

# Kjemisk karakterisering av oljeforurensninger i 14 år etter et eksperimentelt oljesøl på en strandsone i Arktis

**Mona Skagseth Noreng**

Kjemi

Innlevert: Mai 2012

Hovedveileder: Rudolf Schmid, IKJ

Medveileder: Liv-Guri Faksness, SINTEF  
Svein Ramstad, SINTEF

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



## Forord

Arbeidet med denne mastergradsoppgaven er gjennomført på SINTEF, Materialer og kjemi i Trondheim og ved Institutt for kjemi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) i perioden fra høsten 2010 til våren 2012. Veileder på denne mastergradsoppgaven har vært førsteamanuensis Rudolf Schmid (Institutt for kjemi, NTNU). Medveiledere var seniorforsker Liv-Guri Faksness (SINTEF) og seniorforsker Svein Ramstad (SINTEF).

Først vil jeg takke SINTEF, Materialer og kjemi for at jeg har fått en spennende og relevant masteroppgave. Takker også for at jeg har fått tilgang på deres laboratorium og instrumenter. En spesiell takk til Liv-Guri Faksness for god støtte og veiledning gjennom hele prosessen. Jeg vil også takke Rudolf Schmid for god og konstruktiv veiledning, og Svein Ramstad for veiledning og assistanse på feltarbeid. En takk til Inger Kjersti Almås for god hjelp med det analytiske arbeidet, og Marianne Unaas Rønsberg, Kristin Bonaunet og Inger Belling Steinsvik for god opplæring og hjelp på SINTEFs laboratorium. En takk til Bror Johansen og Irene Andreassen for hjelp på feltarbeid. Retter også en takk til Svalbard miljøvernfond og Norsk Polarinstitut (Svalbard Science Forum) som har bidratt med økonomisk støtte som gjorde gjennomføringen av prosjektet mulig.

En spesiell takk vil jeg også rette til Stine Henriksen som tok seg tid til å lese gjennom og kommentere på oppgaven i innspurten. Til slutt vil jeg takke alle medstudenter, venner og familie for god støtte gjennom hele prosessen, for oppmuntrende og konstruktive innspill og for avkobling og god stemning i tekjøkkenet på Gløshaugen.

Trondheim 15. mai 2012

Mona Noreng

### Sammendrag

Etter forliset av tankeren Torrey Canyon i den engelske kanal i 1967 har det vært økt fokus rundt problemer med oljeforurensninger i miljøet. Etter grunnstøtingen av tankeren Exxon Valdez i 1989 ble det også en økt interesse og fokus rundt oljesøl i Arktis.

Degradering av hydrokarboner av naturlig tilstedeværende mikroorganismer er en viktig prosess for å fjerne hydrokarboner fra miljøet. Målet med denne studien er å karakterisere oljeforurensninger av et 14 år gammelt eksperimentelt oljesøl på en strandsone i Arktis. Konsentrasjonsendringer og biodegraderingsmønster skal vurderes. Det er antatt at mikroorganismer vil bryte ned hydrokarbonene, og at dette vil gjenspeile den gjenværende konsentrasjonen av oljekomponenter i sedimentet etter 14 år med biodegradering.

Oljeprøver som er samlet inn i 9 av 13 år siden 1999, og prøver fra kartleggingen av feltet i 2011 er evaluert. *n*-alkanene viste å degraderes etter deres størrelse, isoprenoidene pristan og fytan var mer resistent mot degradering, men også disse viste seg å bli degradert. Degraderingsmønsteret for PAH-forbindelsene viste at de ikke-alkylerte forbindelsene av alle to- og trerings PAHer er mer omfattende degradert enn de alkylsubstituerte forbindelsene. Krysenene viste en tregere biodegraderingshastighet enn de mindre forbindelsene. De C<sub>0</sub>- – C<sub>4</sub>-alkylerte krysenforbindelsene var omtrent like mye påvirket av degradering. Flere femrings PAHer viser enda mindre påvirkning av degradering enn krysenene. Dekalinene er i denne studien mindre påvirket av degradering enn andre komponenter med omtrent samme størrelse.

Konsentrasjonene av oljekomponentene i sedimentet viste for de fleste prøvene at det var en sammenheng med hvor i feltet prøvene var samlet inn og mengde olje i sedimentet, de laveste konsentrasjoner ble observert i prøvene nærmest vannkanten. Prøvene samlet inn fra området nærmest vannkanten viste også mer omfattende degraderte PAH-forbindelser.

## Abstract

After the sinking of the super tanker, Torrey Canyon, in the English Channel in 1967 there has been an increased attention up on the presence of oil contamination in the environment. Later, the grounding of the Exxon Valdez tanker in 1989 also increased interest and concern regarding oil spills in the Arctic.

The main mechanism of petroleum and hydrocarbon elimination in the environment is biodegradation by naturally occurring microorganisms. The aim of this study is to assess the patterns of biodegradation of different oil constituents and to determine the changes in concentrations after an experimental oil spill on an Arctic shoreline carried out in 1997. It is expected that microorganisms will degrade the hydrocarbons and that it will be reflected by the remaining concentrations of petroleum components in the sediment after 14 years of biodegradation.

Samples taken 9 out of 13 years since 1999 and the samples from the shoreline survey in 2011 are evaluated. The *n*-alkanes were degraded by size, the lightest first and the heavier more slowly. The branched alkanes pristane and phytane were shown to be more resistant to biodegradation, however, they were also degraded. The degradation pattern of the PAHs showed that the parent compound of all the two- and three- ringed PAHs was more extensively degraded than their alkylated homologues. Crysenes biodegraded at a slower rate and the C<sub>0</sub>- C<sub>4</sub>-crysenes was degraded at approximately the same rate. Several five- ringed PAHs were even more resistant than the crysenes. In this study, decalines were less affected by biodegradation than components of approximately the same size.

Most of the samples had a correlation in the concentration of where they were collected and how much oil there was in the samples. Lowest concentrations were found in the samples closest to the shore. Furthermore, PAHs in the samples collected closest to the shore also were more extensively degraded.

## Innholdsfortegnelse

<b>FORORD</b> .....	<b>I</b>
<b>SAMMENDRAG</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>KAPITTEL 1 INTRODUKSJON</b> .....	<b>- 1 -</b>
1.1 BAKGRUNN FOR STUDIEN .....	- 3 -
1.2 MÅL MED OPPGAVEN .....	- 4 -
1.3 HYPOTESE .....	- 5 -
<b>KAPITTEL 2 TEORI</b> .....	<b>- 6 -</b>
2.1 KJEMISK SAMMENSETNING AV OLJE .....	- 6 -
2.1.1 <i>Hydrokarboner</i> .....	- 6 -
2.1.2 <i>Organiske ikke-hydrokarboner</i> .....	- 7 -
2.2 FORVITRINGSPROSESSER .....	- 7 -
2.3 SPREDNING AV OLJE PÅ LAND .....	- 10 -
2.4 BIODEGRADERING .....	- 11 -
2.4.1 <i>Oljedegraderende mikroorganismer</i> .....	- 13 -
2.4.2 <i>Degradering av oljekomponenter</i> .....	- 14 -
2.4.3 <i>Miljøeffekter av oljeforurensninger</i> .....	- 15 -
2.5 BIOMARKØRER OG POLYAROMATISKE FORBINDELSER .....	- 16 -
2.5.1 <i>Biomarkører</i> .....	- 16 -
2.5.2 <i>Polyaromatiske hydrokarboner (PAH)</i> .....	- 17 -
2.6 ANALYTISKE METODER .....	- 18 -
2.6.1 <i>Fast fase ekstraksjon</i> .....	- 18 -
2.6.2 <i>Gasskromatografi</i> .....	- 19 -
2.6.3 <i>Deteksjonssystemer</i> .....	- 20 -
2.7 KVALITATIVE ANALYSER .....	- 22 -
2.8 KVANTITATIVE ANALYSER .....	- 23 -
2.9 FORVITRINGSGRAD .....	- 23 -
<b>KAPITTEL 3 MATERIALER OG METODE</b> .....	<b>- 27 -</b>
3.1 PRØVETAKING .....	- 27 -
3.1.1 <i>Beskrivelse av området</i> .....	- 28 -
3.1.2 <i>Strandsonens karakteristikk</i> .....	- 29 -
3.2 PRØVEOPPARBEIDELSE .....	- 30 -

## Innholdsfortegnelse

---

3.3 OPPRENSING OG ANALYSE .....	- 33 -
3.3.1 Fast fase ekstraksjon .....	- 33 -
3.3.2 Gass kromatografi – flammeionisasjons detektor .....	- 34 -
3.3.3 Gasskromatografi – massespektrometer .....	- 36 -
<b>KAPITTEL 4 RESULTATER.....</b>	<b>- 38 -</b>
4.1 KARAKTERISERING AV OLJEPRØVER ANALYSERT VED GC/FID .....	- 38 -
4.1.1 Kvantifisering av hydrokarboninnhold.....	- 38 -
4.1.2 Forvitring av n-alkaner .....	- 38 -
4.1.3 Diagnostiske forhold fra GC/FID-analyser .....	- 41 -
4.2 KARAKTERISERING AV OLJEPRØVER ANALYSERT VED GC/MS .....	- 45 -
4.2.1 Ekskludering av prøvekomponenter og prosentvis relativt standardavvik .....	- 48 -
4.2.2 Forvitring av oljen gjennom 14 år.....	- 50 -
4.2.3 Kvantitativ beskrivelse .....	- 58 -
4.2.4 Kartlegging av det oljeforensede området.....	- 59 -
4.2.5 Diagnostiske forhold fra GC/MS-analyser .....	- 63 -
4.2.6 Referansegrøfter.....	- 66 -
<b>KAPITTEL 5 DISKUSJON.....</b>	<b>- 68 -</b>
5.1 KARAKTERISERING AV OLJEPRØVER ANALYSERT VED GC/FID .....	- 68 -
5.1.1 Kvantifisering av hydrokarboninnhold.....	- 68 -
5.1.2 Forvitring av n-alkaner .....	- 69 -
5.1.3 Diagnostiske forhold fra GC/FID-analyser .....	- 72 -
5.2 KARAKTERISERING AV OLJEPRØVER ANALYSERT VED GC/MS .....	- 74 -
5.2.1 Ekskludering av prøvekomponenter og prosentvis relativt standardavvik .....	- 75 -
5.2.2 Forvitring av oljen gjennom 14 år.....	- 76 -
5.2.3 Kvantitativ beskrivelse .....	- 82 -
5.2.4 Kartlegging av det oljeforensede området.....	- 83 -
5.2.5 Diagnostiske forhold fra GC/MS-analyser .....	- 88 -
5.2.6 Referansegrøfter.....	- 90 -
5.3 USIKKERHET .....	- 90 -
5.3 BEHOV FOR OPPRENSING AV OLJEFORURENSET OMRÅDE.....	- 93 -
<b>KAPITTEL 6 KONKLUSJON .....</b>	<b>- 94 -</b>
<b>KAPITTEL 7 VIDERE ARBEID .....</b>	<b>- 95 -</b>
<b>REFERANSER .....</b>	<b>- 96 -</b>
<b>KAPITTEL 8 FIGURLISTE.....</b>	<b>- 100 -</b>
<b>VEDLEGG, SE EGEN INNHOLDSFORTEGNELSE.....</b>	<b>- V0 -</b>

### Kapittel 1 Introduksjon

Petroleum er en viskøs væske som består av tusenvis av kjemiske forbindelser, hovedsakelig av karbon og hydrogen (Harayama et al., 1999). Petroleum kan også bestå av ulik mengde organiske ikke-hydrokarboner som inneholder nitrogen, svovel og oksygen (Hunt, 1996), men også spormetaller som nikkel, vanadium og krom (Fingas, 2011).

Omdannelsen av organisk materiale til petroleum er kontrollert av biologisk aktivitet i tidlige stadium, og videre gjennom trykk og temperatur. Disse prosessene skjer over en lang tidsperiode og kalles *diagenese* og *katagenese* (Tissot og Welte, 1984).

Diagenese er prosessen hvor organisk materiale i sedimentet omdannes til kerogen. Prosessen forekommer ned til noen få tusen meter under jordoverflaten. (Tissot og Welte, 1984). Diagenesen skjer i temperaturområdet opp til rundt 50°C (Hunt, 1996). Her er det hovedsakelig mikrobiell aktivitet som fører til omdannelse av det organiske materialet (Tissot og Welte, 1984).

Under katagenesen begravnes sedimentet dypere. Dette medfører en betydelig økning i trykk og temperatur (Tissot og Welte, 1984). Temperaturen vil her ligge på ca. 50 – 200°C, og fører til en termisk degradering av kerogen til olje, kondensat og gass (Hunt, 1996).

Alle petroleumprodukter kommer fra råolje. For å separere råolje til anvendelige produkter gjennomgår den en destilleringsprosess (Hunt, 1996). For en typisk råolje vil ikke destillering alene danne store nok volum av økonomisk viktige produkter med ønsket kvalitet. Fraksjonen som er oppnådd ved destillering sendes som regel videre til raffinering og blandes så med tilsetningsstoffer før de til slutt sendes til markedet (Peters et al., 2005).

Noe av de raffinerte petroleumproduktene transporteres fra raffineriet til markedet med store oljetankere. Med en større etterspørsel av disse produktene vil det være økt



skipstrafikk hvor lasten vil være petroleumsprodukter. Den økte skipstrafikken fører til høyere sannsynligheten for eventuelle ulykker.

Omtrent halvparten oljen som produseres, transporteres til havs. Alle tankere tar inn ballastvann som kontaminerer et område når det slippes ut igjen. Viktigere er eventuelle ulykker. Forliset av supertankeren Torrey Canyon (1967) i den engelske kanal og grunnstøtingen av tankeren T/V Exxon Valdez (1989) i Prins Williams sundet, er eksempler på ulykker med store tankere som har vist omfattende påvirkning på det lokale miljøet (Harayama et al., 1999; Hawkins et al., 1999).

Jordens klimaendringer har stor innvirkning i arktiske strøk. Disse endringene har allerede redusert omfanget og tykkelsen på havisen i polhavet. Polisen trekker seg mer og mer tilbake, og åpner for trafikk langs nordvest- og nordøstpassasjen (Pharand, 2007; Ho, 2010) Økt skipstrafikk i Arktis vil øke risikoen for oljesøl også her.

En annen viktig kilde for potensielle oljesøl er den stadige jakten etter, og utvinningen av olje. Boring offshore er vanlig for å utforske nye oljeressurser og vil være en aktivitet som potensielt vil kunne forurense miljøet (Harayama et al., 1999).

På grunn av store avstander og tekniske vanskeligheter, samt at vi i dag får tak i mye olje som koster lite å utvinne, har det vært relativt lite leting etter olje offshore i Arktis. Det er heller ikke blitt utvunnet olje fra mange av feltene som er funnet (Gautier et al., 2009).

Arktis' utstrakte kontinentalplater kan utgjøre det største område i verden som ikke enda er utforsket med hensyn på olje og gass (Bird et al., 2008) Utvikling av ressursene i Arktis er av stadig økende interesse. Dette forsterkes på grunn av den pågående smeltingen av polisen. Tilbaketrekking av polis forandrer økosystemer og gjør søk etter olje lettere (Gautier et al., 2009).

De første oljefunnene av betydning på Arktisk grunn skjedde i Canada, Russland og Alaska fra 1960 – 1970. Det gigantiske Prudhoe Bay feltet i Alaska ble oppdaget i 1968 og åpnet for en stor ny oljeprovins. Søk etter olje offshore startet noe senere i Beauforthavet, nord for Alaska i 1973. Som et resultat av denne utforskningen var det per 1. januar 2011 ni store områder som inneholder totalt 444 funn i Arktis (Spencer et al., 2011).

Den økende interessen for transport og utvinning av olje i Arktis har vært med på å øke fokuset rundt oljevernberedskap i området.

### 1.1 Bakgrunn for studien

#### **In-Situ Treatment of Oiled Sediment - ITOSS**

Programmet “*in-situ* Treatment of Oiled Sediment Shorelines” (ITOSS) var et internasjonalt samarbeid mellom oljevernberedskaps- og forskningsinstitutter. Det ble i 1997 gjennomført et fullskala feltforsøk hvor et eksperimentelt oljesøl, bestående av 5500 l olje ble påført strandsoner i Svea som ligger på Svalbard, Norge. Prosjektet ble gjennomført for å undersøke effektiviteten av ulike *in-situ* opprensingsteknikker for å framskynde de prosessene som naturlig fjerner olje fra en strandsone. ITOSS-prosjektet bestod av å utforske effektene av omlokalisering av sediment, blanding av sediment og bioremediering. Det ble også påført olje på referanseområder hvor det ikke ble utført tiltak for å fjerne oljen (Sergy et al., 1999). Det er i disse referanseområdene olje er samlet inn under denne studien.

Figur 1 viser området hvor oljen ble påført strandsonen på Crednermorenen, i Svea, Svalbard i 1997.



**Figur 1** Oversikt over området hvor oljeforurensningene ble sluppet ut. (a) viser tilstanden dagen etter oljen ble påført. (b) viser feltet fra en annen vinkel (Guénette et al., 2003).

En oppsummering av ITOSS forsøkene er utredet i Sergy et al. (1999) og Owens et.al. (2003).

### **Oljetype**

Oljen som ble benyttet i alle forsøkene er en IF-30-olje anskaffet fra ESSO raffineriet i Honningsvåg, Norge. IF-30 er en bunkersolje som ofte transporteres i store volum, og er derfor relevant i forhold til et potensielt oljesøl. Oljen har relativt lav viskositet ved kalde temperaturer og har mulighet til både å penetrere og forbli i sedimentet (Guénette et al., 2003). Flere egenskaper kan sees i vedlegg 2.

### **1.2 Mål med oppgaven**

Studien har som mål å karakterisere oljeforurensninger fra det 14 år gamle eksperimentelle oljesølet på strandsonen i Svea. Målet er å undersøke graden av oljens biodegradering og endringer av oljekonsentrasjoner i perioden fra 1999 til 2011. Det skal også bestemmes om det i deler av området har forekommet en raskere biodegradering av oljen enn andre deler av området, samt om det er ulike konsentrasjoner av oljekomponenter i de forskjellige områdene av det oljeforurensede feltet.

### 1.3 Hypotese

Det antas oljekomponentene som er til stede på Crednermorenen vil påvirkes av biodegradering fra mikroorganismer som naturlig finnes i området. Det antas at disse organismene vil degradere de letteste *n*-alkanene før de tyngre- og forgrenede alkanene. For PAH-komponentene antas det at de ikke-alkylerte forbindelsene degraderes før de alkylsubstituerte og at økende substituering vil føre til en reduksjon i degraderingshastigheten. Det antas også at de letteste to og tre-rings PAHene degraderes før de større fire- og femrings PAHene. Biomarkørene er antatt å bli mindre påvirket av degradering enn PAH-forbindelsene.

Det antas at det er mulig å observere en økende i forvitring av prøvekomponentene fra 1999 til 2011, og at dette vil gjenspeiles i mengden olje som er igjen på strandsonen, slik at det også er en reduksjon i konsentrasjonene fra 1999 – 2011.

Det antas også at det i prøvene fra kartleggingen av feltet i 2011 vil kunne observeres en økt biodegradering for områder nærmere vannkanten enn for områder lengre opp på strandsonen, og at dette også her vil gjenspeiles i konsentrasjonene i feltet.

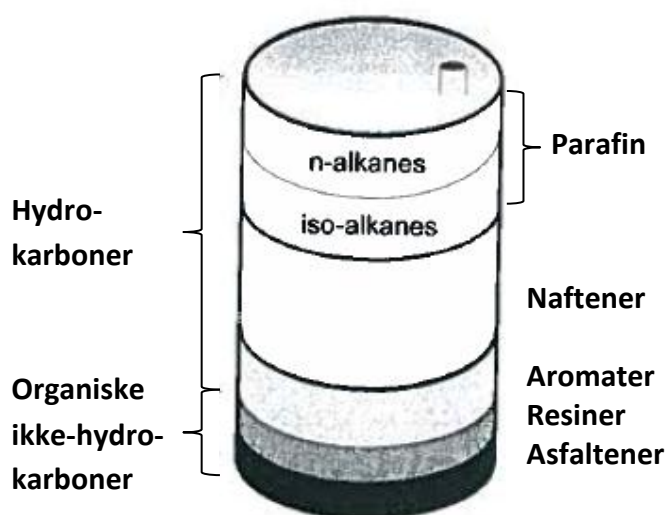
## Kapittel 2 Teori

### 2.1 Kjemisk sammensetning av olje

Olje er en kompleks blanding som består av tusenvis av kjemiske forbindelser. Den relative sammensetningen vil imidlertid variere i stor grad mellom ulike råoljer og mellom raffinerte produkter. Dette fører til en stor variasjon i fysiske egenskaper (CEN, 2006).

#### 2.1.1 Hydrokarboner

Den største andelen av komponenter i råolje er hydrokarboner. De består av 10 – 15 vektprosent hydrogen og 85 – 90 vektprosent karbon. Hydrokarboner i råolje omfatter mettede (kun enkeltbindinger) og umettede (består også av dobbelt- eller trippelbindinger) molekyler med lineær, forgrenet eller syklisk konfigurasjon (Daling og Brandvik, 2010). Hydrokarbonene deles inn i alifater og aromater. Figur 2 viser en skjematisk inndeling av råoljer i kjemiske grupper (CEN, 2006).



Figur 2 Kjemisk sammensetning av olje (CEN, 2006)

De to hovedgruppene av alifatiske forbindelser er parafiner og naftener. Parafiner består av rette og forgrenede alkankjeder. Voksforbindelser er også en viktig undergruppe av parafiner. Naftenene er sykloalkaner som består av en eller flere mettede ringer. Hver ring kan ha rettkjedede eller forgrenede sidekjeder. Aromater er en spesiell gruppe umettede sykliske hydrokarboner. Aromater kan også ha sidekjeder som består av rette kjeder eller forgrenede kjeder. Benzen er ett eksempel på en monoaromatisk forbindelse, mens fenantren og krysen er eksempler på større aromatiske forbindelser (også kalt polyaromatiske hydrokarboner, PAH) (CEN, 2006).

### 2.1.2 Organiske ikke-hydrokarboner

I tillegg til rene hydrokarboner, inneholder noen organiske forbindelser i råolje også små mengder oksygen, nitrogen, svovel og spormetaller som vanadium og nikkel. De to viktigste gruppene av slike organiske ikke-hydrokarboner er resiner og asfaltener (CEN, 2006).

Resiner har høy molekylvekt (700 – 1 000) og er relativt polare forbindelser sammenlignet med hydrokarboner. Resiner kan for eksempel være karboksylsyrer, sulfoksider og fenollignende forbindelser. Asfaltener er en kompleks gruppe med udefinerte kjemiske forbindelser. De er store molekyler med 6 – 20 aromatiske ringer og sidekjeder. De har høy molekylvekt (1 000 – 10 000) og for høyt kokepunkt til å separeres ved gasskromatografiske analyser (CEN, 2006).

## 2.2 Forvittringsprosesser

Når olje slippes ut, på vann eller på land, vil den gjennomgå en rekke forandringer i kjemisk sammensetning og av fysiske egenskaper. Disse forandringene kalles med en fellesbetegnelse for *forvitring*. Forvittringsprosessene kan ha stor innflytelse på hvordan oljen oppfører seg i miljøet (Wang og Stout, 2007).

Forvittringsprosessene innebærer blant annet fordamping, oppløsning, dispergering, dannelse av emulsjon, fotokjemisk oksidering, drift, spredning og mikrobiell degradering (Wang og Stout, 2007).

*Fordamping* og oppløsning er de forvittringsprosessene som påvirker oljen først etter et oljesøl. Fordamping er den prosessen som har størst effekt på mengde gjenværende olje etter et utslipp. Komponenter som har kokepunkt under ca. 270°C (nC<sub>15</sub>) vil kunne fordampe hurtig fra overflata. Fordampingshastigeten øker ved høyere temperaturer og faktorer som bidrar til hurtigere spredning av oljen (Wang og Stout, 2007).

*Oppløsning* fjerner komponenter etter deres løselighet i vann (CEN, 2006). Oppløsning vil forekomme i samme tidsrom som fordamping. Det er estimert at oppløsning vil redusere massen av en olje med 1 – 3 vektprosent i motsetning til 10 – 50 vektprosent ved fordamping. Oppløsning bidrar derfor ubetydelig til forvitring av oljen sammenlignet med fordamping. Det å forstå oppløsningseffektene vil derimot være viktig for å kunne fange opp påvirkningen oljen kan ha på planter og dyr da de lettere kan ta opp oppløste hydrokarboner (Wang og Stout, 2007). Graden av oljens oppløsning avhenger blant annet av oljesammensetning og temperatur. På grunn av at de fleste komponentene er mer løselig i hydrokarbonfasen, er det kun små mengder som løses opp i vannet. De letteste aromatiske forbindelsene (for eksempel benzen og toluen) kan løses opp, men vil i de fleste tilfeller fordampe før de oppløses (Peters et al., 2005). For en homolog serie vil økende substitusjon redusere vannløseligheten (CEN, 2006).

*Dispergering* er prosessen hvor små dråper fra et oljeflak skiller fra flaket og holder seg suspendert i vannkolonnen. Når olje slippes ut på vannet vil den spres på overflaten, og flaket vil ha ujevn tykkelse. De tynne delene av et flak vil kunne deles opp i flere isolerte flak, noe som vil øke graden av dispergering. Bølger og turbulens i vannet vil også akselerere dispergeringen. På grunn av at dispergert olje har større overflateareal fritt mot vannfasen vil biodegradering og oppløsning endre oljen raskere enn i et større oljeflak. Kjemiske dispergeringsmidler kan benyttes for å akselerere denne prosessen (Peters et al., 2005).

*Emulsjonsdannelse* er prosessen hvor små vanddråper er dispergert inn i oljen. Viskøse oljer kan danne stabile emulsjoner som inneholder 30 – 80 % vann. Dette kan resultere i et tre- til firedoblet volum av oljeflaket (Peters et al., 2005). Blant de ulike forvittringsprosessene er emulsjonsdannelse den eneste som gjør at oljen blir værende på overflaten. Emulsjonsdannelse hemmer de andre forvittringsprosessene ved at det ofte dannes en skorpe av oksiderte asfaltener (Wang og Stout, 2007). Emulsjonene kan brytes når de skylles på land eller når de varmes opp. Hvis de begravnes i jord eller sediment kan de bestå i mange år (Peters et al., 2005).

*Fotokjemisk oksidering* påvirker olje som eksponeres for stråling fra solen. Fotooksidering fører til dannelse av frie radikaler og ulike oksygenholdige forbindelser. De nydannede komponentene er polare og kan dermed løses opp i vannet. Enkelte fotosensitive høymolekylære forbindelser kan danne kryssbindinger når de blir utsatt for stråling, og dermed bli større og uløselige, som igjen vil føre til at oljen blir mer viskøs. Hastigheten til fotooksideringsprosessen er en direkte konsekvens av stråling fra solen, og avhenger av den grunn ikke av temperaturen (Wang og Stout, 2007).

*Spredning* av olje på vannoverflaten påvirkes av oljens viskositet. Råoljer spres saktere enn lette destillater. Vind, bølger, strømretning, temperatur og tidevann påvirker også hastigheten og retningen av oljens spredning. Oljeflak spres som regel i den samme retningen som vinden blåser (Peters et al., 2005).

*Biodegradering* av hydrokarboner er en viktig prosess for å fjerne oljekomponenter fra miljøet. Tap av oljekomponenter som følger av biodegradering er en treg prosess sammenlignet med fordampning. Effektene av biodegradering vil ikke observeres umiddelbart etter et oljesøl. Rettkjedede hydrokarboner vil degraderes først og i senere steg vil forgrenede hydrokarboner påvirkes av degraderingen. Aromatiske og sykliske hydrokarboner er enda mer resistent mot biodegradering (CEN, 2006). Forbindelser som blir degradert blir ofte omdannet til oksiderte forbindelser som kan løses opp, degraderes videre eller eventuelt bli igjen i oljen (Wang og Stout, 2007). I de fleste miljø vil oksygen og uorganiske



næringsstoffer (i form av nitrat og fosfat) begrense den naturlige degraderingen (Peters et al., 2005). Det er gjort mange vellykkede forsøk på å tilsette næringsstoffer (bioremediering) for å øke hastigheten på biodegraderingen (Bragg et al., 1994; Prince et al., 2003; Owens et al., 2003).

Fotooksidering og biodegradering er de eneste to naturlige prosessene som har mulighet til å omdanne oljekomponentene og fjerne de fra miljøet (Wang og Stout, 2007).

### 2.3 Spredning av olje på land

Mange prosesser som forandrer et oljesøl på vannet vil også gjelde på land, men med en lavere hastighet (Peters et al., 2005). Når et oljesøl skjer på land vil oljen være mer statisk enn på vannet. Dette gjør at oljens oppførsel er mer forutsigbar på ei strandsone enn på vannet (Owens, 2011). Fordamping og biodegradering av et oljesøl er spesielt viktige prosesser på land, i motsetning til andre forvitningsprosesser nevnt i kapittel 2.2. Enkelte oljesøl kan i stor grad være upåvirket av forvitningsprosesser hvis de befinner seg begravd i jord eller sediment hvor det ikke er tilgang på vann og næringsstoffer (Peters et al., 2005).

Når olje slippes ut på land vil gravitasjonskrefter og kapillære krefter forårsake at oljen penetrerer underlaget. Graden av penetrering i sedimentet er avhengig av oljens viskositet og sedimentets karakteristikk (Peters et al., 2005).

I Arktis vil det til en hver tid være et lag i jorda som er frosset. Dette laget kalles *permafrost*. Over laget med permafrost er det et lag som på sommerstid vil tine opp. Dette laget omtales som det *aktive* laget. Forskning som er utført på spredning av hydrokarboner i permafrost tyder på at olje kan migrere inn i den frosne jorda. Oljen vil da migrere gjennom små åpninger og rom fylt med luft i permafrosten som følger av tyngdekraft og kapillær innsuging. Permafrost og frosset jord bør ikke sees på som ugjennomtrengelige barrierer for oljekomponentene (Margesin og Schinner, 1999).

Graden av oljens spredning er avhengig av underlaget og årstiden. På vinteren spres oljen hovedsakelig på overflaten av snø og jord som er frosset. Et oljeutslipp på vinteren vil derfor kunne dekke en større overflate enn på sommeren (Chuvilin et al., 2001). Området hvor oljen spres avhenger også av temperaturen. Ved lave temperaturer vil oljen være mer viskøs og vil derimot spres over et mindre område (Atlas, 1981). På sommerstid vil spredningen være hindret av vegetasjon og andre barrierer i underlaget (Chuvilin et al., 2001). Oljen vil adsorberes på plantemateriale og partikler i grunnen, noe som vil føre til begrenset spredning (Atlas, 1981). I Arktis består underlaget av et aktivt lag over permafrostlaget. Oljen kan på sommerstid trenge gjennom det aktive laget for så å spres når det når ned til laget med permafrost (Chuvilin et al., 2001).

### 2.4 Biodegradering

Mikrobiell degradering av olje er den muligheten mikroorganismer har til å metabolisere oljens hydrokarboner og omdanne de til forbindelser som kan integreres i den naturlige biogeokjemiske syklusen (Margesin og Schinner, 2001). Mange organismer (bakterier, sopp og alger) kan degradere hydrokarboner via forskjellige enzymatiske reaksjoner som oksygenase, dehydrogenase og hydrolase. Mikrobiell degradering kan føre til en total oksidering av et oljesøl til CO<sub>2</sub> og vann (Peters et al., 2005).

I noen miljø vil enkelte hydrokarboner kunne vedvare lenge, mens de under andre forhold kan bli totalt degradert etter noen få timer (Atlas, 1995). Mikroorganismer degraderer olje hovedsakelig i grenseflaten mellom olje og vann. Som en konsekvens av dette er hastigheten på degraderingen avhengig av hvor mye vann som er til stede. Mikroorganismer er observert å vokse over hele overflaten av en oljedråpe, men ingen mikrobiell vekst er observert inne i oljedråper (Atlas, 1981).

Hastigheten av biodegradering påvirkes av flere faktorer som blant annet næringsstoffer, temperatur, oksygen, pH og forurensningshistorien til miljøet (Margesin og Schinner, 2001).

I de fleste marine miljøer er biodegraderingen begrenset av lave konsentrasjoner, og tilgjengeligheten, av næringssalter med nitrogen (nitrater), fosfor (fosfater) og andre sporstoffer. Mikroorganismenes evne til å utnytte næringsstoffene er også en viktig faktor for at de skal kunne vokse og formere seg (Nedwell, 1999). Hastigheten på biodegraderingen av hydrokarboner etter *Exxon Valdez*-ulykken viste seg hovedsakelig å være avhengig av konsentrasjonen av nitrogenholdige næringsstoffer i sedimentet. Biodegraderingshastigheten ble også påvirket av hvor mye olje som befant seg i sedimentet, og om mikroorganismene allerede hadde tilpasset seg et miljø som inneholdte hydrokarboner (Margesin og Schinner, 1999). Det er vist at biodegraderingshastigheten vil være høyere i områder hvor mikroorganismer tidligere har hatt tilgang på hydrokarboner (Leahy og Colwell, 1990).

Temperaturen vil påvirke oljens fysiske egenskaper og oljens kjemiske sammensetning. Temperaturen vil også påvirke sammensetningen av det mikrobielle miljøet og biodegraderingshastigheten. Redusert degraderingshastighet er antatt å komme av en reduksjon i enzymaktiviteten hos organismene (Leahy og Colwell, 1990), noe som vil øke oppholdstiden for oljeforurensningene i miljøet. Degradering av olje er noe tregere ved lave temperaturer, men ser ut til å følge samme mønster som observert i varmere strøk (Garrett et al., 2003).

Begrenset tilgang på molekylært oksygen vil videre hindre effektiv biodegradering. Degraderingsprosesser involverer oksidering av oljekomponentene og mikroorganismer må derfor ha tilgang på oksygen for å kunne degradere forbindelsene. Hvis det er mye olje, og nok næringsstoffer, i et område vil mikroorganismene kunne bruke opp det molekylære oksygenet. Tilføres det vann vil dette øke mengden molekylært oksygen i området og dermed øke biodegraderingshastigheten. (Leahy og Colwell, 1990).

### 2.4.1 Oljedegraderende mikroorganismer

Skjebnen til hydrokarboner i miljøet bestemmes i stor grad av biodegradering og ulike abiotiske faktorer som påvirker den mikrobielle veksten og enzymaktiviteten. Degraderingshastigheten er avhengig av oljens sammensetning og mengden olje. Egenskapene til det påvirkede økosystemet vil også påvirke degraderingshastigheten (Atlas, 1981).

Hydrokarboner har vært til stede i biosfæren gjennom tidene. Dette kan forklare hvorfor mange mikroorganismer har tilegnet seg egenskapen å bruke disse forbindelsene som vekstsubstanser (Widdel og Rabus, 2001). Det er bevist at mange mikroorganismer har evnen til å benytte hydrokarboner som eneste energikilde (Zobell, 1946; Van Hamme et al., 2003). Noen viktige mikroorganismer som degraderer hydrokarboner er blant annet *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Arthrobacter* og *Micrococcus* (Atlas, 1981).

Studier viser at tilførsel av olje til et miljø vil øke tilstedeværelsen av oljedegraderende mikroorganismer (Atlas, 1995; Braddock et al., 1995; Delille og Delille, 2000). Dette gjelder også for den arktiske tundraen (Sexstone og Atlas, 1977). Det finnes mikroorganismer som har tilpasset seg lave temperaturer og som kan vokse ved temperaturer rundt 0°C. Bakterier kalt psykrotofer (kuldetolerante bakterier) er den dominerende typen i kalde klima. Disse organismene vil også kunne tilpasse seg hurtig til forurensningstilfeller (Margesin og Schinner, 2001).

I en studie gjort av Eriksson et al. (2001) var det ingen tegn til biodegradering ved temperaturer på -5°C. Ved 0°C ble det derimot observert biodegradering av oljekomponentene, men degraderingshastigheten var lav (Eriksson et al., 2001). Den absolutt laveste temperaturene hvor bakterier kan vokse, før intracellulær is dannes i cellene, er ved -12°C (Margesin og Schinner, 1999).

Biodegradering av oljekomponenter vil hovedsakelig forekomme i det aktive laget i sedimentet (Yang et al., 2009). Vinterperioder har vist seg å være kritisk for oljesøl i Arktis på

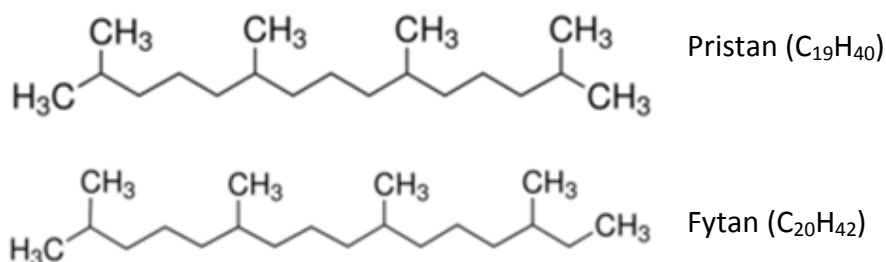
grunn av begrenset biodegradering under forhold hvor jorda er frosset (Margesin og Schinner, 2001).

#### 2.4.2 Degradering av oljekomponenter

Bevis på at tap av olje på ei strandsone kommer fra biodegradering og ikke fra fysisk fjerning får man ved å overvåke den kjemiske sammensetningen av den gjenværende oljen. Mikroorganismer vil foretrekke noen hydrokarboner framfor andre, og dette vil gjenspeiles i sammensetningen av oljen (Garrett et al., 2003). Hastigheten for biodegradering varierer med sammensetningen og størrelsen på hydrokarbonene. *n*-alkanene C<sub>10</sub> - C<sub>24</sub> degraderes raskest, korte kjeder er giftige for mange mikroorganismer, men vil normalt fordampe før biodegraderingsprosessen starter. Lange alkankjeder er økende resistent mot biodegradering. Når lengden på kjeden øker og alkanene overskrider en molekylvekt på 500, vil ikke alkanene lengre foretrekkes som energikilder for mikroorganismene. Forgrening av alkanene vil også redusere hastigheten av biodegradering, da tertiære og kvartære karbonatomer interfererer med degraderingsmekanismene, eller blokkerer degradering helt (Atlas og Bartha, 1998). Videre vil olefiner, monoaromater, PAHer og til slutt høykonsentrerte sykloalkaner, resiner og asfaltener degraderes (Wang og Stout, 2007). Oljens kvalitative sammensetning påvirker graden av degradering for de individuelle hydrokarbonene. Forskjellige oljeblandinger har vist seg å ha ulik degraderingshastighet av identiske forbindelser (Atlas, 1981).

Det er vist i studier av olje fra Prudhoe Bay feltet i Alaska at noen svovelholdige PAHer (som for eksempel dibenzotiofenene) er mer resistent mot biodegradering en PAHer med lik molekylvekt (Fedorak og Westlake, 1984).

I forkant av studier av oljen fra Exxon Valdez-ulykken var det antatt at forgrenede alkaner, som pristan og fytan (se figur 3) ble degradert veldig sakte. Pristan og fytan var derfor tidligere mye brukt som konserverte interne standarder for vurdering av biodegradering. Etter studier av oljen fra dette utslippet ble det derimot fastslått at pristan og fytan kun kunne benyttes som interne referansemarkører i noen måneder etter et oljesøl (Atlas, 1995).



Figur 3 Kjemisk struktur for pristan og fytan, hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

### 2.4.3 Miljøeffekter av oljeforurensninger

Petroleum finnes naturlig i miljøet og kan degraderes når det er tilstede i små mengder. Store volum kan derimot skade organismer direkte eller skade miljøet, og på denne måten forårsake en indirekte skade på organismene. På grunn av oljens komplekse sammensetning kan det være vanskelig å vurdere hvor stor påvirkning et oljeutslipp vil ha på miljøet. Biologisk endring av oljen vil også resultere i dannelsen av nye komponenter som kan være giftige (Peters et al., 2005).

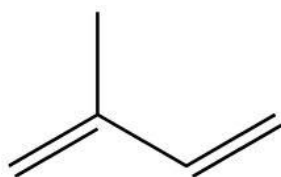
Lave temperaturer kan redusere fordampingen av de letteste komponentene. Noen av disse komponentene har vist seg å være giftige for mikroorganismer (Atlas, 1981). Forvitring av olje som er begravd i sedimentet vil gå tregere enn olje på en vannoverflate. Som et resultat av dette vil olje som er begravd i sedimentet holde lengre på de giftige komponentene (Short et al., 2007). Biodegraderingen av aromatiske hydrokarboner resulterer ofte i en reduksjon av giftige forbindelser (Atlas, 1995). Det er derimot vist at noen metabolitter i biodegradering av enkelte forbindelser er giftige og kan akkumuleres under degradering av hydrokarboner (Atlas og Bartha, 1973).

Oljer som inneholder asfaltener vil ikke degraderes fullstendig, men vil etterlate seg en rest. Biotilgjengeligheten av de gjenværende forbindelsene vil være veldig lav, og så lenge de ikke dekker og "kveler" et område vil de oppføre seg som inerte forurensninger uten giftige effekter på økosystemet (Atlas, 1995).

## 2.5 Biomarkører og polyaromatiske forbindelser

### 2.5.1 Biomarkører

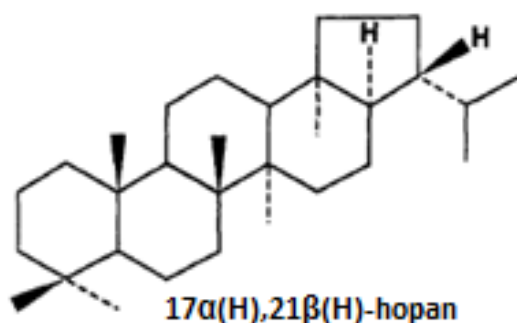
Biomarkører er komplekse molekulære fossiler avledet fra tidligere levende organismer. Figur 4 viser den kjemiske strukturen til isopren (metylbutadien), som er grunnstrukturen funnet i de fleste biomarkører.



Figur 4 Kjemisk struktur for isopren (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)

Forbindelser som består av isoprener kalles terpenoider, isoprenoider eller isopentenoider. De mettede terpenoidene deles inn i grupper ut fra hvor mange isoprener de er bygd opp av. Hemiterpaner (C<sub>5</sub>) monoterpaner (C<sub>10</sub>), sesquiterpaner (C<sub>15</sub>), diterpaner (C<sub>20</sub>) og sesterterpaner (C<sub>25</sub>) er bygd opp av henholdsvis en, to, tre, fire og fem isoprener. Triterpaner og steraner (C<sub>30</sub>) har ulik struktur, men består av seks isoprener bundet sammen. Tetraterpaner (C<sub>40</sub>) består av åtte isoprener (Peters et al., 2005).

De fleste komponentene i råolje kan biodegraderes. En tilnæringsmåte for å kvantifisere biodegraderingen er å følge nedbrytingen av en forbindelse som degraderes i forhold til en komponent som er resistent mot degradering (Prince et al., 1994). Hopaner påvirkes lite av biodegradering og brukes ofte som konserverte interne standarder for normalisering av PAH-konsentrasjoner (Prince et al., 1994; Atlas, 1995; Michel og Hayes, 1999; Peters et al., 2005). Forbindelsen som er mest benyttet som konserverte intern standard for bestemmelse av forvittringsgrad er den pentasykliske triterpanen 30ab hopan (17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan) (se figur 5).



Figur 5 Strukturen til 30ab hopan (17α(H), 21β(H)-hopan) (Prince et al., 1994)

Ved biodegradering av olje vil mikroorganismer lettere bryte ned de rettkjedede *n*-alkanene, C<sub>17</sub> og C<sub>18</sub>, enn de forgrenede alkanene, pristan og fytan (CEN, 2006). Forholdene C<sub>17</sub>/pristan og C<sub>18</sub>/fytan kan i tidlige stadier gi en indikasjon på graden av degradering av *n*-alkanene (Atlas, 1995).

Pristan og fytan er ikke så bestandige mot degradering som tidligere anslått, og de har dermed begrenset bruk som indikatorer på graden av biodegradering av et oljesøl. Forskning har vist at biomarkører påvirkes i mindre grad av forvitningsprosesser og kan brukes som konserverte interne standarder over lengre tidsperioder. Det er vist at 30ab hopan (figur 5) også kan degraderes noe, men i liten grad i forhold til andre komponenter i en oljeblanding (Prince et al., 1994).

### 2.5.2 Polyaromatiske hydrokarboner (PAH)

Aromatiske hydrokarboner har en eller flere ringer med delokaliserte  $\pi$  bindinger. De følger formelen C<sub>n</sub>H<sub>2n-6y</sub>, hvor *n* er antall karbonatomer og *y* er antallet aromatiske ringer. Aromatiske hydrokarboner kan deles inn i grupper basert på hvor mange aromatiske ringer de består av. Monoaromater har en ring, diaromater har to, og så videre. Aromatiske hydrokarboner som har to eller flere ringer bundet sammen kalles polyaromatiske hydrokarboner (PAHer) (Peters et al., 2005).



