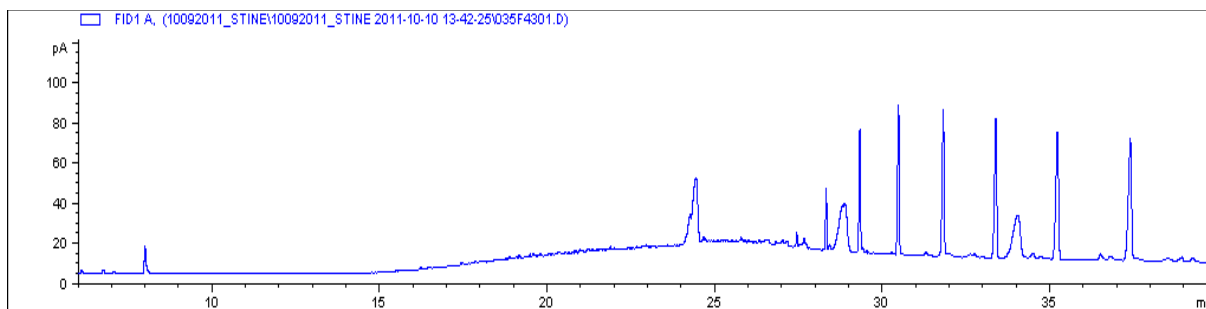
Figur 88: GC-FID kromatogram av prøven BSK15



Figur 89: GC-FID kromatogram av prøven BSK16

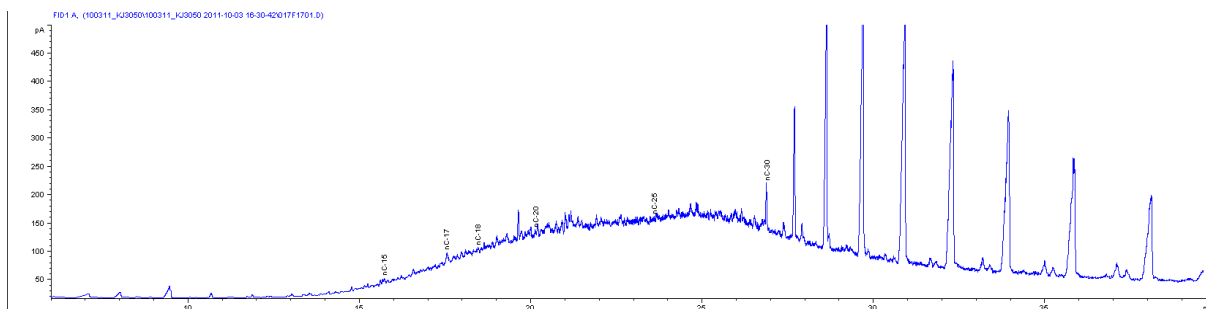


Figur 90: GC-FID kromatogram av prøven BSK17



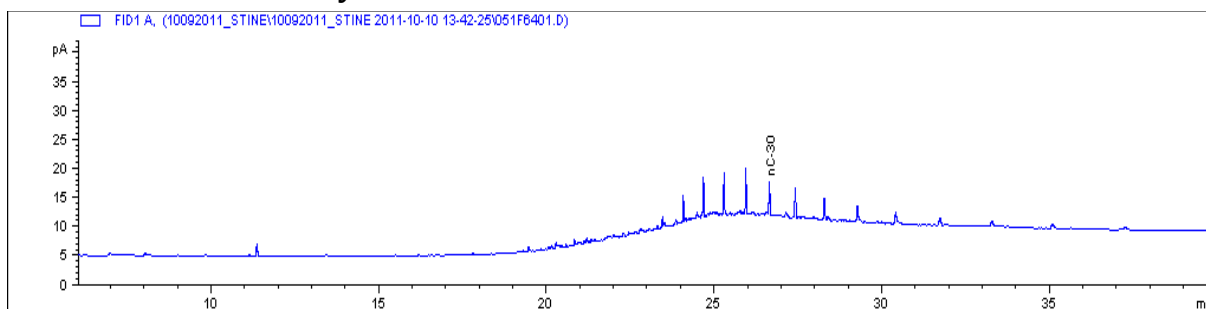
Figur 91: GC-FID kromatogram av prøven BSK18

## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver

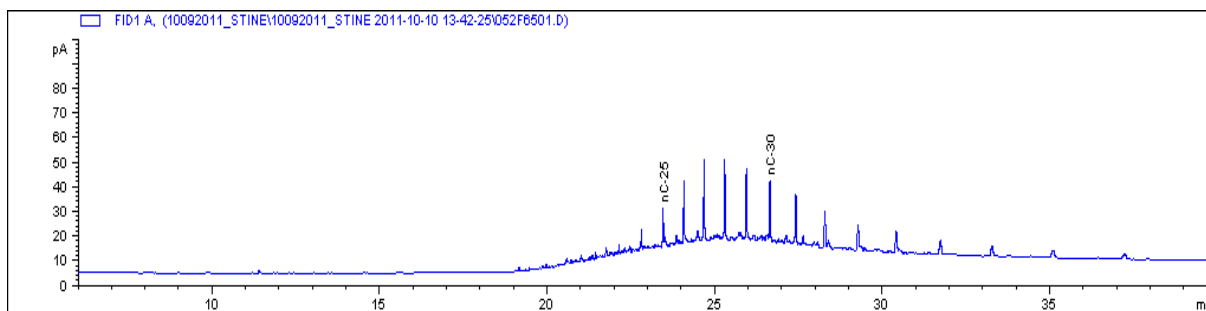


Figur 92: GC-FID kromatogram av prøven BSK19

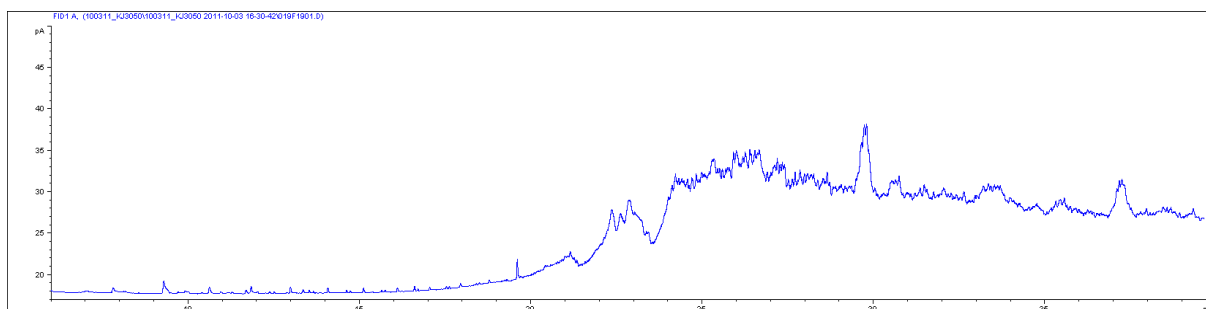
### C.5: Prøver fra Aursøya



Figur 93: GC-FID kromatogram av prøven AA01

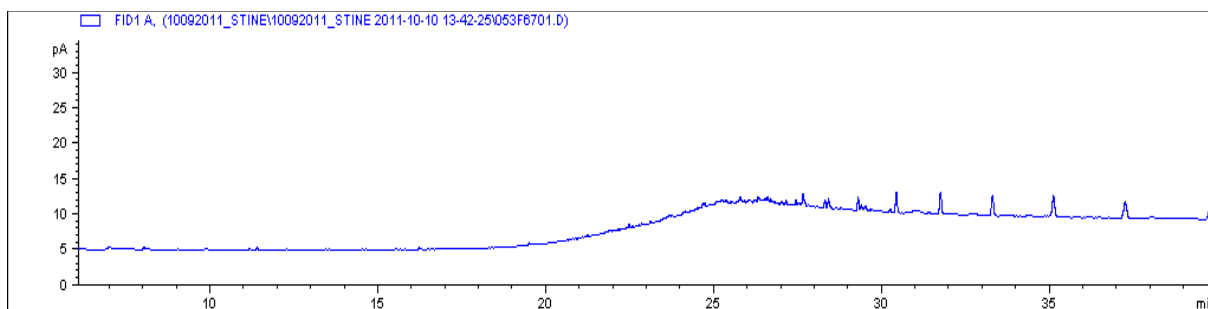


Figur 94: GC-FID kromatogram av prøven AA02

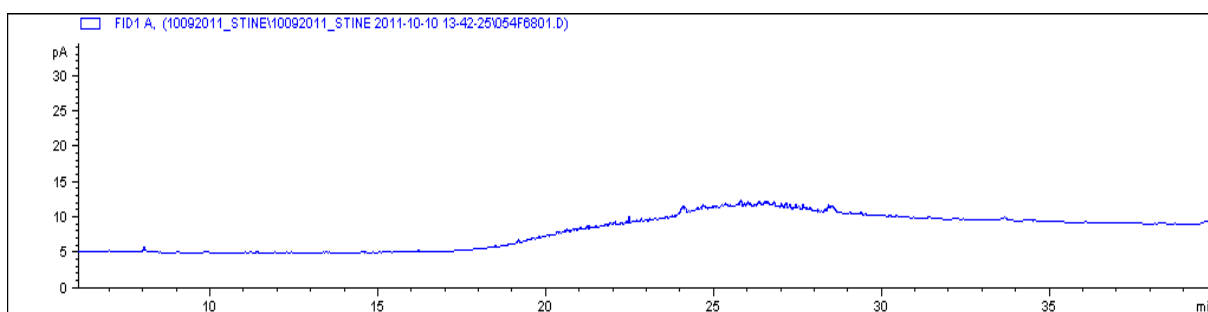


Figur 95: GC-FID kromatogram av prøven AA03

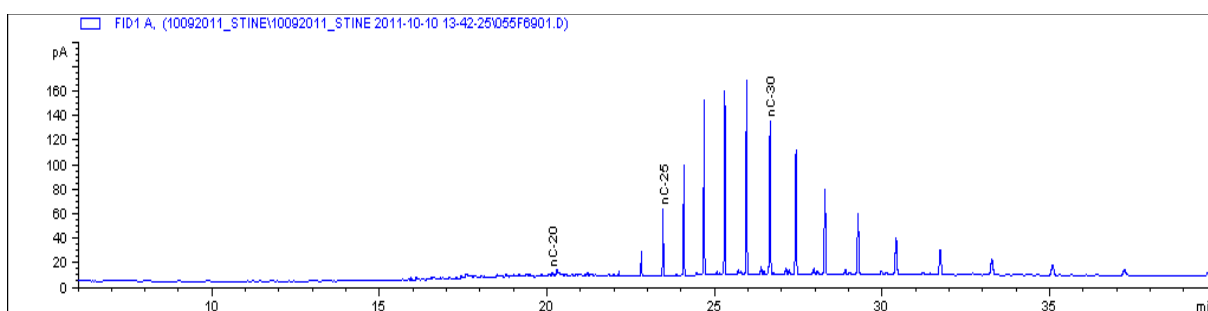
## Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



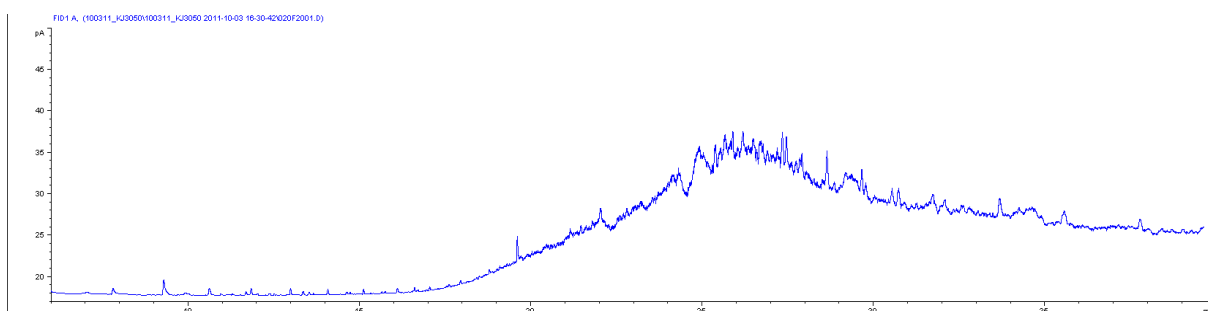
Figur 96: GC-FID kromatogram av prøven AA04



Figur 97: GC-FID kromatogram av prøven AA05

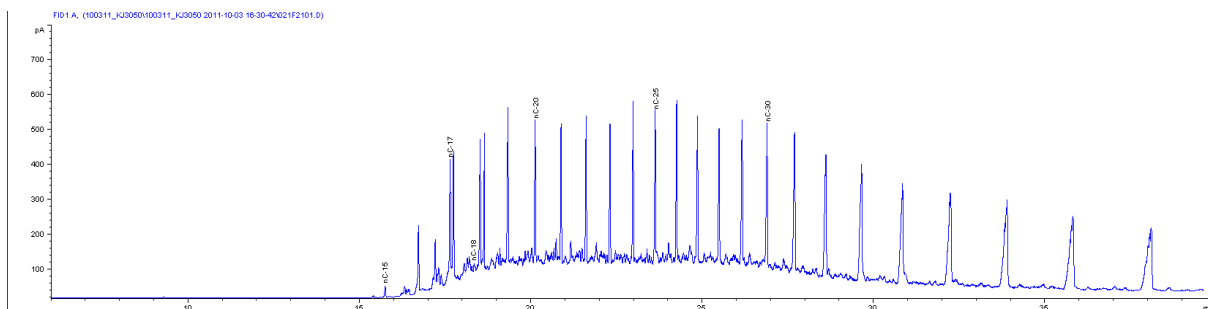


Figur 98: GC-FID kromatogram av prøven AA06

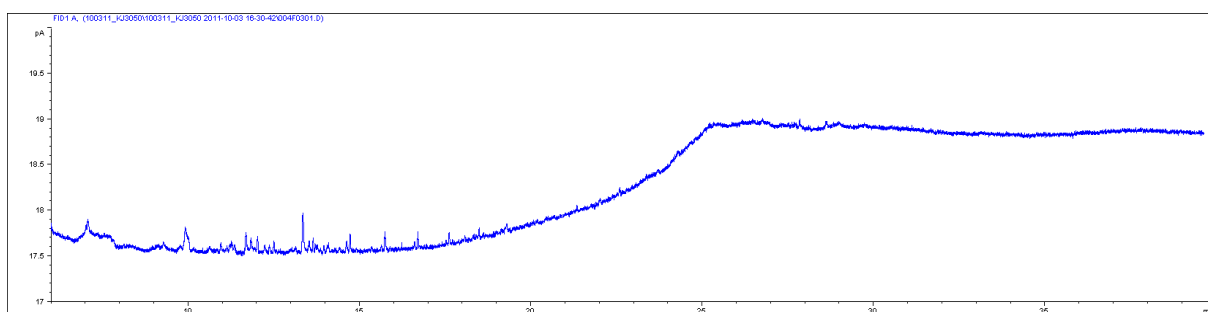


Figur 99: GC-FID kromatogram av prøven AA07

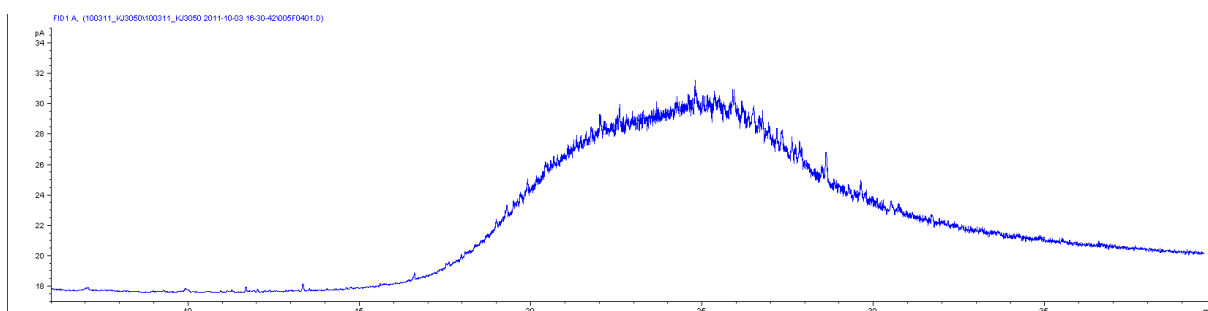
### Vedlegg C: GC-FID kromatogram av oljeprøver



Figur 100: GC-FID kromatogram av prøven AA08

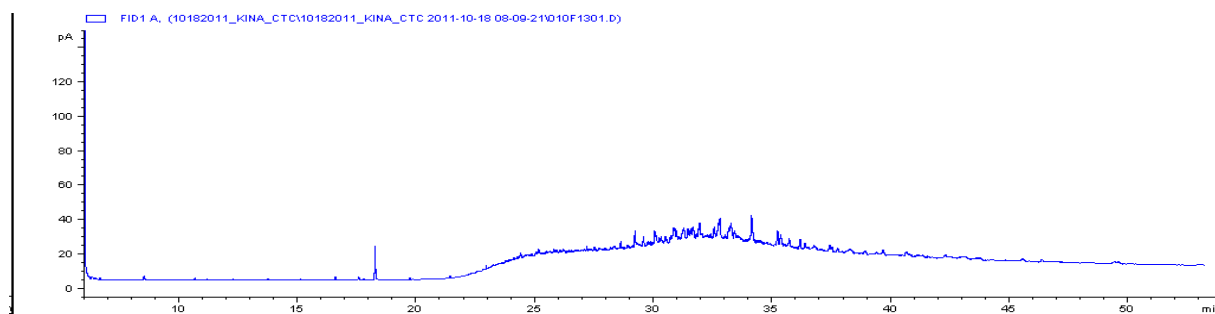


Figur 101: GC-FID kromatogram av prøven BU01

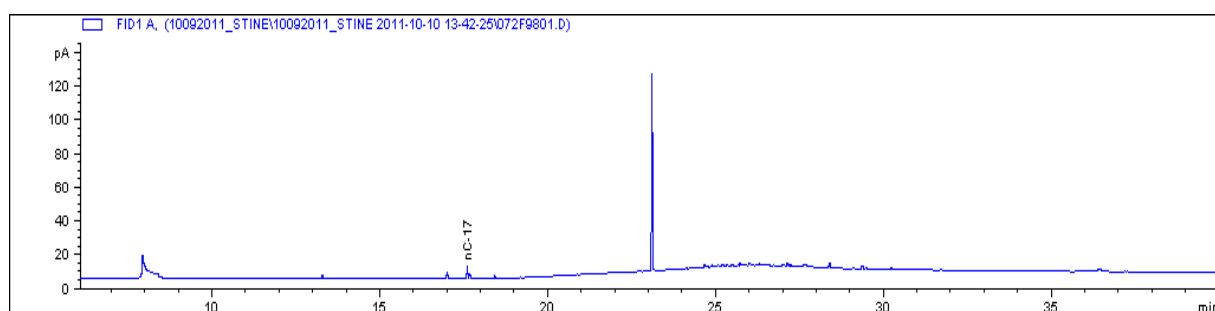


Figur 102: GC-FID kromatogram av prøven BU02

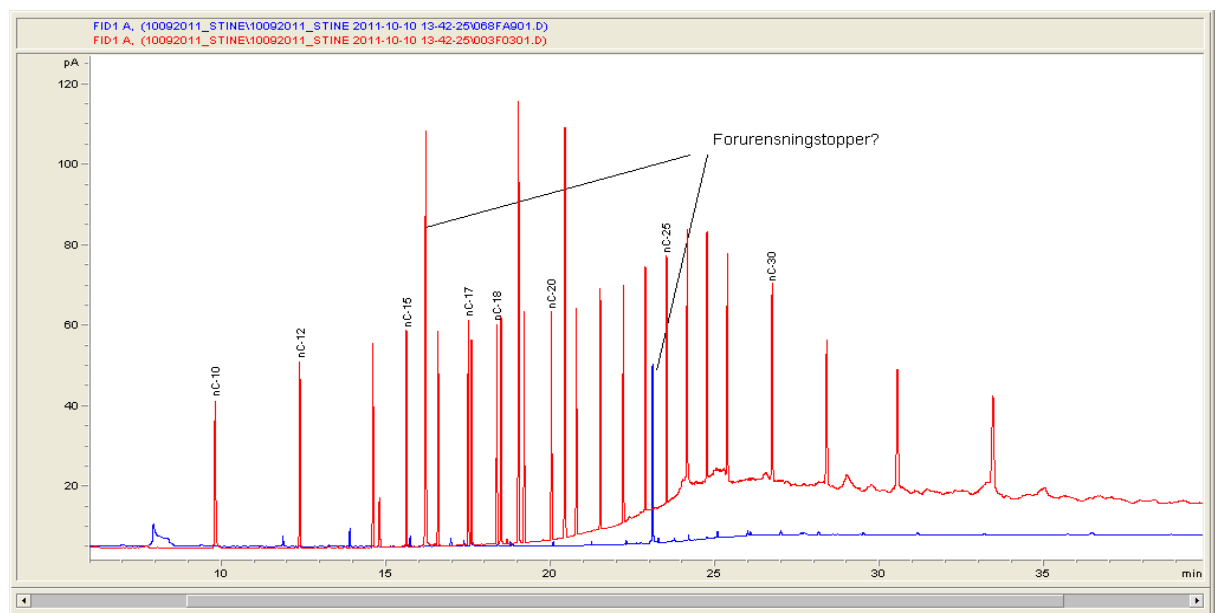
## Vedlegg D: GC-FID kromatogram av reanalysen av prøve AS07 og DCM-blind



Figur 103: GC-FID kromatogram av reanalysen av prøve AS07. Vi ser her at det er en liten UCM hump, og at det er et svakt n-alkan mønster

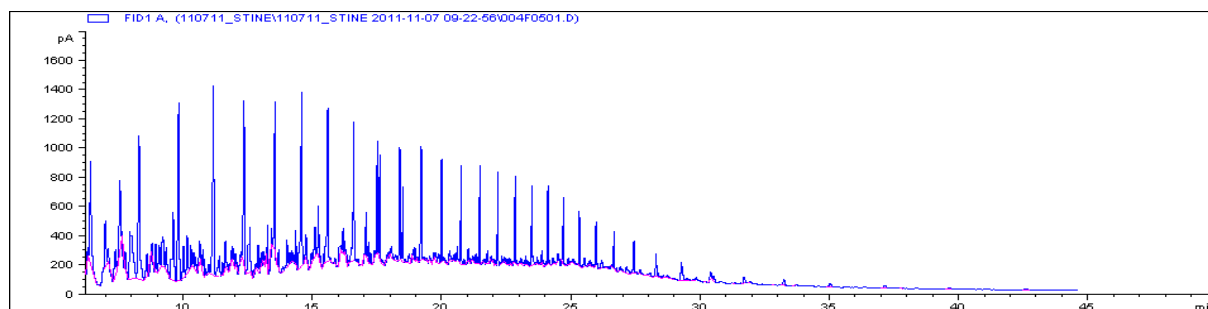


Figur 104: Det opprinnelige GC-FID kromatogrammet av prøve AS07. Her kommer n-alkan mønsteret i skyggen av forurensningstoppen

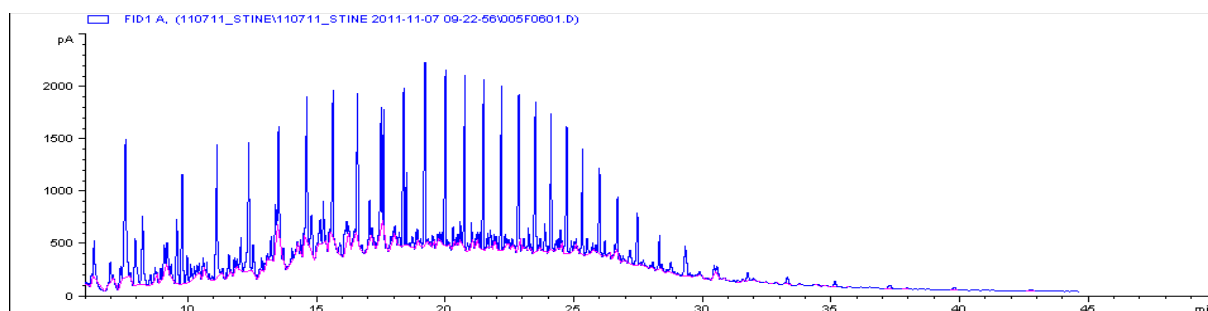


Figur 105: GC-FID kromatogram av n-alkan standard og DCM som er lagt oppå hverandre. Det røde kromatogrammet er n-alkan standarden og det blå er DCM kromatogrammet. Vi ser her at forurensningstoppen som går igjen i mangen av Sula prøvene er i GC-kolonnen, for den er fremtredene i DCM kromatogrammet.