PAHer finnes i råolje, kull og raffinerte petroleumsprodukter. De dannes også under ufullstendig forbrenning av fossile brensler, tre, avfall og annet organisk materiale. PAHer er assosiert med mange kroniske og karsinogene effekter i dyr og mennesker. PAHer er generelt mer resistent mot biodegradering enn mange andre komponenter i olje og noen kan forbli i forurenset vann og sediment over lengre perioder (Peters et al., 2005).

De mest utbredte PAHene i råolje er  $C_0$ -  $C_4$ -naftalener,  $C_0$ -  $C_4$ -fenantrener,  $C_0$ -  $C_4$ -fluorener og  $C_0$ -  $C_4$ -krysener. Alkylerte  $C_1$ - og  $C_2$ - forbindelser er mer utbredt enn de ikke-alkylert forbindelsene.  $C_1$ - og  $C_2$ -alkylerte forbindelser er også ofte mer utbredt enn  $C_{3+}$  homologer (Peters et al., 2005).

## 2.6 Analytiske metoder

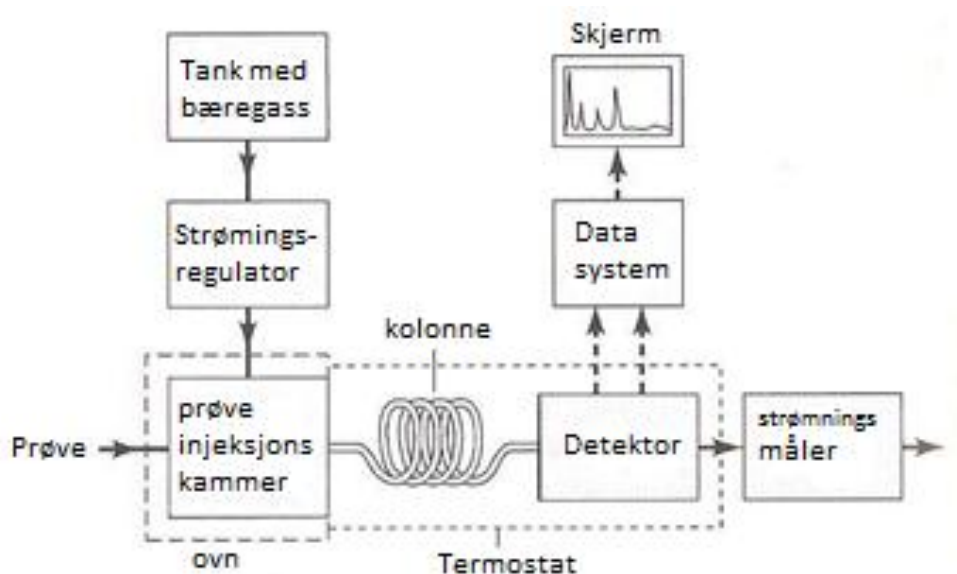
### 2.6.1 Fast fase ekstraksjon

Fast fase ekstraksjon (SPE) er en ekstraksjonsmetode som benytter en fast fase og en væskefase for å isolere én, eller en type, analytt fra en løsning. SPE baserer seg på at komponenter av interesse festes i kolonnematerialet eller elueres gjennom. Det benyttes membraner eller kolonner for å separere fasene (Skoog, 2004). Pakningsmaterialet i kolonnene er valgt ut fra hvilke komponenter som ønskes at skal festes på kolonnen. De funksjonelle gruppene bundet til pakningen tiltrekker seg ønskede forbindelser i prøven ved hydrofile interaksjoner (normal fase) eller van der Waals interaksjoner (omvendt fase) og ekstraherer de fra væskefasen (Sigma-Aldrich, 1998). Vakuum kan benyttes for å hjelpe prøven gjennom ekstraksjonsmiddelet. Under SPE kan urenheter ekstraheres ut i den faste fasen, mens komponenter av interesse passerer gjennom (Skoog, 2004). Hydrokarboner er normalt bearbeidet med normal fase SPE. Prøven passerer gjennom en normalfase bundet silikakolonne og forbindelser av interesse samles opp når de elueres gjennom uten å feste seg til kolonnematerialet (Sigma-Aldrich, 1998).

## 2.6.2 Gasskromatografi

Gasskromatografi (GC) er en separasjonsmetode som benytter en mobilfase i gassform og en stasjonærfase i væske eller fast form. Figur 6 viser en skjematisk framstilling av et gasskromatografisk system (Skoog, 2004). Stoffene som analyseres må være flyktige og stabile ved de temperaturer som benyttes (Greibrokk et al., 2005). Prøven injiseres og fordampes på toppen av kolonnen. Forbindelsene separeres hovedsakelig etter deres flyktighet (Skoog, 2004).

En gasskromatografisk analyse kan lett automatiseres ved å koble den til en datamaskin som styrer injeksjonen (Greibrokk et al., 2005).



Figur 6 Skjematisk framstilling av et gasskromatografisk system (Skoog, 2004)

Mobilfasen i GC kalles bæregass og er en kjemisk inert gass. Helium er mest brukt, men argon, nitrogen og hydrogen kan også brukes (Skoog, 2004).

Prøven introduseres til systemet som en "plugg" med gasdamp. Treg injeksjon eller for store prøver fører til båndspredning og dårlig oppløsning. Injeksjonsventilen holdes som regel på en temperatur som er ca. 50°C høyere enn kokepunktet til den minst flyktige

komponenten i prøven. En prøvesplitt er ofte nødvendig for å få riktig mengde prøve inn på kolonnen (Skoog, 2004).

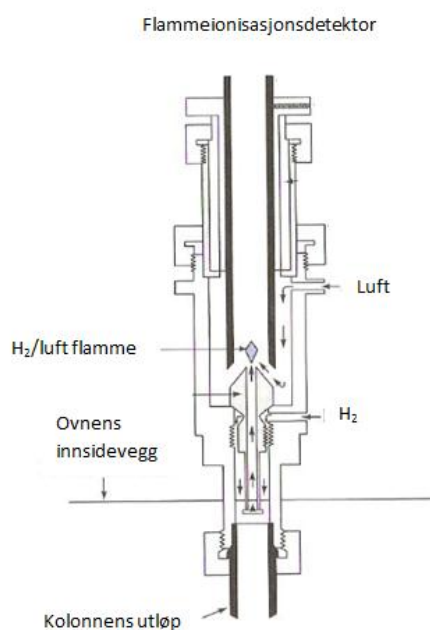
Kolonnetemperatur er en viktig variabel som må kontrolleres nøye med en termostatovn. Den optimale kolonnetemperaturen avhenger av kokepunktet for komponentene i prøven og hvor god separering som er nødvendig. Et temperaturprogram kan være nyttig for prøver som inneholder komponenter med variabelt kokepunkt (Skoog, 2004).

### **2.6.3 Deteksjonssystemer**

Det finnes mange detektorer som kan brukes ved gaskromatografisk separering. En detektor må ha god sensitivitet, god stabilitet og god reproduserbarhet. Den bør ha en lineær respons til analytten og kunne operere opp til minst 400°C. Detektoren bør også ha kort responstid uavhengig av strømningshastigheten (Skoog, 2004).

#### ***Flammeionisasjons detektor***

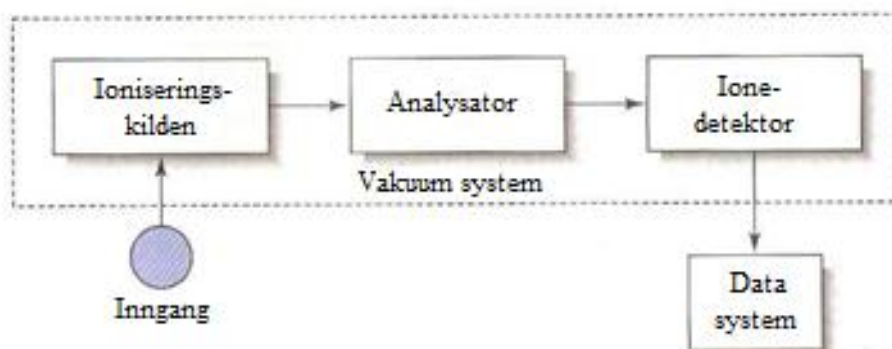
Flammeionisasjonsdetektor (FID) som vist i figur 7 er en mye brukt detektor. Bæregass og prøve fra kolonnen blandes med en luft- og H<sub>2</sub>-flamme og forbrennes. De fleste organiske forbindelser danner ioner og elektroner når de er pyrolysert ved temperaturen til en luft/H<sub>2</sub> flamme (Skoog, 2004). I FID dannes det en spenning mellom to elektroder, flammespissen som er negativt ladet og samlelektroden som er positivt ladet (Greibrokk et al., 2005). Antall ioner dannet er omtrent proporsjonalt til antall reduserte karbonatomer i flammen. Siden FIDen registrerer antall karbonatomer som entrer detektoren per tidsenhet er dette en massesensitiv, heller enn en konsentrasjonssensitiv, detektor. Detektoren har fordelen at endring i hastigheten til gasstrømmen ikke påvirker responsen til detektoren (Skoog, 2004), men ulempen med at prøven destrueres ved deteksjon (Greibrokk et al., 2005).



Figur 7 Framstilling av en flammeionisasjons detektor (Skoog, 2004)

### *Massespektrometer*

En av de mest kraftige detektorene for GC er et massespektrometer (MS). Massespektrometeret måler forholdet mellom masse og ladning ( $m/z$ ) av ioner som er dannet fra prøven. Et massespektrometer består av en ionekilde, analysator, detektor og et datasystem (se figur 8) (Skoog, 2004). Ionekilden danner ioner av analyttene. Den mest brukte ioniseringsteknikken er elektronionisering. Andre metoder for ionisering i GC/MS er kjemisk ionisering (Peters et al., 2005). Ionene som forlater ioniseringskilden er molekylærioner, fragmentioner og nøytrale molekyler og molekylfragmenter. Analysatorens oppgave er å sortere ionene etter deres  $m/z$ -verdier (Skoog, 2004). I dette trinnet benyttes ofte kvadrupole staver for å slippe gjennom ioner med likt  $m/z$ -forhold. Dette gjøres ved å variere radiofrekvensen og strømmen (DC) mellom stavene. Deteksjon av ioner separert av analysatoren oppnås ofte ved å benytte en elektronmultiplikator, hvor elektronstrømmen økes ved en rekke kollisjoner (Peters et al., 2005). Et plott av ionenes intensitet mot  $m/z$ -verdiene dannes av datasystemet (Skoog, 2004).



Figur 8 Skjematisk framstilling av et massespektrometer (Skoog, 2004)

Når et massespektrometer brukes som detektor i et kromatografisk system kan analyttene introduseres i massespektrometret en etter en. Total ionestrøm (TIC) kromatogram baserer seg på den totale ionestrømmen, mens selected ion monitoring modus (SIM) baserer seg på deteksjon av én, eller noen få  $m/z$ -verdier (Greibrokk et al., 2005). SIM-modus benyttes ofte for analyse av biomarkører og PAH-forbindelser. For de fleste studier av biomarkører analyseres kjente grupper forbindelser, slik som hopaner og steraner. Plott som viser intensiteten av ioner og retensjonstider kalles et massekromatogram (eller massefragmentogram, når en refererer til fragmenterte ioner). I SIM-modus velges flere diagnostiske ioner til analyse (Peters et al., 2005).

## 2.7 Kvalitative analyser

Identifisering av prøvekomponenter kan utføres ved å benytte retensjonstiden og retensjonsvolumet for komponentene. Identifikasjonen må basere seg på sammenligning med et kjent stoff, analysert under identiske betingelser. For identifikasjon ved GC/FID benyttes en  $n$ -alkanstandard med kjent innhold som referansestoff. Ved identifikasjon av ukjente stoffer er bruk av GC/MS bedre egnet, da det er en av de mest avanserte teknikker for identifikasjon av komplekse blandinger (Greibrokk et al., 2005).

## 2.8 Kvantitative analyser

Ved kvantitative analyser benyttes interne standarder for å korrigere for variasjoner i injisert mengde prøve. En kjent mengde intern standard tilsettes prøvene som skal kvantifiseres, og areal- eller topphøydeforholdet bestemmes. Ved omfattende prøveopparbeidelse kan en intern standard tilsatt prøven før opparbeidelsen også korrigere for variasjoner under opparbeidelsen (Greibrokk et al., 2005).

I kvantitative analyser gjennomført ved GC/MS vil integrering av topphøyde og/eller toppareal være nødvendig for kvantifisering. Ved integrering er det viktig å ta hensyn til støy fra instrumentet og forbindelser som elueres ut ved det samme området som komponenten som skal kvantifiseres. Topper med et signal-til-støy forhold (S/N) over 3 – 5 bør brukes for kvantifisering av forbindelser. Som regel benyttes et område på baselinjen i nærheten av toppen for å beregne dette forholdet (CEN, 2006).

Det kan være flere årsaker til et dårlig S/N-forhold. Massekromatogram av blandinger som inneholder lav konsentrasjon av biomarkører kan vise et lavt forhold. Lav konsentrasjon av biomarkører kan være tilfellet for lette oljer og kondensater. Noen oljer kan generelt ha lite av enkelte biomarkører. Instrumentet kan også bidra til lavt S/N-forhold ved uren linse, kilde eller kvadrupol. Er multiplikatoren for svak vil også dette spille inn på forholdet (Peters et al., 2005).

## 2.9 Forvittringsgrad

Forvittringsgraden av en prøve kan bestemmes ved å legge kromatogrammet av en prøve over kromatogrammet av en referanseprøve. En annen metode for å se forvittringsgraden er ved å sette opp et stolpediagram som viser arealet eller topphøyden av en prøve og en referanseprøve (CEN, 2006).

Det er også mulig å sette opp et plott over prosentvis forvittringsgrad (PW-plott). Datapunktet ( $\%C_{\text{NoIjesøl}}$ ) i PW-plottet representerer konsentrasjonen av en forbindelse eller gruppe av forbindelser i oljesølprøven ( $C_{\text{NoIjesøl}}$ ) relativt til konsentrasjonen av den samme

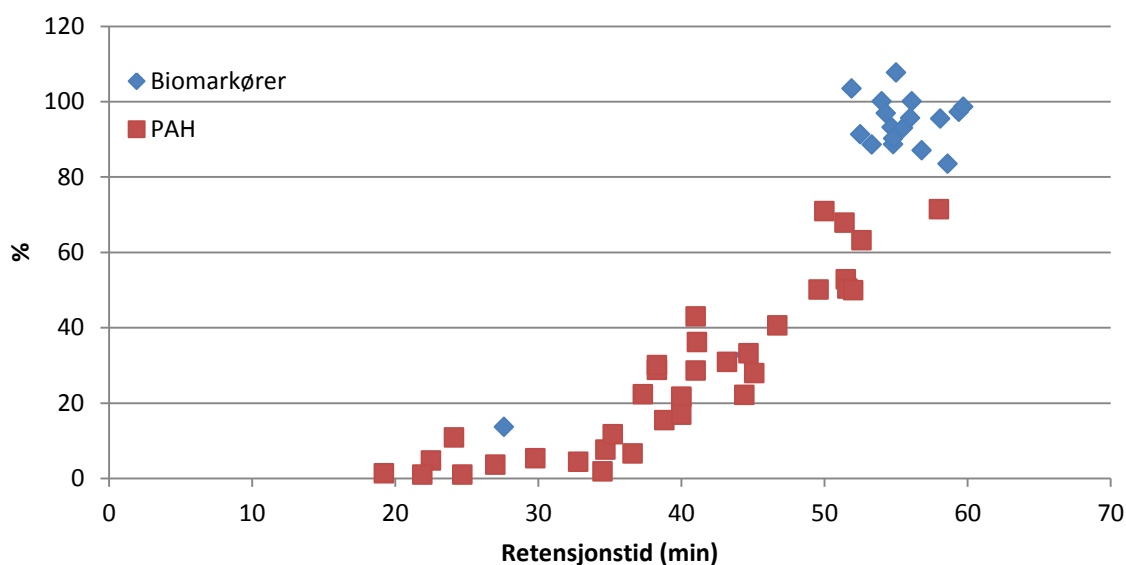
forbindelsen eller gruppen med forbindelser i kildeprøven ( $C_{Nkilde}$ ). Datapunktene er beregnet fra topphøyden eller topparealet til en forbindelse. For å kompensere for den totale mengden av olje som er injisert, blir resultatet normalisert mot konsentrasjonen av en forbindelse som er tilstede i begge prøvene (for eksempel en hopanforbindelse) ( $Chopan_{oljesøl}$  og  $Chopan_{kilde}$ ). Beregningen er vist i ligning 1:

$$\%C_{Noljesøl} = \frac{C_{Noljesøl} / (Chopan_{oljesøl} \times Chopan_{kilde}) \times 100\%}{C_{Nkilde}} = \frac{C_{Noljesøl} / Chopan_{oljesøl}}{C_{Nkilde} / Chopan_{kilde}} \times 100\% \quad (1)$$

Ved sammenligning av to prøver ved bruk av PW-plot kan hver forbindelse fungere som en normaliseringsforbindelse, men for et oljesøl er det best å bruke en forbindelse som er robust mot forvitring (CEN, 2006).

Lette komponenter i en olje fordampes forttere enn forbindelser med høyere kokepunkt. Ved GC-separasjon er det komponentene med lavest kokepunkt som elueres først. Et PW-plott med retensjonstid på x-aksen gir derfor et informativt plott om prøvekomponentenes fordamping. Et vanlig og forventet mønster for et PW-plott er at det sakte øker til 100 % med økende retensjonstid (se figur 9) (CEN, 2006).

Komponentene i et PW-plott av en uforvitret prøve av samme opphav som referanseprøven vil teoretisk være 100 %. I praksis vil integrering av komponentene og små forskjeller i instrumentbetingelser føre til noe variasjon. Dette fører til at datapunktene vil variere rundt 100 %. Hvis prøven er av samme opphav som kildeprøven, men med ulik forvitningsgrad vil forvitningsgraden komme fram i plottet (se figur 9) (CEN, 2006).



Figur 9 Plott over prosentvis forvitring av en forvitret prøve av samme kilde som en uforvitret referanseprøve (eksempelet er hentet fra analyser gjennomført i denne studien).

I figur 9 framgår det at de komponentene som elueres ut først (lavest retensjonstid) er de som er mest påvirket av forvitringen.

Å legge et kromatogram over et annet, sette opp stolpediagram og oppføring av PW-plott er alle metoder som kan benyttes for å evaluere forvitring. Når det må tas et valg om hvilken metode som skal benyttes anbefales det å bruke PW-plott, da dette gir mest informasjon (CEN, 2006).

Beregning av diagnostiske forhold er en måte å vurdere om en prøve er av samme opphav som en kilde. Målte forhold mellom komponenter i to oljeprøver fra samme kilde og som ikke er påvirket av forvitring eller forurensning skal ideelt sett være like (CEN, 2006).

Forholdene mellom  $n_{C_{17}}$ /pristan,  $n_{C_{18}}$ /fytan og pristan/fytan er potensielt viktige diagnostiske forhold som kan bestemmes ut fra GC/FID-kromatogram. Fordamping av et oljesøl vil påvirke både  $n$ -alkanene og de forgrenede alkanene, mens biodegradering påvirker  $n_{C_{17}}$  og  $n_{C_{18}}$  i større grad enn pristan og fytan. Hvis prøvene er påvirket av



biodegradering kan  $nC_{17}$  og  $nC_{18}$  gi veldig lav eller ingen respons i kromatogrammet. Er prøven utsatt for biodegradering over en lengre periode vil også pristan og fytan kunne være degradert (CEN, 2006). Flere diagnostiske forhold kan også bestemmes fra analyser ved GC/MS.

Begrepet “uoppløst kompleks blanding” (UCM) beskriver en forhøyning av baselinjen som ofte observeres ved gasskromatografisk analyse av petroleum (Frysinger et al., 2003). UCM-forhøyningen består av oljekomponenter med nærliggende kokepunkt, men som ikke separeres under analysen. UCM-humpen er til stede i gasskromatogram av alle oljer, men er spesielt tydelige i kromatogram av forvitrede oljer. UCM-forbindelsene er antatt å påvirkes av prosesser som oppløsning og adsorpsjon til partikulært materiale. Dette kan føre til at forurensningene transporteres bort fra kilden (Booth, 2004). Kromatografiske metoder har ikke evnen til å løse opp og separere alle hydrokarbonene i petroleum. Dette fører til at ikke alle komponentene kan identifiseres (Gough og Rowland, 1990).

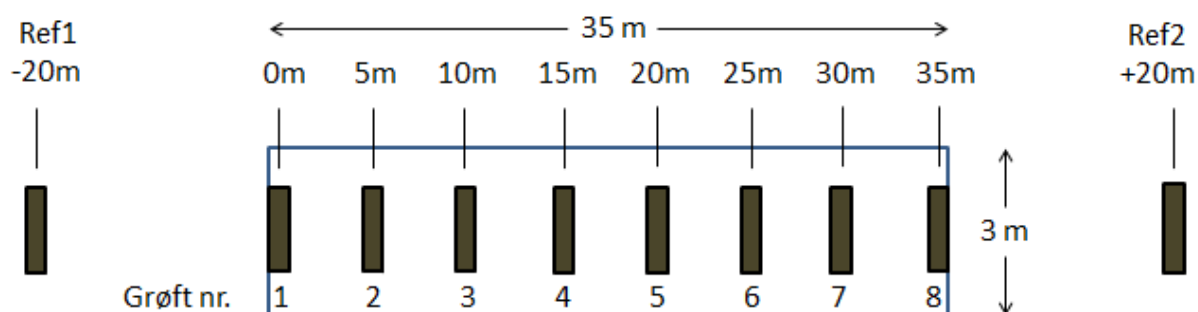
## Kapittel 3 Materialer og Metode

### 3.1 Prøvetaking

Innsamling av oljeprøver ble utført på Crednermorenen (se figur 10) nær Sveagruva som ligger på Svalbard, Norge. Området ble i 1997 utsatt for et eksperimentelt oljeutslipp. I september 2011 ble det gravd 8 grøfter (figur 11 og 12), samt to referansegrøfter, for kartlegging av området og karakterisering av de gjenværende oljekomponentene. Det ble samlet inn flere prøver fra hver grøft, fra øverst i feltet og ned mot vannkanten så langt feltet med olje var synlig.



Figur 10 Området for prøvetaking (Hagen et al., 2010)



Figur 11 Oversikt over prøvefeltet og referansegrøfter



Figur 12 Innsamling av prøver fra Crednermorenen i 2011 (Foto: Liv-Guri Faksness, 9.9.2011)

### 3.1.1 Beskrivelse av området

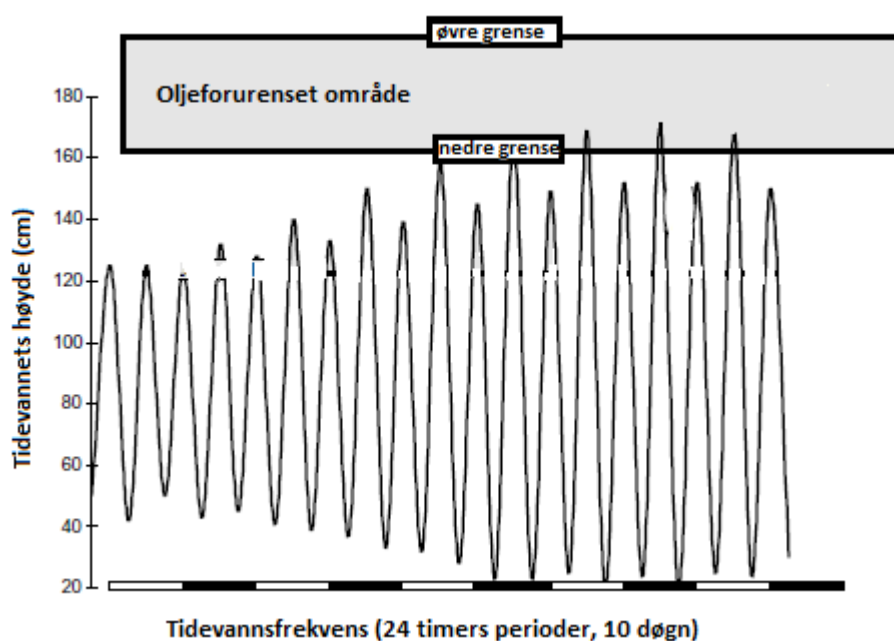
Crednermorenen ligger ved  $77^{\circ} 56'$  Nord og  $16^{\circ} 43'$  Øst og grenser til Van Mijenfjorden. Området er omtrent 40 km fra åpent hav (Guénette et al., 2003).

Isen i Van Mijenfjorden legger seg i november/desember og trekker seg normalt tilbake i løpet av juni/juli (se vedlagt fil *Regneark ark Is-data*) (Huges, 2012). I samme periode vil også sedimentet ved strandsonen være frosset.

Lufttemperaturen i sommerperioden (juni – september) kan variere mellom ca.  $-5$  og  $15^{\circ}\text{C}$  (se vedlagt fil *Regneark, ark Temperaturer juli-sept*) (met.eklima.no, 2012).

### 3.1.2 Strandsonens karakteristik

Strandsonen har grovt blandet sediment bestående av 20 % sand (0,06 – 2 mm diameter), 5 % granuler (2 – 4 mm diameter) og 75 % småstein (4 – 64 mm diameter) som er homogent fordelt over området. Området er eksponert for bølger, og oljen som ble påført i 1997 ble av den grunn plassert langt opp på strandsonen. Det oljeforurensede området påvirkes normalt lite av tidevannet (se figur 13). Øverste del av området vil heller ikke berøres ved springflo (Sergy et al., 1999).



Figur 13 Framstilling av tidevannets påvirkning på det oljeforurensede feltet. Modifisert figur hentet fra Guénette, Sergy et. al (2003).

### 3.2 Prøveopparbeidelse

Spesifikasjoner for utstyr og kjemikalier som er benyttet under opparbeidelsen er vist i tabell

1. Tabell 2 viser en oversikt over interne standarder og deres konsentrasjoner.

**Tabell 1 Spesifikasjoner på utstyr og løsningsmiddel**

Utstyr	Spesifikasjoner
Nalgene®-flasker	200 og 2000 ml Flaske består av fluorinert polyetylen med høy tetthetsgrad Lokket består av et fluorinert hvitt polypropylen skrulokk Modifisert på SINTEF: Satt på to metallrør på lokket for effektiv dekantering av prøveekstrakt
SPE-separasjonsoppsats	Supelco Visiprep Ventiler i Teflon®
SPE-kolonner	Bond-Elut® Plexa™, 500 mg
TurobVap	Zymark TurboVap® Vannbad: 35°C
Varmebløkk	Thermolyne Sybron, Type 16500, Dri-Bath
Ristebord	Gerhardt Bonn, Type LS 20
Glassutstyr	Bakt ved 450°C
Glassvatt	Bilsomvatt, vasket i DCM
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat, vannfritt, bakt ved 450°C
DCM	Diklormetan, renhet: HPLC-grad, (99 %)
Heksan	Normal-heksan, renhet: HPLC-grad, (99 %)

Tabell 2 Interne standarder, innhold og konsentrasjoner

	Inneholder	konsentrasjon
SIS-PAH	d <sub>8</sub> -naftalen	251,4 µg/ml
	d <sub>10</sub> -fenantren	50,2 µg/ml
	d <sub>12</sub> -krysen	49,8 µg/ml
SIS-THC	Orto-terfenyl	10 µg/ml
RIS-THC	5-α-androstan	10 µg/ml (20 µg/ml ved kalibrering)
RIS-PAH	d <sub>10</sub> -fluoren	1,004 µg/ml

Ved ekstraksjon av olje fra sedimentet ble det benyttet diklormetan (DCM). Det ble utført skifte av løsningsmiddel fra DCM til heksan før fast fase ekstraksjon. Interne standarder som ble tilsatt prøvene var SIS-PAH, RIS-PAH og RIS-THC. Ekstraksjon av olje fra sediment ble utført ved hjelp av modifiserte 2000 ml flasker (se figur 14). Fast fase ekstraksjon utføres ved hjelp av en separasjonsoppsats (se figur 15) og silika kolonner. Prøvene analyseres ved GC/FID og GC/MS.

Prøvene som var samlet inn fra 1999 – 2004 var opparbeidet i forkant av prosjektet og var lagret ved 4°C i DCM. Prøvene samlet inn fra 2005 – 2011 var oppbevart som sedimentprøver ved 4°C. Prøvene fra 2005 – 2011 ble opparbeidet i 2011. Alle prøvene ble analysert i 2011.

Olje og sediment ble opparbeidet ved først å veie inn oljeforurenset sediment (100 – 200 g) i Nalgene-flasker (2000 ml). DCM (100 ml) ble tilsatt flasken med olje og sediment. SIS-PAH (100 µl) ble så tilsatt. Prøven ble så ristet i 10 minutter på et ristebord.

Det ble byttet til lokk med påmonterte rør. Flasken ble snudd på hode i et stativ (som vist i figur 14) og ekstraktet ble dekantert ned i en erlendmeyerkolbe.

DCM-ekstraksjonen ble repetert til ekstraktet ble lysegult, men maks tre ganger totalt.



**Figur 14** Oppsats for ekstraksjon av hydrokarboner fra sedimentprøver med olje (Foto: Mona Noreng, 10.02.2011).

For å fjerne vann i prøven ble ekstraktet tilsatt tørkemiddel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Tørkemiddelet fikk virke i minimum 30 minutter før prøvene ble filtrert gjennom glassvatt dekt av tørkemiddel for eliminering av større partikler og eventuelt gjenværende vann i prøven.

Ekstraktene ble oppkonsentrert til 100 eller 250 ml ved at de stod uten lokk over natten før de ble videre oppkonsentrert på turbovap. Prøver som var veldig mørke (høy oljekonsentrasjon) ble oppkonsentrert under en  $\text{N}_2$ -atmosfære. Minimum en alikvot på 4 ml ble merket med SINTEF-ID og mengde DCM tilsatt ekstraktet (i form av en fortynningsfaktor).

Prøvene ble lagret ved  $4^\circ\text{C}$ .

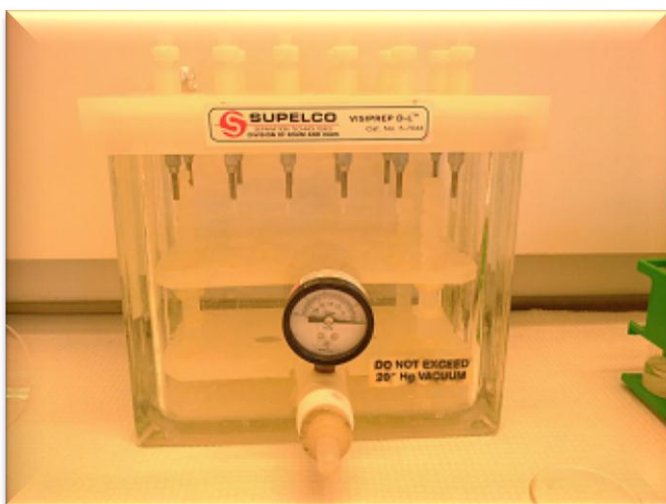
Fargen på det totale ekstraktvolumet avgjorde om prøven ble fortynnet videre eller oppkonsentrert før analyse.

### 3.3 Opprensing og analyse

#### 3.3.1 Fast fase ekstraksjon

Opprensing av ekstraktene ble gjennomført etter SINTEFs prosedyre KS 66-21A-211. Det ble utført et løsemiddelbytte fra DCM til heksan. Prøveekstraktene på 2 ml i DCM ble dampet ned til ca. 0,5 ml. Prøven ble tilsatt ca. 2 ml heksan og igjen dampet ned til 0,5 ml for å fjerne all rest av DCM.

Separasjonsoppsats for fast fase ekstraksjon (se figur 15) ble skylt med DCM før bruk. Silikakolonnen ble aktivert umiddelbart før bruk ved å eluere 3 ml heksan gjennom kolonnen. Kolonnen hadde alltid noen dråper heksan over kolonnematerialet, slik at det ikke ble deaktivert.



**Figur 15 Separasjonsoppsats for fast fase ekstraksjon (Foto: Mona Noreng, 25.02.2011).**

Oppsamlingsrør ble merket med prøve-ID og satt i oppsatsen. Prøven (ca. 0,5 ml i heksan) ble påført direkte på kolonnen. Prøveglassene ble skylt 3 – 4 ganger med heksan for å sikre at alt løsbart materiale ble overført til kolonnen.

Prøven ble eluert gjennom kolonnen med bruk av vannsug for raskere eluering. Heksan (3 x 2 ml) ble tilført under elueringen.



Den upolare fraksjonen ble oppkonsentrert under en N<sub>2</sub>-atmosfære til ca. 0,1 – 0,3 ml.

Fraksjonen ble overført til GC-glass. Oppsamlingsrørene ble skylt med heksan og overført til samme GC-glass til det var totalt 0,8 ml i glasset. Prøvene ble så tilsatt RIS-PAH (100 µl), og RIS-THC (100 µl).

Prøvene ble lagret ved 4°C før analyse.

### 3.3.2 Gass kromatografi – flammeionisasjons detektor

Analyse og kvantifisering av hydrokarboner ble gjennomført etter SINTEFs prosedyre 8016-11-102. Bestemmelse av totalt hydrokarboninnhold (THC) i området C<sub>10</sub> – C<sub>36</sub> for ekstraktene opparbeidet fra sedimentprøver ble gjennomført ved at prøvene ble analysert ved GC/FID. Systemet bestod av en gasskromatograf av typen Agilent 6890N sammen med et Agilent 7683B automatisk injeksjonssystem. Kolonnen var en Zebron ZB-1 fused silika kapillærkolonne (30 m (lengde) x 0,25 mm (indre diameter) x 0,25 µm (filmtykkelse)). Bæregassen var helium (grad 4,6) med en konstant strøm på 1,5 ml/min. 1 µl prøve ble injisert i injektoren som var en split/splittløs injektor (satt i modus: pulserende spittløs) som holdt 310°C.

Det ble benyttet et temperaturgradientprogram som startet på 40°C. Temperaturen ble holdt i 1 minutt før den økte med 6°C i minuttet til 315°C. Denne temperaturen ble holdt i 15 minutter. Temperaturen i detektoren var på 330°C. Datasystemet benytter GC ChemStation programvare (Versjon Rev.B.03.02(341)).

Før prøvene ble analysert ble en kalibreringskurve beregnet fra analyser av referanseprøver med fem ulike konsentrasjoner (0,5, 1, 2,5, 5 og 20 mg/ml).

En *n*-alkanstandard ble analysert før start og etter ca. hver 10. prøveinjeksjon for å kontrollere instrumentbetingelsene.

En gjennomsnittlig responsfaktor (RF) ble beregnt fra området C<sub>10</sub> – C<sub>36</sub> i denne oljen etter ligning 2:

$$RF = (A_s \times C_{ris}) / (A_{ris} \times C_s) \quad (2)$$

Hvor

RF = Responsfaktor

A<sub>s</sub> = Arealet av responsen til analytten (i arealområdet C<sub>10</sub> – C<sub>36</sub>)

A<sub>ris</sub> = Arealet av den interne gjennvinningsstandarden (RIS)

C<sub>s</sub> = Konsentrasjonen til analytten

C<sub>ris</sub> = Konsentrasjonen av RIS

En responsfaktor for 5 konsentrasjoner ble beregnt og den gjennomsnittlige responsfaktoren ble benyttet ved videre beregninger.

Arealet for totalt hydrokarboninnhold (THC) i oljeprøvene ble beregnt ved å trekke fra arealene for kolonneblødning og interne standarder fra det totale arealet etter ligning 3:

$$A_{THC} = A_T - (A_A + A_S) \quad (3)$$

Hvor

A<sub>THC</sub> = Arealet av det totale hydrokarboninnholdet (C<sub>10</sub> – C<sub>36</sub>)

A<sub>T</sub> = Totalt areal av kromatogrammet (C<sub>10</sub> – C<sub>36</sub>)

A<sub>A</sub> = Arealet som skyldes kolonneblødning

A<sub>S</sub> = Arealet av interne standarder (SIS og RIS)

Totalt hydrokarboninnhold ble så beregnet etter ligning 4:

$$THC_{(mg/kg)} = (A_{THC} \times C_{ris} \times D) / (A_{ris} \times RF \times S) \quad (4)$$

Hvor

$THC_{(\mu g/pr\ddot{o}ve)}$  = Totalt hydrokarboninnhold

$A_{THC}$  = Arealet av THC ( $C_{10} - C_{36}$ )

$C_{ris}$  = Konsentrasjonen av RIS

$D$  = Fortynningsfaktor

$A_{ris}$  = Arealet av RIS

$RF$  = Gjennomsnittlig responsfaktor fra kalibreringsstandardene

$S$  = Mengde prøve ekstrahert

### 3.3.3 Gasskromatografi – massespektrometer

Identifikasjon og kvantifisering av biomarkører og polyaromatiske hydrokarboner i ekstraktene opparbeidet fra sedimentprøver ble gjennomført etter SINTEFs prosedyre 8016-11-118. Det ble benyttet en gasskromatograf med et massespektrometer som detektor (GC/MS). Systemet bestod av en Agilent 6890N gasskromatograf med en Agilent 5975B kvadrupol masseselektiv detektor. Kolonnen var en Agilent J&W HP-5MS fused silika kapillærkolonne (60 m (lengde) x 0,25 mm (indre diameter) x 0,25  $\mu$ m (filmtykkelse)) bæregassen var helium (grad 6,0) med en konstant strøm på 1,2 ml/min. 1  $\mu$ l prøve ble injisert i injektoren som var en splitt/splittløs injektor (satt i modus: pulserende splittløs) som holdt en temperatur på 320°C

Det ble benyttet et temperaturgradientprogram som startet på 40°C. Temperaturen ble holdt i 1 minutt før den økte med 6°C i minuttet til 315°C. Denne temperaturen ble holdt i 15 minutter.

Temperaturen i ionekilden var 230°C og prøvekomponentene ble ionisert ved elektronionisering ved 70 eV. Datasystemet benytter GC ChemStation programvare (versjon E.02.00.493).

I starten av analyseseriene ble det analysert en kalibreringsrekke med ulike konsentrasjoner (0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,5, 1 og 2,5 µg/ml) av en PAH-standard. En kontinuerlig kalibreringsstandard (0,5 µg/ml) ble også analysert etter hver 10. – 15. prøveinjeksjon. Denne kalibreringen ble gjennomført gjennom hele analysen og indikerte hvor stabil analysebetingelsene var (denne må ha en responsfaktor som ikke overskrider et avvik på 25 % fra kalibreringsrekken (CEN, 2006)).

Prøvene ble analysert under de samme analytiske betingelsene som kalibreringsstandardene.

Analysene ble gjennomført i selected ion monitoring (SIM) modus for optimal sensitivitet og selektivitet. Kvantifisering av forbindelser ble beregnet etter ligning 5:

$$C_a = (A_a \times Amt_i \times D) / (A_i \times RF_i \times V_a) \quad (5)$$

Hvor

$C_a$  = Konsentrasjonene av komponenten

$A_a$  = Arealet av komponenten etter integrering

$A_i$  = Arealet av intern standard etter integrering

$Amt_i$  = Mengde tilsatt intern standard (RIS)

$RF_i$  = Gjennomsnittlig responsfaktor for analytten, bestemt fra kalibrering

$D$  = Fortynningsfaktor

$V_a$  = Mengde olje i prøve

## Kapittel 4 Resultater

Området med oljeforurensninger på Crednermorenen i Svea er prøvetatt fra 1999 til 2011. Etter opparbeidelse er prøvene analysert ved GC/FID og GC/MS. I tillegg til prøver som er samlet fra Crednermorenen er det analysert prøver av referanseoljen som er av samme olje, men som ikke har vært sluppet ut på strandsonen, og dermed ikke blitt utsatt for forvitningsprosesser.

### 4.1 Karakterisering av oljeprøver analysert ved GC/FID

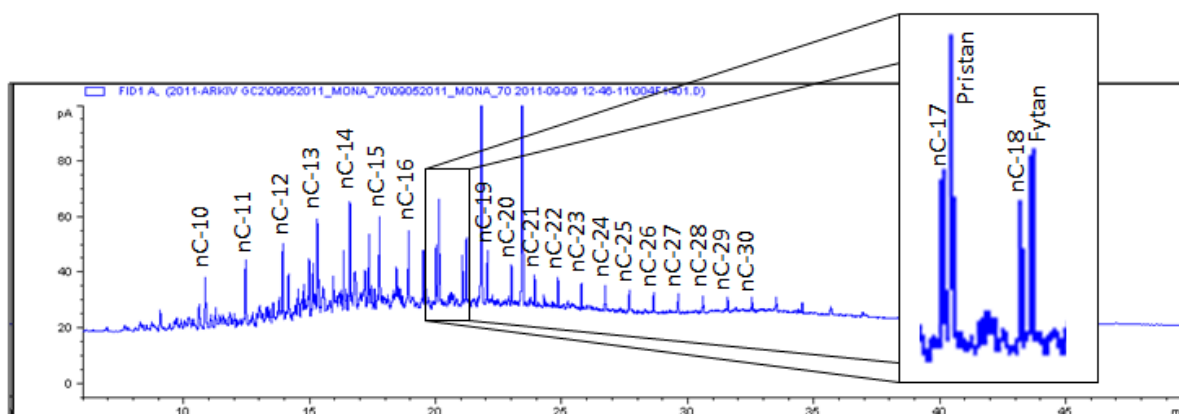
Referanseoljen i kjente konsentrasjoner mellom 0,5 og 20 mg/ml ble analysert for beregning av responsfaktor, bestemmelse av bakgrunnsverdier og oppføring av kalibreringskurve (se vedlegg 3)

#### 4.1.1 Kvantifisering av hydrokarboninnhold

Alle prøvene som ble samlet inn fra 1999 til 2011 er analysert ved GC/FID. På grunn av manglende informasjon angående fortykning av prøvene er det bestemt et relativt hydrokarboninnhold i området  $C_{10} - C_{36}$  for prøvene samlet inn fra 1999 til 2004. Dette ble gjort ved at den verdien som etter beregninger fra ligning 2 – 5 var høyest ble satt til 1 og de andre konsentrasjonene er relative til denne. Prøvene samlet inn i 2005 – 2011 er opparbeidet i 2011 og eksperimentelle faktorer er kjent. Det er i disse prøvene bestemt et totalt hydrokarboninnhold i området  $C_{10} - C_{36}$ . Alle konsentrasjoner kan sees i vedlegg 4.

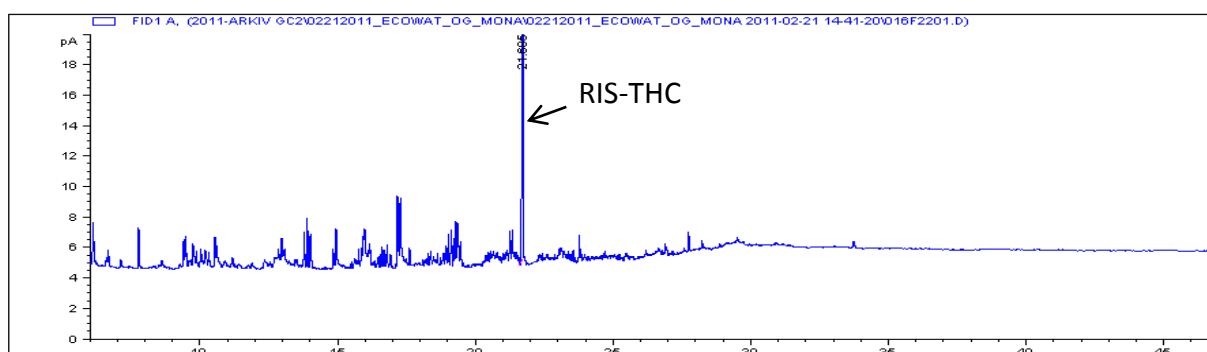
#### 4.1.2 Forvitring av n-alkaner

Figur 16 viser GC/FID-kromatogram av referanseoljen og figur 18a – d viser kromatogrammene av utvalgte prøver samlet inn fra 1999 til 2011. Kromatogrammer av to representative prøver fra hvert prøveår kan sees i vedlegg 5. Kromatogrammene framstiller oppløste topper av *n*-alkaner, pristan og fytan. Y-aksen viser responsen i piko ampere (pA) og x-aksen i kromatogrammet viser retensjonstiden.



Figur 16 GC/FID-kromatogram av referanseoljen som er samlet inn i forkant av at oljen ble spredt på strandsonen i 1997. Kromatogrammet viser pristan, fytan og de oppløste *n*-alkanene fra 6 til 50 minutter. Y-aksen viser responsen fra 0 til 100 pA.

Et GC/FID-kromatogram av oljen slik den var før den ble spredt utover strandsonen i Svea er framstilt i figur 16. Kromatogrammet av denne prøven viser fordelingen av *n*-alkanene før forvitningsprosessene begynte. De høyeste toppene ved ca. 22 og 23 minutter er interne standarder (SIS-THC og RIS-THC) som er tilsatt referanseprøven like før analyse. I prøvene vist i kromatogrammene i figur 17 og 18 er kun RIS-THC tilsatt.

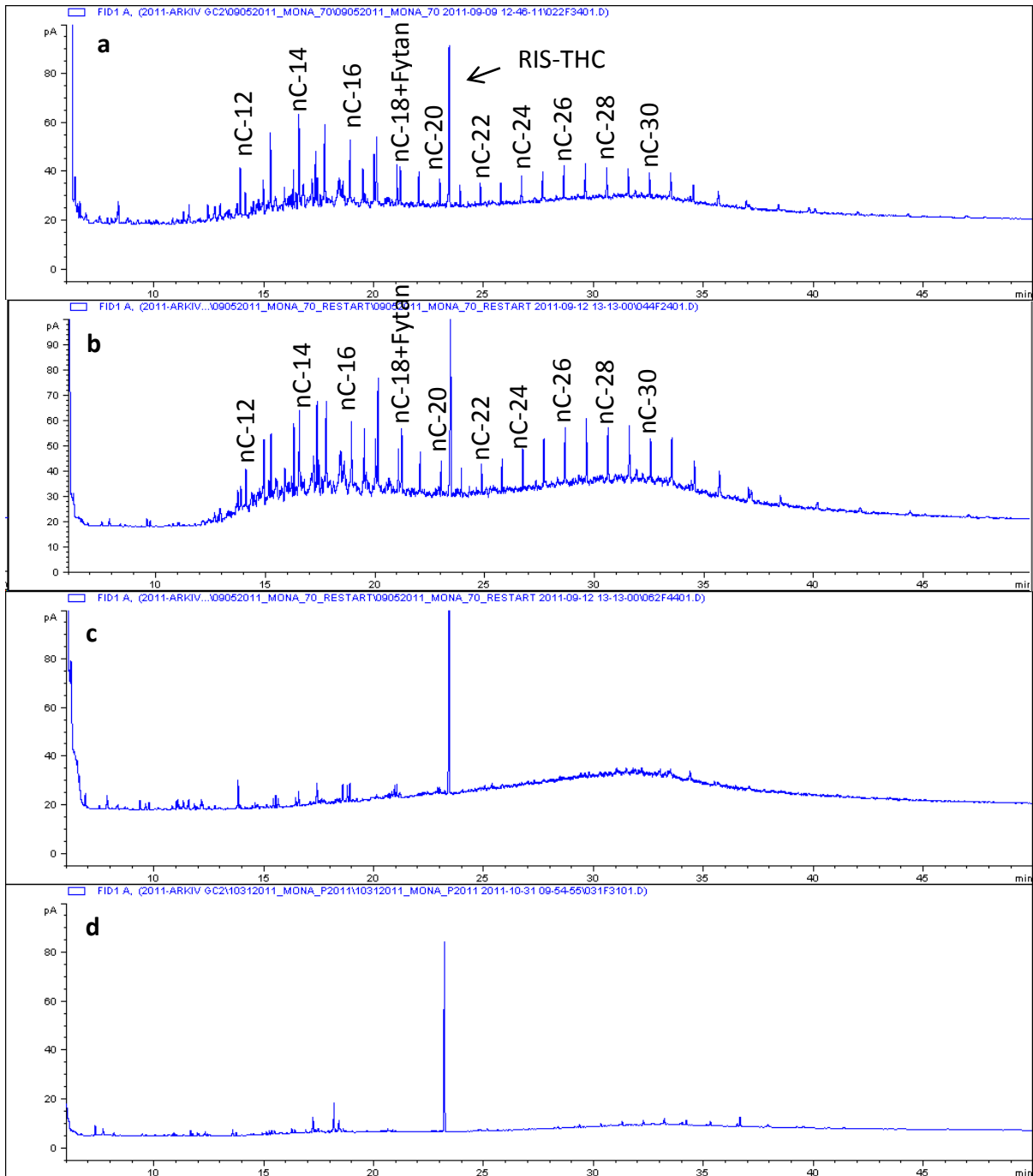


Figur 17 GC/FID-kromatogram av blankprøve etter opprensingstrinnet. X-aksen viser tiden fra 6 til 50 minutter, y-aksen viser responsen fra 0 til 20 pA

Figur 17 viser en blankprøve som er opparbeidet på samme måte som oljeprøvene. I noen blankprøver var det etter opprensingstrinnet (fast fase ekstraksjonen) forurensninger i

## Resultater

prøvene. Kromatogrammet vist i figur 17 har y-akse fra 0 til 20 pA, mens kromatogrammene vist av oljeprøvene i figur 16 og 18 har y-akse fra 0 – 100 pA.



Figur 18 GC/FID-kromatogram av prøver samlet inn fra strandsonen i (a) 1999, (b) 2003, (c) 2007 og (d) 2011. Kromatogrammet viser responsen til pristane, fytan og de oppløste *n*-alkanene, i den grad de er til stede, fra 6 til 50 minutter. Y-aksen viser responsen til komponentene fra 0 til 100 pA.

Figur 18a viser GC/FID kromatogram av en prøve samlet inn i 1999. Oljeprøven er samlet inn fra Crednermorenen etter 2 år på strandsonen. Sammenlignes dette kromatogrammet med kromatogrammet av referanseoljen vist i figur 16 kan det sees at de letteste *n*-alkanene ( $C_{10}$  og  $C_{11}$  ved henholdsvis 11 og 12,5 min.) har forvitret.

Figur 18b viser GC/FID kromatogrammet av en prøve fra 2003. Oljeprøven er samlet inn etter 6 år på strandsonen. Responsene for komponentene over  $nC_{13}$  er i dette kromatogrammet høyere enn i kromatogrammet av prøven fra 1999. En forhøyning av baselinjen (UCM-hump) fra ca. 12 – 40 minutter kan sees. Det er i denne prøven mulig å skille komponentene fra UCM-humpen.

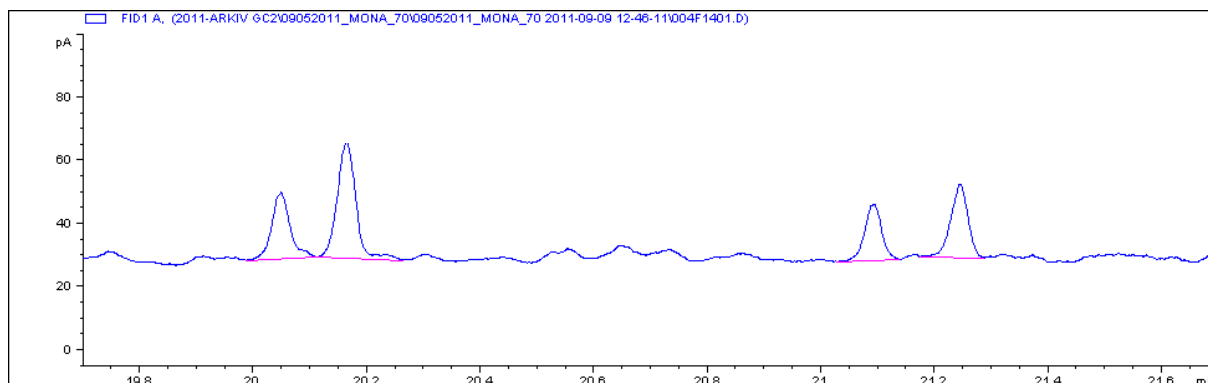
Figur 18c viser et GC/FID-kromatogram av en oljeprøve innhentet fra Crednermorenen i 2007. Oljen har i denne prøven vært på strandsonen i 10 år. Kromatogrammet viser en veldig forvitret olje. Forurensninger eller reduserte topper fra noen av de lettere *n*-alkanene sees i kromatogrammet ved 6 – 23 minutter. En forhøyning i kromatogrammet (UCM-hump) vises fra ca. 25 minutter. De tyngre *n*-alkanene er ikke synlig i kromatogrammet.

Kromatogrammet av en oljeprøve fra 2011 er vist i figur 18d. Oljen i denne prøven har vært på strandsonen i 14 år. Det kan sees fra kromatogrammet at alle *n*-alkanene er omfattende reduserte. Kun noen få komponenter og/eller forurensninger er synlige i kromatogrammet.

#### 4.1.3 Diagnostiske forhold fra GC/FID-analyser

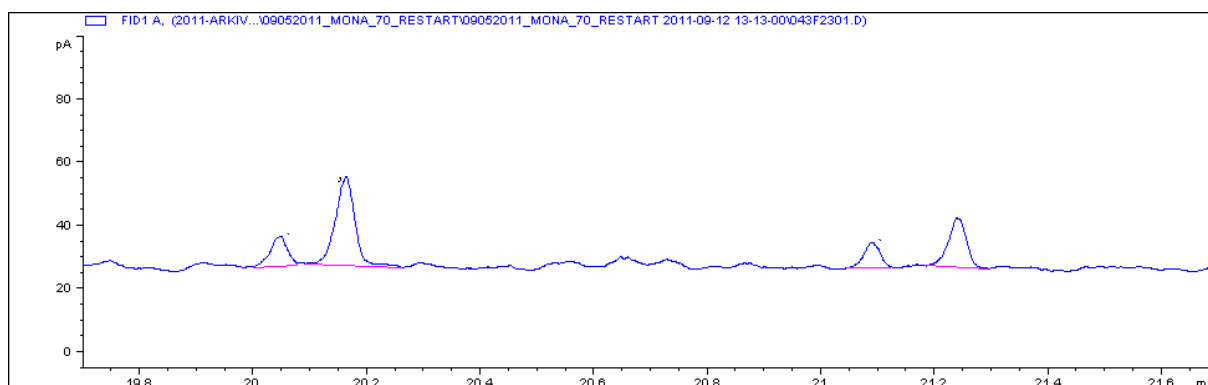
Ulike diagnostiske forhold, som  $nC_{17}$ /pristan,  $nC_{18}$ /fytan og pristan/fytan, bestemmes ut fra responsene i GC/FID-kromatogrammene. Figur 19 - 21 viser responsen for komponentene som er til stede mellom 19,8 og 21,6 minutter.





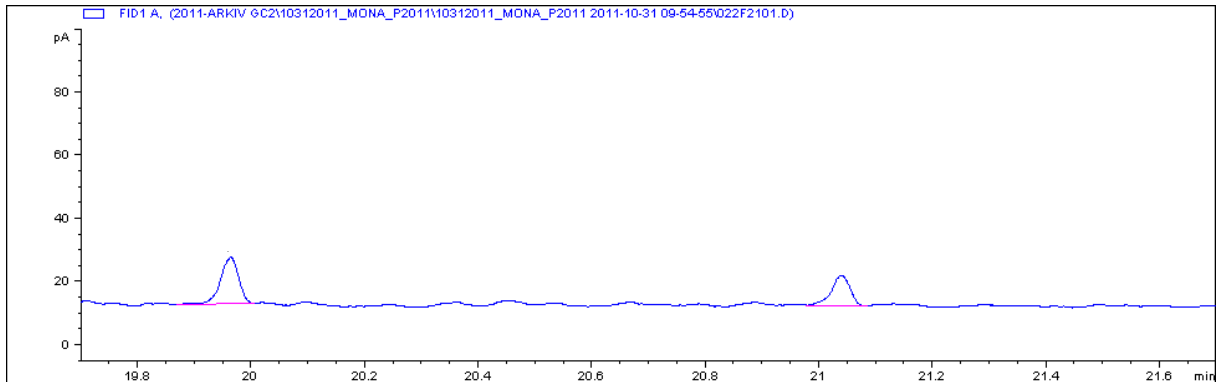
**Figur 19** Utsnitt av GC/FID-kromatogram av referanseoljen fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser fra venstre responsen til nC<sub>17</sub>, pristan, nC<sub>18</sub> og fytan.

Figur 19 viser et GC/FID-kromatogram av nC<sub>17</sub>, pristan, nC<sub>18</sub> og fytan i referanseoljen. Kromatogrammet er et utsnitt av kromatogrammet vist i figur 16 fra 19,8 til 21,6 minutter.



**Figur 20** Utsnitt av GC/FID-kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter av en oljeprøve som er samlet inn i 2003, etter 6 år på strandsonen. Kromatogrammet viser fra venstre responsen til nC<sub>17</sub>, pristan, nC<sub>18</sub> og fytan.

Figur 20 viser responsen til nC<sub>17</sub>, pristan, nC<sub>18</sub> og fytan i en prøve samlet inn i 2003, etter 6 år på strandsonen. Alle de 4 komponentene i figur 20 har lavere respons enn de samme komponentene i figur 19. Fra kromatogrammet kan det sees at nC<sub>17</sub> har lavere respons relativt til pristan i figur 20 i forhold til figur 19. Forholdene nC<sub>18</sub>/fytan og pristan/fytan ser ut til å være omtrent de samme i de to kromatogrammene.



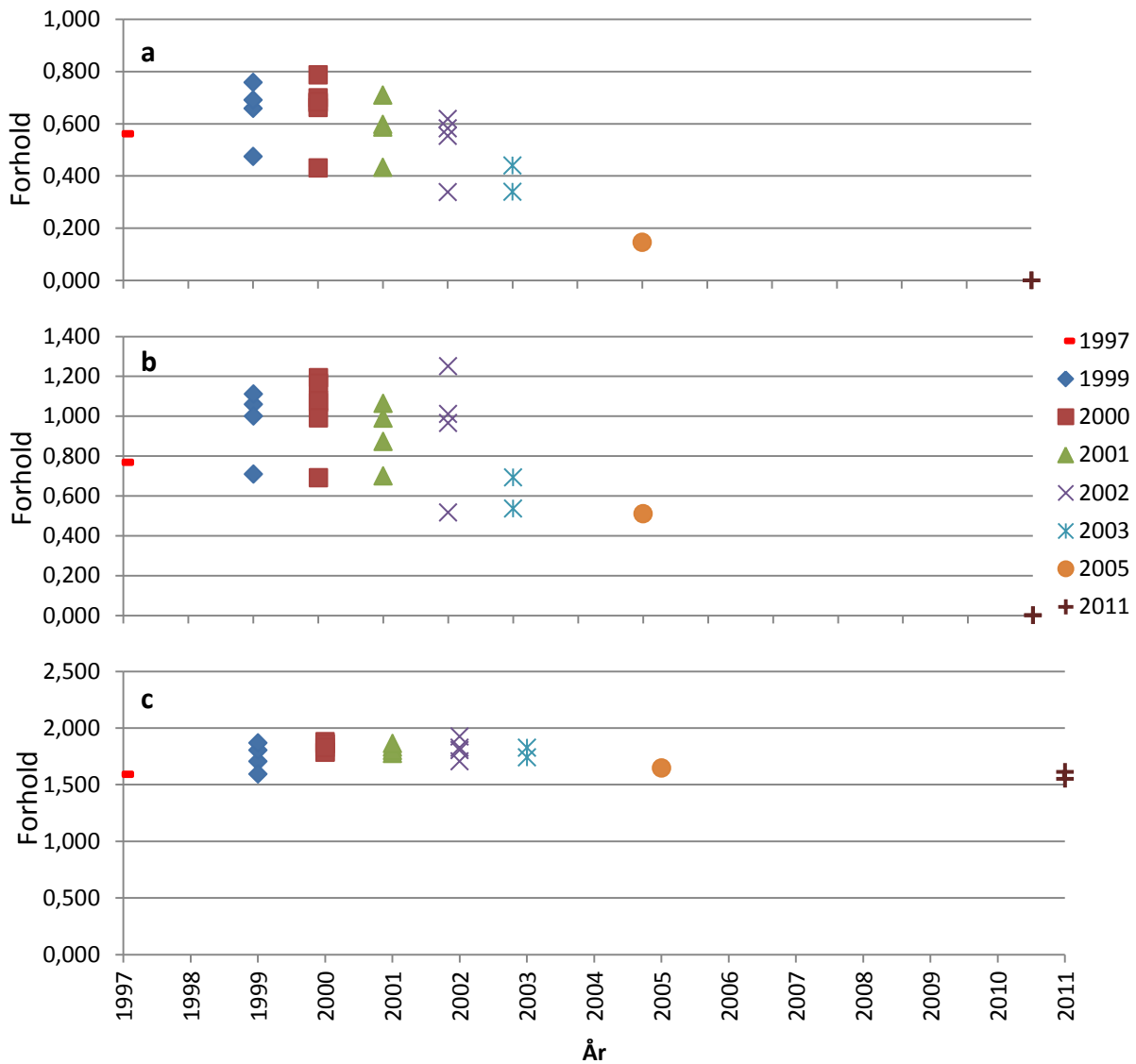
**Figur 21** Utsnitt av GC/FID-kromatogram av en prøve samlet inn i 2011, etter 14 år på strandsonen. *n*-alkanene  $C_{17}$  og  $C_{18}$  er ikke lengre til stede i prøven. De to toppene som vises i kromatogrammet ved ca. 20 og 21 minutter er pristan og fytan.

Kromatogrammet i figur 21 viser en oljeprøve som er samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. I dette kromatogrammet kan kun pristan og fytan observeres. Forholdet pristan/fytan ser ut til å være omtrent det samme i denne prøven som i prøvene fra 1999 og 2003.

Det er beregnet diagnostiske forhold for  $nC_{17}$ /pristan,  $nC_{18}$ /fytan og pristan/fytan fra kromatogrammer som inneholder disse fire komponentene (se figur 19 - 21 og vedlegg 6).

Figur 22 viser et plott over forholdene fra 24 prøver. I 22 av de 24 prøvene viser kromatogrammene av oljeprøvene en respons for alle fire komponentene. Dette gjelder noen av prøvene samlet inn fra 1999 – 2005, samt referanseprøven. I to av de 24 prøvene er ikke *n*-alkanene  $C_{17}$  og  $C_{18}$  til stede, og kun pristan og fytan vises i kromatogrammene. Begge disse prøvene er fra 2011.

De diagnostiske forholdene beregnet i vedlegg 7 er framstilt grafisk i figur 22.



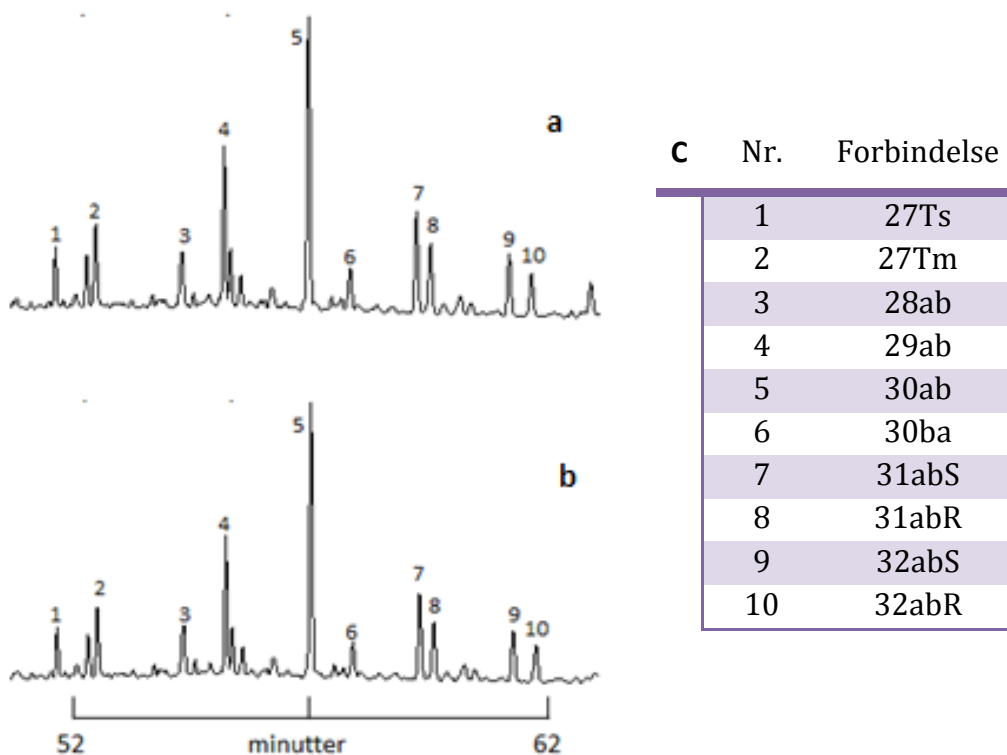
Figur 22 Framstilling av diagnostiske forhold, basert på topphøyde, mellom  $C_{17}$ , pristan,  $C_{18}$  og fytan. (a) viser forholdet  $C_{17}/\text{pristan}$ , (b) viser forholdet  $C_{18}/\text{fytan}$  og (c) viser forholdet pristan/fytan. Alle prøvene som hadde utslag for  $nC_{17}$  og  $nC_{18}$  er representert i plottene. Dette gjelder 22 prøver fordelt på syv år. Det er også to prøver fra 2011 representert i plottet. Disse hadde kun utslag for pristan og fytan.

Framstilling av diagnostiske forhold  $nC_{17}/\text{pristan}$  (figur 22a),  $nC_{18}/\text{fytan}$  (figur 22b) og pristan/fytan (figur 22c) er basert på komponentens topphøyde. Forholdene  $nC_{17}/\text{pristan}$  og  $nC_{18}/\text{fytan}$  viser variasjoner mellom prøvene. Det kan fra plottene se ut som forholdene

reduseres fra 1997 – 2011. Forholdet pristan/fytan varierer også, og ingen trend over en reduksjon eller økning i forholdet kan sees.

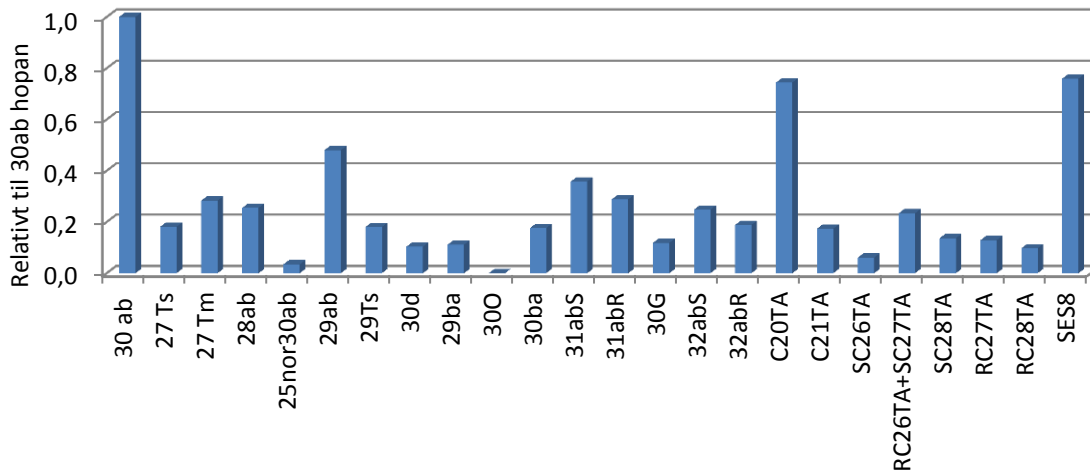
#### 4.2 Karakterisering av oljeprøver analysert ved GC/MS

Prøvene som ble analysert ved GC/FID for bestemmelse av totalt hydrokarboninnhold er også analysert ved GC/MS. Figur 23 viser ionekromatogrammet for hopaner ( $m/z$  191). Ionekromatogram av flere biomarkører og for utvalgte PAH-forbindelser kan sees i vedlegg 8. Figur 23 viser at mønsteret i kromatogrammet for hopanene ikke endrer seg.



Figur 23 Ionekromatogram av hopaner ( $m/z$  191) i to oljeprøver. (a) viser ionekromatogrammet av hopaner i referanseoljen som ikke har vært på strandsonen. (b) viser ionekromatogrammet av hopaner i en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. (c) viser en oversikt over hvilke komponenter som er representert i de to ionekromatogrammene (liste over fullt navn og forkortelser kan sees i vedlegg 1).

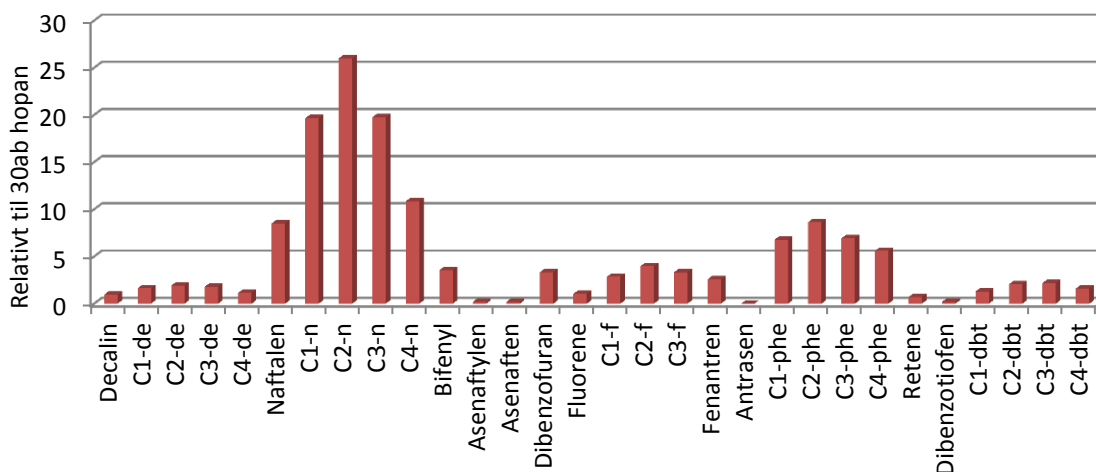
Figur 24 - 26 viser sammensetningen av biomarkører og PAHer, relativt til 30ab hopan, i referanseprøven som ikke har vært på strandsonen.



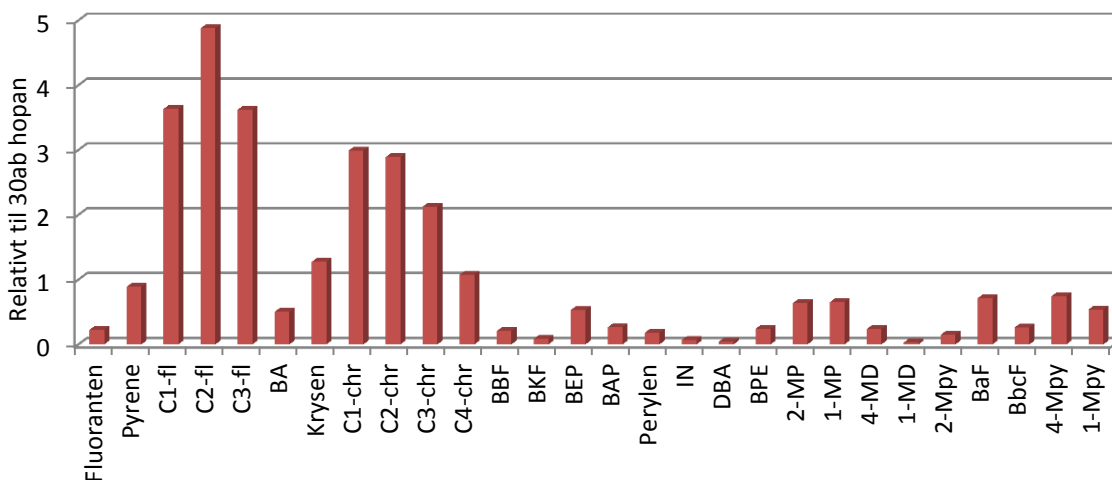
Figur 24 Diagram over mengden av de ulike biomarkørene i referanseoljen, relativt til 30ab hopan.

Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1

Figur 24 viser mengde av de ulike biomarkørene i referanseoljen relativt til 30ab hopan. Fra figuren kan det sees at 30ab hopan er den biomarkøren det er mest av i prøvene. Det er også relativt mye av hopanen 29ab ( $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -30-norhopan), steranen C20TA ( $C_{20}$ -triaromatisk steran) og sesquiterpanen SES8 ( $C_{16}H_{30}$ - $8\beta(H)$ -homodriman). Det er derimot ikke tegn til 30 O ( $18\alpha(H)$ -oleanan) i prøvene.



Figur 25 Diagram over mengden av noen av de ulike PAHene i referanseoljen, relativt til 30ab hopan. I figuren vises blant annet dekalinene, naftalenene, fluorenene, fenantrenene og dibenzotiofenene. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1



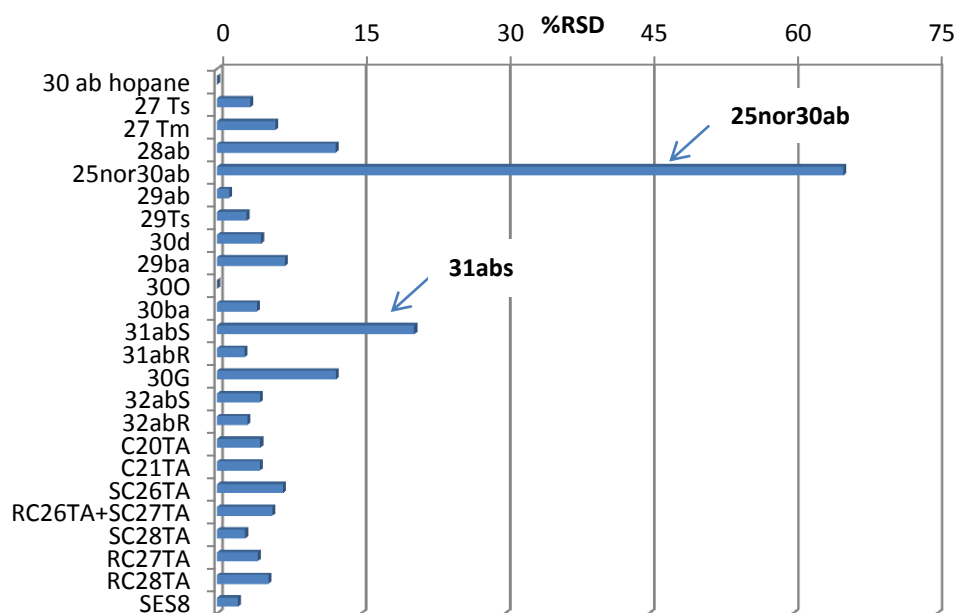
Figur 26 Diagram over mengden av noen av de ulike PAHene i referanseoljen, relativt til 30ab hopan. Figuren viser blant annet mengden av fluorantenenene, krysenene, fem- og seksrings PAHer. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1

Figur 25 - 26 viser mengden av de ulike PAH-forbindelsene i referanseprøven relativt til 30ab hopan. Y-aksen i figur 25 er fra 0 – 30, mens den i figur 26 er fra 0 – 5. Det kan fra figurene sees at oljen inneholder mest naftalener. Det er også en stor andel fenantrener,

fluorantener, fluorener og krysener. Andelen dibenzotiofener og dekaliner er lav, og det er relativt lite fem- og seksrings PAHer i prøven. Fra figurene vises det at det er mer av de C<sub>1</sub>- og C<sub>2</sub>-alkylerte forbindelsene relativt til de ikke-alkylerte forbindelsene. Det vises også at det er mer av de C<sub>2</sub>-alkylerte forbindelsene enn det er av de C<sub>3+</sub>-alkylerte forbindelsene.

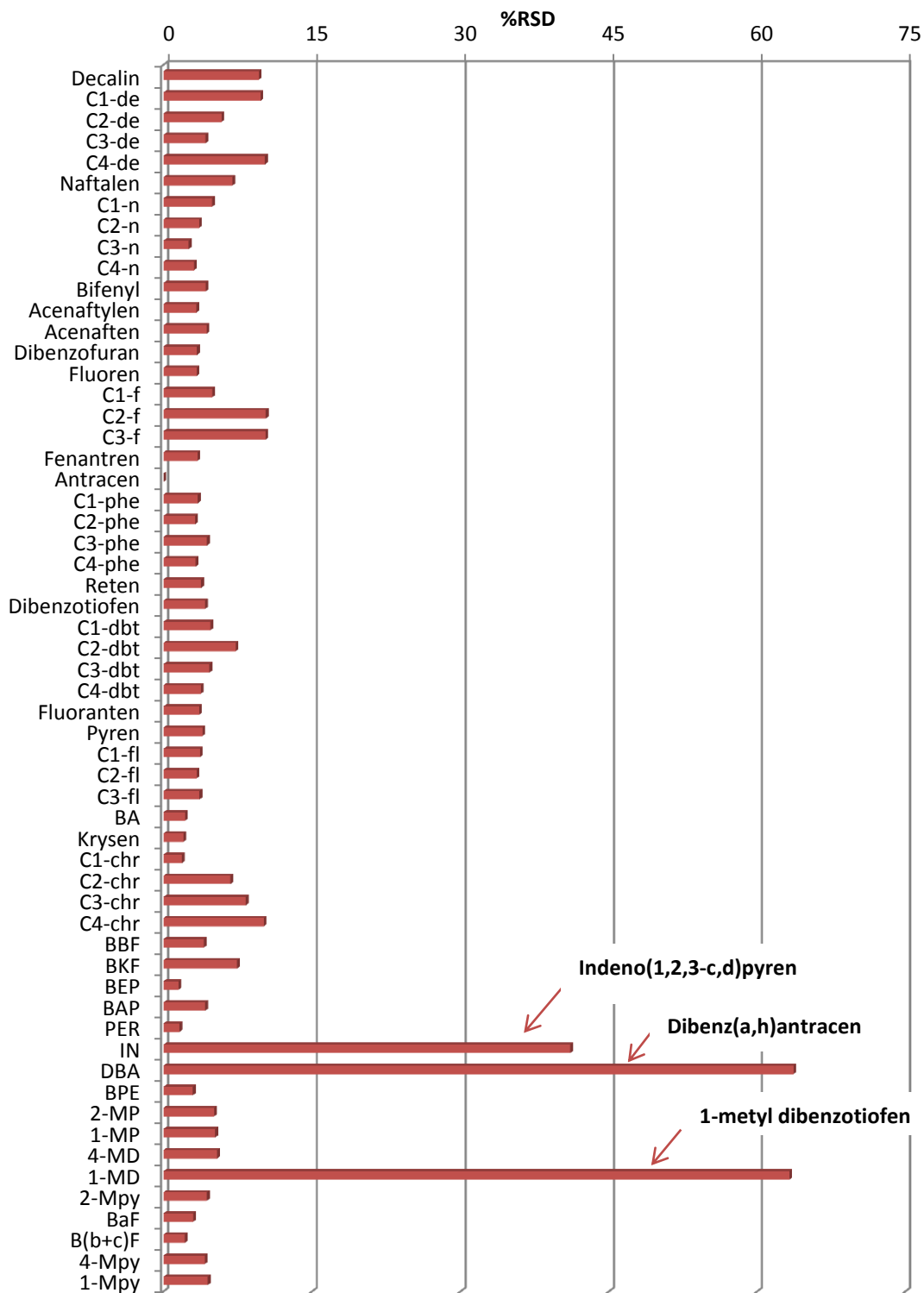
#### 4.2.1 Ekskludering av prøvekomponenter og prosentvis relativt standardavvik

Referanseoljen ble analysert 7 ganger over to analyseserier. Resultatene ble kontrollert mot hverandre for å se på avviket mellom komponentene i prøvene. Komponentene er integrert (topphøyde for biomarkører og areal for PAHer), og den relative responsen med 30ab hopan som konserverert intern standard er beregnet. Figur 27 viser prosentvis relativt standardavvik for biomarkørene i disse prøvene. Figur 28 viser prosentvis relativt standardavvik for PAH-forbindelsene i de samme prøvene. Alle verdier og beregninger kan sees på vedlagt fil *Regneark*, ark *Referanseolje*.



Figur 27 Prosentvis relativt standardavvik (%RSD) for biomarkørene mellom 7 paralleller av referanseoljen. Biomarkøren 25nor30ab viser et relativt standardavvik på 65 %. Biomarkøren 31abs har et relativt standardavvik på 21 %. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1

## Resultater



Figur 28 Prosentvis relativt standardavvik mellom PAH-forbindelser i 7 prøver av referanseoljen. PAHene indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenz(a,h)antracen og 1-metyl dibenzotiofen viser et relativt standardavvik på hhv. 41, 64 og 63 %. Fult navn for alle forbindelsene er gitt i vedlegg 1.



For å begrense usikkerheten i videre beregninger er det valgt å se bort fra de prøvekomponentene som har prosentvis relativt standardavvik (%RSD) over 15 % (se figur 27 og 28). Dette gjelder for biomarkørene 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-norhopan (25nor30ab) og 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), 22S-homohopan (31abS). For PAH-forbindelsene gjelder dette indeno(1,2,3-c,d)pyren (IN), Dibenz(a,h)antracen (DBA) og 1-metyl dibenzotiofen (1-MD).

Biomarkørene 25nor30ab og 31abS har relative standardavvik over 15 %, henholdsvis 65 og 21 %. PAHene IN, DBA og 1-MD har relative standardavvik på 41, 64 og 63 %.

Komponentene som ikke var til stede eller som kun var til stede i liten grad i referansesoljen var 18 $\alpha$ (H)-oleanan (30O) og antracen. 30O var ikke til stede i prøvene. Antracen har veldig lav respons i alle de syv prøvene og er derfor ekskludert fra videre karakterisering.

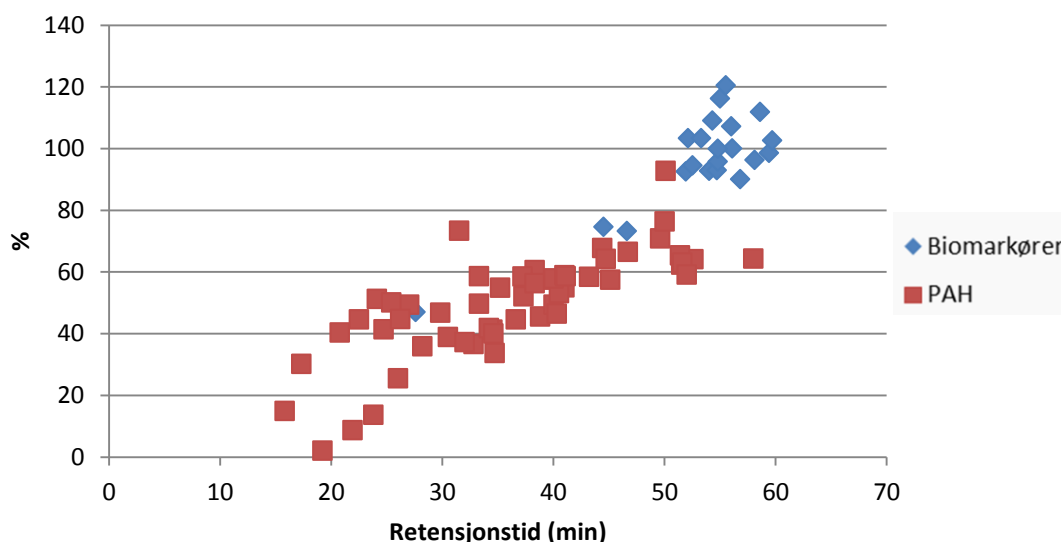
Alle prøvene fra 1999 til 2011 ble analysert ved GC/MS. 21 biomarkører og 54 PAH-forbindelser ble analysert for karakterisering av oljens hydrokarboner.

### 4.2.2 Forvitring av oljen gjennom 14 år

Komponentene (se vedlegg 1 for navn og forkortelser) i prøvene analysert ved GC/MS er integrert. Verdiene for alle komponentene kan sees i vedlagt fil *Regneark*, ark *Responser*. For å begrense usikkerheten i de videre beregningene er komponenter som har lave verdier i forhold til 30ab hopan satt til 0. Dette gjelder forbindelser som har en respons under ca. 5 % av den gjennomsnittlige responsen for 30ab hopan.

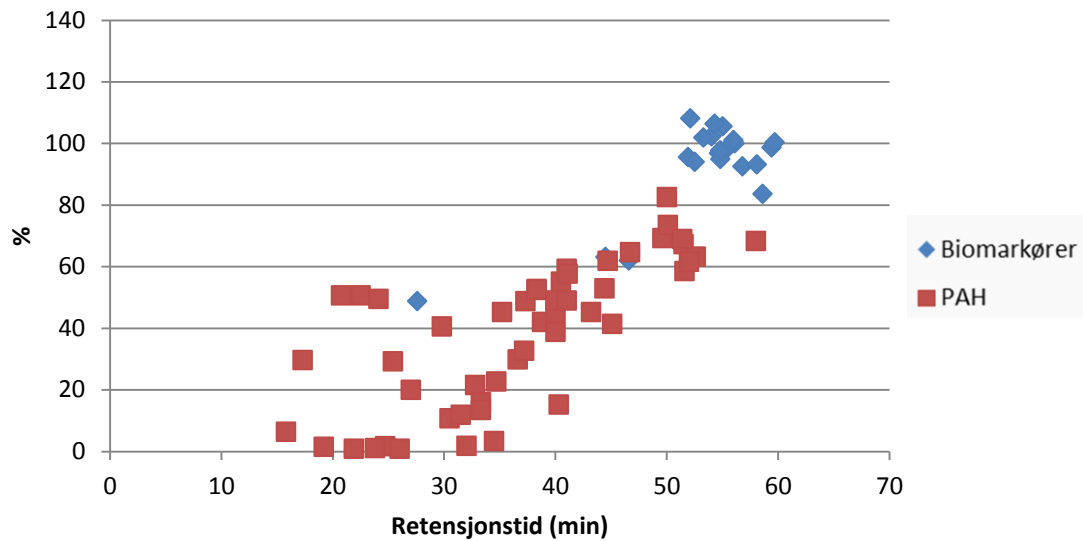
Plott over prosentvis forvitring (PW-plott) for to prøver fra hvert år kan sees i vedlegg 9. Det er de samme prøvene som er valgt ut som representative prøver ved framstilling av resultatene fra GC/MS som ved framstilling av resultatene ved GC/FID i kapittel 4.1. Ved oppføring av PW-plott er det benyttet relative verdier med 30ab hopan som konserverte intern standard. Figur 29 - 32 viser PW-plott for prøver fra perioden 1999 – 2011. I figurene viser x-aksen retensjonstiden i minutter, og y-aksen viser prosentvis hvor mye som er igjen av de ulike komponentene etter forvitring. De letteste komponentene (komponentene med

lavest kokepunkt) kan sees lengst til venstre i plottet da de elueres først. I figur 29 - 32 kan det sees at det er disse som er mest forvitret. Verdien for de ulike biomarkørene og PAHene i prøvene er sammenlignet med den gjennomsnittlige verdien for de samme komponentene i referanseoljen.



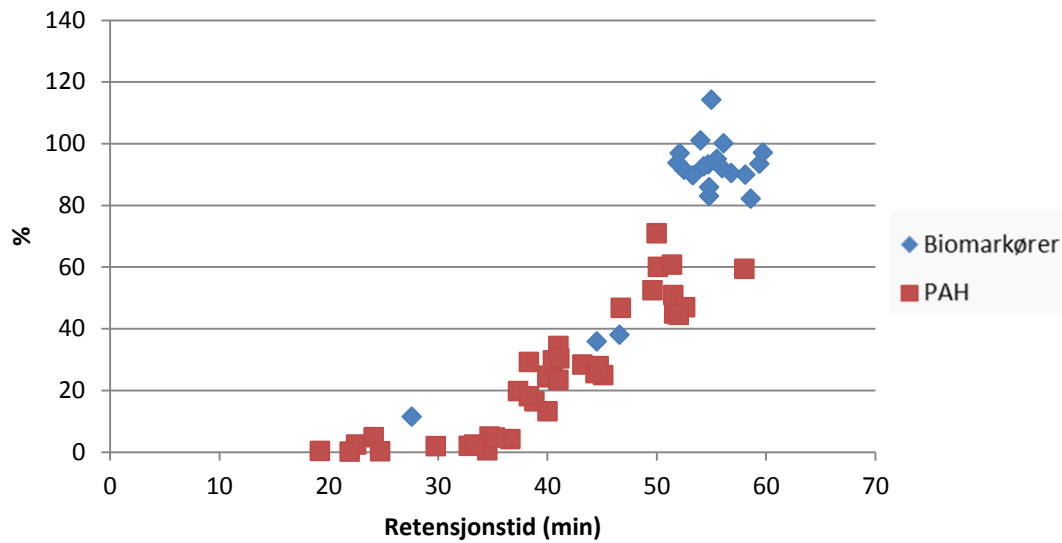
**Figur 29** Framstilling av den relative forvittringsgraden (med 30ab hopan som konserverte intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 1999 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen.

Figur 29 viser forvittringsgraden av forbindelsene i en prøve samlet inn i 1999. Figuren viser hvor stor innvirkning forvittringsprosessen har hatt på de ulike komponentene i oljen etter 2 år på strandsonen. Ulik grad av forvitring for de forskjellige komponentene kan sees i figuren. PAHene er generelt mer forvitret enn biomarkørene. Tre biomarkører skiller seg ut og er mer forvitret enn de andre. Dette er  $C_{16}H_{30}-8\beta(H)$ -homodriman (SES8) ved 27,6 minutter,  $C_{20}$  triaromatisk steran (C20TA) ved 44,5 minutter og  $C_{21}$  triaromatisk steran (C21TA) ved 46,6 minutter. For PAHene er det de letteste forbindelsene som er mest påvirket av forvitring, mens de tyngre PAHene viser en stadig relativ økning med retensjonstiden mot 100 % og er mindre påvirket av forvittringsprosessen.