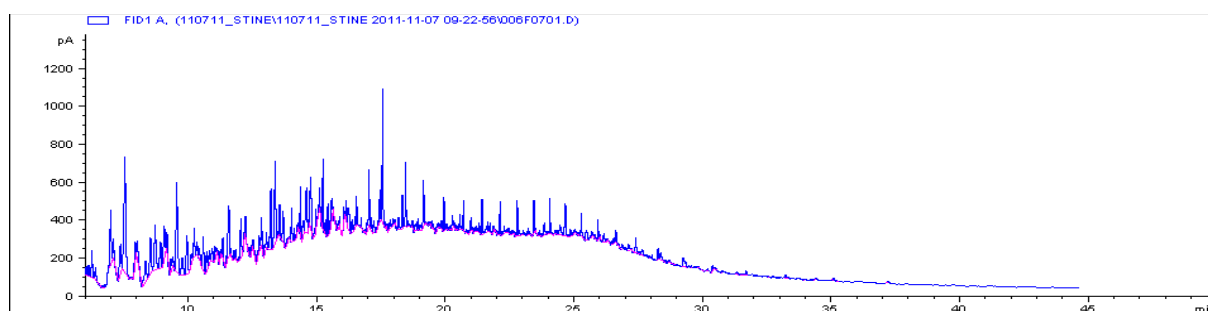
## Vedlegg E: GC-FID kromatogram av ferske sammenligningsoljer



Figur 106: GC-FID kromatogram av Statfjord C råoljen



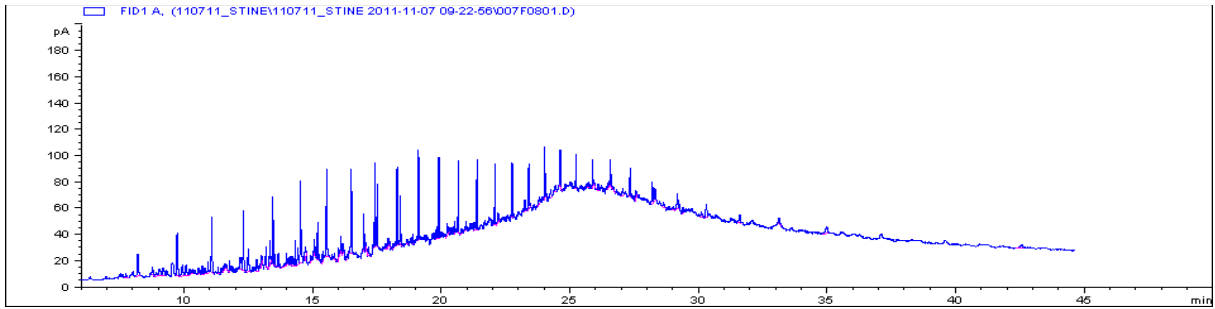
Figur 107: GC-FID kromatogram av Norne råoljen



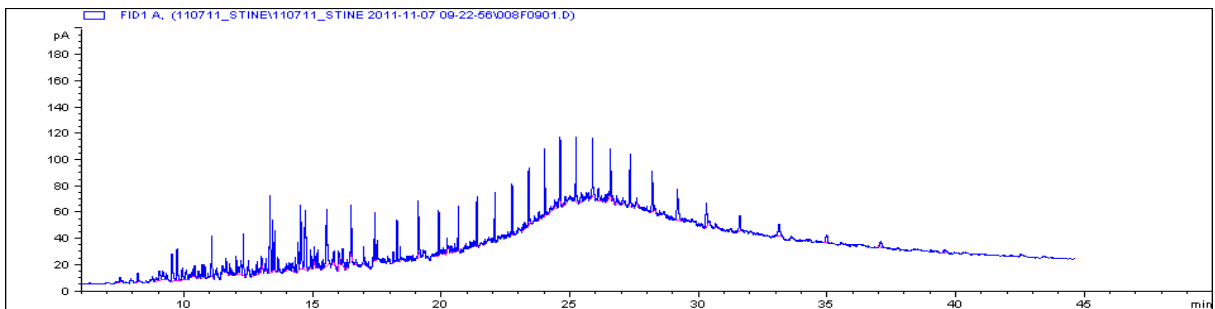
Figur 108: GC-FID kromatogram av Troll B råoljen



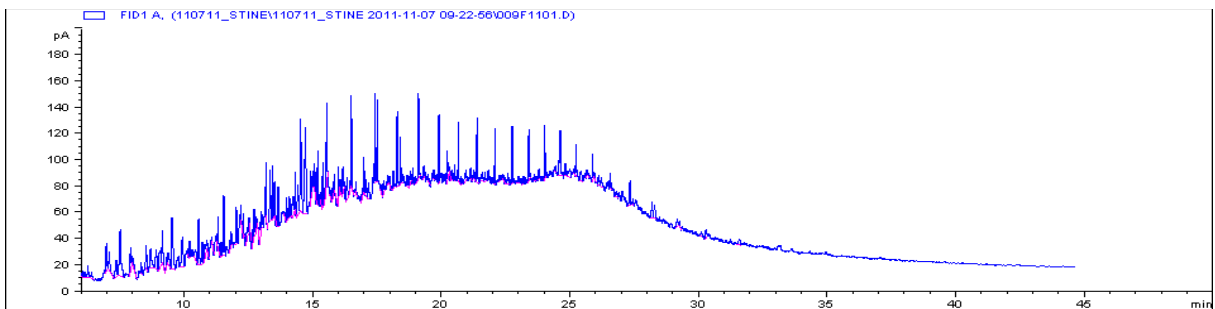
## Vedlegg E: GC-FID kromatogram av ferske sammenligningsoljer



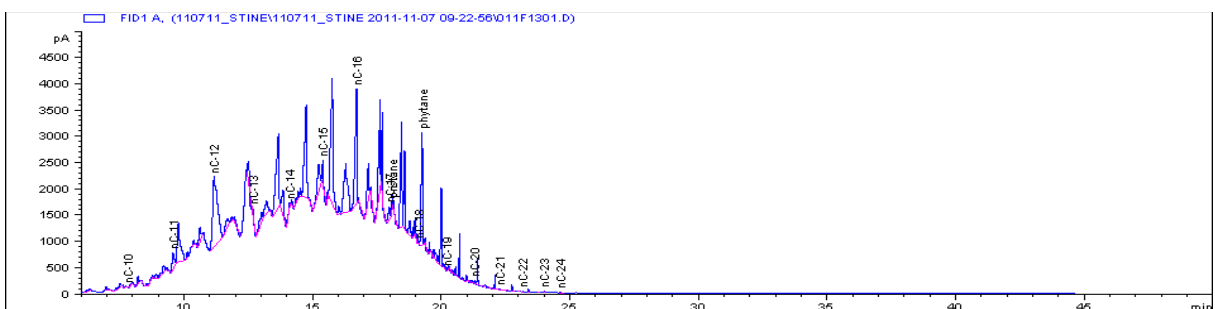
Figur 109: GC-FID kromatogram av IF180 bunkersoljen



Figur 110: GC-FID kromatogram av IF380 bunkersoljen



Figur 111: GC-FID kromatogram av Grane råoljen



Figur 112: GC-FID kromatogram av Diesel

## Vedlegg F: Komponenter analysert ved hjelp av GC-MS

### F.1: Biomarkører

Tabell 6: Navn og forkortelser for biomarkørene hopaner. (CEN 2006)

Komponent	Forkortelser	m/z
18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopan	27 Ts	191
17 $\alpha$ (H)-22,19,30-trisnorhopan	27 Tm	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopan	28ab	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-norhopan	25nor30ab	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopan	29ab	191
18 $\alpha$ (H)-30-norneohopan	29Ts	191
15 $\alpha$ -metyl-17 $\alpha$ (H)-27-norhopan (diahopan)	30d	191
17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-norhopan (normoretan)	29ba	191
18 $\alpha$ (H)-oleanane	30 O	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan	30ab	191
17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopan (moretane)	30ba	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H),22S-homohopan	31abS	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H),22R-homohopan	31abR	191
Gammaceran	30G	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H),22S-bishomohopan	32abS	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H),22R-bishomohopan	32abR	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H),22S-trishomohopan	33abS	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H),22R-trishomohopan	33abR	191

Vedlegg F: Komponenter analysert ved hjelp av GC-MS

Tabell 7: Navn og forkortelser for biomarkørene steraner og diasteraner. (CEN 2006)

Komponent	Forkortelser	m/z
13β(H),17α(H),20S-cholestan (diasteran)	27dbS	217
13β(H),17α(H),20R-cholestan (diasteran)	27dbR	217
24-metyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20R-cholestan	28aaR	217
24-etyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20S-cholestan	29aaS	217
24-etyl-5α(H),14β(H),17β(H), 20R-cholestan	29bbR	217
24-etyl-5α(H),14β(H),17β(H), 20S-cholestan	29bbS	217
24-etyl-5α(H),14α(H),17α(H), 20R-cholestan	29aaR	217
5α(H),14β(H),17β(H), 20R-cholestan	27bbR	218
5α(H),14β(H),17β(H), 20S-cholestan	27bbS	218
24-metyl-5α(H),14β(H),17β(H), 20R-cholestan	28bbR	218
24-metyl-5α(H),14β(H),17β(H), 20S-cholestan	28bbS	218
24-etyl-5α(H),14β(H),17β(H), 20R-cholestan	29bbR	218
24-etyl-5α(H),14β(H),17β(H), 20S-cholestan	29bbS	218

Tabell 8: Navn og forkortelser for biomarkørene triaromatiske steraner. (CEN 2006)

Komponent	Forkortelser	m/z
C20-triaromatisk steran	C20TA	231
C21-triaromatisk steran	C21TA	231
C26, 20S-triaromatisk steran	SC26TA	231
C26,20R- +C27,20S-triaromatisk steran	RC26TA+SC27TA	231
C28,20S-triaromatisk steran	SC28TA	231
C27,20R-triaromatisk steran	RC27TA	231
C28,20R-triaromatisk steran	RC28TA	231

Tabell 9: Forkortelser på diagnostiske forhold av biomarkører.

Diagnostisk forhold	Forkortelser
27bb(S+R)areal/28bb(S+R)areal + 29bb(S+R)areal	27bbSTER
28bb(S+R)areal/27bb(S+R)areal + 29bb(S+R)areal	28bbSTER
29bb(S+R)areal/27bb(S+R)areal + 28bb(S+R)areal	29bbSTER

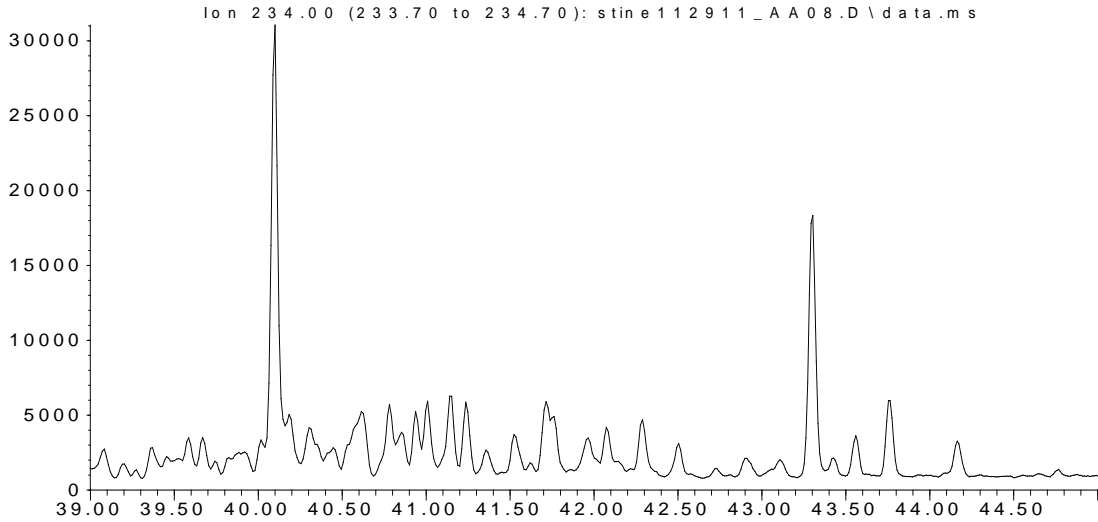
**F.2: Polyaromatiske hydrokarboner****Tabell 10: Navn og forkortelser for polyaromatiske hydrokarboner (PAH). (CEN 2006)**

Komponent	Forkortelser	Antall ringer	m/z
Fenantren	F	3	178
C <sub>2</sub> -fenantrener	C <sub>2</sub> -fen	3	206
C <sub>3</sub> -fenantrener	C <sub>3</sub> -fen	3	220
C <sub>4</sub> -fenantrener	C <sub>4</sub> -fen	3	234
2-metyl fenantren	2-MF	3	192
1-metyl fenantren	1-MF	3	192
Reten	Reten	3	234
Dibenzotiofen	DBT	3	184
C <sub>2</sub> -dibenzotiofen	C <sub>2</sub> -dbt	3	212
C <sub>3</sub> -dibenzotiofen	C <sub>3</sub> -dbt	3	226
4-metyl dibenzotiofen	4-MDBT	3	198
1-metyl dibenzotiofen	1-MDBT	3	198
Benzo(a)fluoren	BaF	4	216
Benzo(b+c)fluoren	Bb+cF	4	216
2-metylpyren	2-MPy	4	216
4-metylpyren	4-MPy	4	216
1-methylpyren	1-MPy	4	216
C <sub>3</sub> -krysener	C <sub>3</sub> -kry	4	270

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram

### G.1: Et utvalg ionekromatogram av reten, m/z 234, som viser forskjellen på råolje og bunkersoljer

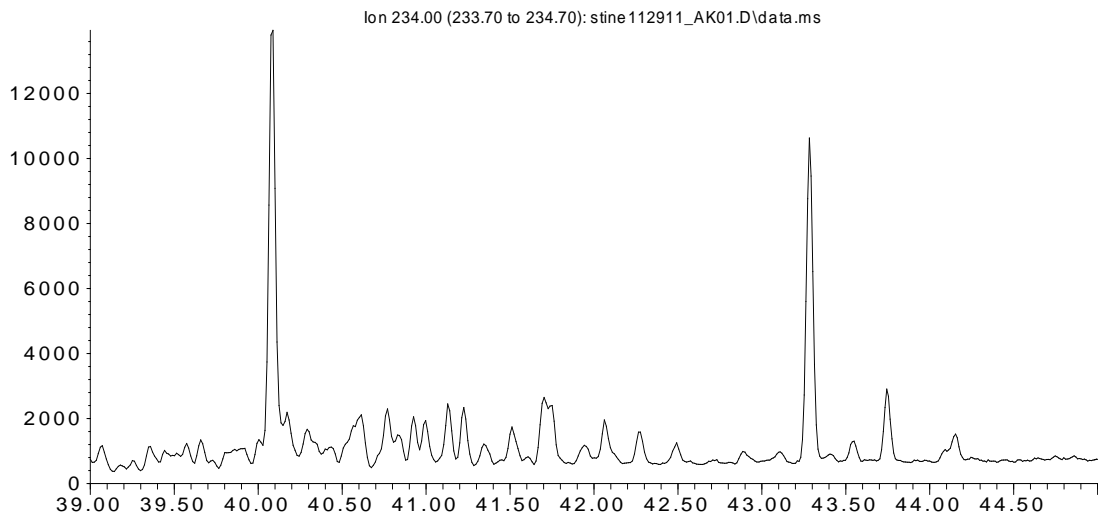
Abundance



Time-->

**Figur 113:** Ionekromatogram av prøven AA08 som er en råolje. Reten toppen etter 40 min er framtreddende, noe som er karakteristisk for råolje.