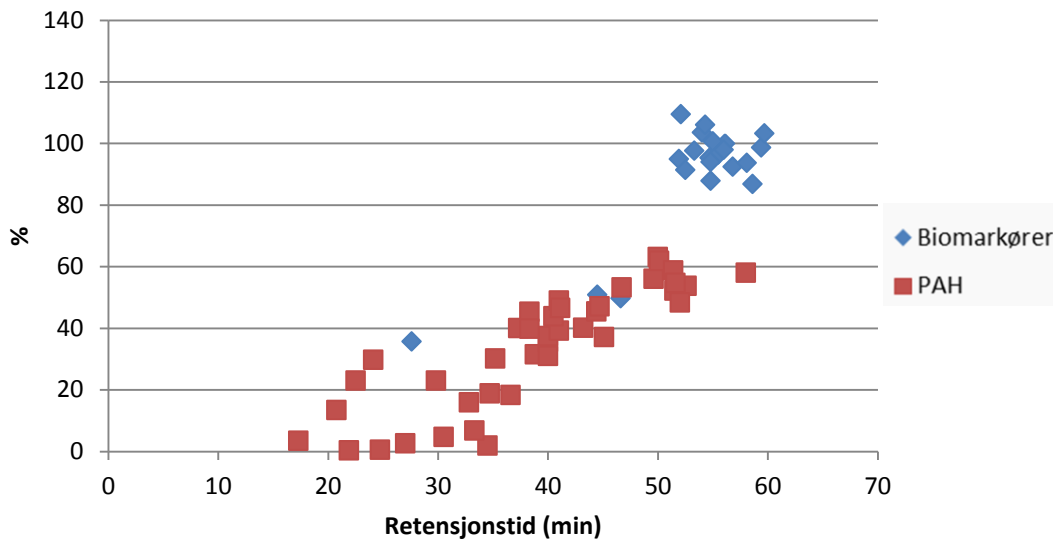
Figur 30 Framstilling av den relative forvitningsgraden (med 30ab hopan som konservert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 2003 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Noen av punktene som kan sees ved ca. 15 – 25 minutter avviker fra mønsteret, dette er dekaliner.

Figur 30 viser komponentene i en prøve samlet inn i 2003, 6 år etter oljeutslippet. Fra denne figuren kan det sees at biomarkøren SES8 (ved 27,6 min.) ikke er påvirket i mye større grad av forvitring enn i prøven samlet inn i 1999. C20TA og C21TA (ved hhv. 44,5 og 46,6 min.) er derimot mer forvitret. De fleste PAH-forbindelsene i prøven samlet inn i 2003 er noe mer forvitret enn de samme komponentene i prøven fra 1999 (figur 29).



Figur 31 Framstilling av den relative forvitningsgraden (med 30ab hopan som konserverert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 2007 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Plottet viser en jevn degraderingskurve.

Figur 31 viser en prøve samlet inn i 2007. PW-plottet av denne prøven viser en videre forvitring av biomarkørene SES8, C20TA, C21TA og PAH-forbindelsene i forhold til prøvene samlet inn i 1999 og 2003 (figur 29 og 30). C<sub>0</sub>- C<sub>2</sub>-dekalineene som i prøven fra 2003 kunne sees ved 15 – 21 minutter er her ekskludert på grunn av lave responser. C<sub>3</sub>- og C<sub>4</sub>-dekalineene er representert og er like mye forvitret som andre komponenter med omtrent samme størrelse.

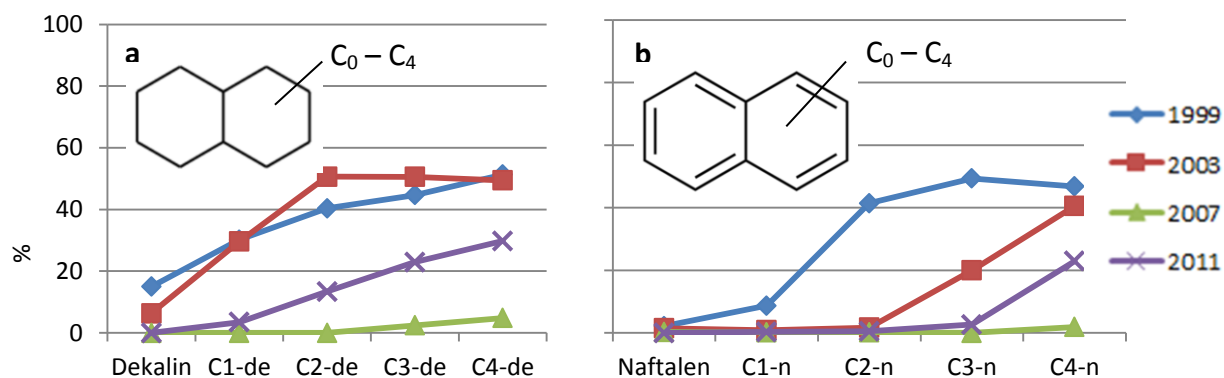


**Figur 32** Framstilling av den relative forvitningsgraden (med 30ab hopan som konserverert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 2011 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Dekalinene kan i denne figuren sees ved 15 – 25 minutter og avviker noe fra mønsteret for andre PAHer eluert i det samme tidsrommet.

Figur 32 viser en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter oljeutslippet. Komponentene i prøven fra 2011 er noe mindre forvitret enn de samme komponentene i figur 31 som er fra 2007. Komponentene i prøven fra 2011 er derimot mer forvitret enn komponentene i prøvene fra 1999 og 2003. Biomarkørene SES8, C20TA og C21TA er også mer forvitret i forhold til prøvene fra 1999 og 2003.

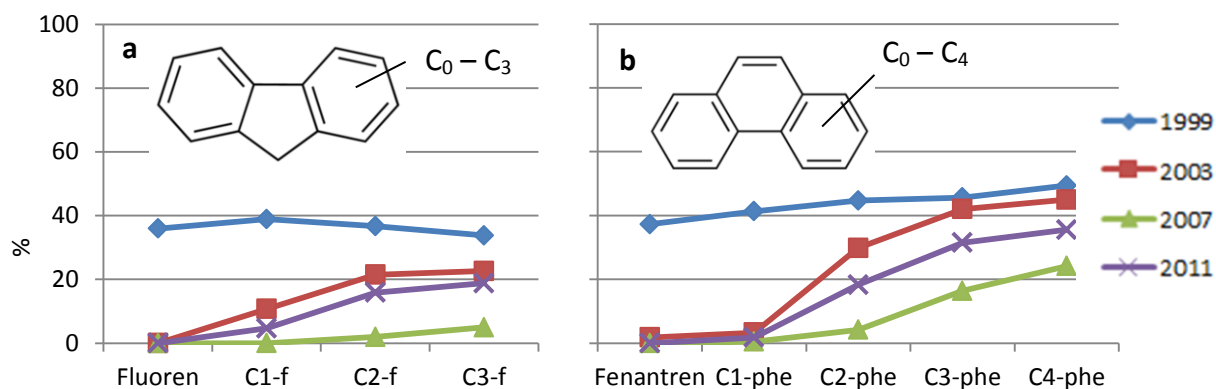
PW-plottene i figur 29, 30 og 32 viser at dekalinene ikke er like mye forvitret som andre komponenter med tilsvarende kokepunkt. Figur 31 (prøve fra 2007) viser en mer jevn forvitningskurve. I denne prøven er responsen til dekalin, C<sub>1</sub>- og C<sub>2</sub>-dekalin (15 – 21 minutter) i utgangspunktet lav og er av denne grunn ekskludert fra beregningene før oppføring av PW-plottet. C<sub>3</sub>- og C<sub>4</sub>-dekalin er representert i plottet og er i denne prøven forvitret på lik linje med andre komponenter med tilsvarende kokepunkt. I prøven fra 2011 er C<sub>1</sub>- – C<sub>4</sub>-dekalinene med i plottet og viser samme trend som for prøvene fra 1999 og 2003.

Forvitringen av utvalgte PAH-forbindelser fra PW-plottene i figur 29 - 32 er framstilt i figur 33 - 36. Disse plottene viser forvitringen av de utvalgte komponentene i prøvene samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011 relativt til referanseprøven. I alle figurene viser komponentene fra prøven samlet inn i 2007 en høyere forvitringsgrad enn komponentene i prøven fra 2011.



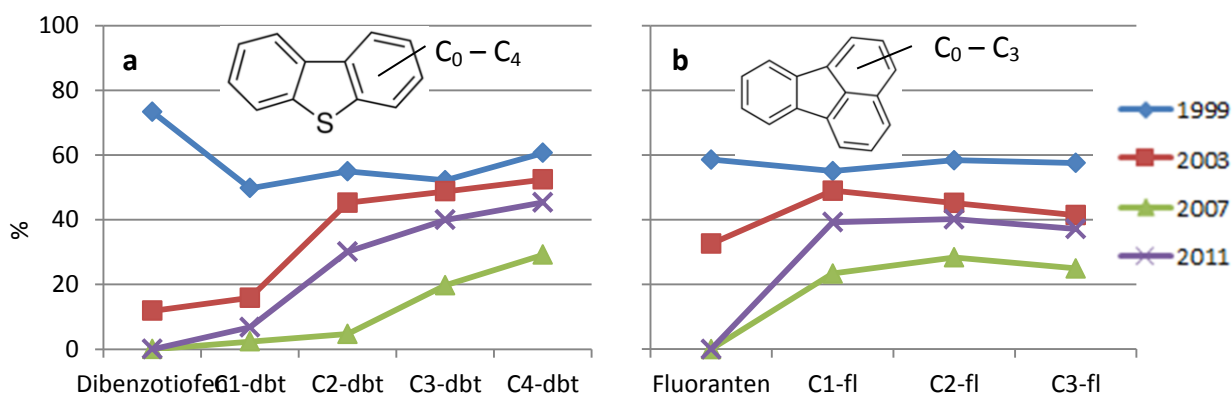
Figur 33 Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvitring av dekaliner (a) og naftalener (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

Figur 33a viser forvitringen av dekalinene og figur 33b viser forvitringen av naftalenene. Dekalinene og naftalenene elueres noe overlappende ved 16 – 30 minutter (16 – 24 minutter for dekalinene og 19 – 30 minutter for naftalenene). Det kan sees at naftalenene er i 2011 mer påvirket av forvitring enn hva dekalinene er. Verdiene for både dekalin og naftalen er satt til 0 og de minst alkylerte forbindelsene er mest forvitret. De C<sub>4</sub>-alkylerte forbindelsene er de komponentene som er minst påvirket av forvitringsprosessen.



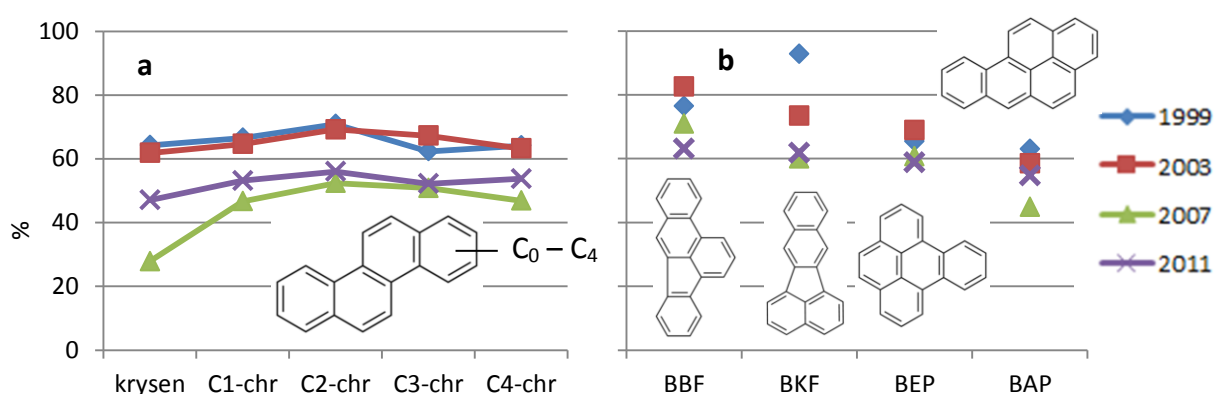
Figur 34 Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvitring av fluorener (a) og fenantrener (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

Figur 34a viser forvitringen av fluorener og figur 34b viser forvitringen av fenantrener. Fluorenene elueres ved 28 – 35 minutter og fenantrenene ved 32 – 40 minutter. Både fluoren og fenantren har i prøven fra 2011 lav respons og er satt til 0. De minst alkylerte forbindelsene er mest påvirket av forvitringen, og de mest alkylerte er minst påvirket.



Figur 35 Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvitring av dibenzotiofener (a) og fluorantener (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

Figur 35a viser forvitringen av dibenzotiofenene og figur 35b viser forvitring av fluorantenene. Dibenzotiofenene elueres ved 32 – 40 minutter og fluorantenene ved 37 – 45 minutter. I prøven fra 1999 er dibenzotiofen og fluoranten minst påvirket av forvitring. De viser derimot å være mest påvirket i prøvene fra 2003. I 2011 er verdiene satt til 0. I prøven fra 2011 viser dibenzotiofenene samme mønster som for komponentene i figur 33 og 34, hvor de minst alkylerte forbindelsene er mest påvirket av forvitring. C<sub>1</sub>- – C<sub>3</sub>-fluoranten er derimot påvirket omtrent like mye av forvitring.



Figur 36 Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvitring av krysener (a) og femrings PAHer (benzo(b)fluoranten (BBF), benzo(k)fluoranten (BKF), benzo(e)pyren (BEP) og benzo(a)pyren (BAP) (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)).

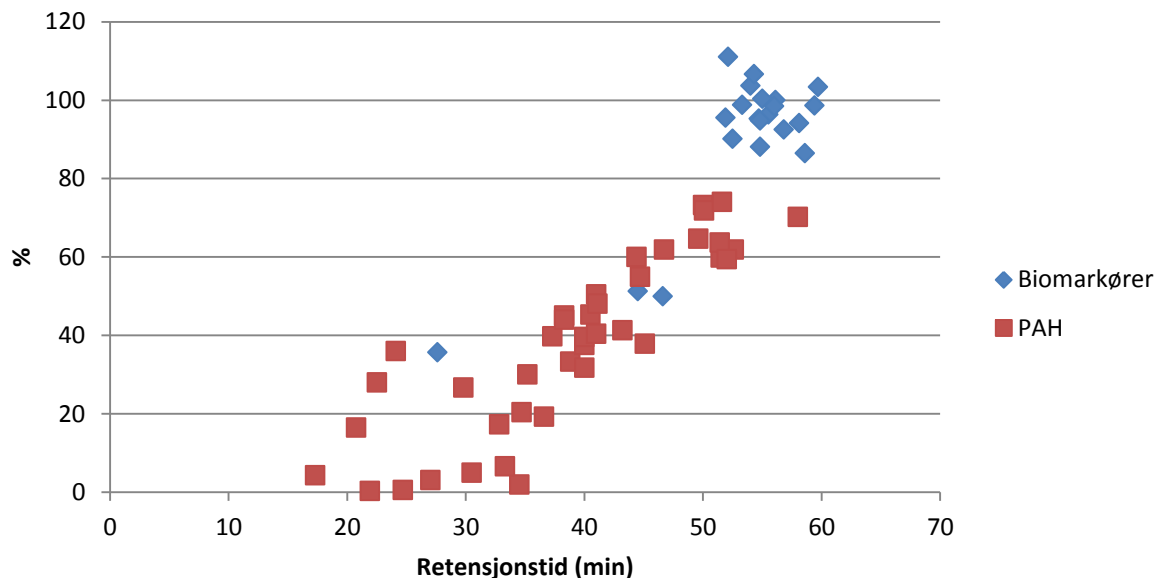
Figur 36a viser forvitring av krysener, som elueres ved 45 – 53 minutter. Det kan sees fra figuren at krysener er mindre påvirket av forvitring enn hva komponentene i figur 33 - 35 er. Det kan sees i figuren at krysener ikke påvirkes særlig av forvitring fra 1999 til 2003. I 2011 er krysener mest påvirket av forvitring, mens C<sub>2</sub>-krysen er minst påvirket av forvitring. Figur 36b viser forvitring av femrings PAHene benzo(b)fluoranten (BBF), benzo(k)fluoranten (BKF), benzo(e)pyren (BEP) og benzo(a)pyren (BAP), som elueres ved 50 – 51,6 minutter. BBF, BKF og BEP er mindre påvirket av forvitring enn BAP, som er omtrent like forvitret som krysener.



Figur 29 - 36 viser at naftalenene og fluorenene er de PAH-forbindelsene som forvitres raskest. Dekalinene og Fenantrenene forvitres raskere enn fluorantenene og dibenzotiofenene, mens krysenene og de femrings PAHene som er framstilt er minst forvitret.

#### 4.2.3 Kvantitativ beskrivelse

Mengden av de ulike komponentene i prøvene fra 2005 til 2011 er kvantifisert. De kvantifiserte verdiene (to fra hvert år) er framstilt grafisk i PW-plott, se vedlegg 11. Et eksempel på PW-plott av kvantifiserte verdier er gitt i figur 37.



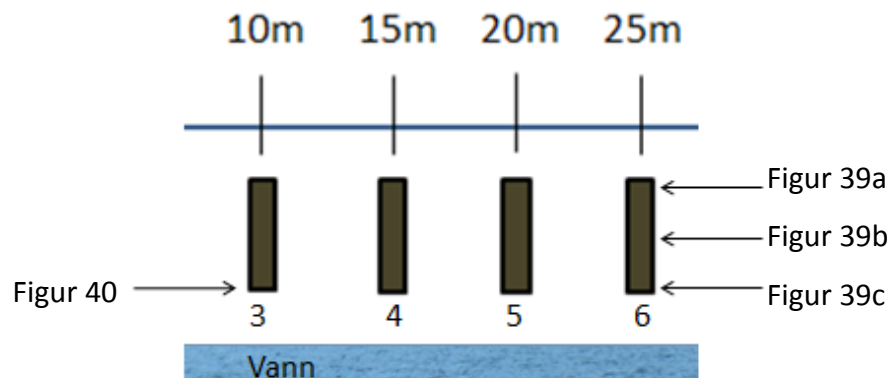
Figur 37 Plott over forvittringsgraden av en prøve som er samlet inn i 2011, relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Verdiene for biomarkørene og PAHene i dette plottet er reelle verdier, da konsentrasjonen av prøvekomponentene er kvantifisert. I plottet kommer det fram at det er noen verdier ved 15 – 25 minutter som avviker. Dette er dekalinene.

Figur 37 viser graden av forvitring i en prøve samlet inn i 2011. I framstillingen i figur 37 kommer det fram at dekalinene ikke forvitres med samme hastighet som de andre PAH-forbindelsene med omtrent samme størrelse. De andre komponentene viser at de følger en gradvis forvitring ut fra forbindelsenes retensjonstid, hvor de tyngste PAHene er minst

påvirket av forvitring. Biomarkørene SES8, C20TA og C21TA viser også her som i figur 29 – 32 å være påvirket av forvitring.

#### 4.2.4 Kartlegging av det oljeforurensede området

I september 2011 ble det samlet inn prøver fra hele feltet som i 1997 ble påført olje. Prøvene som ble samlet inn var hentet fra 8 grøfter som ble gravd med 5 meters mellomrom. Grøftene ble gravd fra øverst i feltet til så langt ned på strandsonen som laget med olje var synlig. Laget ble funnet omtrent 60 – 80 cm ned i sedimentet, og oljeprøver ble samlet inn fra hele området.

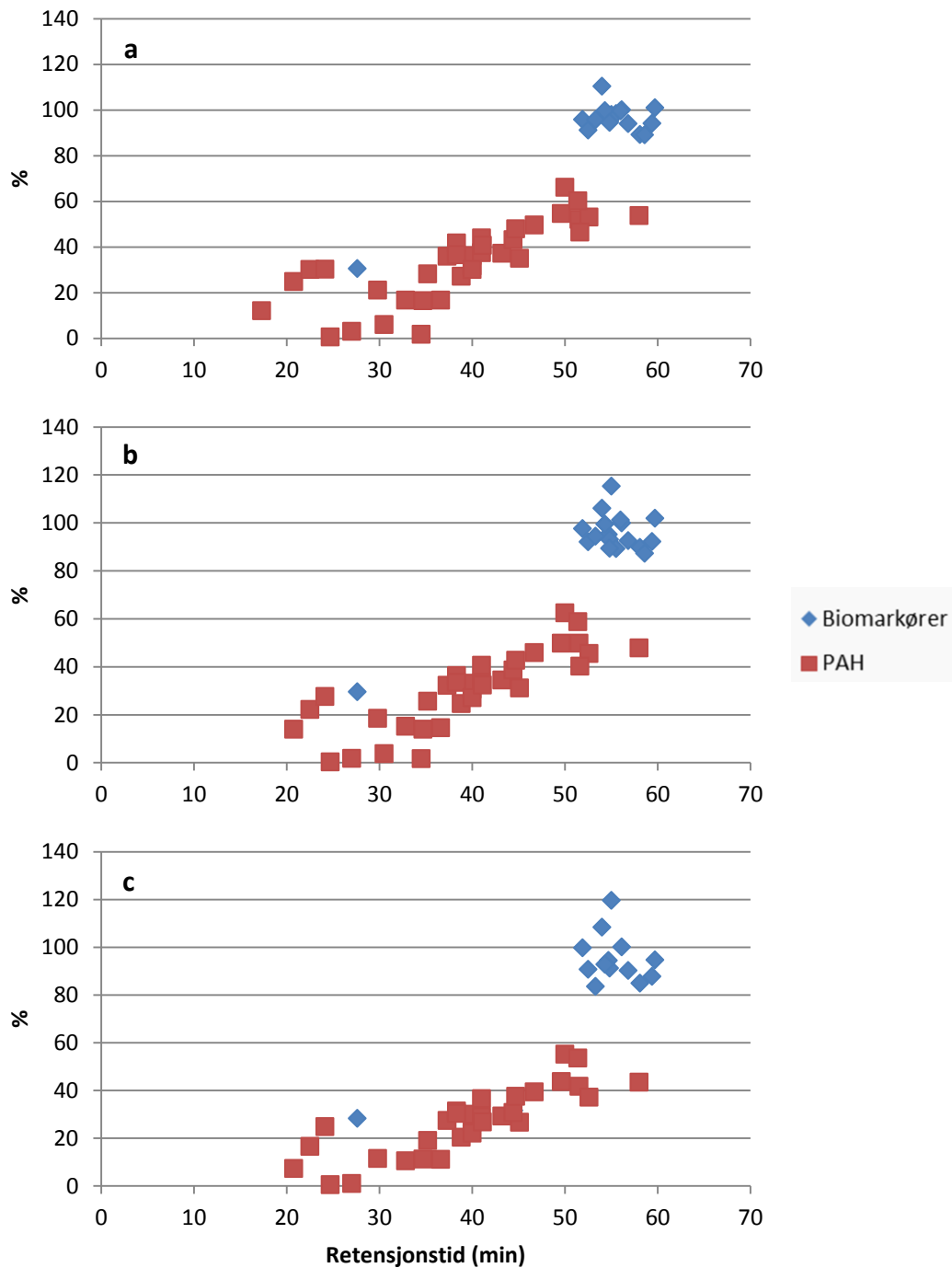


**Figur 38** Utsnitt av prøvefeltet og framstilling av hvor i feltet prøvene er samlet inn

Figur 39a – c viser prøvene fra grøft 6 som ligger ved 25 m, og figur 40 viser en prøve fra nederst i grøft 3 (se figur 38).

Plott over prosentvis forvitring for 3 prøver fra hver grøft (1 – 8) kan sees i vedlegg 12.

## Resultater



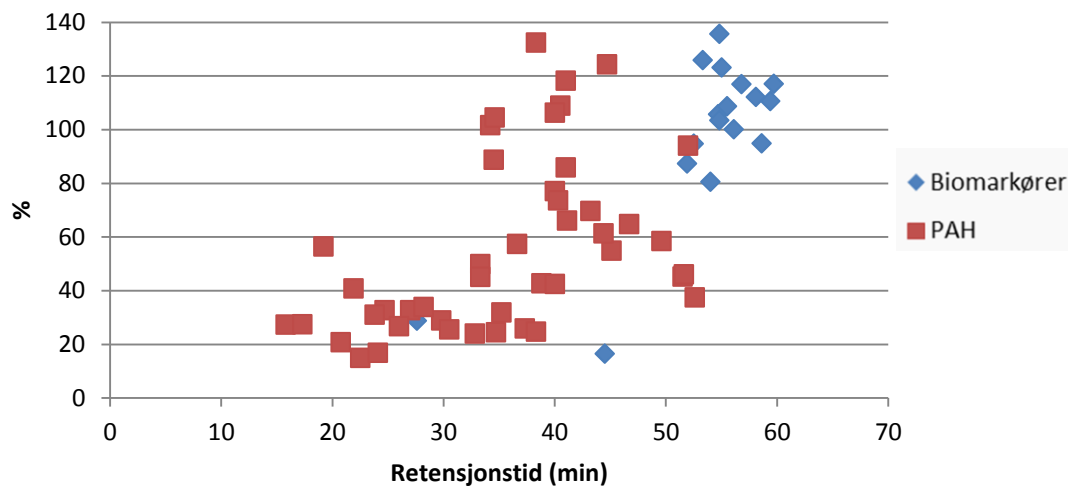
Figur 39 Prosent forvitring av komponentene i tre prøver som er samlet inn fra grøft nr. 6 under kartleggingen av området i 2011. (a) viser komponentene samlet inn fra toppen av grøften, (b) viser komponentene samlet inn fra midt i grøften og (c) viser komponentene samlet inn nederst i grøften mot vannkanten. I plottet er det beregnet den relative forvitningsgraden av komponentene i prøven i forhold til referanseprøven som er en prøve som ikke ble sluppet ut på strandsonen. 30ab hopan er benyttet som konserverte intern standard ved oppføring av plottene.

Figur 39a framstiller forvittringsgraden av en prøve samlet inn øverst i prøvelfeltet ved 25 meter (grøft 6). De letteste komponentene er mest forvitret. Gradvis mindre forvitring kan sees etter hvert som komponentene blir tyngre. Biomarkørene SES8 og C20TA er forvitret. C20TA er med i alle tre plottene, men ligger skjult bak PAH-forbindelsene ved 44,5 minutter. Forvittringsgraden av C20TA kan sees i vedlagt fil *Regneark Ark Relative PW-plott 2011* hvor det vises at de er henholdsvis 55 (a), 60 (b) og 68 (c) % forvitret.

Figur 39b viser forvittringsgraden av en prøve samlet inn midt i prøvelfeltet i grønneft 6. Ved nøye inspeksjon av plottet sammenlignet med plottet i figur 39a kan det sees at flere av komponentene er noe mer forvitret enn de samme komponentene fra prøven samlet inn øverst i feltet. Biomarkøren SES8 er omtrent like mye påvirket av forvitring her som i figur 39a og C20TA er noe mer degradert.

Figur 39c viser forvittringsgraden av komponentene i en prøve samlet inn i samme grønneft som prøvene i figur 39a og b. Denne prøven er samlet inn nederst i grønneften, nærmest vannkanten. Det kan sees fra figur 39c at komponentene i denne prøven er enda mer forvitret enn komponentene i prøvene vist i figur 39a og b. Dette gjelder også de to biomarkørene SES8 og C20TA.

Fra de tre prøvene framstilt i figur 39a – c kan det sees at oljen blir noe mer forvitret nedover i feltet. Dette gjelder for alle PAH-forbindelsene i oljen samlet inn fra grønneft 6. Alle PAH-forbindelsene representert i plottet er mer forvitret i prøvene samlet inn fra nederste del i grønneft 6 i forhold til prøvene samlet inn fra den øvre delen av grønneften. Det kan fra figuren sees at dekalinene ved 15 – 25 minutter avviker noe fra mønsteret, men også de er mer påvirket av forvitring i den nedre delen av feltet. Gjennomsnittlig er prøvene 9 % mer forvitret i nedre del av grønneft 6, men dette varierer mellom 2 og 18 % (se vedlagt fil *Regneark ark Relative PW-plott 2011*).



Figur 40 Plott over prosent forvitring av komponentene i en prøve som er samlet inn under kartleggingen av det oljeforurensede området i 2011. Prøven vist i figuren er hentet fra nederst i grøft 3. I plottet er det beregnet forvitningsgraden av komponentene i prøven i forhold til referanseprøven. 30ab hopan er også her benyttet som konservert intern standard.

Figur 40 viser prosent forvitring av komponentene i en prøve samlet inn nederst i grøft 3. Figuren viser en prøve som ser ut til å være lite forvitret i forhold til prøvene vist i figur 39a, b og c. I vedlegg 12 (figur V86, V98 og V102) kan samme type fordeling av komponentene sees for tre andre prøver. Dette er prøvene samlet inn øverst i grøft 1 og grøft 5 og prøven samlet inn nederst i grøft 7. Alle disse prøvene har også lave oljekonsentrasjoner.

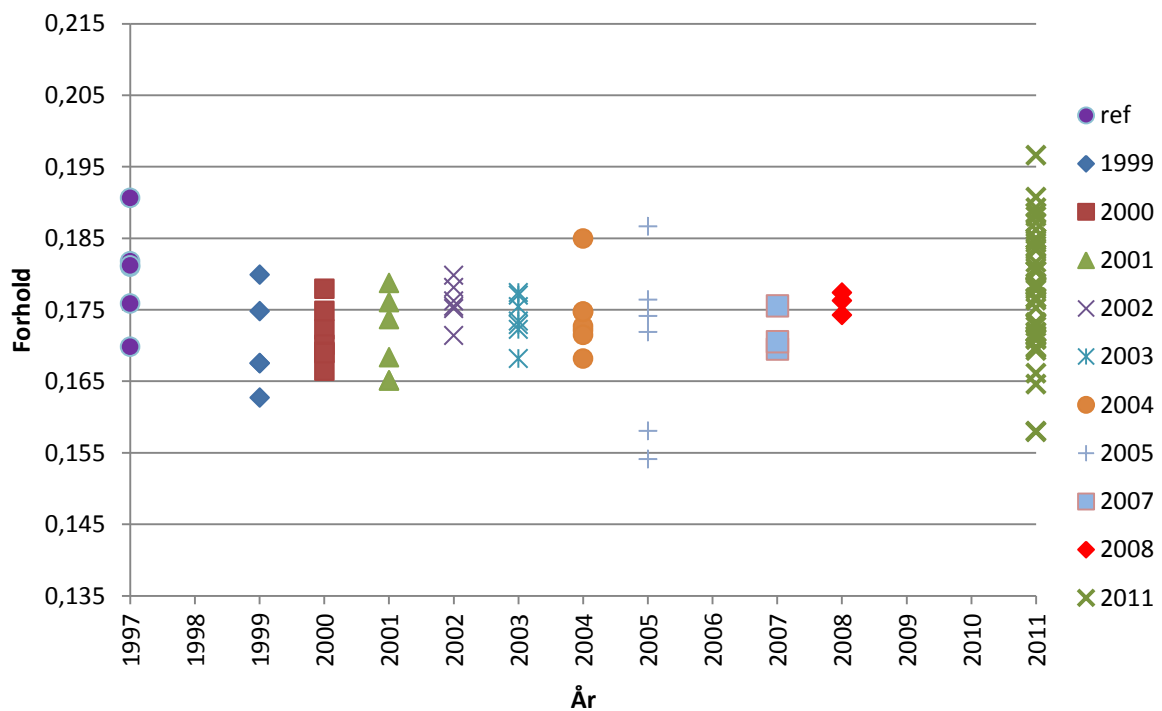
Konsentrasjonene for prøvene samlet inn fra grøftene viser en reduksjon fra topp til bunn i grøft 2, 3, 4, 6 og 7. En reduksjon i konsentrasjonene fra midt i grøften til bunnen i grøften kan også sees i grøft 5 og 8. Prøvene samlet inn fra grøft 1 har lik konsentrasjon i de tre prøvene framstilt i vedlegg 12. Alle konsentrasjonene kan sees i vedlegg 13.

Fra vedlegg 12 og vedlagt fil *Regneark ark Relative PW-plott 2011* kan det sees en gradvis økende forvitring fra topp til bunn for prøvene samlet inn fra grøft 2, 4 og 6. Ved ekskludering av de 4 prøvene nevnt over med avvikende PW-plott som følge av lave konsentrasjoner kan det sees en økende forvitring nedover i grøftene 1 – 7. Grøft 8 viser ikke økende forvitring nedover i feltet.

#### 4.2.5 Diagnostiske forhold fra GC/MS-analyser

Utvalgte forhold ble vurdert for å undersøke graden av forvitring mellom to og to komponenter.

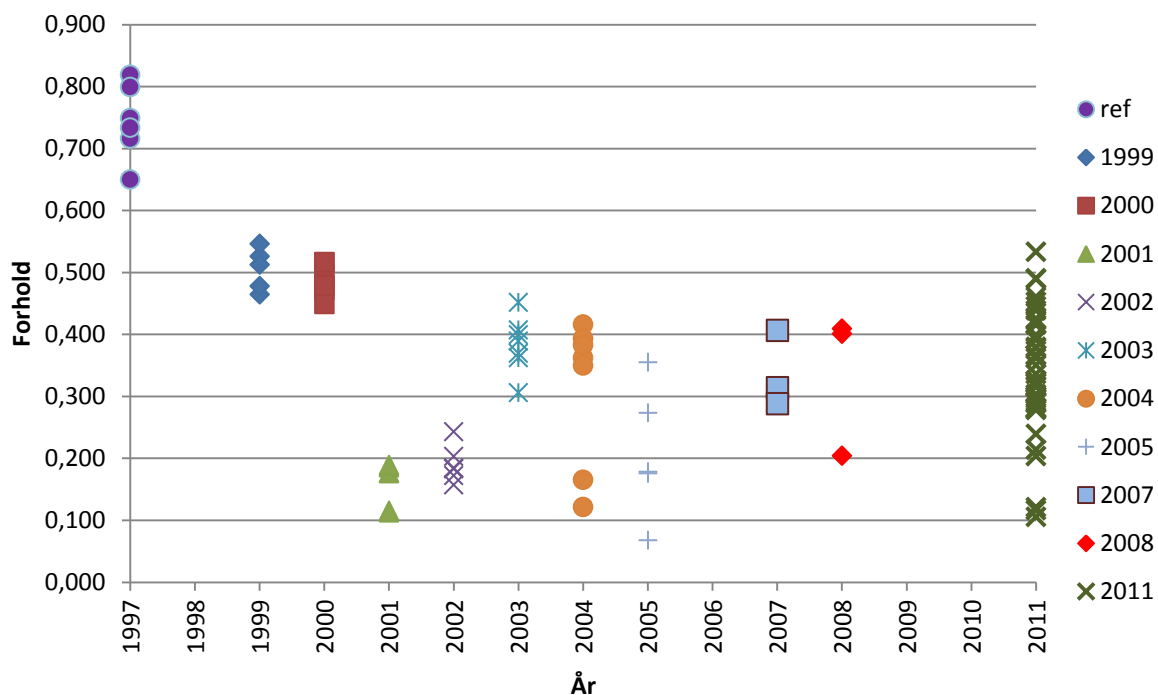
Tre av forholdene som er vurdert kan sees i figur 41 - 43, alle forhold som er vurdert kan sees i vedlagt fil *Regneark ark Responser*. X-aksene i alle figurene viser prøvepunkter fra ulike år. Det er samlet inn ulikt antall prøver i de forskjellige årene.



Figur 41 Forholdet mellom hopanene 27Ts og 30ab i prøvene fra 1997 – 2011. Ingen trend i forvitningsmønsteret for de to hopanene kan observeres. Det kan fra figuren sees en spredning i prøvepunktene innad i samme år. Ulikt antall prøver er samlet inn fra årene. I 2011 ble det samlet inn over 50 prøver, mens det i enkelte år kun er tre prøver som er samlet inn. Variasjonen i forholdet 27Ts/30ab i prøvene fra 2011 dekker omtrent hele variasjonsområdet for prøver samlet inn fra 1999 – 2008 og referanseprøven fra 1997.

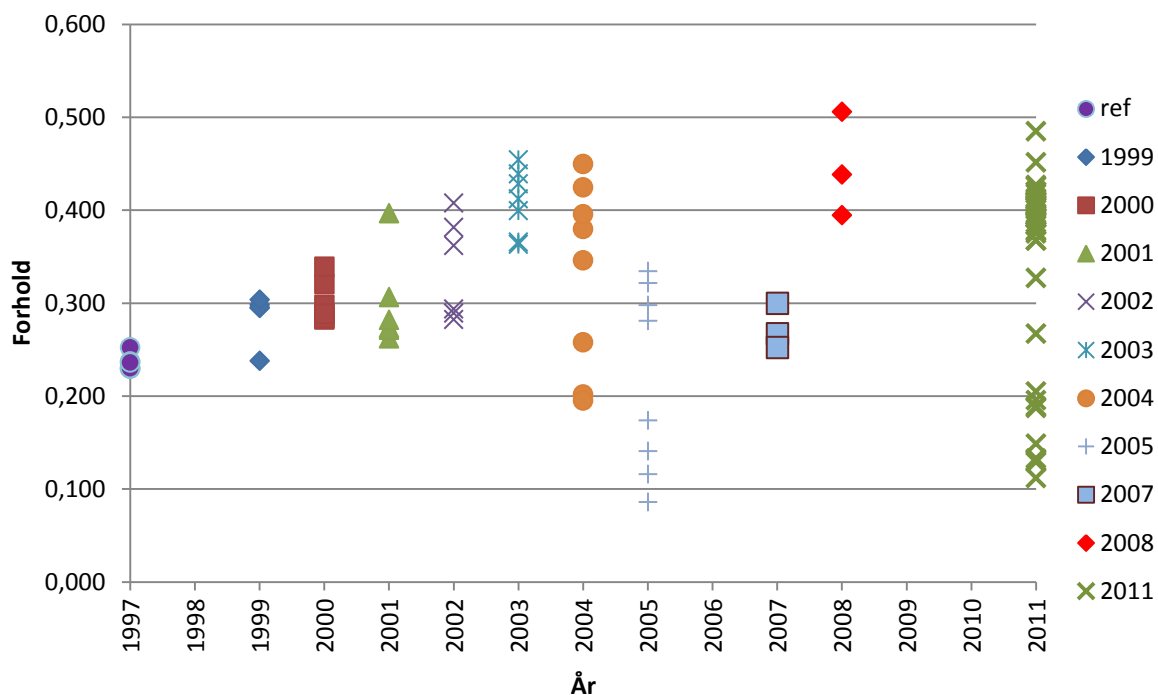
Figur 41 viser forholdet 27Ts/30ab. Det kan fra figuren sees en spredning i forholdet mellom prøvene samlet inn fra samme år. Prøvene fra 2011 dekker omtrent hele

spredningsområdet. Andre komponenter som vurderes mot 30ab er 27Tm, 28ab, 29ab, 29Ts, 30d, 30ba og 30G (fult navn kan sees i vedlegg 1).



Figur 42 Forholdet mellom de triaromatiske steranene C21TA og RC26TA+SC28TA i prøvene fra 1997 – 2011. En svak reduserende trend i forholdet kan observeres. Det kan fra figuren sees en stor spredning i prøvepunktene innad i prøver samlet inn samme år, og mellom de ulike årene. Variasjonen i forholdet C21TA/RC26TA+SC28TA i prøvene fra 2011 dekker et stort område.

Figur 42 viser en grafisk framstilling av forholdet mellom de triaromatiske steranene C21TA og RC26TA+SC27TA. Det kan fra figuren sees en spredning i forholdet innad i hvert år og mellom de ulike årene. Det kan se ut som det er en svak reduksjon i forholdet. Prøvene fra 2011 dekker også her store deler av spredningsområdet. Andre forbindelser som vurderes mot RC26TA+SC27TA er SC26TA, SC28TA, RC27TA og RC28TA. I tillegg vurderes C20TA mot C21TA (fult navn kan sees i vedlegg 1).



**Figur 43 Forholdet mellom de PAHene C<sub>2</sub>-dibenzotiofen og C<sub>2</sub>-fenantren i prøvene fra 1997 – 2011. Ingen trend i forvitningsmønsteret for de to PAHene kan observeres. Det kan fra figuren sees en stor spredning i prøvepunktene innad i prøver samlet inn samme år. Variasjonen i forholdet C<sub>2</sub>-dbt/C<sub>2</sub>-phe i prøvene fra 2011 dekker omtrent hele variasjonsområdet for prøver samlet inn fra 1999 – 2008.**

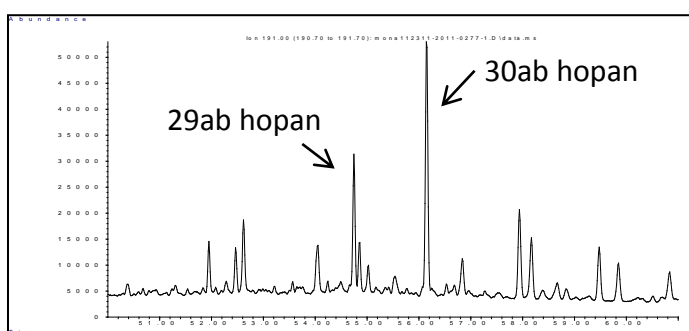
Figur 43 viser en grafisk framstilling av forholdet C<sub>2</sub>-dbt/C<sub>2</sub>-phe. Det er stor spredning mellom forholdene innad i hvert år. Ingen reduserende eller økende trend observeres. Andre PAH-forbindelser som vurderes mot hverandre er C<sub>3</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-phe, 2-Mp/1-MP, 1-Mpy/4-Mpy, C<sub>3</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-chr, Reten/C<sub>4</sub>-phe, B(a)F/4-Mpy og B(b+c)F/4-Mpy (fult navn kan sees i vedlegg 1).

Det kan fra alle tre figurene sees en stor spredning i prøvepunktene innad i samme år. Ulikt antall prøver er samlet inn fra årene. I 2011 ble det samlet inn over 50 prøver, mens det i enkelte år kun er tre prøver som er samlet inn. Variasjonene i forholdene i prøvene fra 2011 dekker omtrent hele variasjonsområdet for prøver samlet inn fra 1999 – 2008 for alle tre forholdene vist i figur 41 – 43. Forholdet C21TA/RC26TA+SC27TA vist i figur 42 kan se ut til å vise en reduksjon, men det er også her stor spredning i prøvepunktene innad i hvert år.

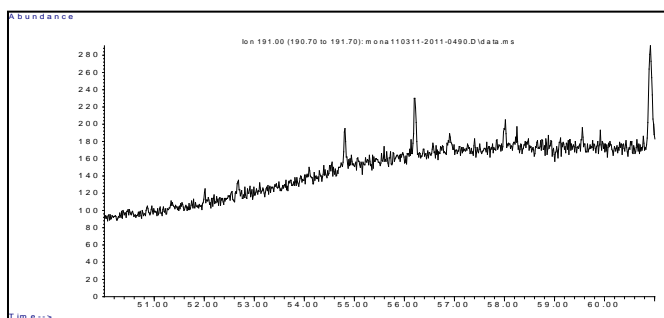


#### 4.2.6 Referansegrøfter

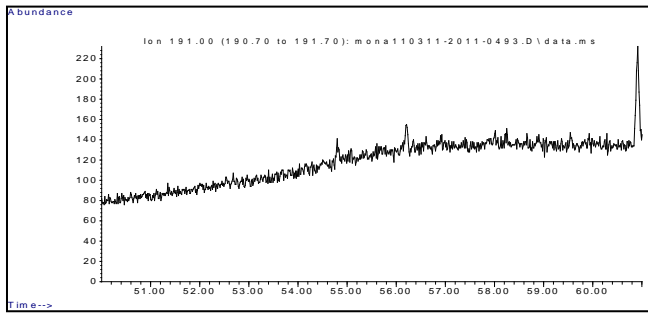
Under feltarbeidet i 2011 ble det samlet inn prøver fra to referansegrøfter. Disse grøftene var 20 meter fra feltet med oljeforurensninger i hver retning (se figur 11, kapittel 3.1). Den ene referansegrøften er fra et område hvor oljen tidligere har vært på strandsonen for så å bli fjernet gjennom ITOSS-forsøkene (Sergy et al., 1999), og den andre referansegrøften er fra et område hvor det ikke er kjent at det har foregått forsøk med olje.



Figur 44 Ionekromatogram ( $m/z$  191) av hopaner i den uforvitrede referanseoljen fra 1997. Prøven har ikke vært på strandsonen.



Figur 45 Ionekromatogram av hopaner ( $m/z$  191) i prøven fra referansegrøft 1 (-20 m) prøven er samlet inn i 2011 fra et område hvor det tidligere har vært forsøk med olje. Små utslag for hopanene 29ab og 30ab kan sees i kromatogrammet.



**Figur 46 Ionekromatogram av hopaner (m/z 191) i prøven fra referansegrøft 2 (+20m). Prøven er samlet inn i 2011 fra et område hvor det ikke er kjent at det har vært forsøk med olje. Veldig små utslag for hopanene 29ab og 30ab kan sees i kromatogrammet.**

Ionekromatogrammet av hopanene i figur 44 er fra referanseoljen som ikke har vært utsatt for forvittringsprosesser. Figur 45 og 46 viser ionekromatogrammet av hopanene samlet inn fra de to referansegrøftene på hver side av det oljeforurensede feltet.

Kromatogrammene i figur 45 og 46 viser at det er et svakt signal for hopanene 29 ab og 30ab i referansegrøftene, noe sterkere i referansegrøft 1 enn 2. Flere ionekromatogram fra prøvene fra referansegrøftene kan sees i vedlegg 14. Fra disse ionekromatogrammene kommer det fram at prøvene ikke inneholder noen av de triaromatiske steranene men flere PAHer.

## **Kapittel 5 Diskusjon**

### **5.1 Karakterisering av oljeprøver analysert ved GC/FID**

Alle prøvene fra 1999 til 2011 er analysert ved GC/FID. Prøvene fra 1999 til 2004 var opparbeidet i forkant av prosjektet. Prøvene som var samlet inn fra 2005 til 2008 var oppbevart som sedimentprøver og er opparbeidet sammen med prøvene samlet inn fra kartleggingen av området i 2011.

#### **5.1.1 Kvantifisering av hydrokarboninnhold**

Bestemmelse av totalt hydrokarboninnhold (THC) i prøvene som er samlet inn fra 1999 – 2004 er ikke gjennomført da tilstrekkelig informasjon angående fortytning av prøvene ikke er tilgjengelig. Prøvene er ikke opparbeidet av samme person og det er usikkert om det er benyttet samme prosedyre. Det er i denne studien tatt utgangspunkt i at prøvene er opparbeidet på samme måte og at fortynningsfaktorene som er oppgitt er beregnet på samme måte for prøvene fra 1999 til 2004.

Det er med bakgrunn i de oppgitte verdiene beregnet en relativ mengde hydrokarboner i prøvene fram til år 2004. Dette er gjort ved at prøven med høyest konsentrasjon, beregnet fra oppgitte verdier, er satt lik 1, og alle de andre prøvene vil ha konsentrasjoner relativt til denne.

Prøvene fra 2005 til 2011 er opparbeidet under denne studien, og samme prosedyre (som beskrevet i kapittel 3) er fulgt ved opparbeiding av alle prøvene. Alle faktorer i forhold til opparbeidingen er kjent og prøvenes totale hydrokarboninnhold er bestemt.

Konsentrasjonene i prøvene samlet inn fra 1999 – 2011 antas å synke etter som prøvekomponentene blir mer forvitret. Konsentrasjonene i prøvene varierer mye innad i årene og ingen reduksjon i de relative mengdene olje som er beregnet fra 1999 til 2004 kan observeres. Det vises heller ingen reduksjon i konsentrasjonene i prøvene samlet inn fra

2005 til 2011. Relativ mengde hydrokarboner for prøvene samlet inn i 1999 – 2004 og totalt hydrokarboninnhold for prøvene samlet inn i 2005 – 2011 kan sees i vedlegg 4.

Årsaken til variasjonene i konsentrasjonene innad i prøvemengden fra hvert år, og mellom de forskjellige årene, er mest sannsynlig et resultat av at prøvene er samlet inn på ulik måte, med ulikt forhold sediment og olje, og ved ulike områder på strandsonen.

### 5.1.2 Forvitring av *n*-alkaner

Prøvene som er valgt som eksempler i framstillingen av GC/FID kromatogram fra 1999 og 2003 har høye relative konsentrasjoner og viser godt forvitningsmønstrene for perioden.

Prøvene som er samlet inn fra 1999 til 2011, samt en prøve av referanseoljen før den ble påført strandsonen i 1997, er analysert. Forvitringen av *n*-alkanene i oljen over 14 år kan sees i figur 16 og 18. Figur 16 viser fordelingen av *n*-alkanene i referanseoljen som ikke er påvirket av forvitningsprosesser. Figur 18a – d viser prøver av den samme oljen etter 2, 6, 10 og 14 år på strandsonen. Kromatogrammene for to representative prøver fra hvert år er vist i vedlegg 5.

Referanseprøven er en ren oljeprøve, mens prøvene fra 1999 til 2011 er opparbeidet fra sediment. Prøvene som ble samlet inn i 1999 (figur 18a) viser en noe lavere respons enn referanseoljen (figur 16) for flere av de letteste komponentene. Lavere respons i kromatogrammet fra 1999 trenger ikke nødvendigvis å være en reduksjon av alkanene som følge av forvitningsprosesser, men kan også komme av konsentrasjonsforskjeller i prøvemengden som er analysert.

Responser til *n*-alkanene over C<sub>23</sub> er høyere i oljeprøven fra 1999 enn hva den er i referanseoljen. Dette tyder på at konsentrasjonen i den analyserte prøven er høyere i prøven fra 1999 enn i referanseprøven. Det kan av denne grunn også antas at de *n*-alkanene som har lik eller lavere respons i prøven fra 1999 sammenlignet med referanseoljen er redusert ved forvitring.

I kromatogrammet av prøven fra 1999 (figur 18a) er  $nC_{10}$  og  $nC_{11}$  totalt redusert.  $nC_{12}$  har noe lavere respons, og  $nC_{13}$  –  $nC_{23}$  har omtrent lik respons i kromatogrammet fra 1999 som i kromatogrammet av referanseoljen. Dette viser at komponentene opp til  $nC_{23}$  er påvirket av forvitring, men det kan ikke bestemmes ut i fra dette om de som er tyngre enn  $nC_{23}$  er påvirket av forvitring.

I kromatogrammet av referanseoljen er responsen til komponentene gradvis høyere fra  $nC_{10}$  og opp til  $nC_{14}$ . Fra  $nC_{14}$  og utover er responsen for komponentene gradvis lavere. I kromatogrammet fra 1999 vises det også at responsen minker fra  $nC_{14}$  (~12 min.), men kun til  $nC_{23}$  (~25 min.), før den igjen blir høyere og har en slags maksimums verdi blant de tyngre  $n$ -alkanene rundt  $C_{27}$  (~30 min.). Ut fra denne observasjonen er det mulig å anta at komponentene helt opp til  $nC_{27}$  kan være påvirket av forvitningsprosesser i prøven fra 1999.

Oljen er som tidligere nevnt påført strandsonen i 1997 og fordamping av de letteste komponentene i oljen vil forekomme i løpet av den første tiden etter utslippet. I følge Wang og Stout (2007) vil  $n$ -alkaner med kokepunkt under  $200^{\circ}\text{C}$  (~ $C_{12}$ ) generelt fordampe innen 24 timer. I kromatogrammet av referanseoljen (figur 16) er  $n$ -alkanene  $C_{10}$  og  $C_{11}$  synlige ved ca. 10 og 13 minutter. I kromatogrammet fra 1999 (figur 18a) er de derimot ikke til stede. Dette er mest sannsynlig en følge av fordamping i den første tiden etter utslippet i 1997. Tap av  $n$ -alkaner som følge av fordamping vil normalt forekomme opp til  $C_{20}$  (Boesch og Rabalais, 1987) så det kan antas at  $n$ -alkaner tyngre enn  $C_{12}$  også er påvirket av fordamping.

Etter at oljen har vært på strandsonen en stund og de letteste komponentene har forvitret som følge av fordamping vil biodegradering være den forvitningsprosessen som hovedsakelig forekommer. Reduksjon av  $n$ -alkaner i prøvene samlet inn i 1999 er en blanding av forvitningsprosesser, mens det i prøvene samlet inn etter 1999 kan antas at reduksjon av oljekomponentene hovedsakelig er på grunn av biodegradering.

Det kan fra kromatogrammet av prøven samlet inn i 2003 (figur 18b) sees at alle komponentene tyngre enn  $nC_{13}$  har høyere respons enn hva de har i prøven fra 1999. Det er

ved analyse injisert en høyere konsentrasjon olje i prøven fra 2003 enn i 1999.  $nC_{12}$  har lik respons og kan antas å være mer påvirket av degradering enn hva den var 4 år tidligere, i 1999. Det kan derimot ikke bestemmes om komponentene tyngre enn  $nC_{13}$  er påvirket i større grad av degraderingsprosesser i 2003 enn hva de var i 1999.

I forkant av analysene av oljeprøvene samlet inn i 1999 – 2011 ble det gjennomført testanalyser av noen oljeprøver. Det viste seg å være forurensninger i disse prøvene. Blankprøver opparbeidet på samme måte som oljeprøvene ble også analysert, og de samme forurensningene ga utslag. GC/FID-analyser ble utført etter hvert steg i opparbeidelsen for å finne ut hvor forurensningene oppstod. Det viste seg at forurensningene kun viste seg i noen tilfeller og da etter opprensingstrinnet (se figur 17). Dette trinnet er viktig for å fjerne biologisk materiale og polare forbindelser, så trinnet bør ikke utelates ved opparbeidelse av prøvene. Forurensningene ble vurdert til å ha veldig lav respons og oljekomponentene vil i stor grad overskygge responsen for forurensningen. Disse forurensningene vil derimot være visuelt framtrædende i prøver som har veldig lav eller ingen respons for de letteste  $n$ -alkanene, slik som prøvene fra 2007 og senere. I kromatogrammet av oljen som er samlet inn i 2007 (figur 18c) er det mulig vi ser spor av  $nC_{12}$  -  $nC_{18}$ /fytan, men det er kanskje mer sannsynlig at utslaget kun er forurensninger fra opprensingstrinnet.

Figur 18c viser også tydelig en forhøyning i kromatogrammet ved 25 – 40 minutter. Dette er en såkalt “uoppløst kompleks blanding” (UCM), som vises som en hump i kromatogrammet. De tyngre  $n$ -alkanene er, i den grad de er til stede, overskygget av denne forhøyningen og det er ikke mulig å skille de fra UCM-humpen.

Prøven i figur 18d er samlet inn i 2011, og viser en omfattende degradert prøve. Toppene som kan sees fram til ca. 20 minutter kan være spor av de lettere komponentene, men mest sannsynlig kommer de fra forurensninger i prøven. Etter 30 minutter kan det sees spor av noen topper av de tyngre  $n$ -alkanene. Disse har veldig lav respons og er omfattende biodegradert. UCM-forhøyningen som vises i kromatogrammet i figur 18c (prøve fra 2007) kan ikke sees i prøven fra 2011. Det er mulig at noen av forbindelsene i UCM-humpen har

bundet seg til partikulært materiale og blitt vasket ut. Tidevann og bølgeaktivitet påvirker sjeldent området og det er derfor mer sannsynlig at årsaken til at humpen ikke vises i kromatogrammet fra 2011 er på grunn av at det var lavere injisert mengde olje i denne prøven enn i prøven fra 2007.

### 5.1.3 Diagnostiske forhold fra GC/FID-analyser

De diagnostiske forholdene  $nC_{17}$ /pristan og  $nC_{18}$ /fytan ble beregnet (se vedlegg 7) ut fra kromatogrammene i prøvene hvor alle fire komponentene hadde god nok respons til å integreres. Dette gjelder kun 22 av 104 prøver. Ved sammenligning av forholdene er det også tatt med to prøver hvor kun pristan og fytan er til stede i prøvene (se vedlegg 6 for kromatogram av alle 24 prøvene). Av de 22 prøvene med respons for alle 4 komponentene er 1 prøve fra referanseoljen, 4 fra 1999, 6 fra 2000, 4 fra 2001, 4 fra 2002, 2 fra 2003 og 1 fra 2005. I alle prøvene innhentet etter 2005 er *n*-alkanene  $C_{17}$  og  $C_{18}$  omfattende redusert, også pristan og fytan er i flere av prøvene fra de siste årene totalt degradert.

Figur 19 viser et utsnitt av referanseoljen fra 19,8 til 21,6 minutter. I dette tidsrommet vises  $nC_{17}$ , pristan,  $nC_{18}$  og fytan. Dette kromatogrammet viser responsen for de fire komponentene før de er blitt utsatt for forvittringsprosesser.

Figur 20 viser forvitringstilstanden av oljen etter seks års eksponering på en strandsone (i 2003). Ulik respons i de to kromatogrammene vist i figur 19 og 20 kan komme av at det er ulik mengde olje i prøvene som er analysert, men kan også komme av degradering av komponentene.  $nC_{17}$  har en større reduksjon i responsen relativt til pristan i prøven fra 2003 enn hva den har i referanseprøven. Endringene som vises i kromatogrammene antyder at  $nC_{17}$  er mer påvirket av degradering enn hva pristan er. Forholdet mellom  $nC_{18}$  og fytan og mellom pristan og fytan ser derimot ut til å være likt i de to figurene.

Kromatogrammet i figur 21 viser en oljeprøve som er samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. I kromatogrammet fra denne prøven er kun pristan og fytan til stede, og forholdet ser ut til å være omtrent likt det som vises i figur 19 og 20.

Prøvene er analysert ved GC/FID i to analyseserier. I første omgang ble prøvene fra 1999 til 2008 analysert og i andre omgang ble prøvene fra 2011 analysert. På grunn av dette vil retensjonstiden for de ulike komponentene være noe forskjøvet. Dette kan sees hvis figur 21 sammenlignes med figur 19 og 20. Retensjonstiden er forskjøvet med ca. 0,2 minutter.

Beregning av diagnostiske forhold for prøver basert på GC/FID-kromatogrammer antyder at begge *n*-alkanene, C<sub>17</sub> og C<sub>18</sub>, er mer påvirket av biodegradering enn de forgrenede alkanene pristan og fytan. Den grafiske framstillingen i figur 22 er basert på topphøyde, og viser degraderingsforholdene.

Forholdene som er framstilt i figur 22a - c representerer kun et lite utvalg av prøver hvor nC<sub>17</sub>, pristan, nC<sub>18</sub> og fytan har god respons. Forholdene har store variasjoner innad i prøvepunktene for hvert år og det kan derfor ikke med stor sikkerhet påstås at forholdet reduseres. Det er derimot flere prøver hvor nC<sub>17</sub> og nC<sub>18</sub> er degradert og kun pristan og fytan er til stede i prøvene. Dette gir en god indikasjon på at biodegradering reduserer *n*-alkanene raskere enn de forgrenede alkanene pristan og fytan. To av disse prøvene er inkludert i plottene i figur 22. Figuren viser også at det er mindre endringer i forholdet pristan/fytan enn i forholdene nC<sub>17</sub>/pristan og nC<sub>18</sub>/fytan. Det er antatt at pristan (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>) vil degraderes noe raskere enn fytan (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) på grunn av at den har en kortere alkankjede. Dette kommer ikke fram i denne studien.

En noe raskere nedbryting av nC<sub>17</sub> og nC<sub>18</sub> i forhold til pristan og fytan er i overensstemmelse med Atlas og Bartha (1998) som sier at forgreninger vil redusere hastigheten av biodegradering på grunn av at tertiære karbonatomer kan hindre tilgjengeligheten for mikroorganismene. Studier av oljesølet 16 måneder etter Exxon Valdez-ulykken viste også at nC<sub>17</sub> og nC<sub>18</sub> var mer påvirket av forvitring enn hva pristan og fytan var (Douglas et al., 1996).

I flere av kromatogrammene er det ikke utslag for *n*-alkanene, men for pristan og fytan. Kromatogrammer hvor ingen av komponentene har gitt utslag viser at komponentene er totalt degradert. De fleste av disse kromatogrammene er fra prøver tatt i 2011, hvor



omfattende degradering er forventet. Pristan og fytan er mer resistente mot degradering enn  $nC_{17}$  og  $nC_{18}$ , men det er vist i flere andre tilfeller at også de vil biodegraderes (Wang et al., 1994; Atlas, 1995).

Forholdene  $nC_{17}$ /pristan og  $nC_{18}$ /fytan varierer for de ulike prøvene framstilt i figur 22. Grafen er basert på kun 24 prøver. For å få en mer nøyaktig framstilling av degraderingsmønster er det nødvendig med flere prøver fra de ulike årene. Trenden i datamengden antyder en gradvis minkende verdi i forholdene  $nC_{17}$ /pristan og  $nC_{18}$ /fytan. Prøvepunktene i kurven kan se ut til å variere likt for de to forholdene, noe som kan komme av ulik degradering av prøvene samlet inn fra forskjellige områder i feltet.

## 5.2 Karakterisering av oljeprøver analysert ved GC/MS

De kontinuerlige kalibreringsstandardene (0,5 µg/ml) som ble analysert etter hver 10. – 15. prøveinjeksjon viste ustabile betingelser for analysen av oljeprøvene ved GC/MS. Avviket mellom responsfaktorene for kalibreringsprøvene og de kontinuerlige kalibreringsstandardene overskred 25 %. Analysen ble stoppet og en ny analyse ble gjennomført. Det ble bestemt at en gjennomsnittlig responsfaktor fra kalibreringskurver og de kontinuerlige kalibreringsstandardene skulle benyttes for de prøvene som allerede var analysert (Almås, 2012) (se vedlegg 10).

Figur 23b viser ionekromatogrammene for hopaner ( $m/z$  191) i (a) referanseprøven og (b) en prøve samlet inn i 2011. Figuren viser at mønsteret for hopanene i prøven fra 2011 er uendret fra referanseprøven som ikke har vært utsatt for forvitring. Dette tyder på at hopanene ikke påvirkes av forvitring, eller eventuelt at alle hopanene degraderes likt. Atlas (1995) er en av mange som har studert degradering av hopaner, og funnet ut at de er resistente mot degradering, så det kan antas ut fra figuren og tidligere studier at forbindelsene ikke er degradert.

Kromatogrammet i figur 23 viser heller ingen tegn til andre kilder av petroleum i prøven fra 2011. Denne observasjonen er viktig da prøvene er samlet inn opp til 14 år etter utslippet,

og andre oljesøl kan ha forekommet i løpet av perioden. Siden 30ab hopan ikke viser tegn til forvitring, og det er i laboratorieforsøk bevist at det ikke oppstår mer av den som følger av biodegradering (Prince et al., 1994), kan den med stor sikkerhet benyttes som konservert intern standard for analysene i denne studien.

Flere ionekromatogram for utvalgte forbindelser kan sees i vedlegg 8. Det kan fra disse kromatogrammene sees at forvitring ikke har påvirket biomarkørene som vises ved  $m/z$  231 (triaromatiske steraner), men at PAH-forbindelsene som vises ved  $m/z$  192, 198 og 216 er påvirket av forvitring.

### **5.2.1 Ekskludering av prøvekomponenter og prosentvis relativt standardavvik**

Integrering av prøvekomponentene fra GC/MS analyse gir høyden (for biomarkører) og arealet (for PAHer) av de ulike komponentene i prøven. Ved integrering av biomarkører og PAHer er alle forbindelsene med et S/N-forhold under 10 eliminert. For komponenter med en respons som akkurat går over dette forholdet vil usikkerheten være større enn for komponenter med langt bedre respons for signalet enn for støyen. Gjennomsnittlig respons for 30ab hopan fra analysene er på ca. 100 000. For å unngå de komponentene med høyest usikkerhet på grunnlag av lav respons ble det valgt å ekskludere alle komponenter i prøvene som har respons under ca. 5 % i forhold til den gjennomsnittlige responsen for 30ab hopan. Dette vil i gjelde komponentene med respons under 5000.

Ved å fjerne alle responser under 5000 er det i noen sammenhenger fare for å ekskludere komponenter i prøver hvor injisert mengde olje er lav. Alle prøvene som er benyttet som representative prøver i denne studien er prøver med god respons. Enkeltkomponenter som er ekskludert på grunn av responser under 5000 er dermed komponenter som det i utgangspunktet er små mengder av i oljen, komponenter som har lavt S/N-forhold eller komponenter som er omfattende biodegradert.

Prosentvis relativt standardavvik mellom de ulike komponentene i referanseoljen ble bestemt. Referanseoljen er analysert 7 ganger, og komponentene som har %RSD høyere enn

15 er ekskludert fra videre beregninger, da det er større usikkerhet for disse komponentene (se figur 27 og 28). Dette gjelder for biomarkørene 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-norhopan (25nor30ab) og 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), 22S-homohopan (31abS). For PAH-forbindelsene gjelder dette indeno(1,2,3-c,d)pyren (IN), Dibenz(a,h)antracen (DBA) og 1-metyl dibenzotiofen (1-MD).

I tillegg til disse 5 komponentene er også PAH-forbindelsen antracen ekskludert fra videre beregninger da denne hadde lav respons i alle prøvene som ble analysert av referanseoljen. Biomarkøren 18 $\alpha$ (H)-oleanan (300) er med i listen over komponenter (se vedlegg 1), men er ikke tilstede i prøvene.

### 5.2.2 Forvitring av oljen gjennom 14 år

For å framstille forvittringsmønstre av prøvene som er samlet inn over 14 år er det valgt å sette opp plott over prosentvis forvitring (PW-plott). I slike plott sammenlignes komponentene i en og en prøve mot tilsvarende komponenter i referanseprøven.

Plottene i figur 29 - 32 framstiller forvittringsgraden av oljen i de ulike prøvene fra 1999, 2003, 2007 og 2011. Dette er de samme prøvene som er framstilt som representative prøver ved GC/FID-analysene. Ionekromatogrammer ved utvalgte m/z-verdier ble inspisert i forkant av utvelgelsen. Ved avvikende mønstre i kromatogrammene er ikke prøvene benyttet som representative prøver. De samme vurderingene er gjort for alle prøvene som er satt opp som representative prøver (2 fra hvert år) i vedlegg 5 og 9.

Figur 29 viser at oljen i 1999 (2 år etter utslippet) er forvitret. Det kan fra figuren sees at biomarkørerne SES8, C20TA og C21TA (ved hhv. 27,6, 44,5 og 46,6 min.) er påvirket av forvitring. De andre biomarkørene er lite påvirket av forvittringsprosessene. PAH-komponentene er generelt mer påvirket av forvitring og det er kun en PAH-forbindelse (Benzo(k)fluoranten) som er mindre enn 20 % forvitret relativt til referanseoljen.

Ved sammenligning av forvittringsgraden i figur 30 (prøve fra 2003) og figur 29 (prøve fra 1999) kan det sees at de fleste PAH-forbindelsene er mer degradert i prøven fra 2003 enn

hva de var i 1999. Det kan også sees fra figuren at biomarkørene C20TA og C21TA er videre degradert, mens biomarkøren SES8 ikke er mer påvirket av forvitring enn hva den var i prøven fra 1999.

Figur 31 framstiller oljekomponentenes forvitringstilstand i 2007. Denne viser en videre degradering fra prøven tatt i 2003 for alle PAHene og de 3 biomarkørene SES8, C20TA og C21TA.

Komponentene i oljeprøven som kan sees i figur 32 (prøve fra 2011) er noe mindre forvitret enn prøven fra 2007 (figur 31). Komponentene i prøven fra 2011 er derimot mer forvitret enn komponentene i prøven samlet inn i 2003 og tidligere. SES8, C20TA og C21TA viser i figuren fra 2011 at også de er mer forvitret enn hva de var i 2003.

Det ble i 2007 kun samlet inn 3 prøver og alle prøvene viser komponenter med høyere grad av forvitring enn for prøvene samlet inn årene etter. Innsamlingen av prøver fra 1999 til 2008 foregikk i samme området, og årsaken til at komponentene i prøvene fra 2007 er mer forvitret enn komponentene i prøver samlet inn i senere år kan være at det i 2007 ble samlet inn olje fra akkurat samme sted som det er blitt samlet inn prøver fra tidligere. Det er da mulig at oljen som er prøvetatt er blitt eksponert for nye næringsstoffer og oksygen, noe som har vist seg å øke degraderingshastigheten (Bragg et al., 1994; Atlas, 1995; Prince et al., 2003). Det er også en mulighet at prøvene fra 2007 er samlet inn betydelig lengre ned i feltet (mot vannkanten) i forhold til prøvene som er samlet inn i de andre årene.

Dekalinene viser i prøvene fra 1999, 2003 og 2011 et noe avvikende degraderingsmønster. I de prøvene disse er representert (se figur 29, 30, 32 og vedlegg 9) er forbindelsene mindre degradert enn andre forbindelser som elueres ved omtrent samme område (15 – 25 minutter). I prøven samlet inn i 2007 vises ikke dette mønsteret. Dekalin, C<sub>1</sub>- og C<sub>2</sub>-dekalin er ikke med i plottet for 2007 da de hadde lav respons i ionekromatogrammene. C<sub>3</sub>- og C<sub>4</sub>-dekaliner er med i plottet av prøvene fra 2007 og er degradert på lik linje med andre forbindelser som elueres ved tilsvarende retensjonstid. Komponenter som er ekskludert fra

videre beregninger kan ha lav respons i kromatogrammene på grunn av høy forvittringsgrad. Dette kan være tilfellet for C<sub>0</sub>- C<sub>2</sub>-dekalinene i prøvene fra 2007.

Framstillingen av prøvene som er forvitret over 14 år (figur 29 - 32) viser hovedsakelig forvitringstrenden for komponentene som en helhet, og det kan være vanskelig å se hvilke komponenter som er representert. Framstilling av degraderingen av utvalgte komponenter er vist i figur 33 - 36. I disse figurene vises degraderingen av dekalinene, naftalenene, fluorenene, fenantrenene, dibenzotiofenene, fluorantenene, krysenene og utvalgte femrings PAHer. Komponentene viser i disse figurene, som i PW-plottene (i figur 29 - 32), en relativ forvitring i forhold til referanseprøven.

I figur 33 - 36 kommer det tydelig fram at prøven fra 2007 er påvirket mer av forvittringsprosesser enn prøven fra 2011.

Figur 33a viser degradering av dekalinene. Figuren viser at C<sub>2</sub>- og C<sub>3</sub>- dekalinene i prøven samlet inn i 2003 er mindre forvitret enn i prøven fra 1999. Årsaken til dette kan være at prøvene er hentet fra ulike områder på strandsonen hvor komponentene er utsatt for forvitring i forskjellig grad. En mulig årsak er også at dekalinene har fordampet under opparbeiding av prøvene. Det er mulig at dekalinene i prøvene som ble opparbeidet i 1999 har forvitret under oppkonsentrering. Det kan sees fra figur 33a at dekalinene er mindre degradert enn naftalenene som er vist i figur 33b. Disse komponentene elueres overlappende ved 16 – 30 minutter. I prøven fra 2011 er C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub>-dekalin 70 – 97 % degradert og C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub>-naftalen er 77 – 99 % degradert. Responsen for C<sub>0</sub>-dekalin og C<sub>0</sub>- C<sub>1</sub>-naftalen er lav (under 5000) og er i prøvene satt til 0. Lav respons for de letteste komponentene kan være en konsekvens av forvitring både på strandsonen og under prøveoppbeidelse. De C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub> alkylerte dekalinene ser i prøven fra 2003 ut til å være like mye påvirket av forvitring. Det samme gjelder de C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub> alkylerte naftalenene i prøven fra 1999. Det er mulig at de letteste komponentene i referanseprøven også kan ha fordampet under opparbeidelse slik at lik forvitring for de C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub>-alkylerte forbindelsene er en følge av dette, da alle forbindelsene som er framstilt er relative til referanseoljen. Mønsteret for degradering av

komponentene i prøven fra 2011 er derimot som forventet at de minst alkylerte forbindelsene er mest påvirket og at forbindelsene er økende resistent desto større de er.

Figur 34a og b viser degraderingen av fluorene og fenantrene. Disse viser også i 2011 en gradvis mindre påvirkning av forvitningsprosesser desto større komponentene er. Fluorene i figur 34a er i 2011 81 – 95 % degradert og fenantrene i figur 34b er 64 – 98 % degradert.

Degraderingsmønsteret for dibenzotiofenene og fluorantene er framstilt i figur 35a og b. I prøven fra 1999 viser både dibenzotiofen og fluoranten at de er mindre påvirket av forvitring enn de alkylsubstituerte PAHene. I prøven fra 2011 viser dibenzotiofenene et forventet degraderingsmønster for komponentene. Dibenzotiofen er eliminert, C<sub>1</sub>-dibenzotiofen er 93 % degradert og C<sub>4</sub>-dibenzotiofen er 55 % degradert. Fedorak og Westlake (1984) viste at dibenzotiofenene degraderte saktere enn andre trerings aromater. Dette kan også sees tendenser til dette i denne studien. Fluoranten er eliminert i prøven fra 2011 på grunn av lav respons. Det er i utgangspunktet lite av fluoranten i prøven og degraderingen er antatt å påvirke de ikke-alkylerte forbindelsene i relativt stor grad. C<sub>1</sub>- – C<sub>3</sub>-fluorantene er påvirket omtrent like mye av degradering, og er ca. 60 % degradert.

Figur 36a viser at krysene er mindre påvirket av degradering enn hva komponentene i figur 33 - 35 er. Krysen er som forventet mest degradert (53 %). C<sub>2</sub>-krysen er den minst degraderte (44 %) av de alkylsubstituerte kysenforbindelsene. C<sub>2</sub>- – C<sub>4</sub>-krysen er degradert omtrent like mye, kun 4 % skiller de tre forbindelsene. Degradering av krysen er generelt mye tregere enn degradering av to- og trerings PAHer. Figur 36b viser degraderingen av femrings PAHene benzo(b)fluoranten (BBF), benzo(k)fluoranten (BKF), benzo(e)pyren (BEP) og benzo(a)pyren (BAP). I denne figuren vises det at forvitringshastigheten til BKF er tregere i den første tiden, da den 2 år etter utslippet kun er 7 % forvitret. I 2011 etter 14 år på strandsonene er de fire komponentene mellom 37 og 45 % degradert relativt til referanseoljen. Femrings PAHene vist i figur 36b forventes å være enda mindre påvirket av degradering enn krysene som består av fire ringer. Dette er også tilfellet for 3 av de 4

forbindelsene (BBF, BKF og BEP). BAP viser i figuren at den er omtrent like mye påvirket av degradering som krysenene.

Komponentene som elueres først er de komponentene med lavest kokepunkt. Det er disse som er antatt å være mest utsatt for forvitring. Prøvene fra 1999 til 2011 (figur 29 - 32 og vedlegg 9) viser, med unntak av dekalinene, at dette er tilfellet i denne studien.

Biomarkørene SES8, C20TA og C21TA viser også i disse plottene at de er påvirket av forvitningsprosessene. Disse er de tre letteste biomarkørene av de som er representert. SES8 er bygd opp av tre isoprener (i motsetning til for eksempel 30ab hopan som er bygd opp av 6 isoprener) og består av kun 16 karbonatomer. C20TA og C21TA er de letteste triaromatiske steranene som er representert og består av henholdsvis 20 og 21 karbonatomer. Disse tre biomarkørene viser å være omtrent like påvirket av degradering som PAH-forbindelsene som elueres i samme tidsrom.

I et laboratorieforsøk utført av Garrett et. al (2003) med samme type olje, beriket vekstmedium og med mikroorganismer samlet fra Svea viste de at naftalen og C<sub>1</sub>-naftalen var PAH-forbindelsene som først ble degradert. I forsøkene kom de også fram til at C<sub>2</sub>- – C<sub>4</sub>-naftalene ble degradert kort tid etter C<sub>0</sub>- og C<sub>1</sub>-naftalen. For de resterende aromatiske forbindelsene bestemte de at de ikke-alkylerte forbindelsen ble degradert før de alkylsubstituerte forbindelsene. De observerte også degradering av firerings krysener. Disse observasjonene stemmer godt overens med resultatene fra denne studien (se figur 29 - 36).

Prøver fra 1999 til 2011 (figur 29 - 32) viser en gradvis degradering PAH-forbindelser gjennom årene. Når plottene fra hele serien i vedlegg 9 tolkes, kommer de samme trendene fram. Det er en gradvis degradering fra 1999 til 2011. Det er derimot noen prøver som ikke faller helt inn under mønsteret. I prøvene tatt i år 2007 (figur 31 og vedlegg 9) kommer det fram at komponentene er mer påvirket av degradering enn de samme komponentene i prøvene samlet inn fra 2008 til 2011 (se vedlegg 9, samt verdier i vedlagt fil *Regneark ark Relative PW-plott*). PW-plottene i vedlegg 9 viser også at degradering av komponentene i

prøvene fra 2001 er mer påvirket av degradering enn de samme komponentene året etter. Det kan være samme årsak til avvikende mønster for degraderingen i 2001 som i 2007, at prøvene er samlet inn fra samme sted som det tidligere er tatt prøver, og oljen i sedimentet har blitt tilført nye næringsstoffer og/eller oksygen. Det også en mulighet at prøvene er samlet inn betydelig lengre ned i det forurensede feltet hvor tidevann og bølger kan påvirke oljen i større grad enn lengre opp i feltet.

Michel og Hayes (1999) har foretatt studier på forurensede strandlinjer etter Exxon Valdez-ulykken. Ved en strandsone som bestod av grus og grovkornet sand viste de seg at naftalen var 3 ganger mer nedbrutt enn fenantren relativt til den originale oljen etter 8 år på strandsonen. C<sub>0</sub>-, C<sub>1</sub>- og C<sub>2</sub>-alkylgruppene for to- og trerings PAHer var økende resistent med økende alkylsubstituering. Fire- og femrings PAHer viste derimot i disse prøvene å ha likt mønster som i den ferske oljen.

Fra figur 33b og 34b vises det at naftalenene er mer degradert enn fenantrenene, men fenantrenene er også omfattende degradert. Mønsteret for degraderingen av C<sub>0</sub>- til C<sub>2</sub>-alkylerte forbindelser for to- og trerings PAHer er likt for denne oljen (figur 33 - 35) som beskrevet for restene etter Exxon Valdez-oljen på den aktuelle strandsonen. Firerings PAHene fluoranten (figur 35b) og krysen (figur 36a) og femrings PAHene (figur 36b) er ikke like påvirket av degradering som to- og trerings PAHer. Fluorantenene er i 2011 ca. 60 % degradert. Krysenene og femrings PAHene er de forbindelsene som viser minst endring fra referanseoljen. Michel og Hayes (1999) fant også prøver fra andre områder som var påvirket av Exxon Valdez-sølet, hvor kun fire- og femrings PAHer var til stede, og kun i lave konsentrasjoner. Dette viser at degradering av Exxon Valdez-olje også vil påvirke disse forbindelsene.

Prøvene fra 1999 til 2008 er samlet inn av forskjellige mennesker over et relativt stort tidsrom. Dette kan føre til at ulik mengde olje er samlet inn. Det er ikke beskrevet hvor i feltet prøvene er tatt, og prøvene kan ha blitt samlet inn fra forskjellige områder i feltet hvor degradering har forekommet i ulik grad. Behandling av prøvene i etterkant av innsamlingen



vil også spille inn. Temperaturen sedimentprøvene er oppbevart ved kan ha vært varierende. Det er usikkert om prøvene er oppbevart ved romtemperatur, eller om de eventuelt er satt på kjølelager med en gang. Tiden oljen er i sedimentet, før prøvene blir opparbeidet, kan også spille inn da mikroorganismene får lengre tid til en eventuell videre degradering av oljen.

Det er usikkert hvor lang tid det har vært mellom prøvene fra 1999 til 2004 ble samlet inn til de ble opparbeidet. Prøvene fra 2005, 2007 og 2008 er opparbeidet i 2011. Dette gir mikroorganismene i prøvene fra 2005, 6 år til en eventuell videre degraderingsprosess. Prøvene fra 2007 og 2008 vil ha henholdsvis 4 og 3 år for eventuell videre degradering. Sedimentprøvene er oppbevart på kjølelager som holder 4°C, noe som vil være en normal veksttemperatur for mikroorganismer samlet fra Svalbard. Sommertemperaturer på Svalbard ligger ofte rundt 4°C så dette vil ikke ha ytterligere negativ innvirkning på degradering av oljekomponenter i sedimentet. Prøvene er lagret på små (ca. 200 ml) flasker, og det kan antas at det er gått tomt for næringsstoffer i prøven. Dette vil antagelig ha en sterk påvirkning på degraderingshastigheten av oljen. En annen viktig faktor for mikroorganismers degradering er oksygen. Hvis mikroorganismene ikke har tilgang på oksygen vil dette inhibere degraderingen. Det er i studier påvist degradering av hydrokarboner under anaerobe forhold (Coates et al., 1997; Widdel og Rabus, 2001) så det er ikke sikkert degraderingen vil stoppe helt opp som følge av oksygenmangel.

Det er av årsakene nevnt over vanskelig å bruke prøvene til en absolutt sikker beskrivelse av hastigheten av biodegraderingen over årene.

### 5.2.3 Kvantitativ beskrivelse

Mengden av de ulike oljekomponentene er kvantifisert i prøvene fra 2005 til 2011. Dette er ikke mulig for komponentene i prøvene samlet inn fra tidligere år da tilstrekkelig informasjon angående fortykning ikke er tilgjengelig.

De kvantifiserte verdiene for de ulike komponentene i prøvene fra 2005 til 2011 er framstilt i grafiske plott over den prosentvise forvitringen (PW-plott). Figur 37 er et eksempel på et slikt plott. To plott for hvert år hvor kvantifisering er mulig er vist i vedlegg 11, alle verdier kan sees i vedlagt fil *Regneark ark kvant PW-plott*. Plottet i figur 37 representerer komponentene i en prøve samlet inn i 2011. kurven følger samme formen som PW-plottene med relative verdier. I denne prøven, som i prøvene vist i figur 29 – 32, kommer det fram at dekalinene ved 15 – 25 minutter avviker noe fra mønsteret.

Pelz og Rehm (1971) undersøkte 50 mikroorganismer for deres evne til å degradere dekalin. De isolerte også mikroorganismer fra 250 jordprøver med samme formål. Deres analyser viste ingen degradering av dekalinene. De foreslår at dekalinene kanskje er en forbindelse som mikroorganismer ikke kan bryte ned (Pelz og Rehm, 1971). Nyere forskning tyder derimot på at degradering av dekaliner er mulig, men at hastigheten avhenger av tilstedeværelsen av lett degraderbare *n*-alkaner (Kirkwood et al., 2008). Det er mulig at det, i oljen benyttet under denne studien, ikke er tilstrekkelig mengde av de letteste *n*-alkanene for effektiv degradering av dekalinene.

Komponentene i plottet i figur 37 er fra 28 til >99 % degradert. De tre biomarkørene SES8, C20TA og C21TA er også her påvirket av degraderingsprosessene og er her henholdsvis 64, 49 og 50 % degradert.

### 5.2.4 Kartlegging av det oljeforurensede området

Prøvene som ble samlet inn i 2011 kartla hele området hvor olje var påført i 1997 (se figur 11). Det er sett på sammenhenger mellom hvor i feltet prøvene er samlet inn og forvitningsgraden av komponentene i prøvene. Det er også undersøkt om oljekonsentrasjonene endrer seg i feltet.

Verdiene som er benyttet til framstilling av forvitningsgraden er relative verdier med 30ab hopan som konservert intern standard.

Figur 11 viser en oversikt over feltet. Området med oljeforurensninger var på  $35 \times 3$  meter, hvor 8 grøfter ble gravd. Det ble også gravd 2 referansegrøfter 20 meter fra feltet på hver side. Vedlegg 12 viser PW-plott for 3 prøver med ulik plassering i alle 8 grøftene, figur 39a, b og c viser plott over komponentene fra grøft 6, og figur 40 viser ett av fire plott hvor forvittringsgraden av komponentene avviker fra de andre prøvene. Figur 38 viser et utsnitt av figur 11 hvor prøvenes plassering i feltet er framstilt.

PW-plott av komponentene i en prøve som er samlet inn fra toppen av grøft 6 er framstilt i figur 39a. Fra plottet kan det sees at PAH-forbindelsene er degradert fra 34 % for den minst forvitrede PAH-komponenten (benzo(b)fluoranten) til >99 % for den mest forvitrede PAH-forbindelsen (C<sub>2</sub>-naftalen). De to komponentene som er forventet å være mer påvirket av forvitring enn C<sub>2</sub>-naftalen er C<sub>0</sub>- og C<sub>1</sub>-naftalen. Disse er ikke representert i plottet da responsen for disse var for lav. I plottet kan det også sees at biomarkøren SES8 er 70 % degradert. Biomarkøren C20TA er 64 % degradert og ligger skjult bak flere PAHer ved 44,5 minutter. De andre biomarkørene som er representert har relative verdier rundt 100 % og er ikke påvirket i stor grad av degradering.

Figur 39b viser ett PW-plott for komponentene i en prøve samlet inn fra midten av grøft 6. Benzo(b)fluoranten er også her den PAH-komponenten som er minst påvirket av degradering (38 % degradert). PAH-komponentene i prøven fra midt i feltet sammenlignet med de samme komponentene i toppen av feltet er fra 0 – 11 % mer forvitret. Gjennomsnittlig er komponentene 2 % mer degradert i prøvene midt i feltet enn øverst i feltet (se vedlagt fil *Regneark ark Relative PW-plott 2011*). Biomarkørene SES8 og C20TA er forvitret henholdsvis 70 og 60 %. De andre biomarkørene er heller ikke her påvirket av degradering i stor grad.

For komponentene i prøven som er samlet inn fra bunnen av grøft 6 (figur 39c) vises en videre degradering av komponentene. Benzo(b)fluoranten er i denne prøven 45 % forvitret. SES8 og C20TA er her 72 og 68 % degradert. Gjennomsnittlig er komponentene i prøvene fra

bunnen av grøft 6, 9 % mer forvitret enn for komponentene i prøven samlet inn fra toppen av den samme grøften.

Biomarkøren C20TA er representert i alle PW-plottene for grøft 6, men ligger skjult under PAH-forbindelser ved 44,5 minutter. Biomarkøren C21TA som har vist i PW-plottene i figur 29 - 32 å degraderes omtrent like hurtig som C20TA, har for alle prøvene som er framstilt fra grøft 6 lav respons og er ikke med i beregning av plottene.

Komponentene i prøvene fra grøft 2 og 4 viser omtrent likt mønster som for komponentene i prøvene fra grøft 6. De 3 grøftene ved 5, 15 og 25 meter (se figur 11) viser alle prøver hvor komponentene er mer degradert i den nedre delen av feltet.

Figur 40 viser en prøve som er samlet inn fra bunnen av grøft 3 (se figur 38). Denne prøven ser ut til å være mye mindre degradert enn prøvene i figur 39a – c. Samme mønster for degraderingen av komponentene kan også sees i tre andre prøver (se figur V86, V98 og V102 i vedlegg 12). Dette er prøver fra toppen i grøft 1 og 5 og en prøve fra bunnen i grøft 7. Oljekonsentrasjonene i alle de avvikende prøvene (toppen av grøft 1 og 5 og fra bunnen av grøft 3 og 7) er lave. Konsentrasjonene for alle prøvene kan sees i vedlegg 13.

Prøvene som er samlet inn fra bunnen av grøftene er antatt å være mer utsatt for biodegradering enn prøvene som er samlet inn fra toppen av grøftene. Dette kommer av at tidevann og bølger kan nå opp til den nedre del av feltet, mens den øverste delen ligger så høyt oppe på strandsonen at tidevann og bølger sjeldent når opp (Guénette et al., 2003).

Komponentene i prøven som er samlet inn øverst i grøft 1 kan være mindre degradert enn komponentene i prøvene lengre ned i samme grøft. Fra responsene til prøvekomponentene (se vedlagt fil *Regneark ark Responser*) kommer det fram at biomarkørene har lav respons sammenlignet med de andre prøvene fra grøft 1 som har en respons for biomarkørene som er ca. 8 ganger høyere. Responsen for PAH-forbindelsene er også høyere for de andre prøvene enn for prøven øverst i grøft 1, men kun med en faktor på ca. 2. Verdiene som er

benyttet ved beregning av PW-plottene er relative verdier, hvor biomarkøren 30ab hopan er benyttet som konservertert intern standard. Årsaken til at verdiene for biomarkørene (og PAHene) er så mye lavere i prøvene kan være et resultat av at det i tidligere år har vært gravd grøfter ved akkurat dette området. Små mengder olje i prøven kan også være årsaken til den avvikende degraderingen.

Responsen for PAHene i prøven samlet inn øverst i grøft 5 er høy i forhold til responsene fra de andre prøvene samlet inn fra samme grøft, og i forhold til biomarkørene i den samme prøven. Det er mulig at denne prøven, så vel som prøven fra toppen i grøft 1, bestod av større mengde steiner i forhold til de andre prøvene, og at de lave oljekonsentrasjonene fører til det avvikende degraderingsmønsteret

Prøvene fra bunnen av grøft 3 og 7 viser samme mønster som prøvene fra toppen av grøft 1 og 5. Prøvene fra grøft 3 og 7 befinner seg lengst ned i feltet mot strandkanten. Området hvor prøvene er tatt kan ha blitt utsatt for tidevann og bølgeaktivitet. Som følge av dette er det en mulighet at prøvene fra den nedre delen av feltet er degradert i større grad enn prøvene samlet inn lengre opp på strandsonen. I disse prøvene ser det derimot ut til at prøvene er mindre degradert (se figur 40 og vedlegg 9).

Prøvene nederst i grøft 3 og 7 har responser for PAHene som er noe høyere sammenlignet med de andre prøvene fra disse to grøftene, samt at responsen for 30ab hopan (som benyttes som konservertert intern standard) er litt lavere. Små mengder olje i prøven kan være en mulig årsak til avvikende degraderingsmønster også for disse prøvene.

Årsaken til at komponenter er mer forvitret i prøvene i nedre del av feltet er fordi de har mer vann tilgjengelig for degradering. Det er som kjent i grenseflaten mellom vann og olje degraderingen forekommer (Atlas, 1981). Når tidevann og bølgeaktivitet når opp til feltet vil de degraderte forbindelsene kunne skylles ut og mikroorganismene vil da kanskje lettere komme til "neste lag" med olje. Nederst i feltet vil det oftere være vann tilgjengelig slik at biodegradering vil kunne forekomme raskere enn i de øvre delene av feltet.

Oljefeltet er hovedsakelig ovenfor tidevannssonen, og det vil forekomme lite bølgeaktivitet på denne delen av strandsonen. Faktumet at sedimentet vil være frosset store deler av året, og mikroorganismer har færre "aktive" dager i løpet av et år, vil også bidra til at oljekomponentene ikke er degradert i veldig mye større grad nederst i feltet enn i øvre del.