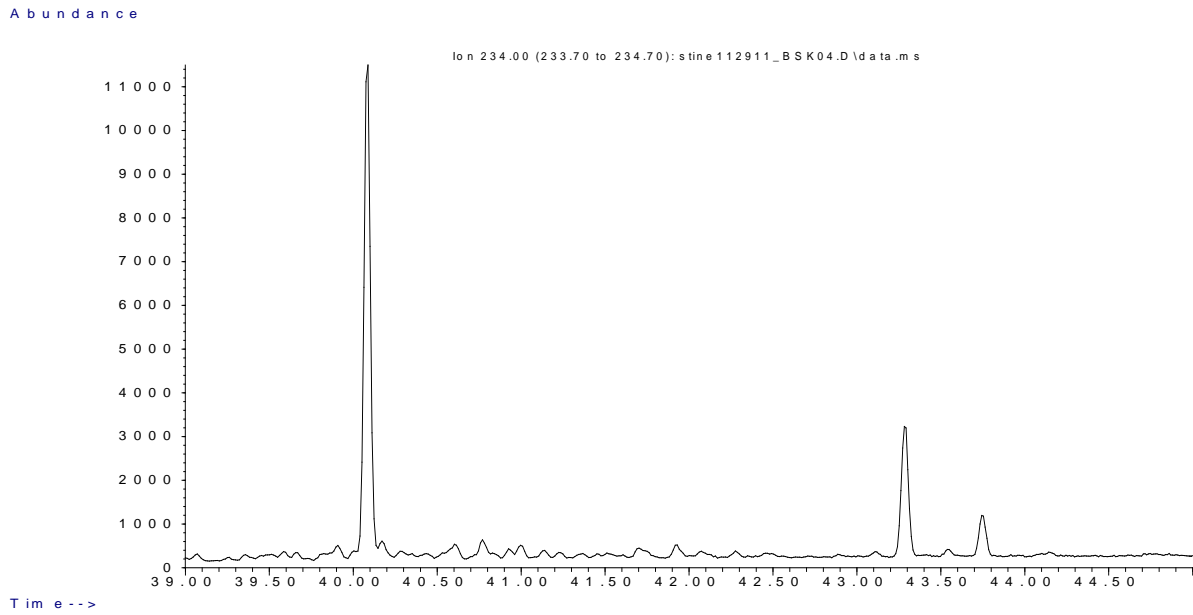
Abundance



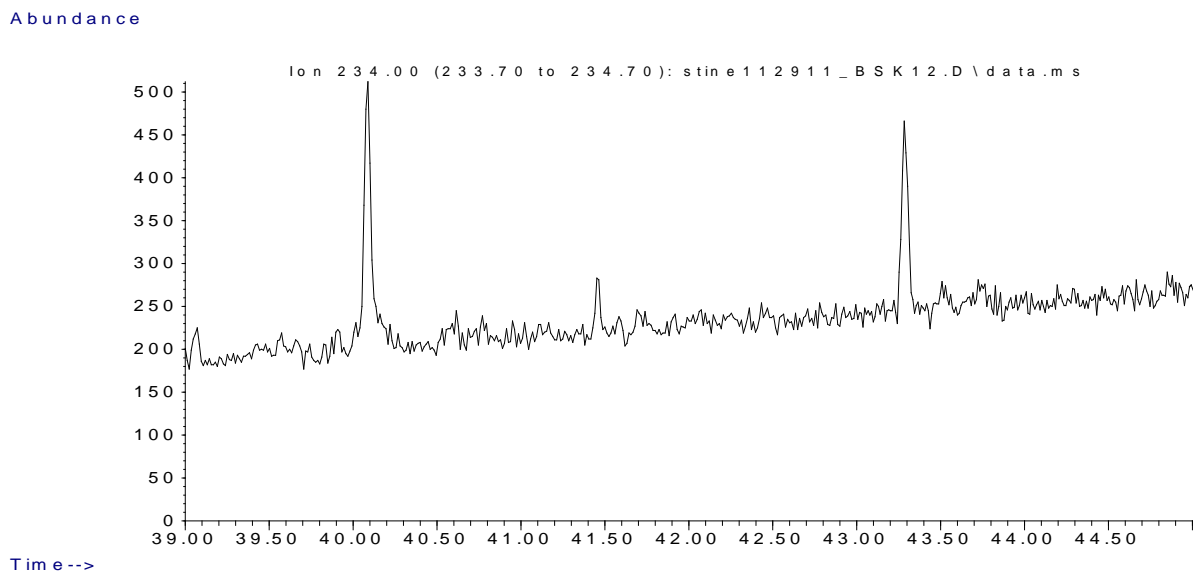
Time-->

**Figur 114:** Ionekromatogram av prøven AK01 som er en råolje. Reten toppen etter 40 min er framtreddende, noe som er karakteristisk for råolje.

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram



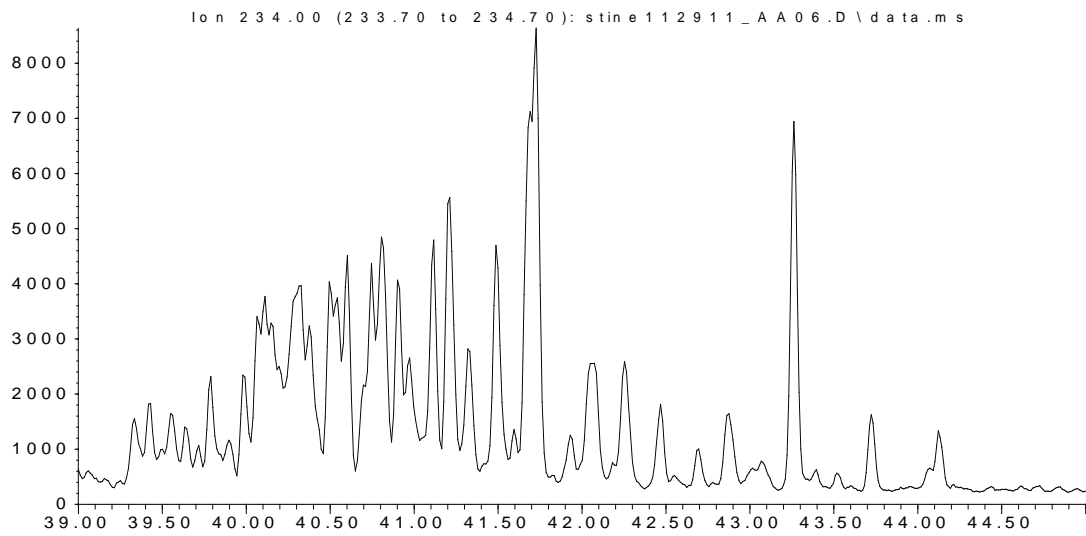
**Figur 115:** Ionekromatogram av prøven BSK04 som er en råolje. Reten toppen etter 40 min er framtreddende, noe som er karakteristisk for råolje.



**Figur 116:** Ionekromatogram av prøven BSK12 som kan se ut som bunkersolje i PLS-DA modellen Figur 39. Det er lav respons i kromatogrammet grunnet lave konsentrasjoner, men det er en tydelig retentopp etter 40 min som indikerer at prøven er råolje.

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram

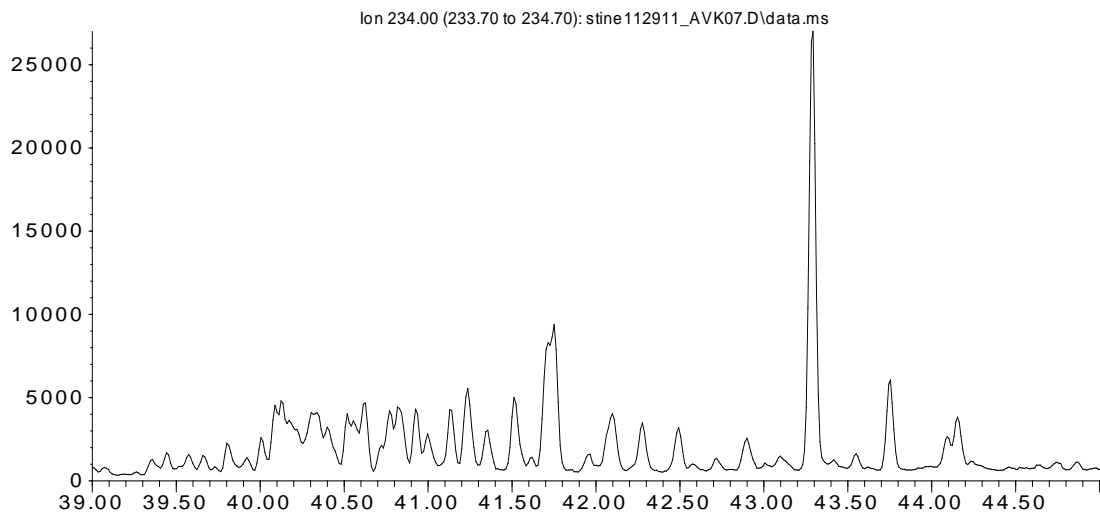
Abundance



Time-->

**Figur 117:** Ionekromatogram av prøven AA06 som er en bunkersolje. Reten toppen er ikke tilstede etter 40 min, noe som er karakteristisk for bunkersolje.

Abundance

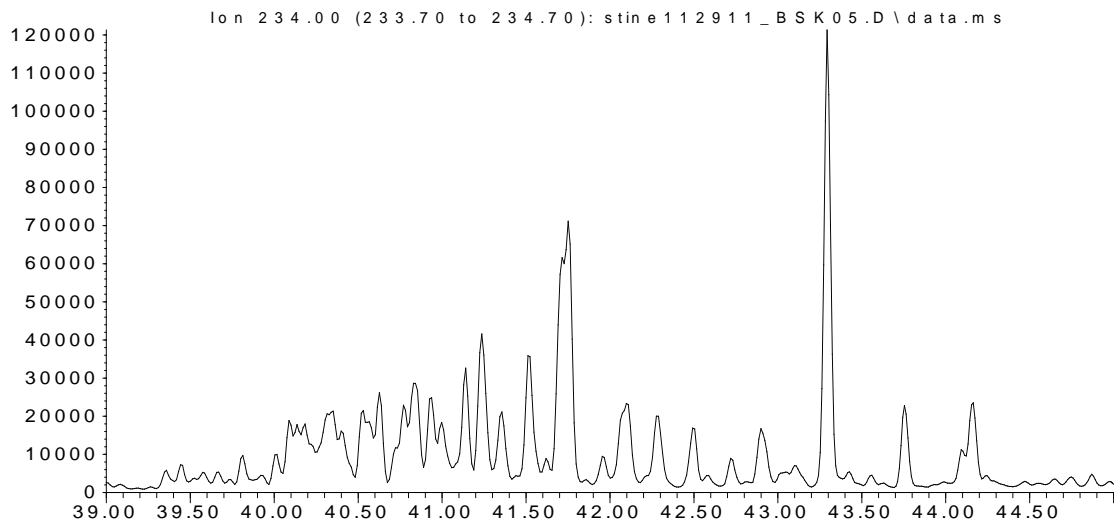


Time-->

**Figur 118:** Ionekromatogram prøven AVK07 som er en bunkersolje. Reten toppen er ikke tilstede etter 40 min, noe som er karakteristisk for bunkersolje.

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram

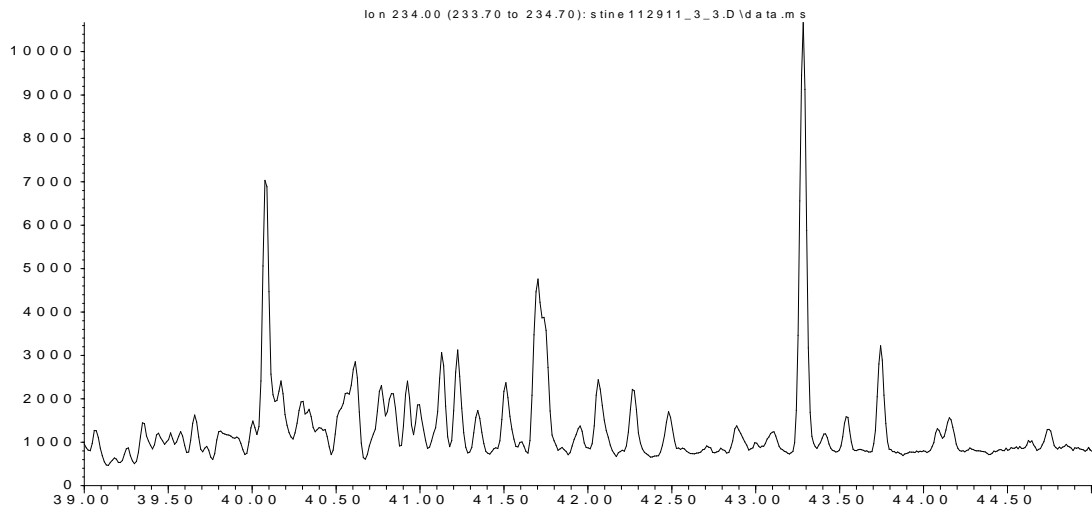
Abundance



Time-->

**Figur 119:** Ionekromatogram av prøven BSK05 som er en bunkersolje. Reten toppen er ikke tilstede etter 40 min, noe som er karakteristisk for bunkersolje.

Abundance

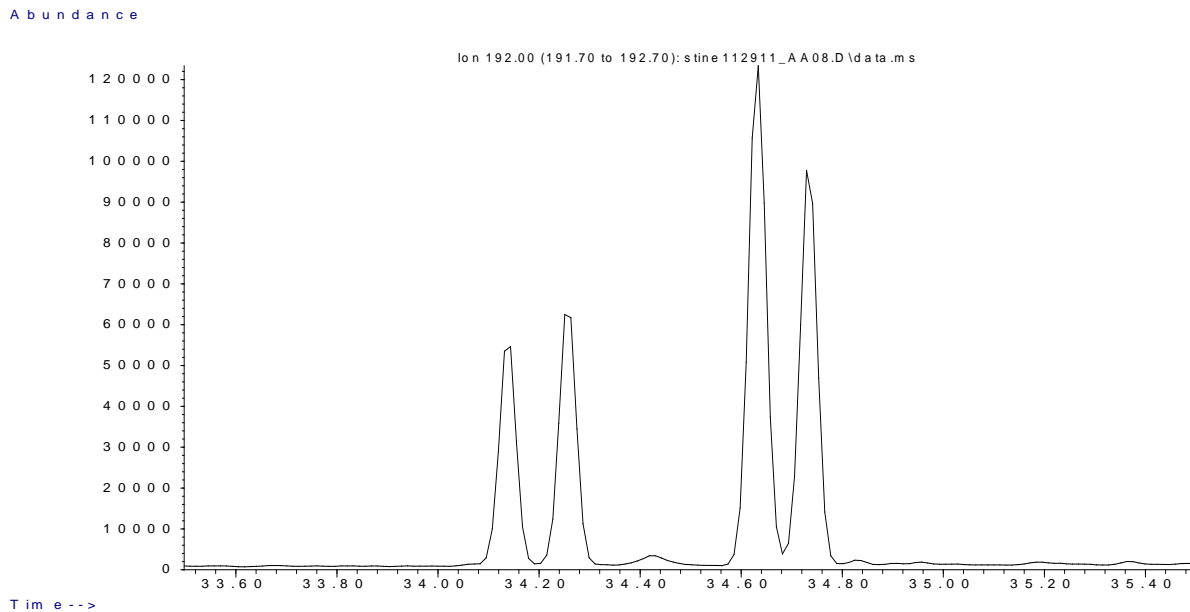


Time-->

**Figur 120:** Ionekromatogram av prøven BS03 som er bestemt til bunkersolje av PCA og PLS-DA modellene. Kromatogrammet inneholder en klar retentopp etter 40 min som kan indikere at denne prøven egentlig er råolje.

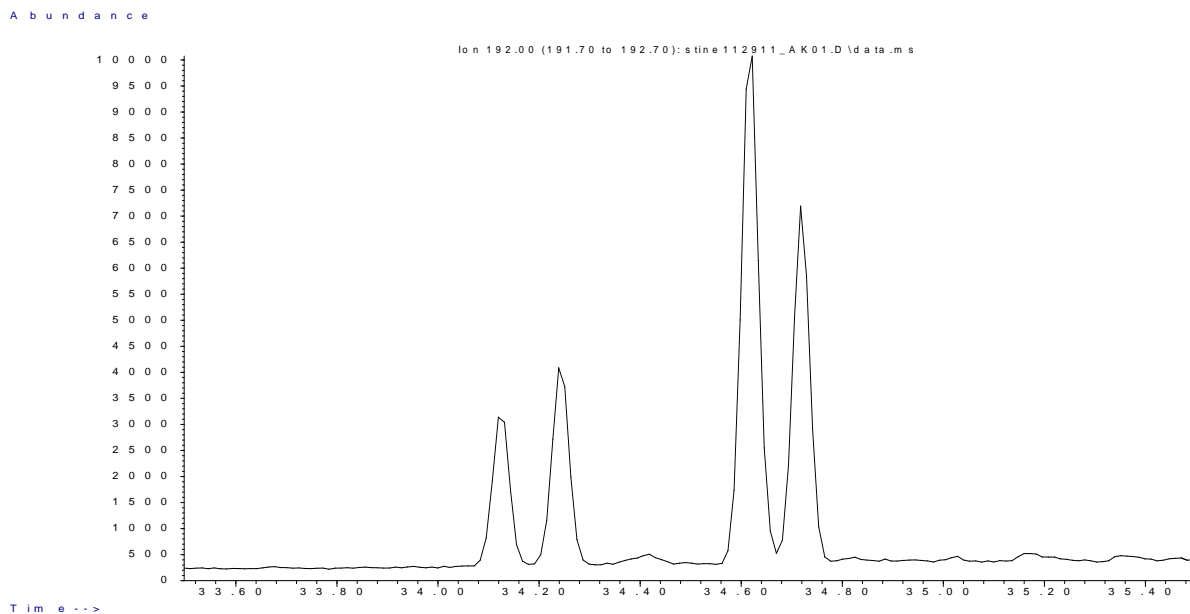


**G.2: Et utvalg ionekromatogram av metylfenantren og metylantransen, m/z 192, som viser forskjellen på råoljer og bunkersoljer.**



Time-->

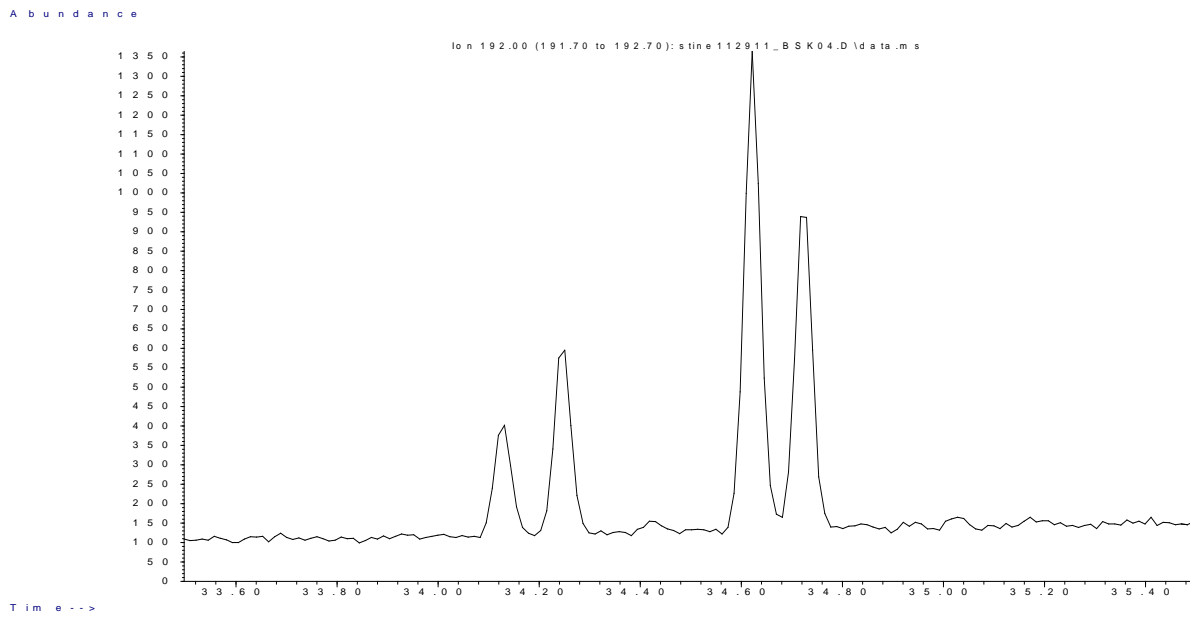
**Figur 121: Ionekromatogram av prøven AA08 som er en råolje. Metylfenantren dublettene etter 34,20 min er lavere enn dublettene etter 34,70 min, og det er ingen metylantransen topp etter 34,40 min. Dette er karakteristisk for råolje.**



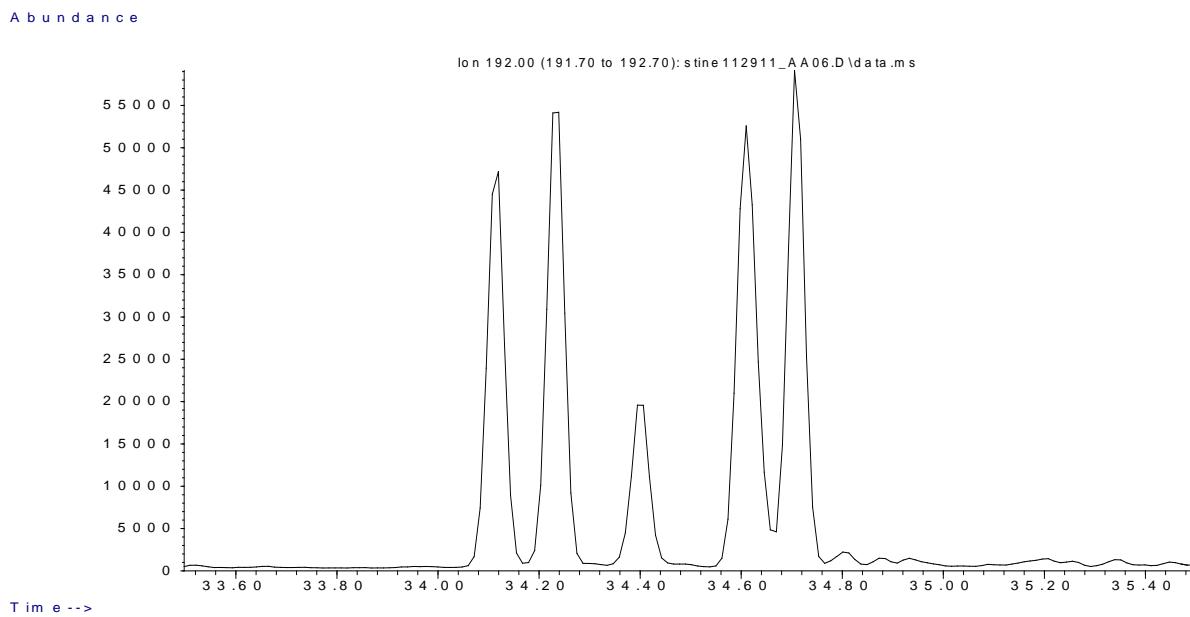
Time-->

**Figur 122: Ionekromatogram av prøven AK01 som er en råolje. Metylfenantren dublettene etter 34,20 min er lavere enn dublettene etter 34,70 min, og det er ingen metylantransen topp etter 34,40 min. Dette er karakteristisk for råolje.**