En annen årsak til at det ikke kan sees større tendenser til ulik degradering innad i feltet er at oljen har vært på stranden i 14 år før prøvene er tatt. Alle de lette komponentene som kan fordampe eller naturlig løses opp har gjort dette like etter oljen ble sluppet ut. De fleste forvittringsprosessene har allerede forekommet, og er nå hindret av at oljen er begravd i sedimentet. Degradering av oljen vil derimot forekomme til nesten alle oljekomponentene er helt borte. Flere av de letteste PAH-forbindelsene er degradert i prøvene fra 2011, og de komponentene som er igjen å degradere er større og tyngre komponenter. Dette kan sees ved å studere plottene over prosentvis degradering. Vi ser at komponentene som har lavest retensjonstid, altså de letteste komponentene, er mest degradert, mens de komponentene som har høyere retensjonstid er til stede i større grad. Disse komponentene er blant annet fire- og femrings PAHer, og biomarkører.

I figur 39a – c, 40 og vedlegg 12 er PW-plottenes akse satt til fast maksimumsverdi på 140 %. Dette fører til at noen komponenter ikke kommer fram i plottene. Dette gjelder for de samme 4 prøvene som nevnt tidligere (prøver fra toppen i grøft 1 og 5 og bunnen i grøft 3 og 7). Ser vi bort fra de 4 avvikende prøvene kan det sees at komponentene i prøvene fra grøft 1 – 7 blir mer forvitret desto lengre ned i feltet prøvene er samlet inn. Forvitring av komponentene i grøft 8 viser ikke denne trenden.

En gradvis reduserende konsentrasjon fra topp til bunn i grøftene kan sees for grøft 2, 3 og 4. Grøft 6 og 7 har også en høyere konsentrasjon i prøven samlet inn fra den øvre delen av feltet enn i prøven fra den nedre delen. Grøft 5 og 8 viser en reduksjon av konsentrasjonene fra midten av feltet til den nederste delen. Disse observasjonene tyder på at det er en redusering av oljekonsentrasjonene nedover i feltet for grøft 2 – 8. Dette indikerer at det, som antatt, er en sammenheng mellom biodegradering av komponentene og

oljekonsentrasjonen som er igjen i sedimentet. Det er derimot noen prøver som avviker, for eksempel har prøven som er samlet inn nederst i feltet i grøft 8 høyere konsentrasjon enn prøven som er samlet inn øverst i feltet. Dette er mest sannsynlig på grunn av innsamlingen av prøvene, og ikke nødvendigvis at det er mindre olje i den øvre delen av grøften. Innsamlingen av prøvene fra feltforsøket i 2011 ble gjennomført av samme person, men ulike mengder olje kan ha blitt prøvetatt også da. Konsentrasjonene i grøft 1 er lik for alle tre prøvene vist i vedlegg 13. Disse konsentrasjonene er også de laveste som er bestemt for de åtte grøftene. Dette kan være en konsekvens av innsamlingen tidligere år, da disse prøvene er samlet inn fra området rundt grøft 1. Oljelaget i sedimentet kan ha fått tilført nye næringsstoffer.

Reduksjon av oljekonsentrasjoner nedover i grøft 2 – 8 kan komme av økt biodegradering og utvasking som følge av tidevann og bølgeaktivitet. I de delene av feltet som har hyppig tilgang til vann er det antatt at degradering av oljekomponentene vil skje hurtigere enn for de delene av feltet som ikke er eksponert for bølger og tidevann. Dette kan gjenspeiles i den gjenværende oljekonsentrasjonen. Konsentrasjonene for prøvene samlet inn fra de ulike grøftene kan sees i vedlegg 13.

### 5.2.5 Diagnostiske forhold fra GC/MS-analyser

Diagnostiske forhold benyttes hovedsakelig ved identifisering av oljesøl. De benyttes for å bestemme om en prøve fra et oljesøl er av samme opprinnelse som en kildeprøve. I denne studien er det sett på forholdene anbefalt i CEN (2006) over en tidsperiode på 14 år. Fokuset ligger ikke på sammenligning av prøvene med hensyn på kilde, da alle prøvene inneholder samme olje, men om en trend over prøvekomponentenes forvitring kan observeres. Forholdene mellom de utvalgte komponentene er beregnet for alle prøvene (se vedlagt fil *Regneark, ark Responser*). Ved oppføring av plott for framstilling av forholdene er de prøvene som avviker mest fjernet fra prøvemengden.

Figur 41 viser forholdet mellom hopanene 27Ts og 30ab. Figur 42 viser forholdet mellom de triaromatiske steranene C21TA og RC26TA+SC27TA, og figur 43 viser forholdet mellom PAHene C<sub>2</sub>-dbt og C<sub>2</sub>-phe.

Forholdet 27Ts/30ab er antatt å ikke endre seg mye med tiden. I figur 41 vises det ingen tegn til en reduksjon eller økning i forholdet.

På bakgrunn av observasjoner fra PW-plottene i figur 29 - 32, hvor det vises at C21TA påvirkes av degradering, er forholdet C21TA/RC26TA+SC27TA antatt å reduseres. En større endring i forholdet kan sees mellom disse to komponentene enn for hopanene. Det er derimot stor spredning mellom forholdene innad i ett år og trenden er ikke signifikant.

Forholdet C<sub>2</sub>-dbt/C<sub>3</sub>-phe (figur 43) er antatt ikke å påvirkes mye da begge forbindelsene er trerings aromater med lik alkylsubstituering. Dette forholdet viser stor spredning og ingen økende eller minkende trend.

Degraderingsmønstrene for komponentene som vurderes mot hverandre har stor usikkerhet da det er store variasjoner mellom prøvepunktene. PAH-forbindelsene varierer i større grad enn biomarkørene (se vedlagt fil *Regneark ark Responser*). Variasjoner i prøvepunktene kan komme av at prøvene er samlet inn fra forskjellige områder i det oljeforurensede feltet. Det er ikke kjent hvor i feltet prøvene fra 1999 til 2008 er samlet inn. Fra figur 41 - 43 kan det sees at de prøvene som varierer mest er prøvene fra 2011. Prøvene som er samlet inn i 2011 har kartlagt hele området. Som vist ved framstilling av PW-plott er prøvene som er samlet inn fra den nedre delen av feltet, mot vannkanten, mer påvirket av degradering enn prøvene samlet inn lengre opp. Det er mulig at det er dette som er bakgrunnen for spredningen av prøvepunktene også i denne framstillingen.



### 5.2.6 Referansegrøfter

Prøvene fra referansegrøftene vist i figur 45 og 46 er representative for prøvene tatt 20 meter utenfor oljefeltet i hver sin retning. Prøven vist i figur 45 er tatt i et område hvor det i 1997 først ble påført olje for senere å fjerne oljen ved å flytte sedimentet. I teorien skal det ikke være olje igjen på dette området. Prøven vist i figur 46 er tatt på utsiden av oljefeltet i motsatt retning, hvor det ikke har vært noen kjente oljesøl. Ved inspeksjon av figur 45 og 46 kan det sees et minimalt utslag av hopanene 29ab og 30ab. En noe større respons for komponentene kan sees i prøven som befinner seg i området hvor det er kjent at det tidligere har vært aktiviteter med olje. I Vedlegg 14 kan ionekromatogram av utvalgte m/z-verdier sees. Fra disse kromatogrammene er det tydelig at det ikke er spor av de triaromatiske stoffene ved m/z 231. Det kan derimot sees at flere PAH-forbindelser er til stede.

Det er utført flere oljeforsøk i Crednermorenen. Små mengder olje kan av den grunn ha blitt avsatt på strandsonen og gitt spor av olje i prøvene. Det er derimot ingen tegn til at oljeforurensninger fra annen type olje er å finne på strandsonen. Det må også tas i betraktning at det er utvinning av store mengder kull i Svea. Denne aktiviteten foregår riktignok på andre siden av fjorden, men luftbåren kullstøv er mest sannsynlig å finne ved Crednermorenen. Det er mulig at dette kan påvirke analyseresultatene med hensyn på enkelte komponenter.

### 5.3 Usikkerhet

Den største usikkerheten med hensyn på oljekonsentrasjonene i de ulike prøvene er selve prøvetakingen. Ulike forhold av steiner og grus er mest sannsynlig samlet inn. Dette fører til en stor usikkerhet i konsentrasjonene som er oppgitt.

Ved GC/FID-analyser av blankprøver som er opparbeidet med samme metode som oljeprøvene ble det oppdaget forurensninger i noen av kromatogrammene. Disse forurensningene var ikke synlige i alle blankprøvene som ble analysert, så det ble valgt ikke å trekke fra bakgrunnen av forurensningene ved kvantifisering av mengde olje i sedimentet.

Dette kan føre til overestimering av mengden hydrokarboner i noen av prøvene. Forurensningene bidrar også til en usikkerhet med hensyn på degradering av komponentene da retensjonstiden for noen av forurensningene var overlappende med noen av *n*-alkanene. Arealet for blankprøvene som ble analysert sammen med oljeprøvene ved GC/FID-analyser bestod av DCM. Oljeprøvene var løst i heksan, og en mer nøyaktig verdi av totalt hydrokarboninnhold i prøvene hadde blitt oppnådd om blankprøvene også bestod av heksan. Analyser av DCM og heksan ble gjennomført i etterkant for å anslå hvor stort utslag dette medførte. Resultatene fra disse analysene viste at forskjellen mellom de gjennomsnittlige verdiene for DCM og heksan ikke hadde betydelig avvik i forhold til variasjonene innad i blankprøvene med heksan (se figur V2 i vedlegg 4). Gjennomsnittlig verdi for prøvene med heksan var noe lavere enn gjennomsnittlig verdi for DCM-prøvene, noe som har medført en minimal underestimering av prøvekonsentrasjonene.

Prøvene samlet inn fra 1999 til 2004 er opparbeidet tidligere og er oppbevart ved 4°C. Det er mulig at det har foregått en degradering ved lagring av disse ekstraktene. Sedimentet som prøvene er opparbeidet fra er fra et område hvor temperaturer i sommerhalvåret typisk ligger rundt 4°C, så oppbevaring ved denne temperaturen vil gi optimale, eller i det minste "normale", temperaturer for mikroorganismene som degraderer hydrokarbonene. Prøvene er lagret som ekstrakt med DCM, noe som kan inhibere biodegraderingsprosessen for mikroorganismer som ikke tåler slike vekstforhold. Det er derimot vist at enkelte mikroorganismer kan vokse og formere seg i DCM (Rittmann og McCarty, 1980; Braus-Stromeyer et al., 1993). Organismer kan ha DCM som energikilde, men det er usikkert om disse mikroorganismene også har evnen til å degradere hydrokarboner. Hvis organismene som befinner seg i de lagrede oljeekstraktene har evnen til å degradere oljekomponenter vil beregnede oljekonsentrasjoner være lavere enn de faktiske konsentrasjonene ved innsamling av prøvene.

Under opparbeiding av prøvene ble det i første trinn tilsatt intern standard SIS-PAH. Prøvene inneholdt relativt store mengder olje og ble fortynnet mye. Som et resultat av dette var ikke den interne standarden til stede i kromatogrammene, og det er ved kvantifisering av de ulike

komponentene benyttet erfaringsverdier for tap under opparbeiding av prøvene. Mengden av komponentene kan på grunn av dette enten ha blitt overestimert eller underestimert.

Prøvene er kun analysert en gang. For større sikkerhet i resultatene ville det vært optimalt med flere paralleller av samme prøve.

Under feltarbeidet i 2011 ble det samlet inn prøver fra 2 referansegrøfter. Konsentrasjonene fra referansegrøftene er ikke trukket fra oljekonsentrasjonene i prøvene fra 2011. Ved innsamling av prøver i tidligere år er det ikke samlet inn referanseprøver og konsentrasjonen i disse prøvene er dermed ikke korrigert for eventuelle kontaminanter. Det ble på bakgrunn av dette ikke korrigert for referanseprøvene i 2011 for å oppnå mest mulig sammenlignbare verdier. Oljekonsentrasjonene i prøvene fra 2011 så vel som prøvene fra tidligere år kan som følger av dette være overestimert.

lonekromatogrammene vist i figur 45 og 46 viser at det er minimalt med hopaner i referansegrøftene. Det er derimot større mengder av enkelte PAH-forbindelser (se vedlegg 14). PAH-forbindelsene i prøvene fra referansegrøftene er mest sannsynlig en følge av utvinning av kull i nærområdet. Dette kan føre til en overestimering av enkelte PAH-forbindelser i alle prøvene. Hvis det antas at området får tilført enkelte PAHer i form av kullstøv vil mengden PAH-forbindelser som følge av dette øke med tiden. Prøvene fra 2011 vil av den grunn ha større mengder PAHer fra kullkontaminering, enn prøvene fra tidligere år. Prøvene fra 2011 vil dermed være de prøvene som er mest overestimert med hensyn på enkelte PAH-forbindelser.

Usikkerhet i forhold til integrering av prøvekomponentene og instrumentelle usikkerheter kan spille inn på prøveresultatene. Dette kommer fram i PW-plottene, hvor biomarkørene varierer rundt 100 %.

### 5.3 Behov for opprensning av oljeforurenset område

Det oljeforurensete området som er analysert i denne studien befinner seg i Svea som ligger på Svalbard, Norge. Oljen som ble prøvetatt i 2011 ligger 60 – 80 cm ned i sedimentet. Området hvor oljen befinner seg er på en strandsone hvor det ikke er tegn til vegetasjon, nærmeste området hvor vegetasjon er synlig var betydelig lengre opp på morenen. Oljeforurensningene vil dermed antagelig ikke ha stor påvirkning på områdets økosystem.

Feltet med oljeforurensninger ligger høyt opp på strandsonen og er hovedsakelig over tidevannssonen, feltet påvirkes heller ikke av bølgeaktivitet i stor grad. Hvis oljen vaskes ut er det kun snakk om små mengder olje. Under feltforsøket i 2011 ble det ikke observert olje på vannoverflaten.

Mikrobiell degradering av oljekomponentene er gjennom denne studien påvist å være aktiv, til tross for at det mest sannsynlig er lite næringsstoffer tilgjengelig for mikroorganismene.

Opprensning vil av grunner nevnt over ikke være nødvendig for dette og eventuelt lignende områder som er utsatt for små mengder oljeforurensninger.

### Kapittel 6 Konklusjon

I forkant av prosjektet var det antatt at det vil forekomme biodegradering av oljekomponentene av mikroorganismer som naturlig befinner seg i sedimentet på strandsonen ved Crednermorenen. Det var også antatt at de minste komponentene var mest påvirket av degraderingsprosesser. Omfattende biodegradering av *n*-alkanene viste seg etter analyser ved GC/FID av oljeprøvene samlet inn opp til 14 år etter utslippet. De letteste *n*-alkanene ble som antatt degradert før de tyngre, og de forgrenede alkanene pristan og fytan viste å være mer resistent mot degradering enn *n*-alkanene.

GC/MS analyser viste også en kontinuerlig degradering av PAH-forbindelsene fra 1999 til 2011, med unntak av prøvene samlet inn i 2001 og 2007. To- og tre-rings PAH-er degraderes før fire- og fem-rings PAH-er. Dekalinene er derimot mindre påvirket av degradering enn andre forbindelser med tilsvarende størrelse. Naftalenene viste seg å være mest påvirket av degradering, mens fem-rings PAH-ene var minst påvirket. I 2011, etter 14 år på strandsonen viste dekalinene, naftalenene, fluorenene, fenantrenene, dibenzotiofenene og krysenene at de ikke-alkylerte forbindelsene degraderes før deres alkylsubstituerte forbindelser. C<sub>0</sub>- – C<sub>4</sub>-fluorantenene var påvirket omtrent like mye av degradering. Degradering av biomarkørene SES8, C20TA og C21TA ble også observert.

Ved kartlegging av det oljeforurensede området i 2011 ble det observert at PAH-forbindelser er mer påvirket av degradering i deler av feltet som påvirkes noe av tidevann og bølgeaktivitet. Dette gjelder for 7 av 8 serier med prøvepunkter som ble analysert for karakterisering av oljeforurensningene.

Konsentrasjonen av olje i feltet var antatt å reduseres fra 1999 til 2011. På grunn av manglende informasjon for prøvene samlet inn de første årene er det ikke mulig å fastslå om dette er tilfellet. Prøvene samlet inn i fra det oljeforurensede feltet i 2011 viser en tendens til en reduksjon i oljekonsentrasjoner nedover i feltet for 7 av 8 serier med prøvepunkter.

## **Kapittel 7 Videre arbeid**

En videreføring av prosjektet etter det har gått flere år kan være av interesse. Det kan for eksempel være interessant å se graden av degradering av komponentene i et 50 års perspektiv, for å se om den mikrobielle degraderingen fortsatt er aktiv og eventuelt hvilke komponenter som er igjen i sedimentet.

Hvis området kartlegges på nytt om noen år, bør det analyseres flere paralleller av hver prøve, for å oppnå en større sikkerhet ved vurdering av degradering i de ulike prøvene.

Er det ønskelig å være på den absolutt sikre siden angående oljeforurensningens innvirkning på miljøet, er det mulig overvåke området rundt den forurensede strandsonen for å observere om olje lekker ut av sedimentet. Det er også mulig å studere marine organismer i området for å undersøke om disse er påvirket av oljeforurensningene.

## Referanser

- Almås, I.K. 2012. Personlig kommunikasjon.
- Atlas, R.M. 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 45 (1):180
- Atlas, R.M. 1995. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. *Marine Pollution Bulletin* 31 (4–12):178-182
- Atlas, R.M., og R. Bartha. 1973. Inhibition by fatty acids of the biodegradation of petroleum. *Antonie van Leeuwenhoek* 39 (1):257-271
- Atlas, R.M., og R. Bartha. 1998. *Microbial ecology: fundamentals and applications*. Menlo Park, Calif.: Benjamin Cummings.
- Bird, K.J. , R.R. Charpentier, D.L. Gautier, D.W. Houseknecht, T.R. Klett, J.K. Pitman, T.E. Moore, C.J. Schenk, M.E. Tennyson, og C.J. Wandrey. 2008. *Circum-Arctic resource appraisal; estimates of undiscovered oil and gas north of the Arctic Circle*. nr. U.S. Geological Survey Fact Sheet 2008-3049.
- Boesch, D.F., og N.N. Rabalais. 1987. *Long-term environmental effects of offshore oil and gas development*. London: Elsevier.
- Booth, A.M. 2004. *Biodegradation, Water Solubility and Characterisation Studies of Unresolved Complex Mixtures (UCMs) of Aromatic Hydrocarbons*. University of Plymouth, School of Earth, Ocean and Environmental Sciences, Faculty of Science.
- Braddock, J.F., J.E. Lindstrom, og E.J. Brown. 1995. Distribution of hydrocarbon-degrading microorganisms in sediments from Prince William Sound, Alaska, following the Exxon Valdez oil spill. *Marine Pollution Bulletin* 30 (2):125-132
- Bragg, J.R., R.C. Prince, E.J. Harner, og R.M. Atlas. 1994. Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill.
- Braus-Stromeyer, S.A., R. Hermann, A.M. Cook, og T. Leisinger. 1993. Dichloromethane as the sole carbon source for an acetogenic mixed culture and isolation of a fermentative, dichloromethane-degrading bacterium. *Applied and environmental microbiology* 59 (11):3790-3797
- CEN. 2006. *CEN, Oil spill identification - Waterborne petroleum and petroleum products - Part 2: Analytical methodology and interpretation of results. Technical report. CEN/TR 15522-2:2006. November 2006*. nr.
- Chuvilin, E.M., N.S. Naletova, E.C. Miklyaeva, E.V. Kozlova, og A. Instanes. 2001. Factors affecting spreadability and transportation of oil in regions of frozen ground. *Polar Record* 37 (202):229-238
- Coates, J.D., J. Woodward, J. Allen, P. Philp, og D.R. Lovley. 1997. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Applied and environmental microbiology* 63 (9):3589-3593
- Daling, P.S., og P.J. Brandvik. 2010. Crude oil composition, properties and laboratory methods to characterise crude oils. edited by m. m. Forelesningsnotat, SINTEF.
- Delille, D., og B. Delille. 2000. Field observations on the variability of crude oil impact on indigenous hydrocarbon-degrading bacteria from sub-Antarctic intertidal sediments. *Marine Environmental Research* 49 (5):403-417
- Douglas, G.S., A.E. Bence, R.C. Prince, S.J. McMillen, og E.L. Butler. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology* 30 (7):2332-2339

- Eriksson, M., J.O. Ka, og W.W. Mohn. 2001. Effects of low temperature and freeze-thaw cycles on hydrocarbon biodegradation in Arctic tundra soil. *Applied and environmental microbiology* 67 (11):5107-5112
- Fedorak, P.M., og D.W.S. Westlake. 1984. Degradation of sulfur heterocycles in Prudhoe Bay crude oil by soil enrichments. *Water, Air, & Soil Pollution* 21 (1):225-230
- Fingas, M.F. 2011. *Oil spill science and technology: prevention, response, and clean up*. Burlington, MA: Gulf Professional Pub./Elsevier.
- Frysinger, G.S., R.B. Gaines, L. Xu, og C.M. Reddy. 2003. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science & Technology* 37 (8):1653-1662
- Garrett, R.M., S.J. Rothenburger, og R.C. Prince. 2003. Biodegradation of Fuel Oil Under Laboratory and Arctic Marine Conditions. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (3):297-302
- Gautier, D.L., K.J. Bird, R.R. Charpentier, A. Grantz, D.W. Houseknecht, T.R. Klett, T.E. Moore, J.K. Pitman, C.J. Schenk, J.H. Schuenemeyer, K. Sørensen, M.E. Tennyson, Z.C. Valin, og C.J. Wandrey. 2009. Assessment of Undiscovered Oil and Gas in the Arctic. *Science* 324 (5931):1175-1179
- Gough, M.A., og S.J. Rowland. 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* 344 (6267):648-650
- Greibrokk, T., E. Lundanes, K.E. Rasmussen, og J. Karlsen. 2005. *Kromatografi: separasjon og deteksjon*. Oslo: Pensumtjeneste.
- Guénette, C.C., G.A. Sergy, E.H. Owens, R.C. Prince, og K. Lee. 2003. Experimental design of the Svalbard shoreline field trials. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (3):245-256
- Hagen, D., N.E. Eide, L. Erikstad, S. Coulsen, og R. Andersen. 2010. *Kulldrif i Lunckefjell på Svalbard*. NINA Rapport 521: 73 pp. Norsk institutt for naturforskning (NINA), Trondheim. nr. 521.
- Harayama, S., H. Kishira, Y. Kasai, og K. Shutsubo. 1999. Petroleum biodegradation in marine environments. *Journal of molecular microbiology and biotechnology* 1 (1):63-70
- Hawkins, S.J., J.R. Allen, og S. Bray. 1999. Restoration of temperate marine and coastal ecosystems: nudging nature. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 9 (1):23-46
- Ho, J. 2010. The implications of Arctic sea ice decline on shipping. *Marine Policy* 34 (3):713-715
- Huges, Nick. 2012. Is-data for Van Mijenfjorden Den norske istjenesten - Vervarslinga for Nord-Norge i Tromsø. 13.04.2012.
- Hunt, J.M. 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. New York: W. H. Freeman.
- Kirkwood, K.M., P. Chernik, J.M. Foght, og M.R. Gray. 2008. Aerobic biotransformation of decalin (decahydronaphthalene) by *Rhodococcus* spp. *Biodegradation* 19 (6):785-794
- Leahy, J.G., og R.R. Colwell. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews* 54 (3):305-315
- Margesin, R., og F. Schinner. 1999. Biological decontamination of oil spills in cold environments. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 74 (5):381-389
- Margesin, R., og F. Schinner. 2001. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments. *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (5):650-663
- met.eklima.no. 2012. *Rapport generert for døgnverdier av temperaturer ved Sveagrava fra 2007-2012. Rapport generert 15.04.2012.* <http://www.met.eklima.no>.



- Michel, J., og M.O. Hayes. 1999. Weathering patterns of oil residues eight years after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Pollution Bulletin* 38 (10):855-863
- Nedwell, D.B. 1999. Effect of low temperature on microbial growth: lowered affinity for substrates limits growth at low temperature. *FEMS Microbiology Ecology* 30 (2):101-111
- Owens, E.H. 2011. Chapter 24 - Shoreline Countermeasures. I *Oil Spill Science and Technology*, red. F. Mervin, 907-921. Boston: Gulf Professional Publishing.
- Owens, E.H., G.A. Sergy, C.C. Guénette, R.C. Prince, og K. Lee. 2003. The Reduction of Stranded Oil by In Situ Shoreline Treatment Options. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (3):257-272
- Pelz, B., og H.J. Rehm. 1971. Die Resistenz von Dekalin gegenüber mikrobiellem Abbau. *Archives of Microbiology* 77 (3):288-290
- 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.
- Pharand, D. 2007. The Arctic Waters and the Northwest Passage: A Final Revisit. *Ocean Development & International Law* 38 (1-2):3-69
- Prince, R.C., R.E. Bare, R.M. Garrett, M.J. Grossman, C.E. Haith, L.G. Keim, K. Lee, G.J. Holtom, P. Lambert, og G.A. Sergy. 2003. Bioremediation of stranded oil on an arctic shoreline. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (3):303-312
- Prince, R.C., D.L. Elmendorf, J.R. Lute, C.S. Hsu, C.E. Haith, J.D. Senius, G.J. Dechert, G.S. Douglas, og E.L. Butler. 1994. 17.alpha.(H)-21.beta.(H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1):142-145
- Rittmann, B.E., og P.L. McCarty. 1980. Utilization of dichloromethane by suspended and fixed-film bacteria. *Applied and environmental microbiology* 39 (6):1225
- Sergy, G.A., C.C. Guénette, E.H. Owens, R.C. Prince, og K. Lee. 1999. *In-situ Treatment of Oiled Sediment Shorelines*. nr. Environment Canada, Edmonton, Alberta, Canada.
- Sexstone, A.J., og R.M. Atlas. 1977. Response of microbial populations in Arctic tundra soils to crude oil. *Canadian Journal of Microbiology* 23 (10):1327-1333
- Short, J.W., G.V. Irvine, D.H. Mann, J.M. Maselko, J.J. Pella, M.R. Lindeberg, J.R. Payne, W.B. Driskell, og S.D. Rice. 2007. Slightly Weathered Exxon Valdez Oil Persists in Gulf of Alaska Beach Sediments after 16 Years. *Environmental Science & Technology* 41 (4):1245-1250
- Sigma-Aldrich. 1998. *Guide to Solid Phase Extraction*.  
<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Bulletin/t197910.Par.0001.File.tmp/t197910.pdf> (lest 01.05.2012).
- Skoog, D.A. 2004. *Fundamentals of analytical chemistry*. Belmont, Calif.: Thomson Brooks/Cole.
- Spencer, A.M., A.F. Embry, D.L. Gautier, Stoupakova. A.V., og K. Sørensen. 2011. *Chapter 1 An overview of the petroleum geology of the Arctic*. Vol. 35: Geological Society, London, Memoirs.
- Tissot, B. P., og D. H. Welte. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin: Springer.
- Van Hamme, J.D., A. Singh, og O.P. Ward. 2003. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 67 (4):503-549
- Wang, Z. , og S.A. Stout. 2007. *Oil Spill Environmental Forensics*: Academic Press.

- Wang, Z., M. Fingas, og G. Sergy. 1994. Study of 22-year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environmental Science & Technology* 28 (9):1733-1746
- Widdel, F., og R. Rabus. 2001. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology* 12 (3):259-276
- Yang, S.Z., H.J. Jin, Z. Wei, R.X. He, Y.J. Ji, X.M. Li, og S.P. Yu. 2009. Bioremediation of Oil Spills in Cold Environments: A Review. *Pedosphere* 19 (3):371-381
- Zobell, C.E. 1946. Action of microorganisms on hydrocarbons. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 10 (1-2):1

## Kapittel 8 Figurliste

Figur 1 Oversikt over området hvor oljeforurensningene ble sluppet ut. (a) viser tilstanden dagen etter oljen ble påført. (b) viser feltet fra en annen vinkel (Guénette et al., 2003).	- 4 -
Figur 2 Kjemisk sammensetning av olje (CEN, 2006)	- 6 -
Figur 3 Kjemisk struktur for pristan og fytan, hentet fra <a href="http://www.sigmaaldrich.com">www.sigmaaldrich.com</a>	- 15 -
Figur 4 Kjemisk struktur for isopren (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	- 16 -
Figur 5 Strukturen til 30ab hopan (17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopan) (Prince et al., 1994)	- 17 -
Figur 6 Skjematisk framstilling av et gaskromatografisk system (Skoog, 2004)	- 19 -
Figur 7 Framstilling av en flammeionisasjons detektor (Skoog, 2004)	- 21 -
Figur 8 Skjematisk framstilling av et massespektrometer (Skoog, 2004)	- 22 -
Figur 9 Plott over prosentvis forvitring av en forvitret prøve av samme kilde som en uforvitret referanseprøve (eksempelet er hentet fra analyser gjennomført i denne studien).	- 25 -
Figur 10 Området for prøvetaking (Hagen et al., 2010)	- 27 -
Figur 11 Oversikt over prøvefeltet og referansegrøfter	- 27 -
Figur 12 Innsamling av prøver fra Crednermorenen i 2011 (Foto: Liv-Guri Faksness, 9.9.2011)	- 28 -
Figur 13 Framstilling av tidevannets påvirkning på det oljeforurensede feltet. Modifisert figur hentet fra Guénette, Sergy et. al (2003).	- 29 -
Figur 14 Oppsats for ekstraksjon av hydrokarboner fra sedimentprøver med olje (Foto: Mona Noreng, 10.02.2011).	- 32 -
Figur 15 Separasjonsopsats for fast fase ekstraksjon (Foto: Mona Noreng, 25.02.2011).	- 33 -
Figur 16 GC/FID-kromatogram av referanseoljen som er samlet inn i forkant av at oljen ble spredt på strandsonen i 1997. Kromatogrammet viser pristan, fytan og de oppløste <i>n</i> -alkanene fra 6 til 50 minutter. Y-aksen viser responsen fra 0 til 100 pA.	- 39 -
Figur 17 GC/FID-kromatogram av blankprøve etter opprensingstrinnet. X-aksen viser tiden fra 6 til 50 minutter, y-aksen viser responsen fra 0 til 20 pA	- 39 -
Figur 18 GC/FID-kromatogram av prøver samlet inn fra strandsonen i (a) 1999, (b) 2003, (c) 2007 og (d) 2011. Kromatogrammet viser responsen til pristan, fytan og de oppløste <i>n</i> -alkanene, i den grad de er til stede, fra 6 til 50 minutter. Y-aksen viser responsen til komponentene fra 0 til 100 pA.	- 40 -
Figur 19 Utsnitt av GC/FID-kromatogram av referanseoljen fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser fra venstre responsen til nC <sub>17</sub> , pristan, nC <sub>18</sub> og fytan.	- 42 -
Figur 20 Utsnitt av GC/FID-kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter av en oljeprøve som er samlet inn i 2003, etter 6 år på strandsonen. Kromatogrammet viser fra venstre responsen til nC <sub>17</sub> , pristan, nC <sub>18</sub> og fytan.	- 42 -

- Figur 21** Utsnitt av GC/FID-kromatogram av en prøve samlet inn i 2011, etter 14 år på strandsonen. *n*-alkanene C<sub>17</sub> og C<sub>18</sub> er ikke lengre til stede i prøven. De to toppene som vises i kromatogrammet ved ca. 20 og 21 minutter er pristan og fytan. - 43 -
- Figur 22** Framstilling av diagnostiske forhold, basert på topphøyde, mellom C<sub>17</sub>, pristan, C<sub>18</sub> og fytan. (a) viser forholdet C<sub>17</sub>/pristan, (b) viser forholdet C<sub>18</sub>/fytan og (c) viser forholdet pristan/fytan. Alle prøvene som hadde utslag for nC<sub>17</sub> og nC<sub>18</sub> er representert i plottene. Dette gjelder 22 prøver fordelt på syv år. Det er også to prøver fra 2011 representert i plottet. Disse hadde kun utslag for pristan og fytan. - 44 -
- Figur 23** Ionekromatogram av hopaner (m/z 191) i to oljeprøver. (a) viser ionekromatogrammet av hopaner i referanseoljen som ikke har vært på strandsonen. (b) viser ionekromatogrammet av hopaner i en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. (c) viser en oversikt over hvilke komponenter som er representert i de to ionekromatogrammene (liste over fullt navn og forkortelser kan sees i vedlegg 1). - 45 -
- Figur 24** Diagram over mengden av de ulike biomarkørene i referanseoljen, relativt til 30ab hopan. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1 - 46 -
- Figur 25** Diagram over mengden av noen av de ulike PAHene i referanseoljen, relativt til 30ab hopan. I figuren vises blant annet dekalinene, naftalenene, fluorenene, fenantrenene og dibenzotiofenene. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1 - 47 -
- Figur 26** Diagram over mengden av noen av de ulike PAHene i referanseoljen, relativt til 30ab hopan. Figuren viser blant annet mengden av fluorantenene, krysenene, fem- og seksrings PAHer. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1 - 47 -
- Figur 27** Prosentvis relativt standardavvik (%RSD) for biomarkørerne mellom 7 paralleller av referanseoljen. Biomarkøren 25nor30ab viser et relativt standardavvik på 65 %. Biomarkøren 31abs har et relativt standardavvik på 21 %. Forkortelsene for forbindelsene kan sees i figuren, fullt navn er gitt i vedlegg 1 - 48 -
- Figur 28** Prosentvis relativt standardavvik mellom PAH-forbindelser i 7 prøver av referanseoljen. PAHene indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenz(a,h)antracen og 1-metyl dibenzotiofen viser et relativt standardavvik på hhv. 41, 64 og 63 %. Fullt navn for alle forbindelsene er gitt i vedlegg 1. - 49 -
- Figur 29** Framstilling av den relative forvittringsgraden (med 30ab hopan som konserverert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 1999 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. - 51 -
- Figur 30** Framstilling av den relative forvittringsgraden (med 30ab hopan som konserverert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 2003 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Noen av punktene som kan sees ved ca. 15 – 25 minutter avviker fra mønsteret, dette er dekaliner. - 52 -

- Figur 31** Framstilling av den relative forvittringsgraden (med 30ab hopan som konservertert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 2007 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Plottet viser en jevn degraderingskurve. - 53 -
- Figur 32** Framstilling av den relative forvittringsgraden (med 30ab hopan som konservertert intern standard) for komponentene i en prøve som er samlet inn i 2011 relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Dekalinene kan i denne figuren sees ved 15 – 25 minutter og avviker noe fra mønsteret for andre PAHer eluert i det samme tidsrommet. - 54 -
- Figur 33** Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvittring av dekaliner (a) og naftalener (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)). - 55 -
- Figur 34** Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvittring av fluorener (a) og fenantrener (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)). - 56 -
- Figur 35** Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvittring av dibenzotiofener (a) og fluorantener (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)). - 56 -
- Figur 36** Utsnitt fra relative PW-plott av 4 prøver samlet inn i 1999, 2003, 2007 og 2011. De oppgitte verdiene er relative til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Figuren framstiller forvittring av kryserer (a) og femrings PAHer (benzo(b)fluoranten (BBF), benzo(k)fluoranten (BKF), benzo(e)pyren (BEP) og benzo(a)pyren (BAP) (b) (kjemiske strukturer er hentet fra [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)). - 57 -
- Figur 37** Plott over forvittringsgraden av en prøve som er samlet inn i 2011, relativt til referanseprøven som ikke har vært på strandsonen. Verdiene for biomarkørene og PAHene i dette plottet er reelle verdier, da konsentrasjonen av prøvekomponentene er kvantifisert. I plottet kommer det fram at det er noen verdier ved 15 – 25 minutter som avviker. Dette er dekalinene. - 58 -
- Figur 38** Utsnitt av prøvefeltet og framstilling av hvor i feltet prøvene er samlet inn - 59 -
- Figur 39** Prosent forvittring av komponentene i tre prøver som er samlet inn fra grøft nr. 6 under kartleggingen av området i 2011. (a) viser komponentene samlet inn fra toppen av grøften, (b) viser komponentene samlet inn fra midt i grøften og (c) viser komponentene samlet inn nederst i grøften mot vannkanten. I plottet er det beregnet den relative forvittringsgraden av komponentene i prøven i forhold til referanseprøven som er en prøve som ikke ble sluppet ut på strandsonen. 30ab hopan er benyttet som konservertert intern standard ved oppføring av plottene. - 60 -
- Figur 40** Plott over prosent forvittring av komponentene i en prøve som er samlet inn under kartleggingen av det oljeforurensede området i 2011. Prøven vist i figuren er hentet fra nederst i grøft 3. I plottet er det beregnet forvittringsgraden av komponentene i prøven i forhold til referanseprøven. 30ab hopan er også her benyttet som konservertert intern standard. - 62 -

- Figur 41** Forholdet mellom hopanene 27Ts og 30ab i prøvene fra 1997 – 2011. Ingen trend i forvittringsmønsteret for de to hopanene kan observeres. Det kan fra figuren sees en spredning i prøvepunktene innad i samme år. Ulikt antall prøver er samlet inn fra årene. I 2011 ble det samlet inn over 50 prøver, mens det i enkelte år kun er tre prøver som er samlet inn. Variasjonen i forholdet 27Ts/30ab i prøvene fra 2011 dekker omtrent hele variasjonsområdet for prøver samlet inn fra 1999 – 2008 og referanseprøven fra 1997. - 63 -
- Figur 42** Forholdet mellom de triaromatiske steranene C21TA og RC26TA+SC28TA i prøvene fra 1997 – 2011. En svak reduserende trend i forholdet kan observeres. Det kan fra figuren sees en stor spredning i prøvepunktene innad i prøver samlet inn samme år, og mellom de ulike årene. Variasjonen i forholdet C21TA/RC26TA+SC28TA i prøvene fra 2011 dekker et stort område. - 64 -
- Figur 43** Forholdet mellom de PAHene C<sub>2</sub>-dibenzotiofen og C<sub>2</sub>-fenantren i prøvene fra 1997 – 2011. Ingen trend i forvittringsmønsteret for de to PAHene kan observeres. Det kan fra figuren sees en stor spredning i prøvepunktene innad i prøver samlet inn samme år. Variasjonen i forholdet C<sub>2</sub>-dbt/C<sub>2</sub>-phe i prøvene fra 2011 dekker omtrent hele variasjonsområdet for prøver samlet inn fra 1999 – 2008. - 65 -
- Figur 44** Ionekromatogram (m/z 191) av hopaner i den uforvitrede referanseoljen fra 1997. Prøven har ikke vært på strandsonen. - 66 -
- Figur 45** Ionekromatogram av hopaner (m/z 191) i prøven fra referansegrøft 1 (-20 m) prøven er samlet inn i 2011 fra et område hvor det tidligere har vært forsøk med olje. Små utslag for hopanene 29ab og 30ab kan sees i kromatogrammet. - 66 -
- Figur 46** Ionekromatogram av hopaner (m/z 191) i prøven fra referansegrøft 2 (+20m). Prøven er samlet inn i 2011 fra et område hvor det ikke er kjent at det har vært forsøk med olje. Veldig små utslag for hopanene 29ab og 30ab kan sees i kromatogrammet. - 67 -

## Vedlegg

Vedlegg 1 Forkortelser og navn på biomarkører og polyaromatiske hydrokarboner .....	V1
Vedlegg 2 Egenskaper hos oljen (IF-30) benyttet i studien .....	V4

### **Karakterisering av oljeprøver analysert ved GC/FID**

Vedlegg 3 Kalibreringskurve for GC/FID analyser .....	V6
Vedlegg 4 Relativt og totalt hydrokarboninnhold (THC) i sedimentprøvene og bakgrunnsverdier for DCM og heksan .....	V7
Vedlegg 5 To representative GC/FID kromatogram fra hvert år prøver er blitt samlet inn ....	V9
Vedlegg 6 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. ....	V16
Vedlegg 7 Beregning av diagnostiske forhold fra integrerte verdier for C <sub>17</sub> , pristan, C <sub>18</sub> og fytan.....	V24

### **Karakterisering av oljeprøver analysert ved GC/MS**

Vedlegg 8 Ionekromatogram av utvalgte biomarkører og PAH forbindelser .....	V25
Vedlegg 9 Plott over prosent forvitring (PW) for relative verdier (med 30ab hopan som konservertert intern standard) for de ulike komponentene. To prøver fra hvert år. ....	V29
Vedlegg 10 Responsfaktorer benyttet til kvantifisering .....	V39
Vedlegg 11 Plott over prosent forvitring (PW) for kvantifiserte verdier av de ulike komponentene. To prøver fra hvert år. ....	V41
Vedlegg 12 Plott over prosent forvitring (PW) fra relative verdier (med 30ab hopan som konservertert intern standard) i 8 grøfter gravd i 2011. ....	V45
Vedlegg 13 Oversikt over de ulike grøftene.....	V57
Vedlegg 14 Ionekromatogram av prøver fra referansegrøftene .....	V58

## Vedlegg 1 Forkortelser og navn på biomarkører og polyaromatiske hydrokarboner

Tabell V1 Forkortelser, navn og m/z-verdier for biomarkører (CEN 2006)

Forkortelse	Navn	m/z
30 ab	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopan	191
27 Ts	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopan	191
27 Tm	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopan	191
28ab	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopane	191
25nor30ab	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-norhopan	191
29ab	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhpan	191
29Ts	18 $\alpha$ (H)-30-norneohopan	191
30d	15 $\alpha$ -metyl-17 $\alpha$ (H)-27-norhopan (diahopan)	191
29ba	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-norhopan (normoretan)	191
30O	18 $\alpha$ (H)-oleanan	191
30ba	17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopan (moretan)	191
31abS	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), 22S-homohopan	191
31abR	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), 22R-homohopan	191
30G	Gammaceran	191
32abS	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), 22S-bishomohopan	191
32abR	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H), 22R-bishomohopan	191
C20TA	C20-triaromatisk steran	231
C21TA	C21-triaromatisk steran	231
SC26TA	C26, 20S-triaromatisk steran	231
RC26TA+SC27TA	C26, 20R- +C27, 20S-triaromatiske steraner	231
SC28TA	C28, 20S-triaromatisk steran	231
RC27TA	C27, 20R-triaromatisk steran	231
RC28TA	C28, 20R-triaromatisk steran	231
SES8	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> -8 $\beta$ (H)-homodriman	123



## Vedlegg

Tabell V2 Utvalgt kvantifiseringsion (Q-ion) og bekreftelsesion (C-ion) for GC/MS SIM analyse. Forkortelser, navn og antall ringer er også oppgitt for de polyaromatiske hydrokarbonene (CEN 2006).

Forkortelse	Navn	#Ringer	Q-ion	C-ion	Cx intervall
DE	Decalin		138		C10-C11
C1-de	C1-dekalin		152		C11-C12
C2-de	C2-dekalin		166		C11-C13
C3-de	C3-dekalin		180		C13-C14
C4-de	C4-dekalin		194		C13-C15
N	Naftalen	2	128	127	C11-C12
C1-n	C1-naftalen	2	142	141	C13-C14
C2-n	C2-naftalen	2	156	141	C14-C15
C3-n	C3-naftalen	2	170	155	C15-C17
C4-n	C4-naftalen	2	184	169	C15-C18
B	Bifenyl	2	154	152	C14
ANY	Acenaftylen	3	152	153	C14-C15
ANA	Acenaften	3	154	153	C15-C16
DBF	Dibenzofuran	3	168	169	C15-C16
F	Fluoren	3	166	165	C16-C17
C1-f	C1-fluoren	3	180	165	C17-C18
C2-f	C2-fluoren	3	194	179	C18-C19
C3-f	C3-fluoren	3	208	193	C19-C21
P	Fenantren	3	178	176	C18-C19
A	Antracen	3	178	176	C18-C19
C1-phe	C1-fenantren/antracen	3	192	191	C19-C20
C2-phe	C2-fenantren	3	206	191	C20-C23
C3-phe	C3-fenantren	3	220	205	C21-C23
C4-phe	C4-fenantren	3	234	219	C22-C25
Reten	Reten	3	234	219	C22-C25
DBT	Dibenzotiofen	3	184	152	C17-C18
C1-dbt	C1-dibenzotiofen	3	198	184	C18-C20
C2-dbt	C2-dibenzotiofen	3	212	197	C19-C21
C3-dbt	C3-dibenzotiofen	3	226	211	C20-C23
C4-dbt	C4-dibenzotiofen	3	240		C21-C24

## Vedlegg

Tabell V3 Utvalgt kvantifiseringsion (Q-ion) og bekreftelsesion (C-ion) for GC/MS SIM analyse. Forkortelser, navn og antall ringer er også oppgitt for de polyaromatiske hydrokarbonene (CEN 2006).