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram

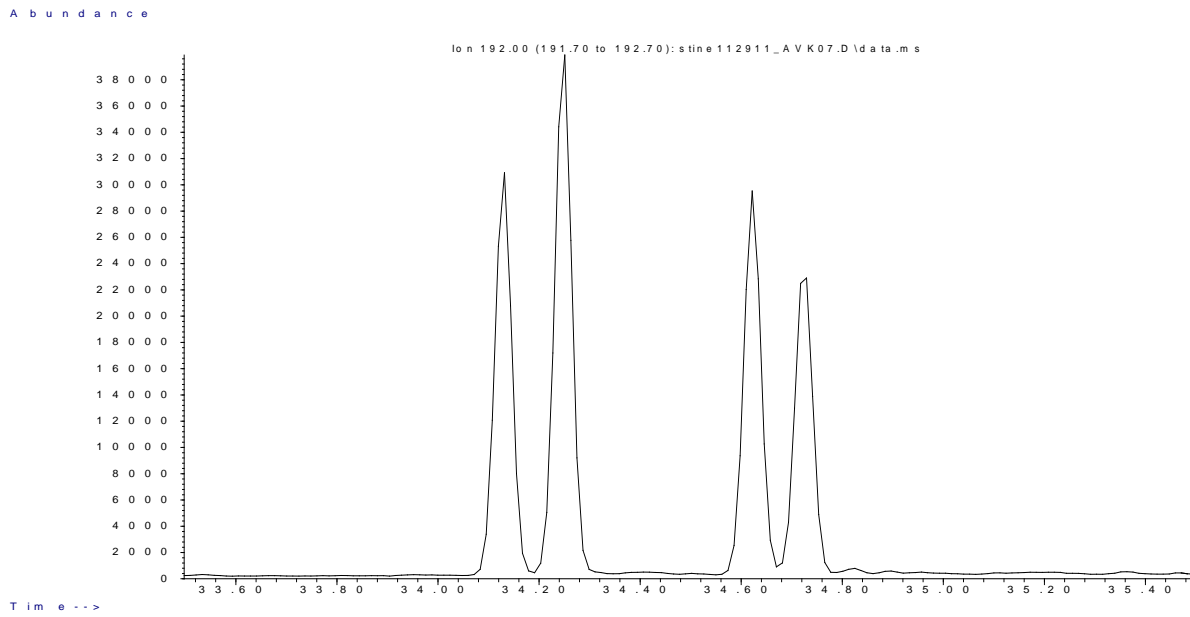


**Figur 123:** Ionekromatogram av prøven BSK04 som er en råolje. Metylfenantren dublettene etter 34,20 min er lavere enn dublettene etter 34,70 min, og det er ingen metylantransen topp etter 34,40 min. Dette er karakteristisk for råolje.

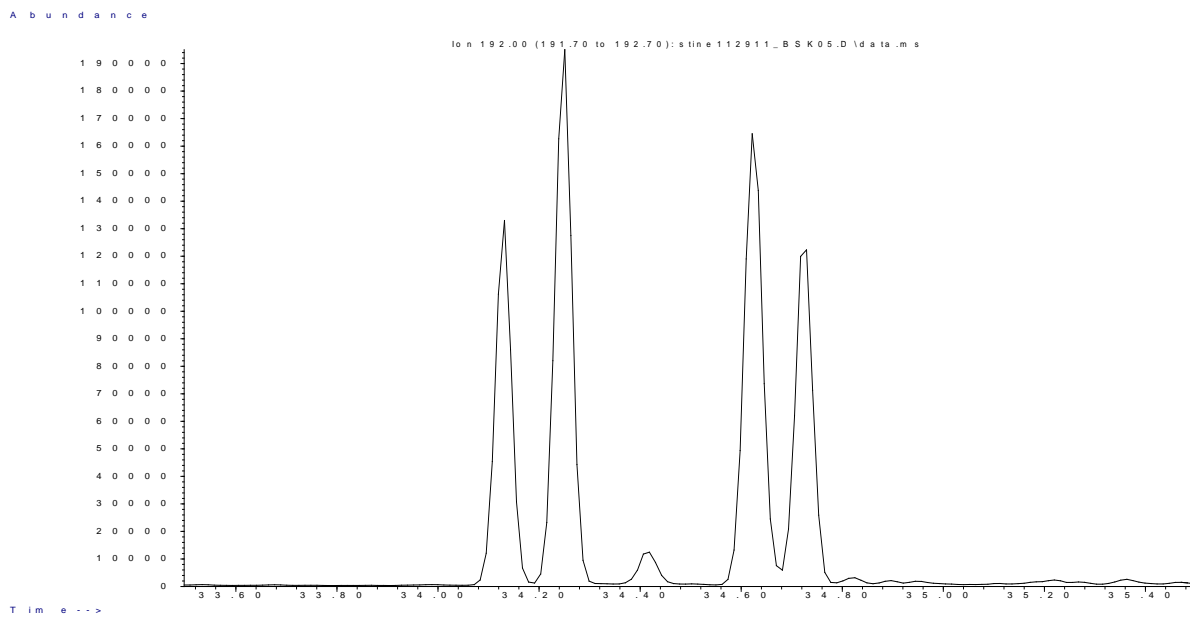


**Figur 124:** Ionekromatogram av prøven AA06 som er en bunkersolje. Metylfenantren dublettene etter 34,20 min er like høy som dublettene etter 34,70 min, og det er en klar metylantransen topp etter 34,40 min. Dette er karakteristisk for bunkersolje.

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram

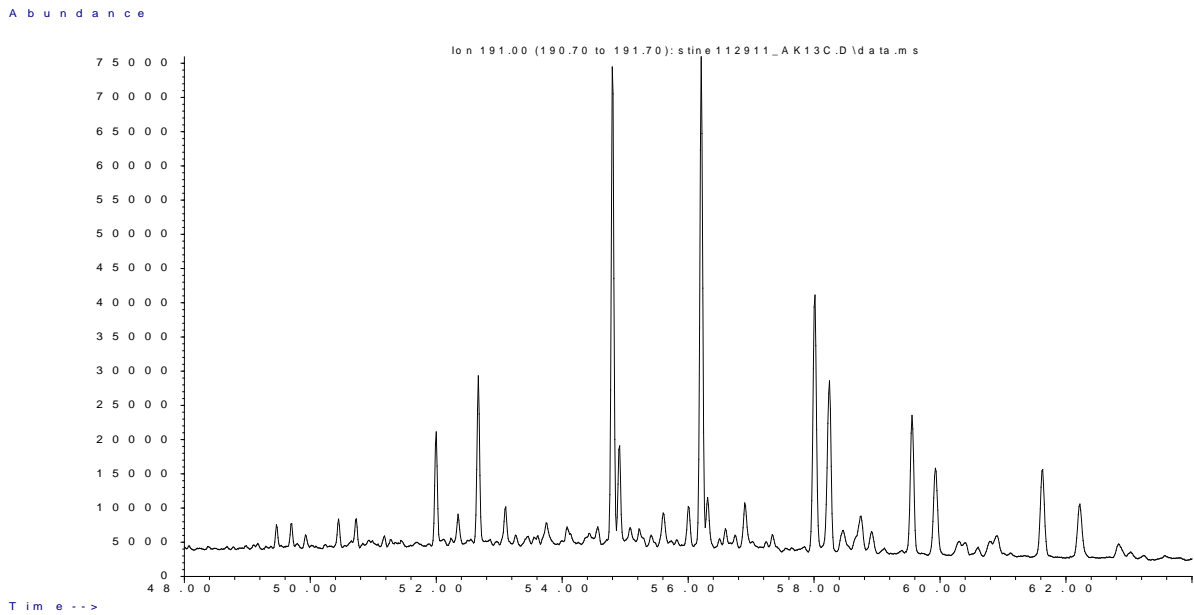


**Figur 125:** Ionekromatogram av prøven AVK07 som er en bunkersolje. Metylfenantren dublettene etter 34,20 min er høyere enn dublettene etter 34,70 min, og det er ingen metylantransen topp etter 34,40 min, dublettene er karakteristisk for bunkersolje.

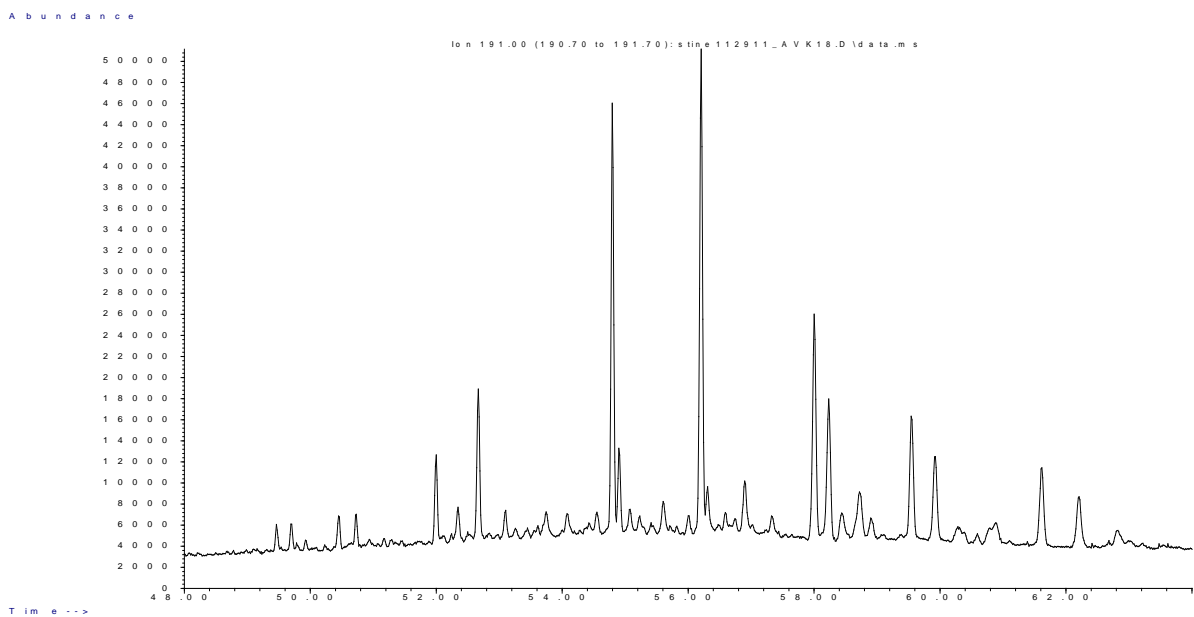


**Figur 126:** Ionekromatogram av prøven BSK05 som er en bunkersolje. Metylfenantren dublettene etter 34,20 min er høyere enn dublettene etter 34,70 min, og det er en liten metylantransen topp etter 34,40 min. Dette er karakteristisk for bunkersolje.

### G.3: Et utvalg ionekromatogram av hopaner, m/z 191, som viser forskjellen på nordsjø- og ikke-nordsjøråoljer

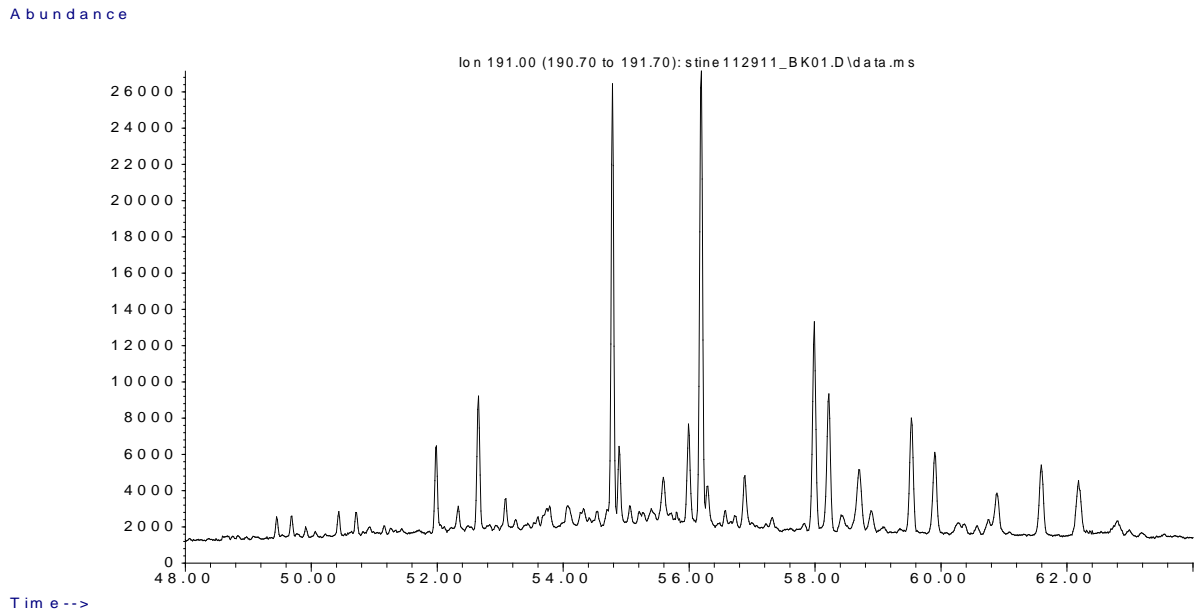


Figur 127: Ionekromatogram av prøven AK13\_C som er en ikke-nordsjøråolje. Vi ser her at 30 O toppen etter 56,0 min er fremtredende, noe som er karakteristisk for ikke-nordsjøråoljer.