Forkortelse	Navn	#Ringer	Q-ion	C-ion	Cx intervall
FL	Fluoranten	4	202	101	C21
PY	Pyren	4	202	101	C21-C22
C1-fl	C1-fluorantren/pyren	4	216	215	C22-C24
C2-fl	C2-fluorantren/pyren	4	230	215	C23-C25
C3-fl	C3-fluorantren/pyren	4	244	229	C25-C27
BA	Benz(a)antracen	4	228	226	C25-C26
C	Krysen	4	228	226	C25-C26
C1-chr	C1-krysen	4	242	241	C26-C27
C2-chr	C2-krysen	4	256	241	C27-C29
C3-chr	C3-krysen	4	270	255	C28-C30
C4-chr	C4-krysen	4	284	269	C29-C32
BBF	Benzo(b)fluoranten	5	252	253	C28-C29
BKF	Benzo(k)fluoranten	5	252	253	C28-C29
BEP	Benzo(e)pyren	5	252	253	C29-C30
BAP	Benzo(a)pyren	5	252	253	C29-C30
PER	Perylen	5	252	253	C29-C31
IN	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	6	276	277	C32-C33
DBA	Dibenz(a,h)antracen	5	278	279	C32-C33
BPE	Benzo(g,h,i)perylene	6	276	277	C32-C34
2-MP	2-metyl fenantren	3	192	191	C18-C19
1-MP	1-metyl fenantren	3	192	191	C18-C19
4-MD	4-metyl dibenzotiofen	3	198	184	C18-C20
1-MD	1-metyl dibenzotiofen	3	198	184	C18-C20
2-Mpy	2-metylpyren	4	216	215	C22-C24
BaF	Benzo(a)fluoren	4	216	215	C22-C24
BbcF	Benzo(b+c)fluoren	4	216	215	C22-C24
4-Mpy	4-Metylpyren	4	216	215	C22-C24
1-Mpy	1-metylpyren	4	216	215	C22-C24

## Vedlegg 2 Egenskaper hos oljen (IF-30) benyttet i studien

Hentet den 1.5.2012 fra

[http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/Oilproperties/pdf/WEB\\_IF-30\\_Fuel\\_Oil\\_\(Svalbard\).pdf](http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/Oilproperties/pdf/WEB_IF-30_Fuel_Oil_(Svalbard).pdf)

### IF-30 Fuel Oil (Svalbard)

		Reference ID
This oil was used for the Svalbard Shoreline Project done in the summer of 1996 at Svalbard, Norway.		
API Gravity	18.3	ESD 96
Equation(s) for Predicting Evaporation %Ev = (-0.04 + 0.045T)ln(t) Where %Ev = weight percent evaporated; T = surface temperature (°C); t = time (minutes)		ESD 98
Sulphur (weight %)	0.61	ESD 97
Flash Point (°C)	87	ESD 96
Density (g/mL)	Temperature (°C)	
	0	0.9555
	15	0.9437
		ESD 96
Pour Point (°C)	-12	ESD 96
Dynamic Viscosity (mPa·s or cP)	Temperature (°C)	
	0	3510 (a)
	15	760
(a) slightly non-newtonian		
Adhesion (g/m <sup>2</sup> )	34	SD = 5
ESD 96		
Volatile Organic Compounds (ppm)		
Benzene	88	ESD 98
Toluene	163	
Ethylbenzene	114	
Xylenes	599	
C3-benzenes	1917	
Total BTEX	965	
Total VOCs	2882	
Surface Tension (mN/m or dynes/cm)	Temperature (°C)	
	0	32.6
	15	31.6
		ESD 96

**IF-30 Fuel Oil (Svalbard)**

Reference ID

**Oil/Salt Water Interfacial Tension (mN/m or dynes/cm)**

Temperature

(°C)

0

NM

ESD 96

15

28.7

**Oil/Fresh Water Interfacial Tension (mN/m or**

0

NM

ESD 96

15

30.8

**Boiling Point Distribution (weight %)**

Boiling Point

(°C)

160

Weight %

1

ESD 96

180

2

200

3

250

9

300

15

350

23

400

33

450

48

500

62

550

76

600

86

650

93

700

97

**Boiling Point Distribution (°C)**

Weight %

5

Boiling Point

(°C)

ESD 96

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

## Vedlegg 3 Kalibreringskurve for GC/FID analyser

Oljetype

IF30 (Sintef ID 2011-0277)

Data filnavn		Areal	Areal - DCM	Kons (mg/ml)	RRF (RIS)
09052011_mona_70	003f1301	11119	8181	0,5	0,773
09052011_mona_70	004f1401	18798	15860	1	0,686
09052011_mona_70	005f1501	50219	47281	2,5	0,714
09052011_mona_70	006f1601	79819	76881	5	0,653
09052011_mona_70	008f1801	299781	296843	20	0,513

Gjennomsnitt **0,683**

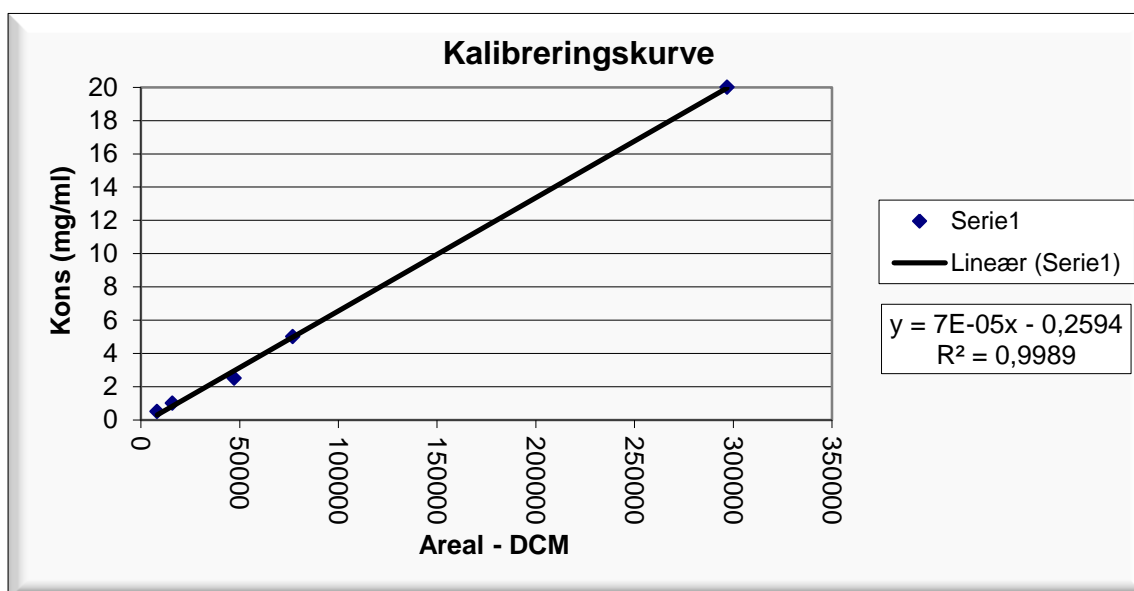
std.avvik 0,043

%std.avvik 6,321

Data filnavn		Areal DCM
09052011_mona_70	001f1201	3708
09052011_mona_70	029f0701	2914
09052011_mona_70	049f2901	2193

**DCM snitt 2938**

Data filnavn		Areal RIS	Kons RIS (mg)
09052011_mona_70	003f1301	425,0	0,02008
09052011_mona_70	004f1401	464,0	0,02008
09052011_mona_70	005f1501	532,0	0,02008
09052011_mona_70	006f1601	473,0	0,02008
09052011_mona_70	008f1801	581,0	0,02008



Figur V1 Kalibreringskurve fra GC/FID

## Vedlegg 4 Relativt og totalt hydrokarboninnhold (THC) i sedimentprøvene og bakgrunnsverdier for DCM og heksan

Tabell V4 Relative konsentrasjoner av olje i prøvene fra 1999 – 2004

PrøveID	THC (µg/prøve)	mgolje/kgsediment	Relativ kons.	år
2004-2680*	849	0,0014	0,20	1999
2004-2681	486	0,0009	0,13	
2004-2682	137	0,0002	0,03	
2004-2683	326	0,0005	0,07	
2004-2684	197	0,0003	0,05	
2004-2685	576	0,0014	0,20	2000
2004-2686	1172	0,0027	0,38	
2004-2687	684	0,0016	0,23	
2004-2688	1635	0,0048	0,69	
2004-2689	1189	0,0035	0,51	
2004-2690	208	0,0006	0,09	
2004-2691	59	0,0002	0,02	
2004-2692	421	0,0012	0,17	2001
2004-2693	364	0,0012	0,18	
2004-2694	12	0,0001	0,01	
2004-2695	425	0,0019	0,27	
2004-2696	471	0,0020	0,29	
2004-2697	197	0,0008	0,12	
2004-2698	435	0,0020	0,29	2002
2004-2699	484	0,0021	0,30	
2004-2700	412	0,0016	0,24	
2004-2701	667	0,0034	0,48	
2004-2702	287	0,0014	0,20	
2004-2703	221	0,0011	0,16	
2004-2704	1829	0,0035	0,50	2003
2004-2705*	4464	0,0070	1,00	
2004-2706	119	0,0002	0,04	
2004-2707	340	0,0005	0,07	
2004-2708	101	0,0002	0,03	
2004-2709	412	0,0007	0,10	
2004-2710	347	0,0006	0,09	
2004-2711	224	0,0012	0,18	2004
2004-2712	521	0,0032	0,46	
2004-2713	1	0,0000	0,00	
2004-2714	161	0,0007	0,10	
2004-2715	189	0,0009	0,13	
2004-2716	259	0,0009	0,13	
2004-2717	0	0,0000	0,00	
2004-2718	1	0,0000	0,00	

\*Prøver representert i resultatet (del 4.1.2, 4.2.2 og 4.2.3)

## Vedlegg

**Tabell V5 Konsentrasjoner olje i prøver samlet inn i perioden 2005 – 2011**

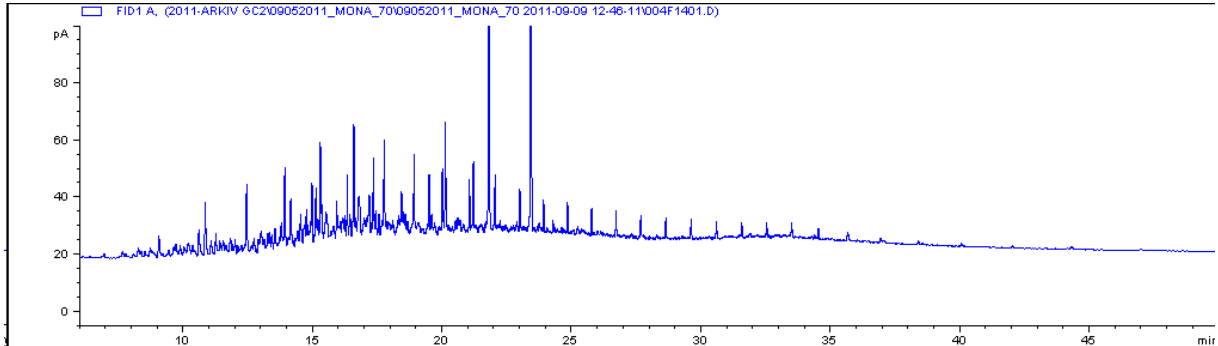
PrøveID	THC (µg/prøve)	mgolje/kg sediment	år	PrøveID	THC (µg/prøve)	mgolje/kg sediment	år	
2010-0459	6439	0,047	2005	2011-0464	2018	0,012	2011	
2010-0460	158	0,001		2011-0465	4367	0,026		
2010-0461	540	0,004		2011-0466	13621	0,102		
2010-0462	6868	0,054		2011-0467	11918	0,082		
2010-0463	9685	0,069		2011-0468	190	0,001		
2010-0464	8455	0,063		2011-0469	12041	0,088		
2010-0465	709	0,004		2011-0470	12470	0,083		
2010-0466	80	0,000		2011-0471	15334	0,157		
2010-0467*	4340	0,025		2007	2011-0472	18119		0,162
2010-0468	5190	0,029			2011-0473	134		0,001
2010-0469	10406	0,056		2011-0474	119	0,001		
2010-0470	10836	0,082	2008	2011-0475	2530	0,015		
2010-0471	7306	0,060		2011-0476	13435	0,087		
2010-0472	6402	0,051		2011-0477	16640	0,122		
2011-0445	153	0,001	2011	2011-0478	7327	0,049		
2011-0446	124	0,001		2011-0479	2160	0,012		
2011-0447	106	0,001		2011-0480	5149	0,028		
2011-0448	917	0,006		2011-0481	6121	0,036		
2011-0449	2378	0,016		2011-0482	3774	0,020		
2011-0450	13703	0,092		2011-0483	8708	0,053		
2011-0451	16660	0,108		2011-0484	5510	0,031		
2011-0452	112	0,001		2011-0485	7629	0,048		
2011-0453	8109	0,054		2011-0486	98	0,001		
2011-0454*	12509	0,086		2011-0487	7773	0,053		
2011-0455	163	0,001	2011-0488	2675	0,016			
2011-0456	7309	0,048	2011-0489	84	0,001			
2011-0457	11445	0,081	2011-0490	52	0,000			
2011-0458	10882	0,076	2011-0491	49	0,000			
2011-0459	17274	0,109	2011-0492	51	0,000			
2011-0460	5082	0,032	2011-0493	39	0,000			
2011-0461	20211	0,150	2011-0494	39	0,000			
2011-0462	8640	0,061	2011-0495	4737	0,037			
2011-0463	19062	0,132						

\*Prøver representert i resultatet (del 4.1.2, 4.2.2 og 4.2.3)

	areal					avg	Variasjon innad i prøvemengden (%)	Variasjon mellom avg DCM og avg heksan (%)
<b>DCM</b>	6218	6120	6841	6786	6550	6503	12	
<b>Heksan</b>	6130	5654	7021	5987	6564	6271	24	<b>3,7</b>

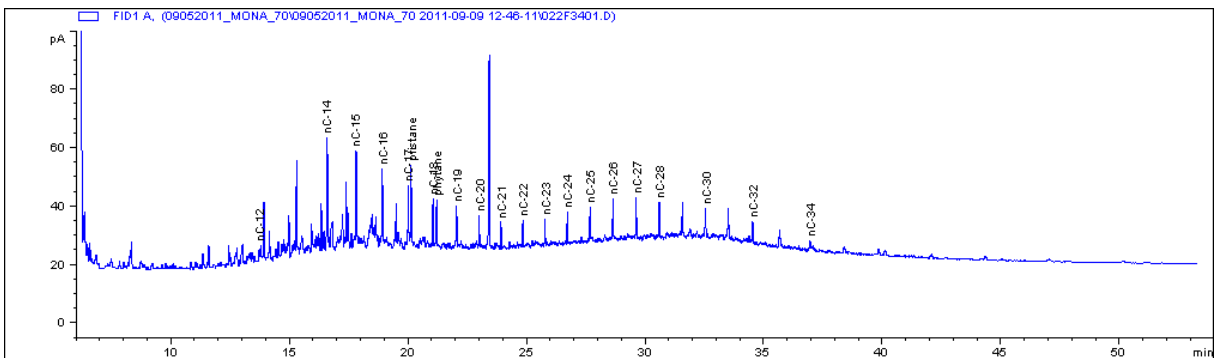
**Figur V2** Variasjoner i arealet mellom 5 blankprøver med DCM og 5 blankprøver med heksan.

## Vedlegg 5 To representative GC/FID kromatogram fra hvert år prøver er blitt samlet inn

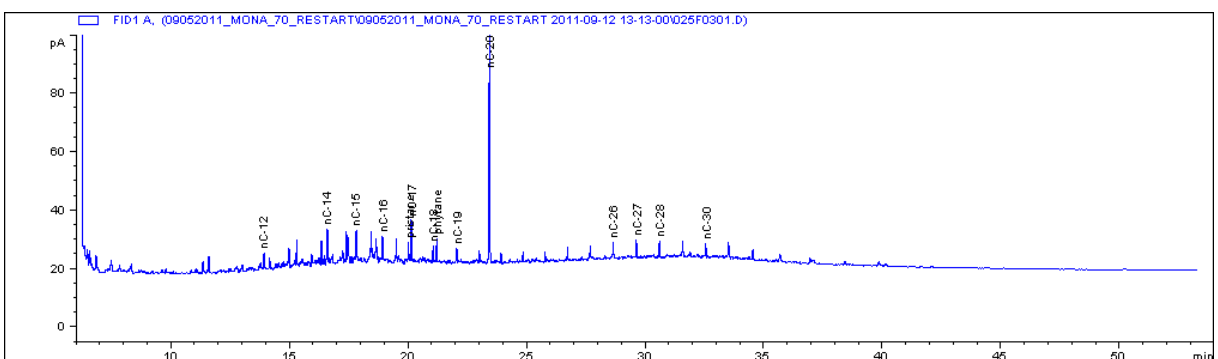


Figur V3 GC/FID kromatogram av referanseoljen (1 mg/ml)

1999



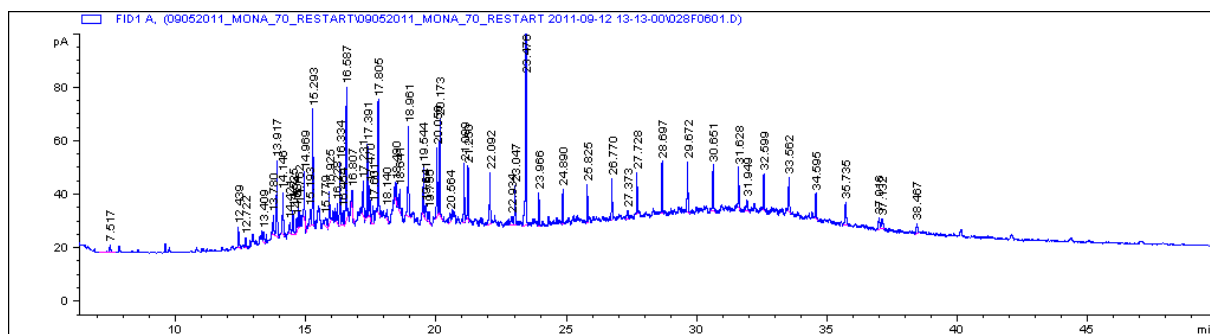
Figur V4 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2680



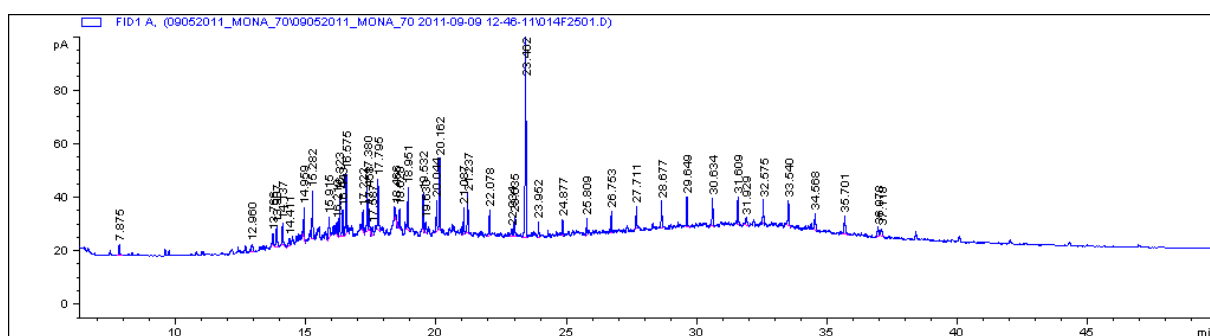
Figur V5 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2683



2000

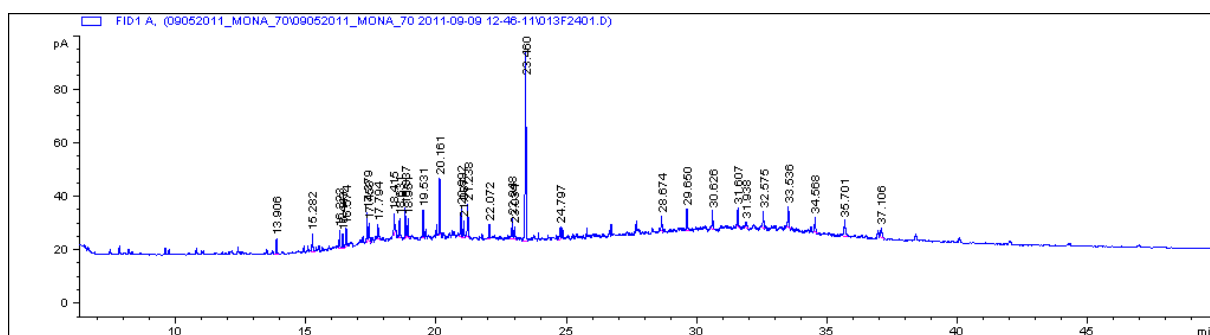


Figur V6 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2686



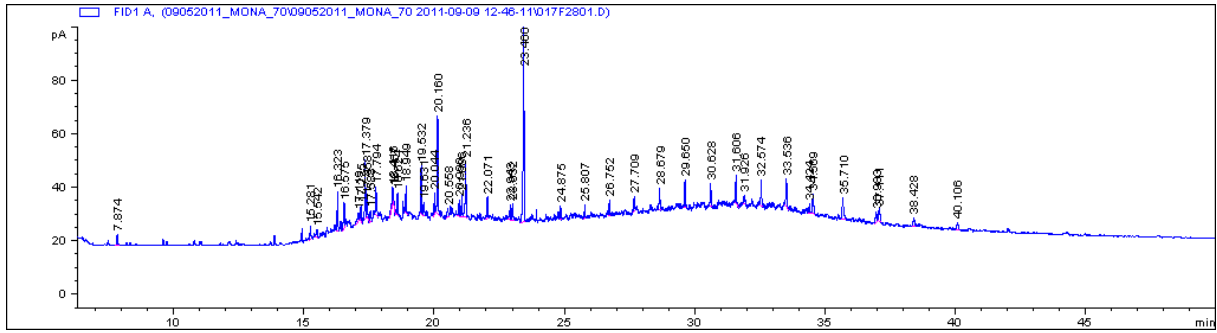
Figur V7 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2691

2001



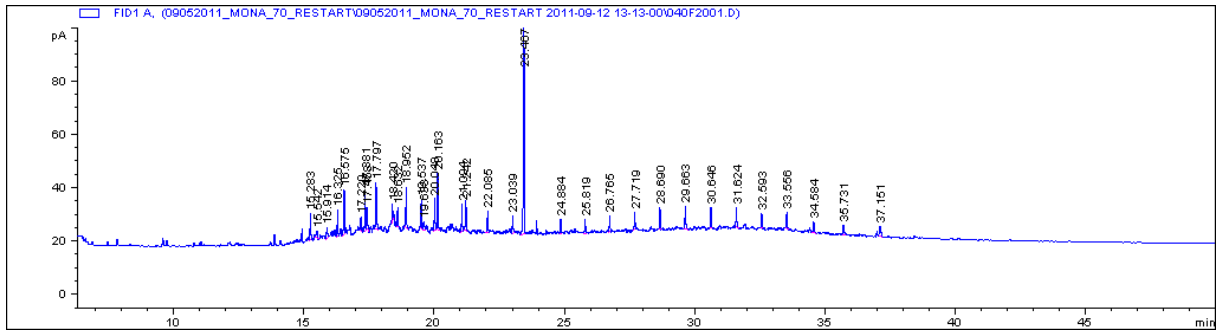
Figur V8 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2694

# Vedlegg

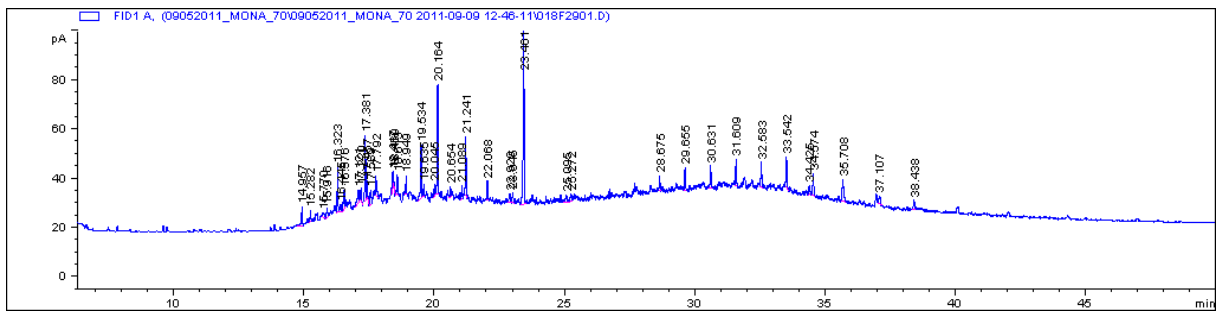


Figur V9 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2697

2002

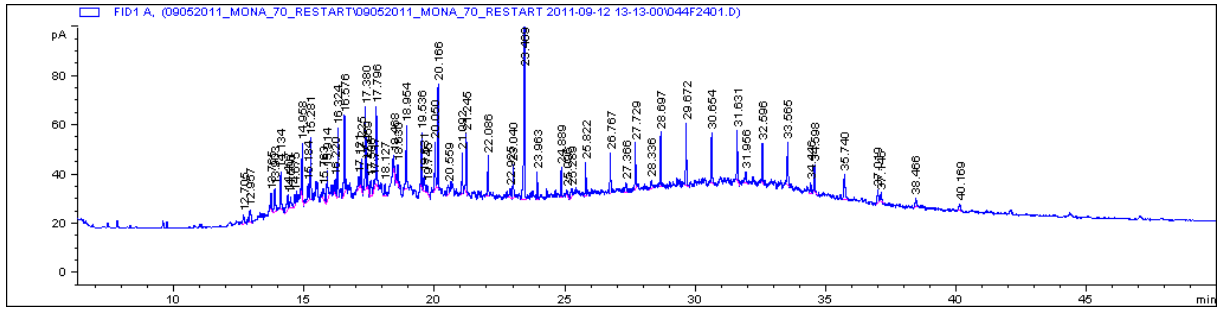


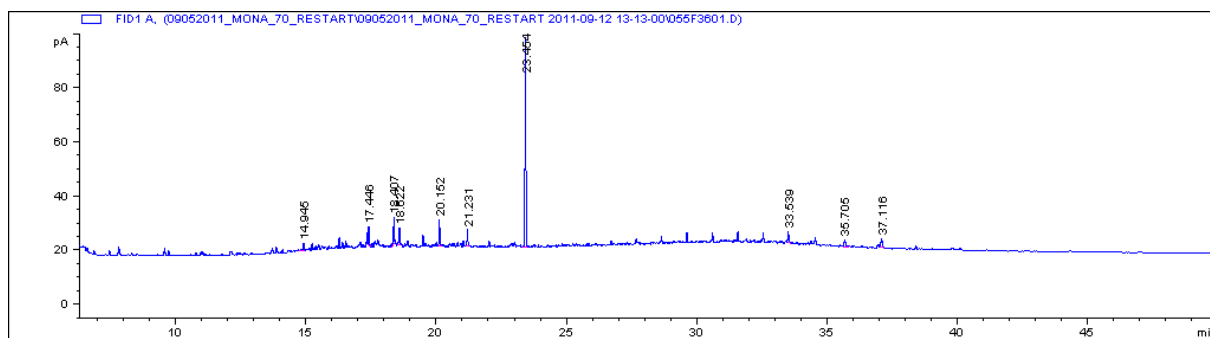
Figur V10 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2699



Figur V11 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2702

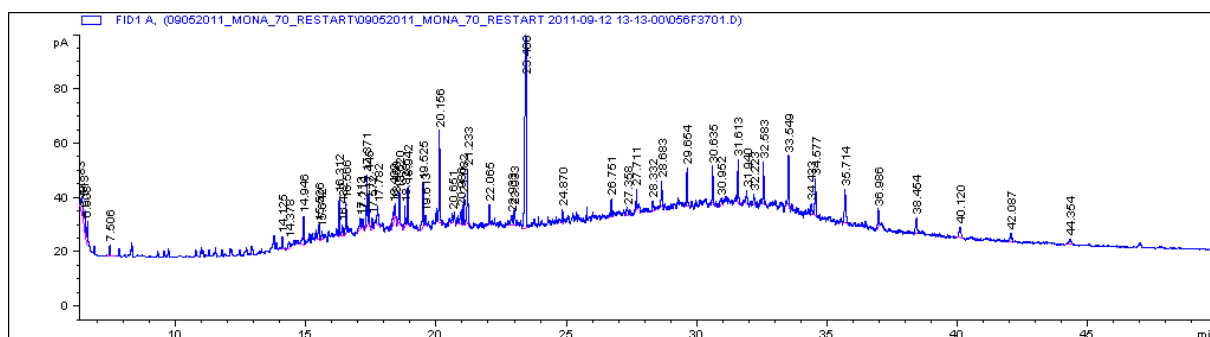
2003



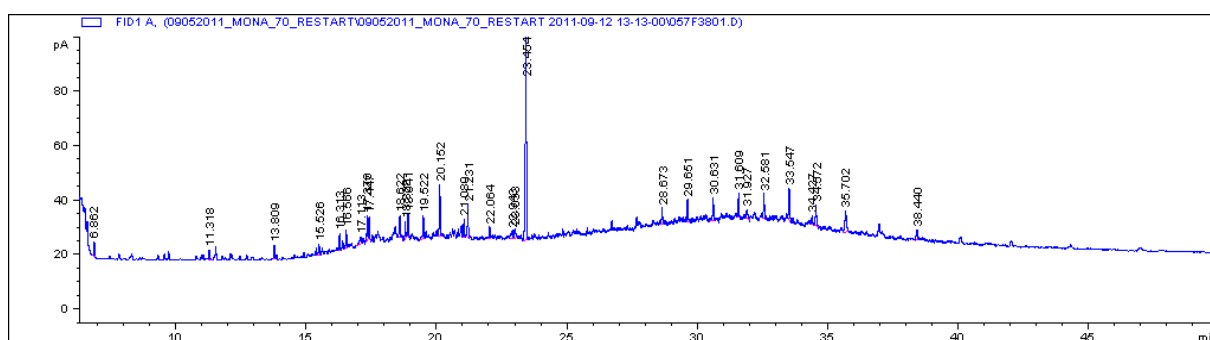


Figur V15 GC/FID kromatogram av prøve 2004-2716

2005

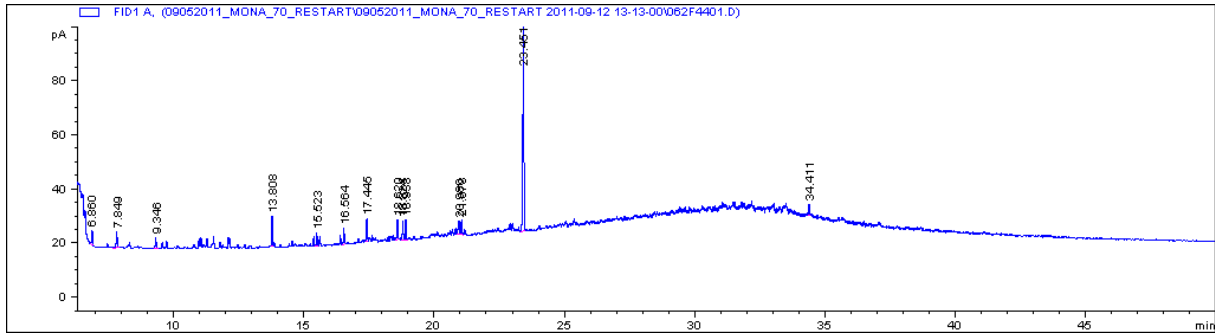


Figur V16 GC/FID kromatogram av prøve 2010-0459

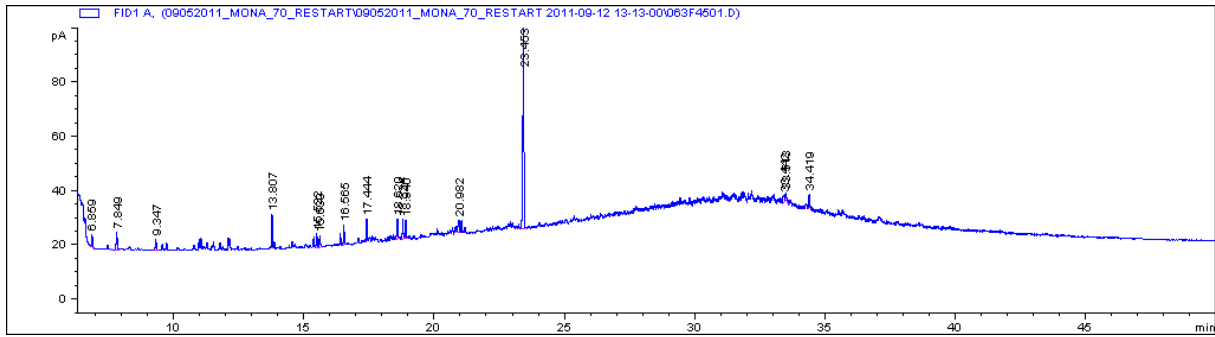


Figur V17 GC/FID kromatogram av prøve 2010-0463

2007

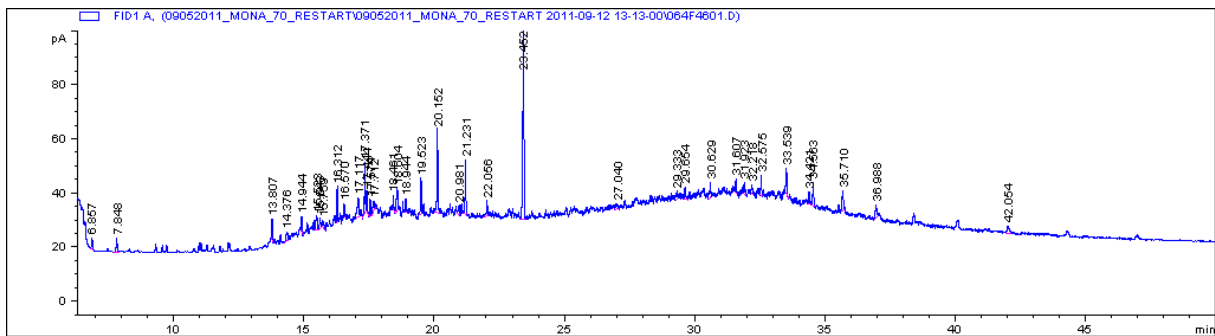


Figur V18 GC/FID kromatogram av prøve 2010-0467



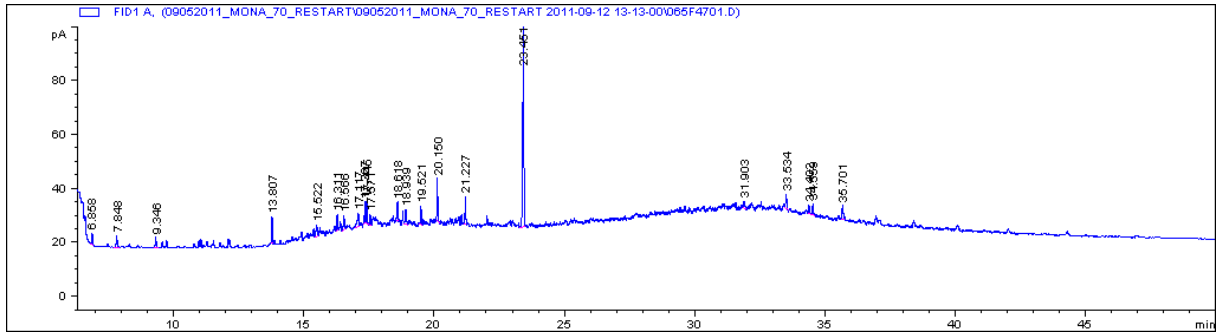
Figur V19 GC/FID kromatogram av prøve 2010-0468

2008



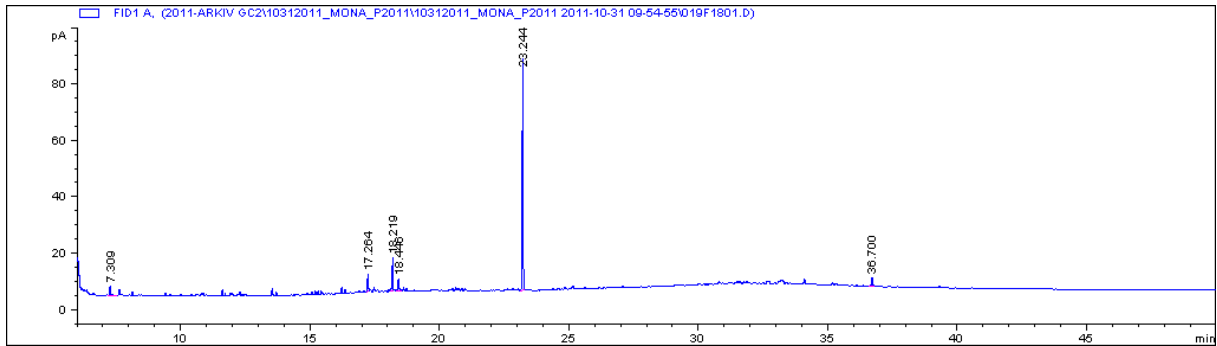
Figur V20 GC/FID kromatogram av prøve 2010-0470

# Vedlegg

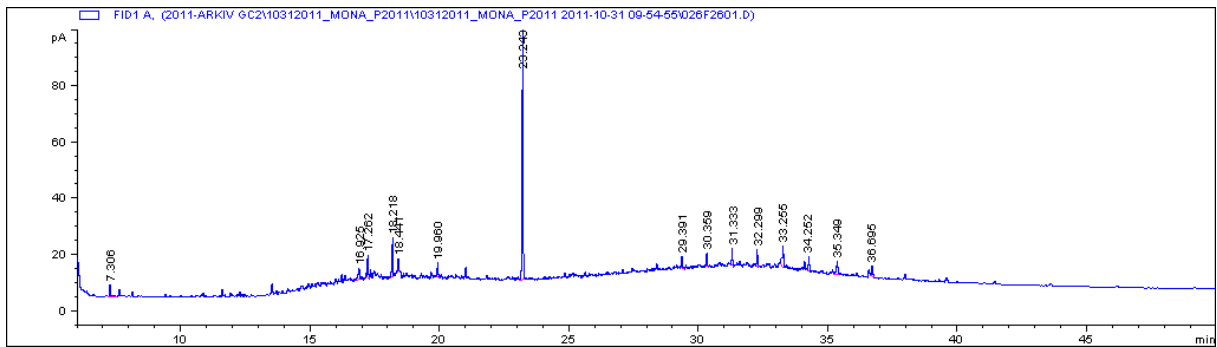


Figur V21 GC/FID kromatogram av prøve 2010-0471

2011

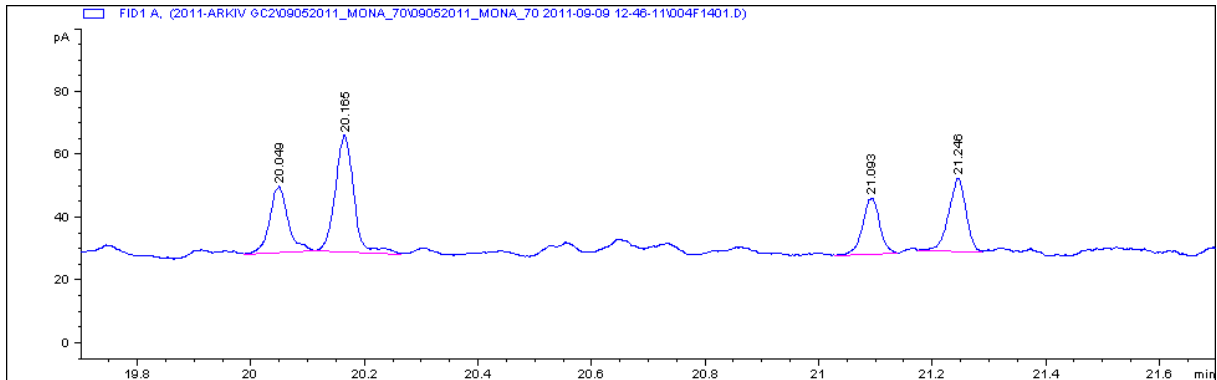


Figur V22 GC/FID kromatogram av prøve 2011-0448

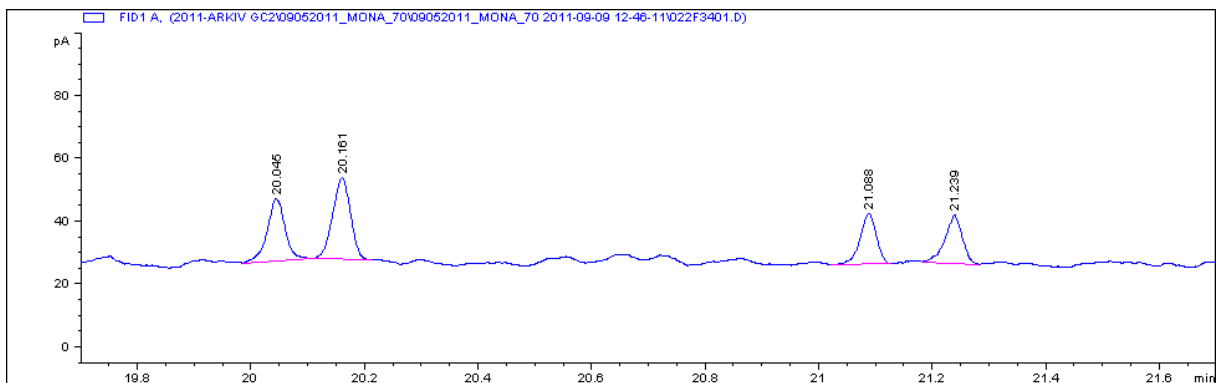


Figur V23 GC/FID kromatogram av prøve 2011-0454

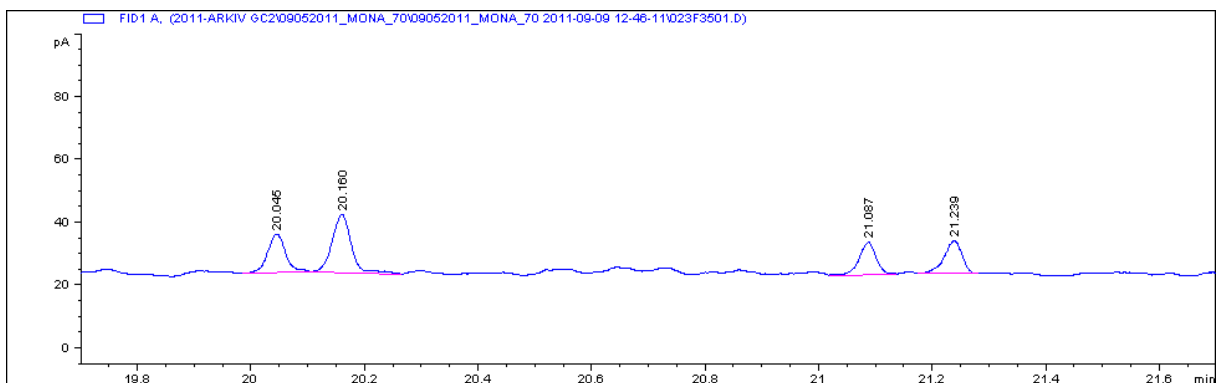
## Vedlegg 6 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter.



Figur V24 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i referanseoljen.

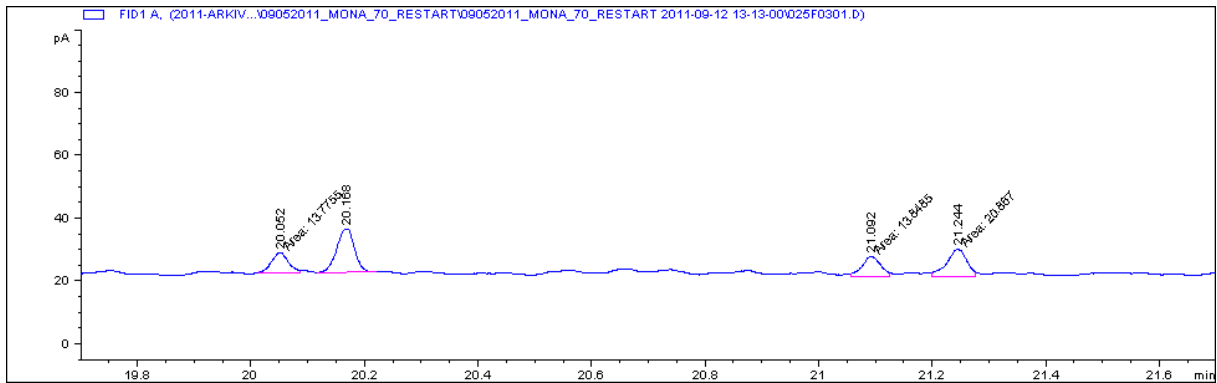


Figur V25 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 1999.

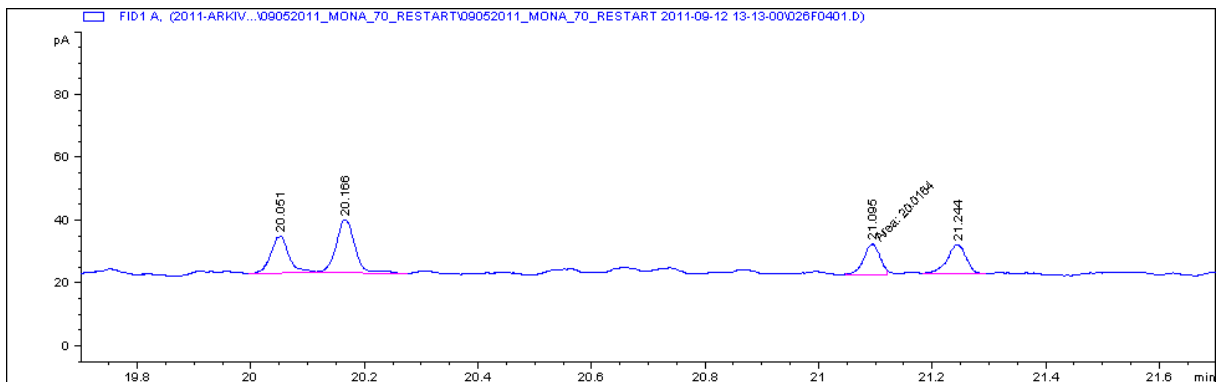


Figur V26 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 1999.