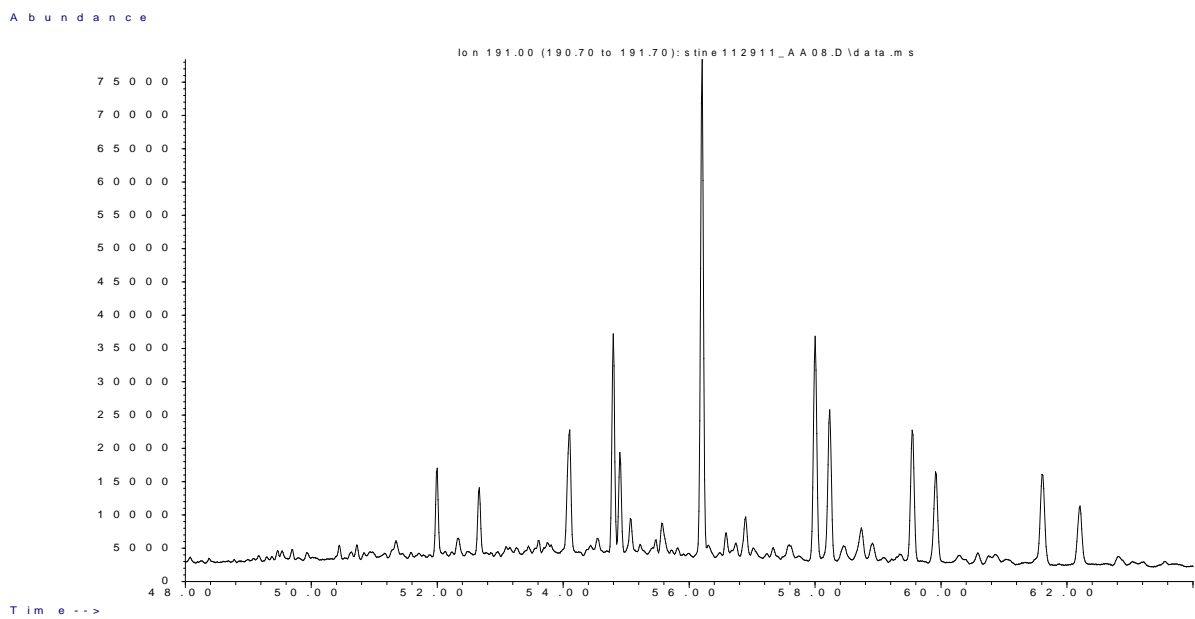


Figur 128: Ionekromatogram av prøven AVK18 som er en ikke-nordsjøråolje. Vi ser her at 30 O toppen etter 56,0 min er fremtredende, noe som er karakteristisk for ikke-nordsjøråoljer.

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram

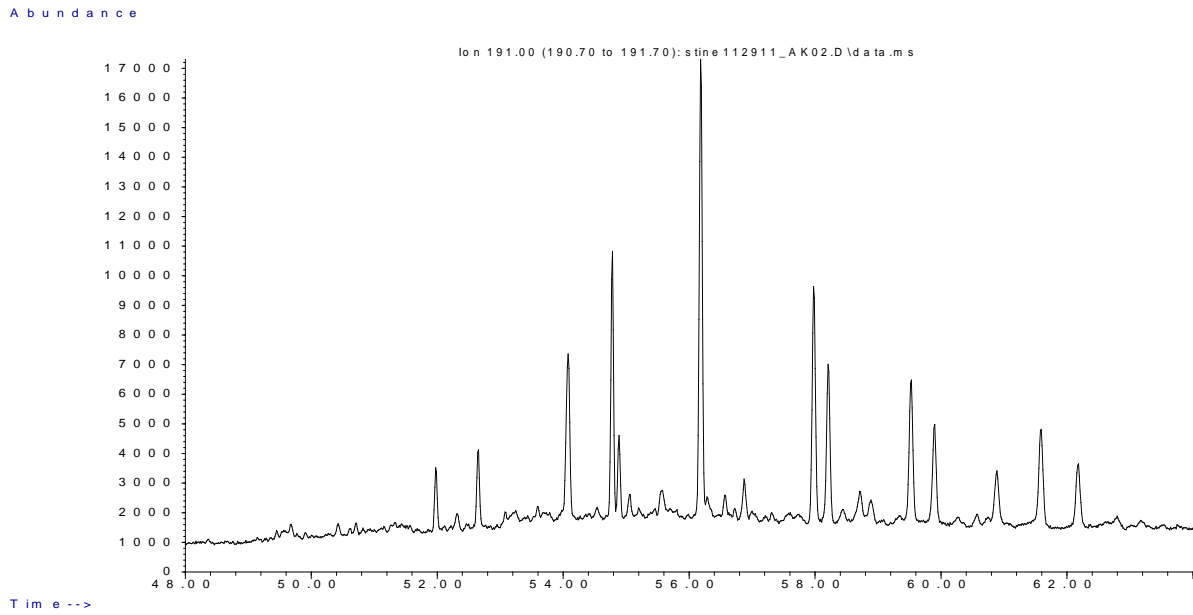


**Figur 129:** Ionekromatogram av prøven BK01 som er en ikke-nordsjøråolje. Vi ser her at 30 O toppen etter 56,0 min er fremtredende, noe som er karakteristisk for ikke-nordsjøråoljer.

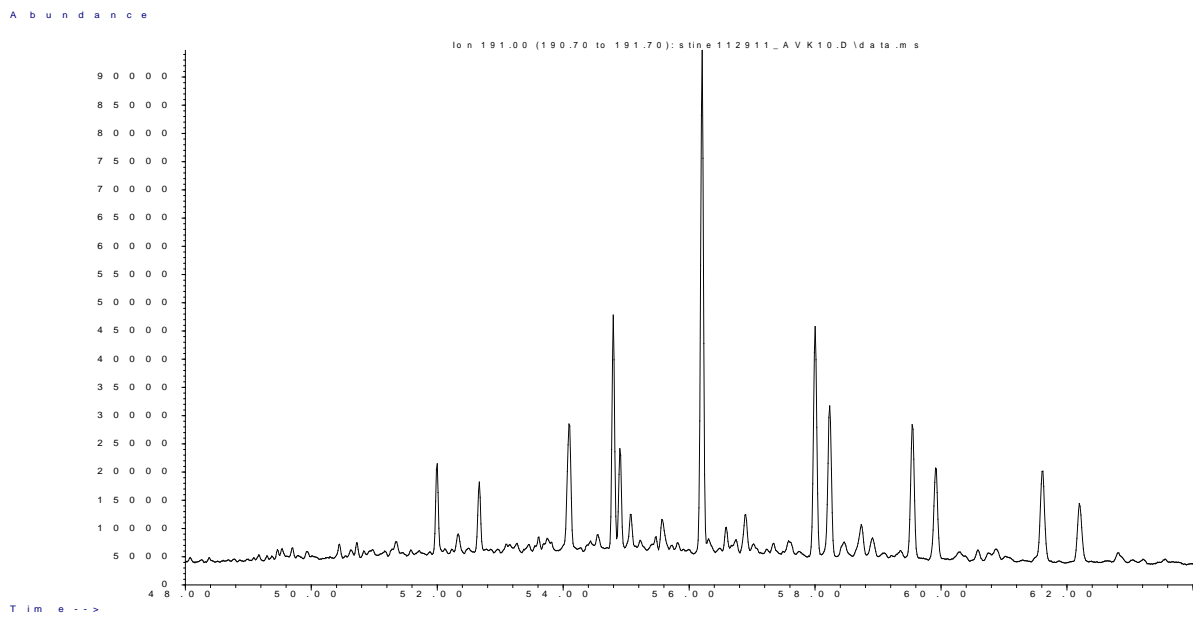


**Figur 130:** Ionekromatogram av prøven AA08 som er en nordsjøråolje. Vi ser her at 30 O toppen ikke er til stede etter 56,0 min, noe som er karakteristisk for nordsjøråoljer.

## Vedlegg G: GC-MS ionekromatogram



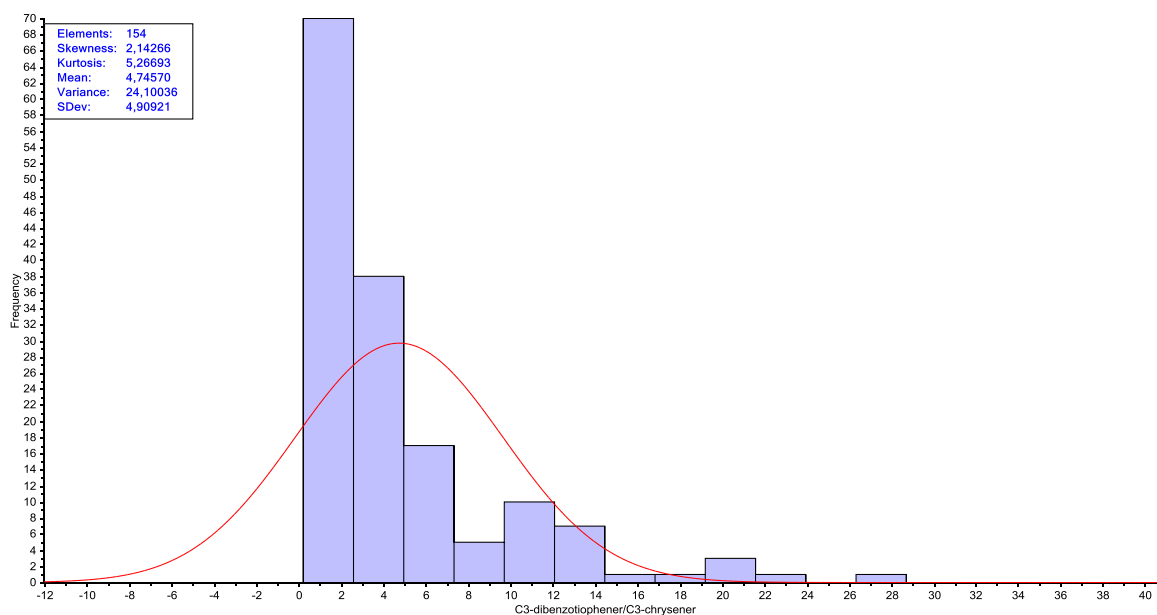
**Figur 131:** Ionekromatogram av prøven AK02 som er en nordsjøråolje. Vi ser her at 30 O toppen ikke er til stede etter 56,0 min, noe som er karakteristisk for nordsjøråoljer.



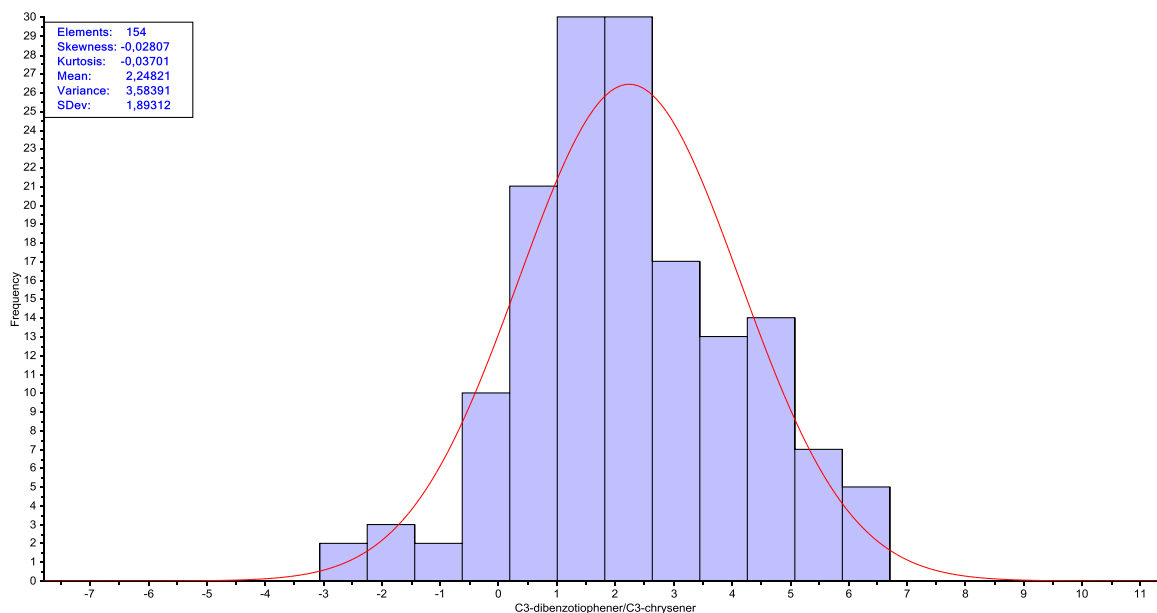
**Figur 132:** Ionekromatogram av prøven AVK10 som er en nordsjøråolje. Vi ser her at 30 O toppen ikke er til stede etter 56,0 min, noe som er karakteristisk for nordsjøråoljer.

## Vedlegg H: Forbehandling av variablene

### H.1: Histogramplott av effekten ved logaritmisk transformasjon

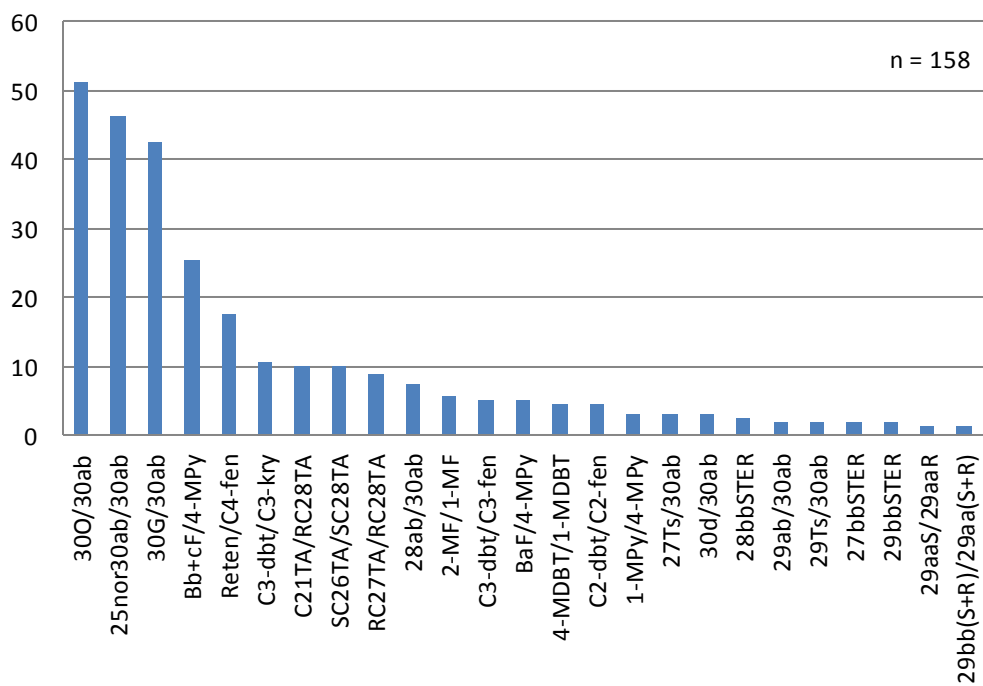


**Figur 133:** Histogramplott av fordelingen av variabelen  $C_3\text{-dbt}/C_3\text{-chr}$  før den er blitt logaritmisk transformert. Skjevheten er 2,143, kurvaturen er 5,267, variansen er 24,1 og standardavviket er 4,909. Variablene er ikke normalfordelt og er skjev mot venstre.



**Figur 134:** Histogramplott av fordelingen av variabelen  $C_3\text{-dbt}/C_3\text{-chr}$  etter den er blitt logaritmisk transformert. Variablene er nå tilnærmet normalfordelt. Skjevheten er -0,028, kurvatur er -0,037, variansen er 3,584 og standardavviket er 1,893.

## H.2: Prosentvis andel ikke-detekterbare verdier i variablene

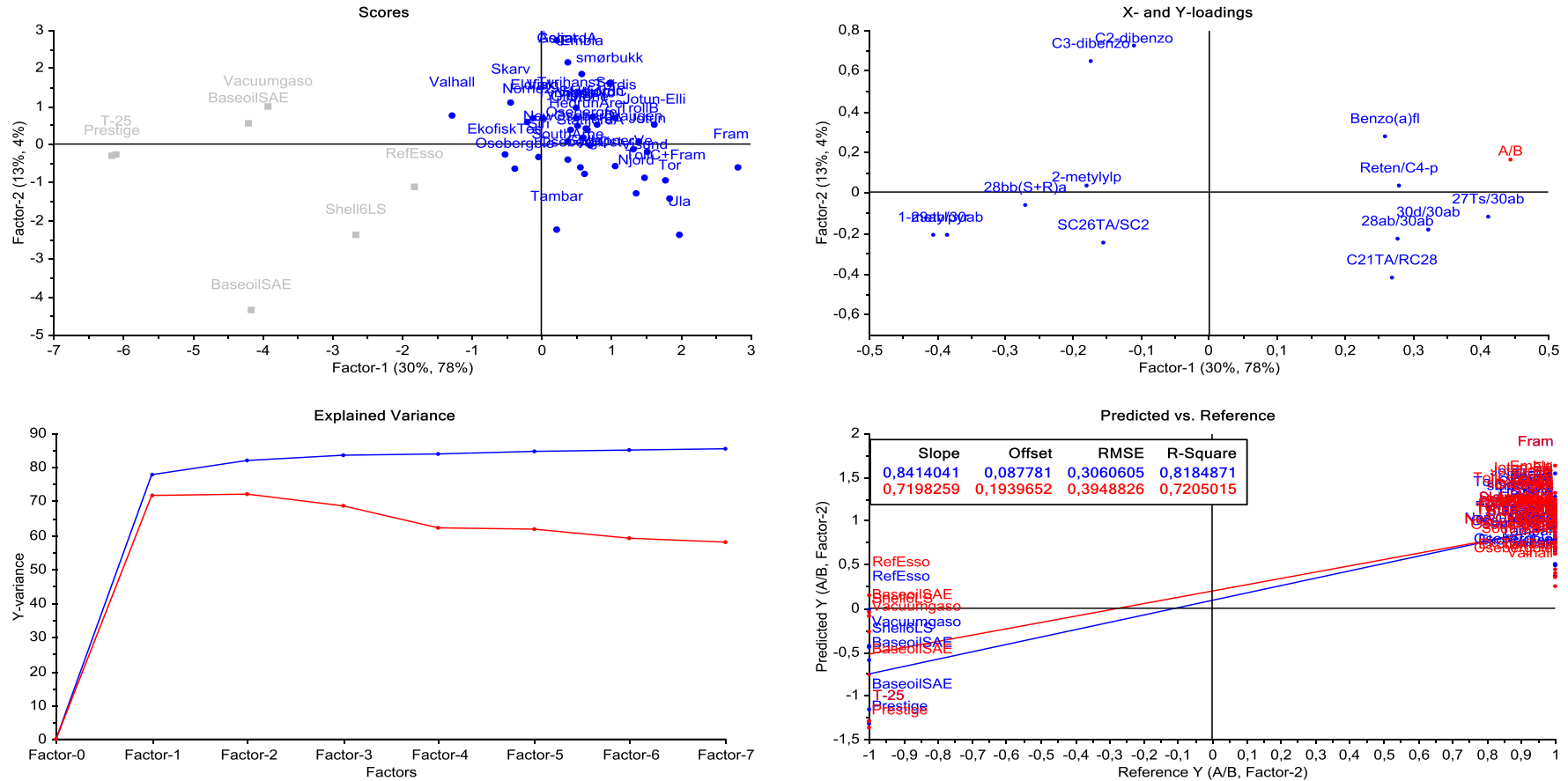


Figur 135: Viser prosentvis hvor mange ikke-detekterbare verdier hvert diagnostisk forhold inneholder. Vi ser her at det er fire diagnostiske forhold som har mer enn 18 % ikke-detekterbare verdier



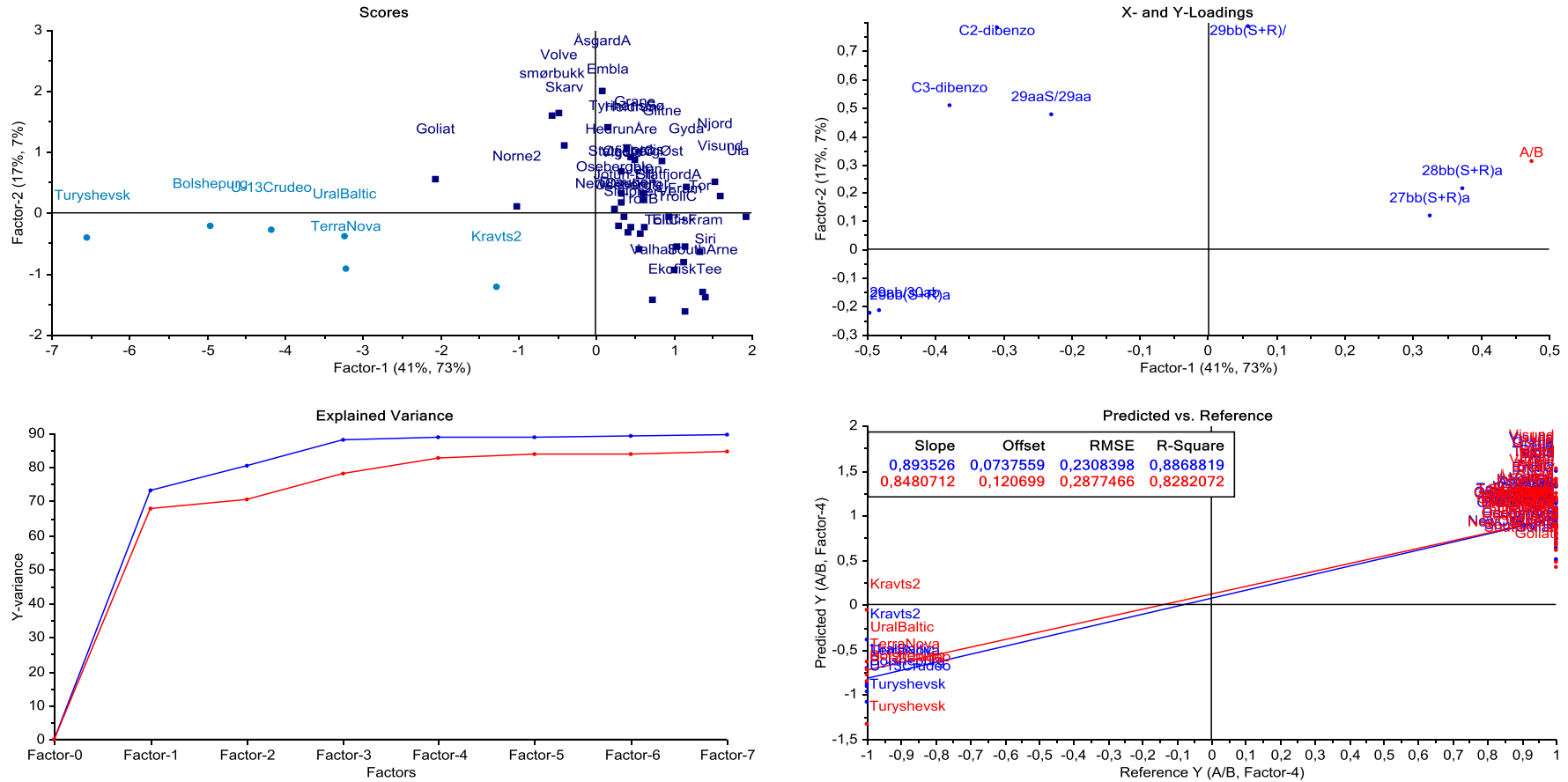
## Vedlegg I: PLS-DA modellene

### I.1: PLS-DA modellen som differensierer mellom råoljer og bunkersoljer.



Figur 136: Kalibrerings- og valideringssteget til PLS-DA modellen som differensierer mellom råoljer og bunkersoljer. I skårplottet er prøver markert med blå råoljer og prøver markert med grå bunkersoljer. Landingsplottet viser hvilke variabler som skiller prøvene i skårplottet. I forklart variansplottet er den blå linjen forklart kalibreringsvarians og rød linje er forklart valideringsvarians. I predikert vs referanseplottet viser Y-aksen kalibreringsverdi (blå) og valideringsverdi (rød) av prøvene.

I.2: PLS-DA modellen som differensierer mellom nordsjøråoljer og ikke-nordsjøråoljer.



Figur 137: Kalibrerings- og valideringssteget til PLS-DA modellen som differensierer mellom nordsjøråoljer og ikke-nordsjøråoljer. I skårplottet er prøver markert med mørk blå nordsjøråoljer og prøver markert med lys blå ikke-nordsjøråoljer. Landingsplottet viser hvilke variabler som skiller prøvene i skårplottet. I forklart variansplottet er den blå linjen forklart kalibreringsvarians og rød linje er forklart valideringsvarians. I predikert vs referanseplottet viser Y-aksen kalibreringsverdi (blå) og valideringsverdi (rød) av prøvene.

## **Vedlegg J: Responsverdier og diagnostiske forhold (datafiler)**

Disse vedleggene finnes som datafiler.

Datafil med responsverdier heter:

- ✓ *Responsverdier\_ukjente prøver og SOLID oljer.*

Datafil med diagnostiske forhold heter:

- ✓ *Diagnostiske forhold\_ukjente prøver og SOLID oljer.*

## **Vedlegg K: PCA og PLS matriser og modeller (datafiler)**

Disse vedleggene finnes som datafiler.

Datafilene med matriser heter:

- ✓ *PCA matrise, PLS-DA matrise\_råolje og bunkersolje*
- ✓ *PLS-DA matrise\_nordsjø og ikke-nordsjø råoljer.*

Datafilene med modellene heter:

- ✓ *PCA modell,*
- ✓ *PLS-DAModell\_råolje og bunkersolje*
- ✓ *PLS-DA modell\_nordsjø og ikke-norsjø råoljer.*

## Vedlegg J og K