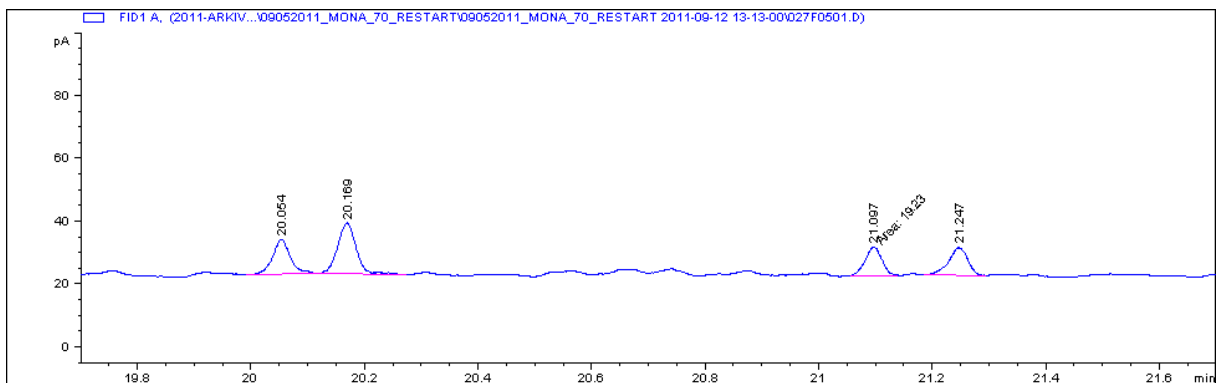
## Vedlegg



Figur V27 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 1999.



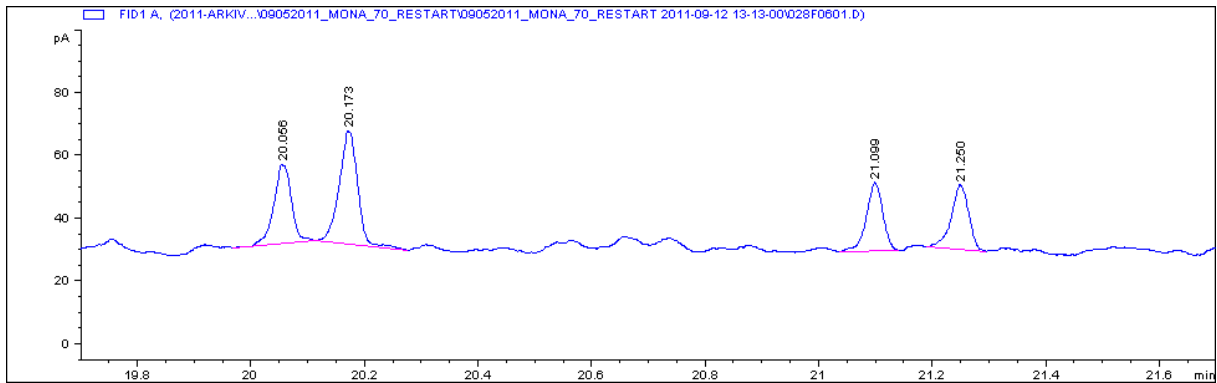
Figur V28 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 1999.



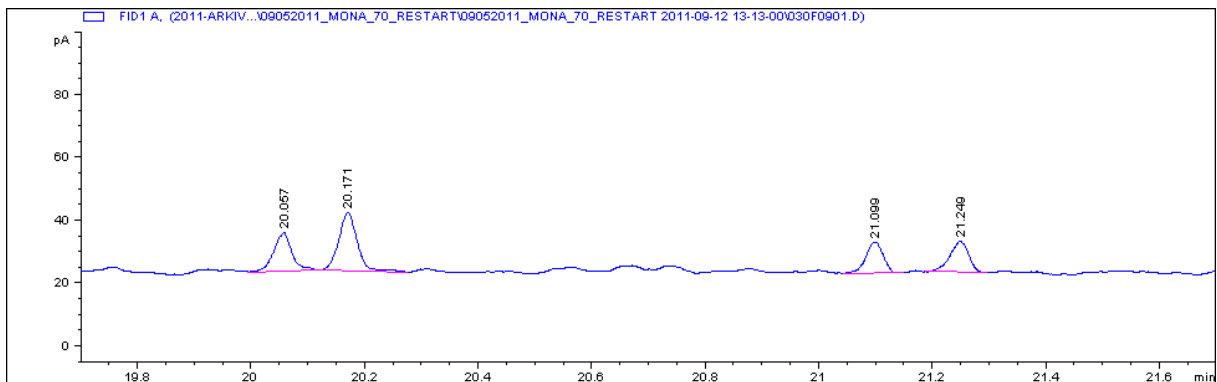
Figur V29 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2000.



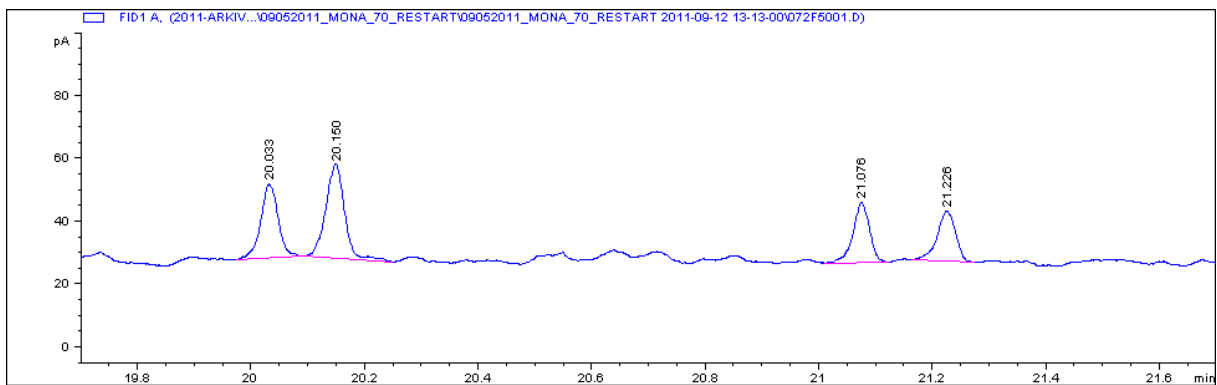
## Vedlegg



Figur V30 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2000.

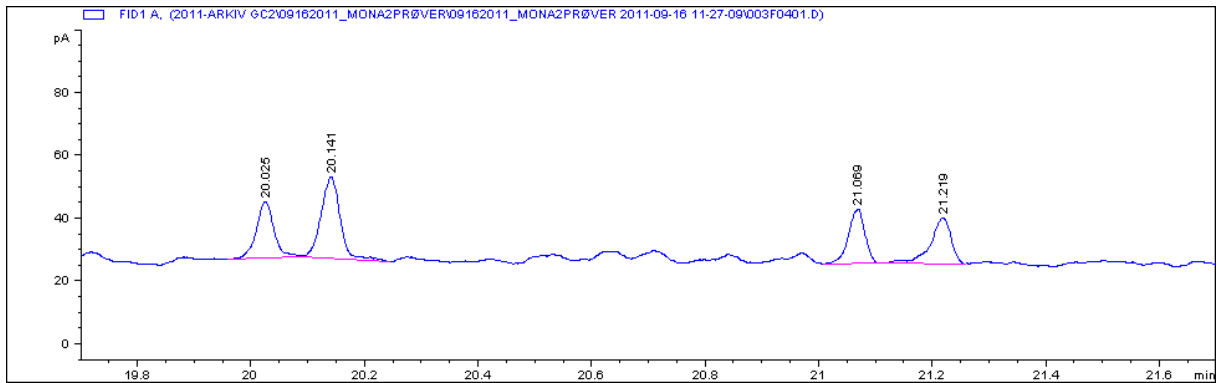


Figur V31 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2000.

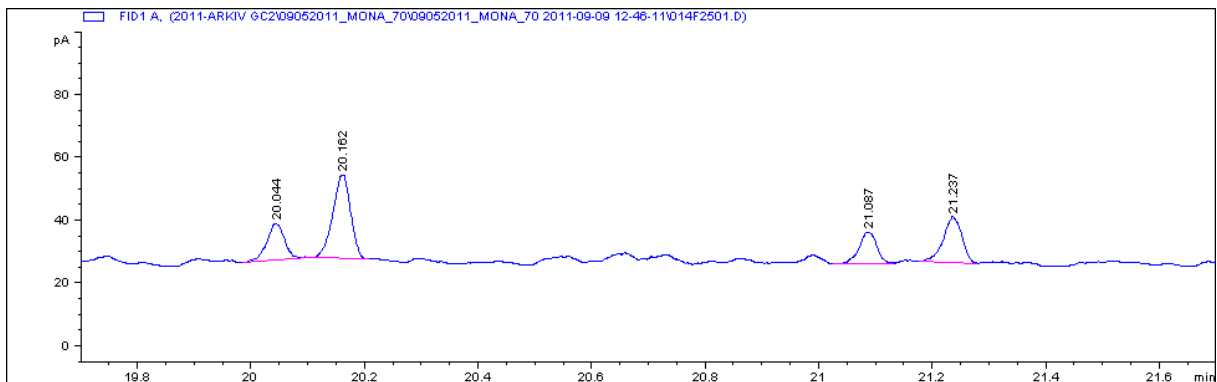


Figur V32 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2000.

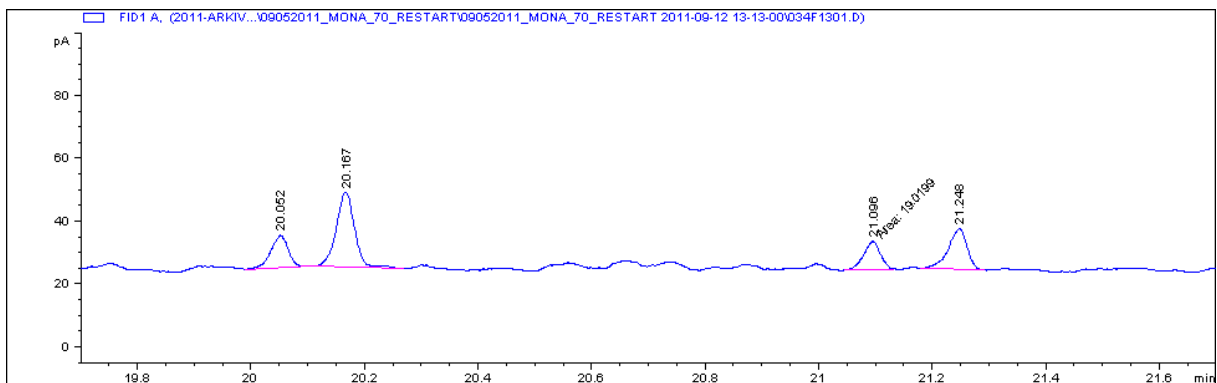
## Vedlegg



Figur V33 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2000.

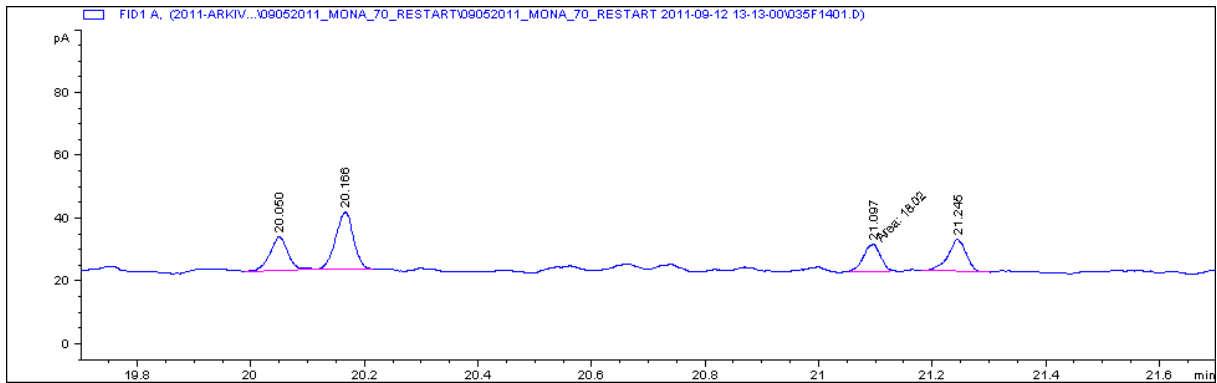


Figur V34 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2000.

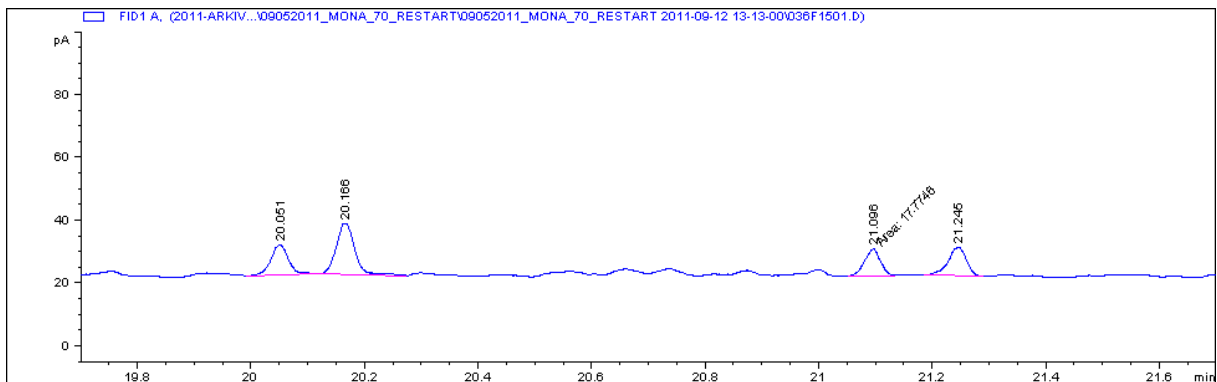


Figur V35 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2001.

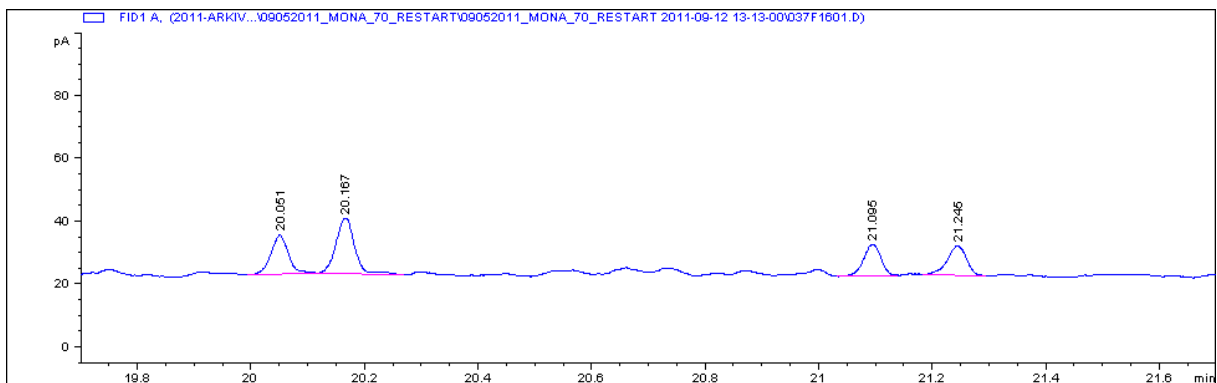
## Vedlegg



Figur V36 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2001.

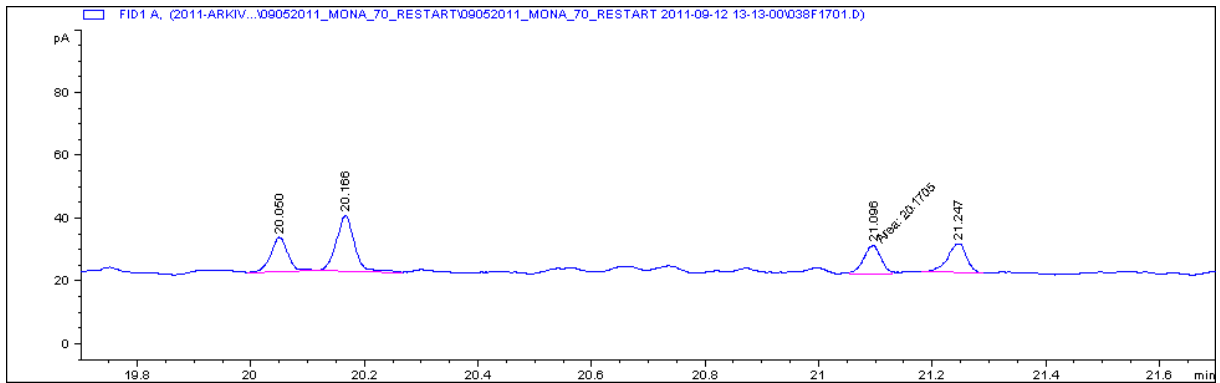


Figur V37 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2001.

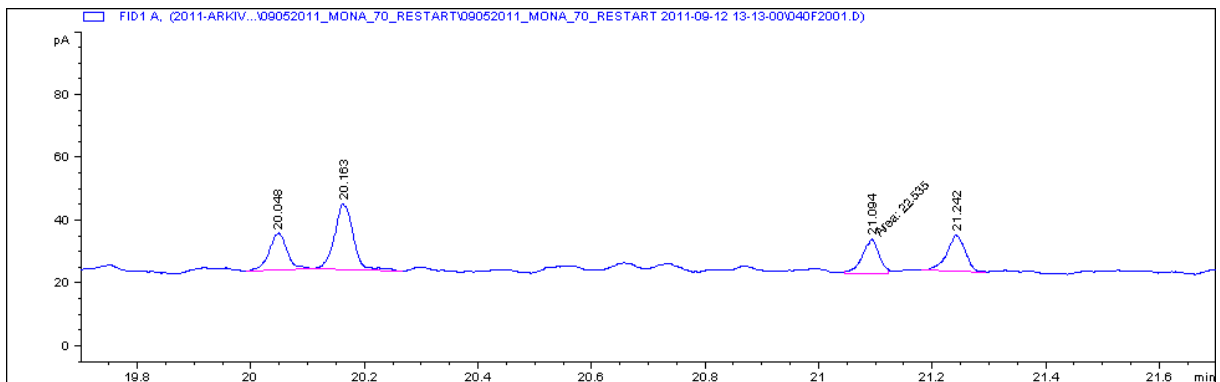


Figur V38 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2001.

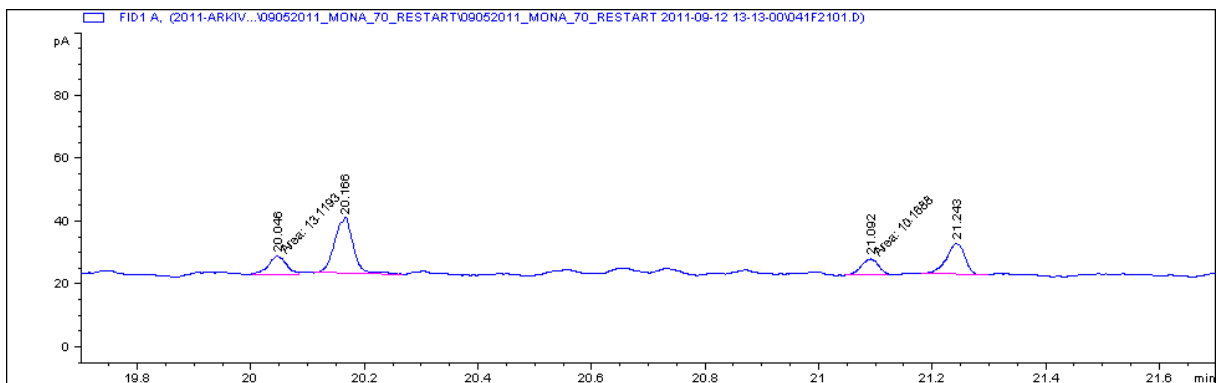
## Vedlegg



Figur V39 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2002.

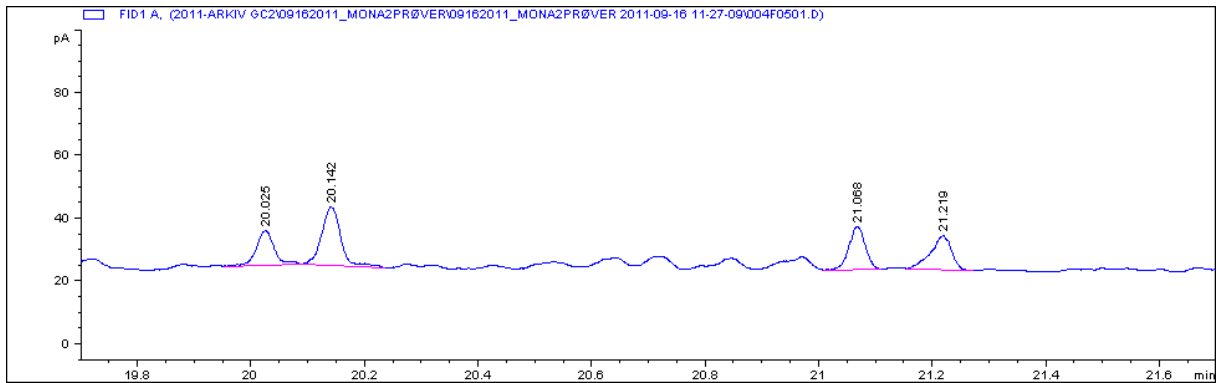


Figur V40 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2002.

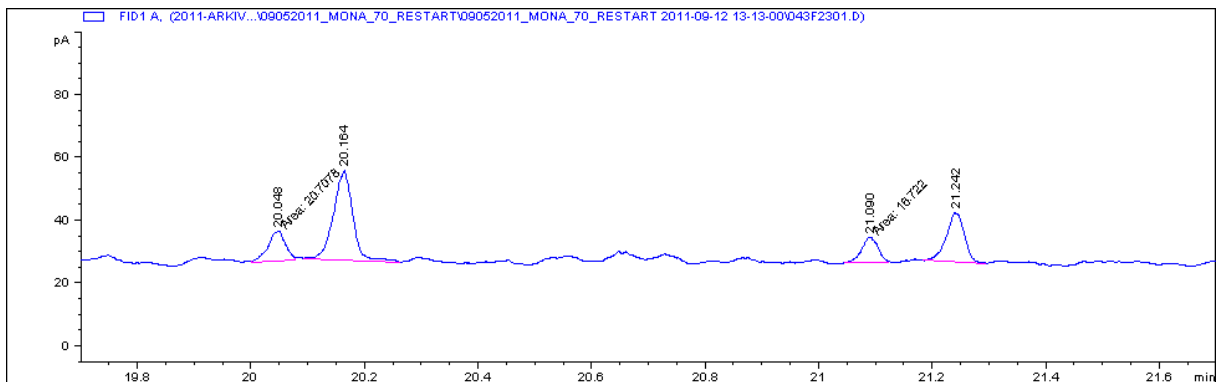


Figur V41 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2002.

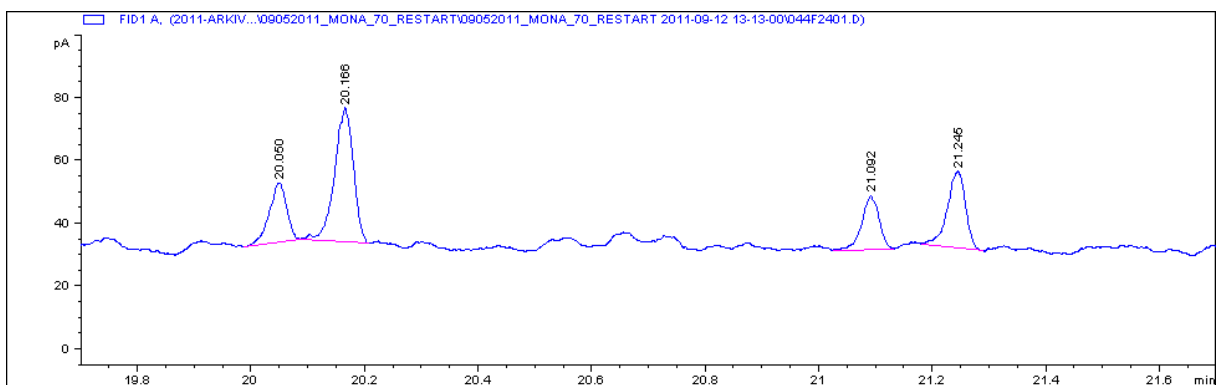
## Vedlegg



Figur V42 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2002.

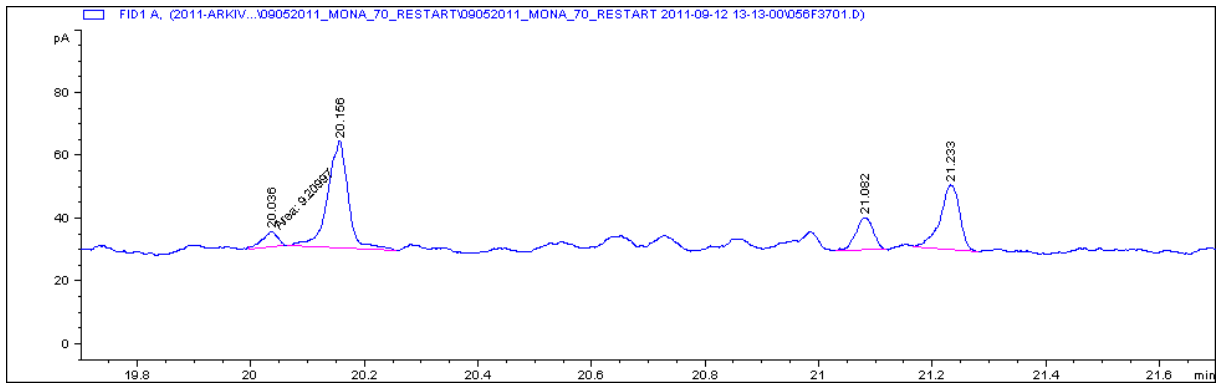


Figur V43 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2003.

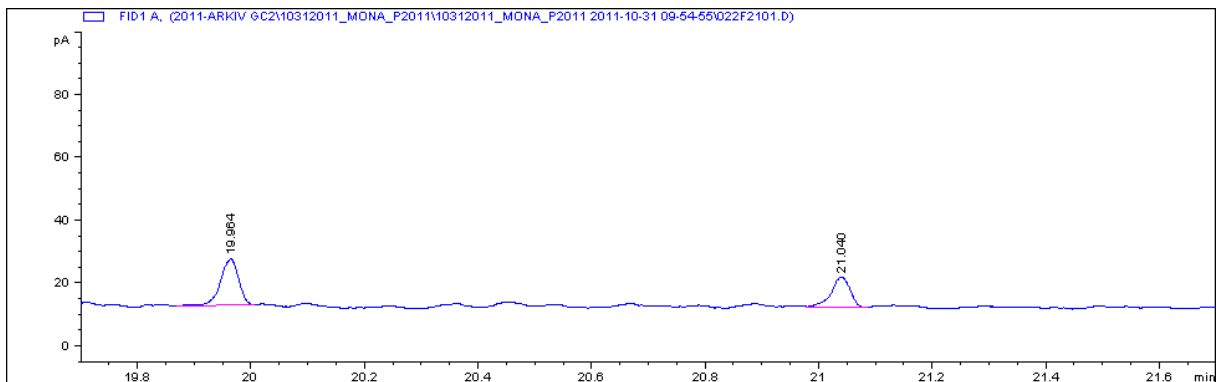


Figur V44 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2003.

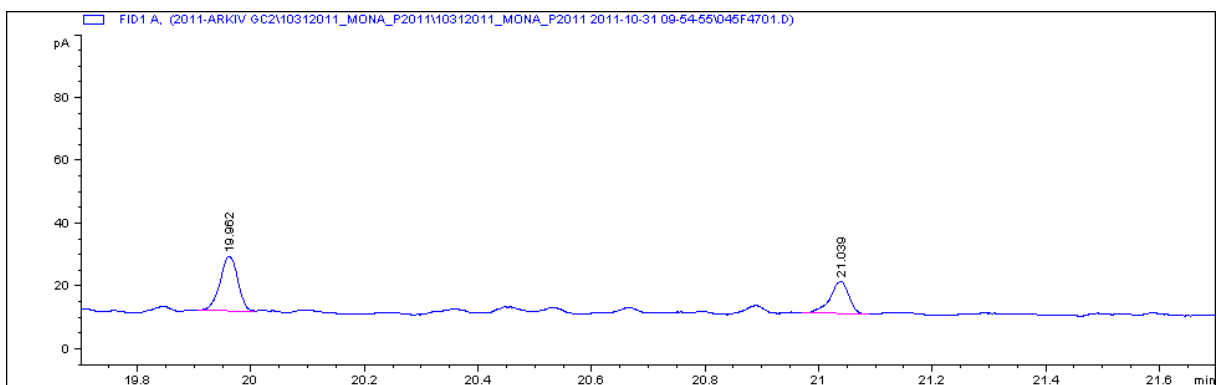
## Vedlegg



Figur V45 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2005.



Figur V46 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2011.



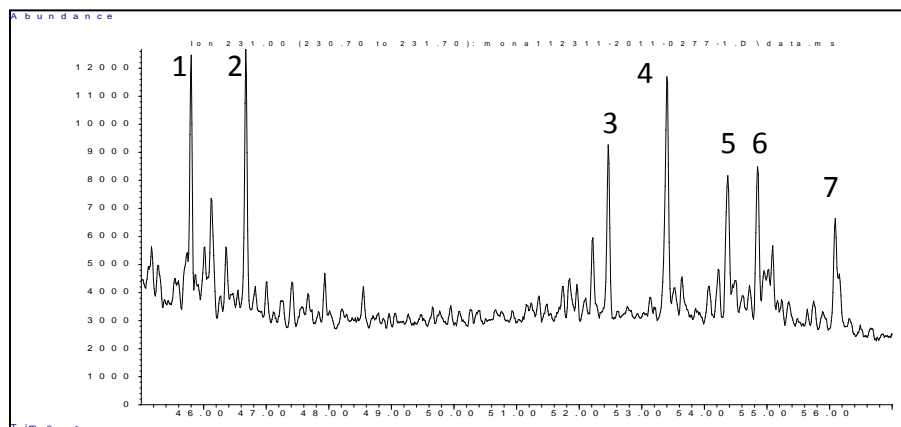
Figur V47 Utsnitt av GC/FID kromatogram fra 19,8 til 21,6 minutter. Kromatogrammet viser responsen for C17, pristan, C18 og fytan i en prøve samlet inn i 2011.

## Vedlegg 7 Beregning av diagnostiske forhold fra integrerte verdier for C<sub>17</sub>, pristan, C<sub>18</sub> og fytan.

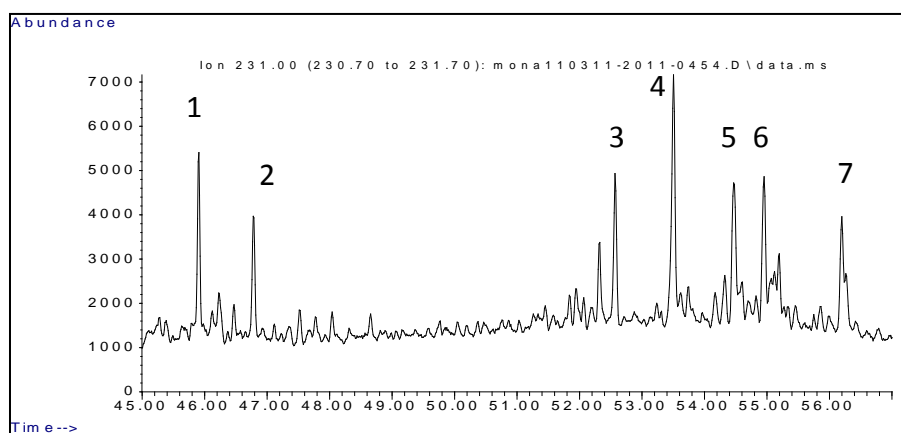
Tabell V6 Verdier for høyden av C<sub>17</sub>, pristan, C<sub>18</sub> og fytan samt diagnostiske forhold for C<sub>17</sub>/pristan, C<sub>18</sub>/fytan og pristan/fytan.

<u>Prøve</u>	C17	pristan	C18	fytan	C17/pristan	C18/fytan	pristan/fytan
2011-0277							
1,0 mg/ml	20,7	36,9	17,8	23,2	0,561	0,767	1,591
2004-2680	19,6	25,9	16,1	15,2	0,757	1,059	1,704
2004-2681	12,1	18,4	10,2	10,2	0,658	1,000	1,804
2004-2683	6,5	13,7	6,1	8,6	0,474	0,709	1,593
2004-2684	11,6	16,8	10	9	0,690	1,111	1,867
2004-2685	11	16,2	9,3	8,7	0,679	1,069	1,862
2004-2686	25,2	36,1	21,8	20,2	0,698	1,079	1,787
2004-2687	12,3	18,6	9,8	9,9	0,661	0,990	1,879
2004-2688	23,5	29,9	19,2	16,1	0,786	1,193	1,857
2004-2689	17,7	25,9	16,9	14,5	0,683	1,166	1,786
2004-2691	11,4	26,5	10	14,5	0,430	0,690	1,828
2004-2692	10,3	23,8	9,1	13	0,433	0,700	1,831
2004-2693	10,8	18,1	8,9	10,2	0,597	0,873	1,775
2004-2695	9,5	16,2	8,9	9	0,586	0,989	1,800
2004-2696	12,4	17,5	10	9,4	0,709	1,064	1,862
2004-2698	10,8	17,5	9,2	9,1	0,617	1,011	1,923
2004-2699	11,6	21	11,1	11,5	0,552	0,965	1,826
2004-2700	5,9	17,5	5	9,7	0,337	0,515	1,804
2004-2701	10,7	18,4	13,5	10,8	0,582	1,250	1,704
2004-2704	9,6	28,3	8,3	15,5	0,339	0,535	1,826
2004-2705	18,6	42,3	16,8	24,3	0,440	0,691	1,741
2010-0459	4,9	33,6	10,4	20,4	0,146	0,510	1,647
2011-0451		33,5		21,6	0,000	0,000	1,551
2011-0476		37,7		23,4	0,000	0,000	1,611

## Vedlegg 8 Ionekromatogram av utvalgte biomarkører og PAH forbindelser



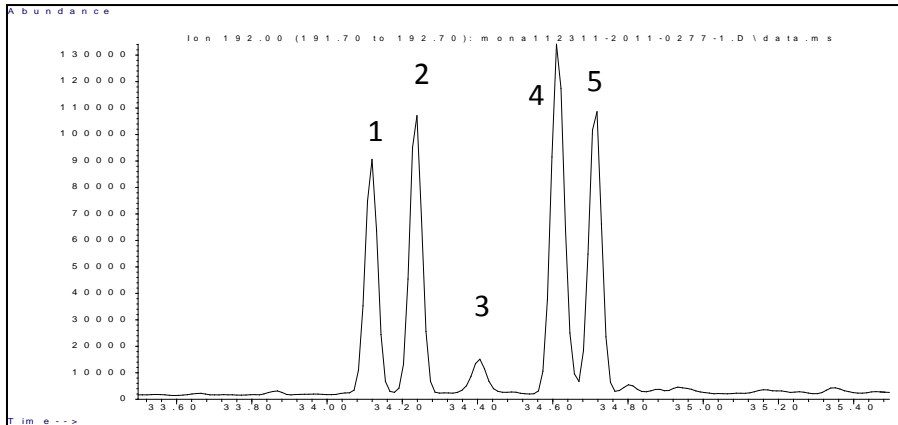
Figur V48 Ionekromatogram av triaromatiske steraner ( $m/z$  231) av IF30 olje. Kromatogrammet viser fordelingen i referanseoljen som ikke har vært på strandsonen. Fra venstre representerer (1) C20TA, (2) C21TA, (3) SC26TA, (4) RC26TA+SC27TA, (5) SC28TA, (6) RC27TA og (7) RC28TA.



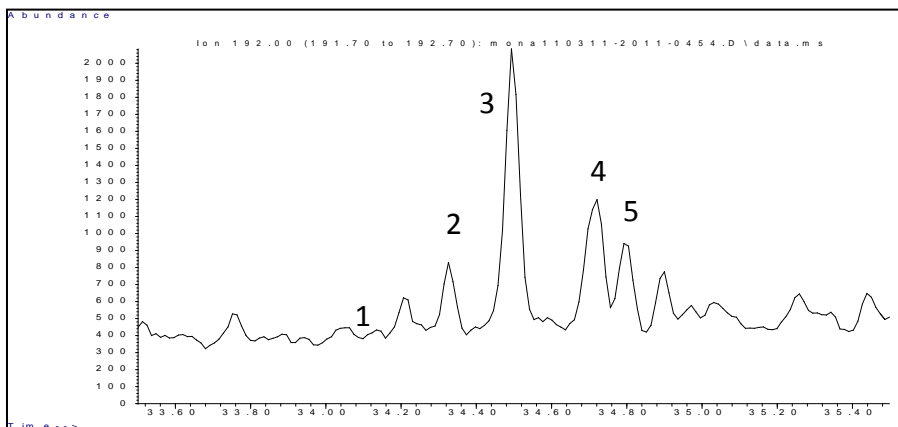
Figur V49 Ionekromatogram av triaromatiske steraner ( $m/z$  231) Kromatogrammet viser fordelingen i en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. Fra venstre representerer (1) C20TA, (2) C21TA, (3) SC26TA, (4) RC26TA+SC27TA, (5) SC28TA, (6) RC27TA og (7) RC28TA.

- |                   |  |
|-------------------|--|
| (1) C20TA         | C20-triaromatisk steran                    |
| (2) C21TA         | C21-triaromatisk steran                    |
| (3) SC26TA        | C26, 20S-triaromatisk steran               |
| (4) RC26TA+SC27TA | C26, 20R- +C27, 20S-triaromatiske steraner |
| (5) SC28TA        | C28, 20S-triaromatisk steran               |
| (6) RC227TA       | C27, 20R-triaromatisk steran               |
| (7) RC28TA        | C28, 20R-triaromatisk steran               |



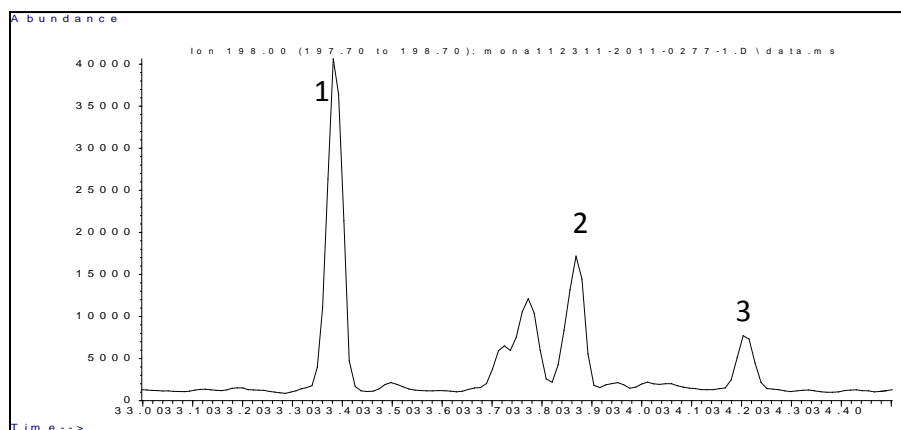


Figur V50 Ionekromatogram av C<sub>1</sub>-fenantren/antrancen (m/z 192) av IF30 olje. Kromatogrammet viser fordelingen i referanseoljen som ikke har vært på strandsonen. Fra venstre representerer (1) 3-MP, (2) 2-MP, (3) MA (metylantrancen), (4) 9/4-MP og (5) 1-MP.

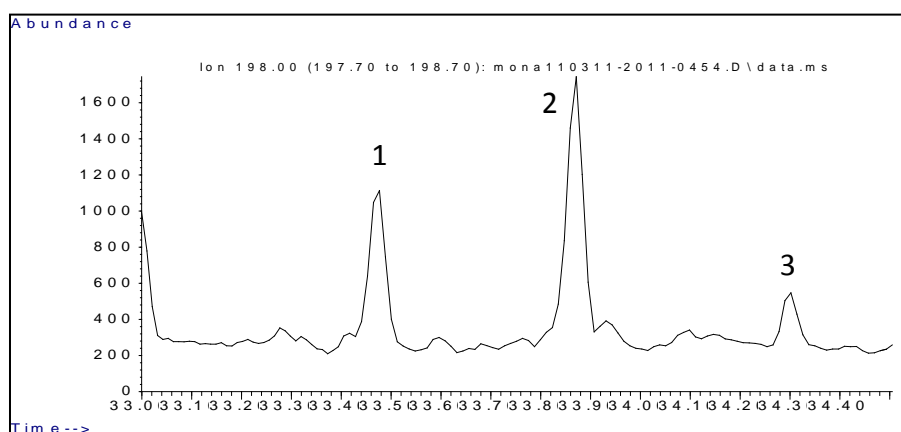


Figur V51 Ionekromatogram av C<sub>1</sub>-fenantren/antrancen (m/z 192). Kromatogrammet viser fordelingen i en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. Fra venstre representerer (1) 3-MP, (2) 2-MP, (3) MA, (4) 9/4-MP og (5) 1-MP.

- |            |                 |
|------------|-----------------|
| (1) 3-MP   | 3-Metylpyren    |
| (2) 2-MP   | 2-Metylpyren    |
| (3) MA     | Metyl antrancen |
| (4) 9/4-MP | 9/4-Metylpyren  |
| (5) 1-MP   | 1-Metylpyren    |

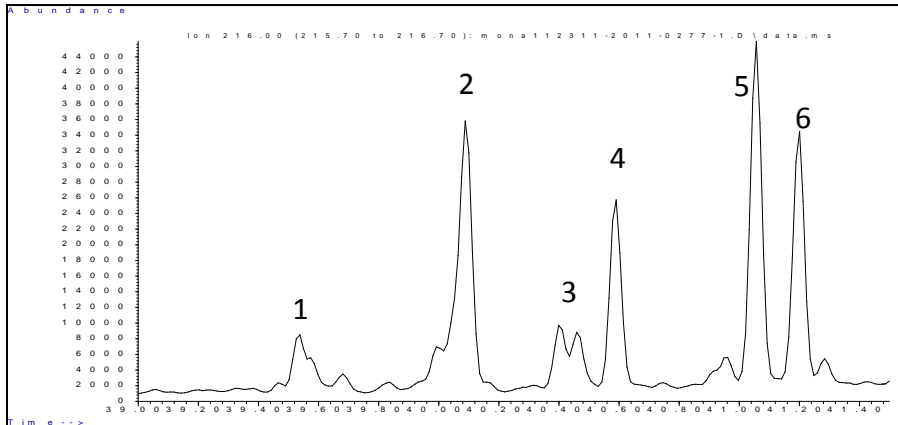


Figur V52 Ionekromatogram av C<sub>1</sub>-dibenzotiofener (m/z 198) av IF30 olje. Kromatogrammet viser fordelingen i referanseoljen som ikke har vært på strandsonen. Fra venstre resprenter (1) 4-MD, (2) 2/3-MD og (3) 1-MD.

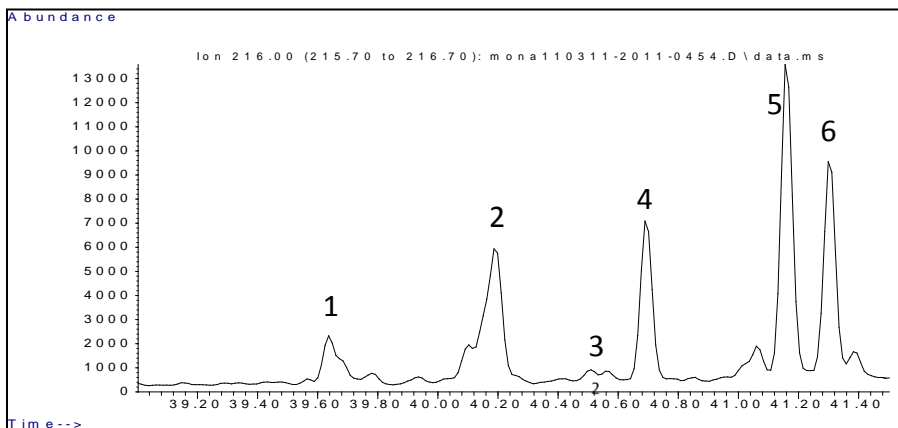


Figur V53 Ionekromatogram av C<sub>1</sub>-dibenzotiofener (m/z 198). Kromatogrammet viser fordelingen i en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. Fra venstre resprenter (1) 4-MD, (2) 2/3-MD og (3) 1-MD.

- |            |                         |
|------------|-------------------------|
| (1) 4-MD   | 4-Metyl dibenzotiofen   |
| (2) 2/3-MD | 2/3-Metyl dibenzotiofen |
| (3) 1-MD   | 1-Metyl dibenzotiofen   |



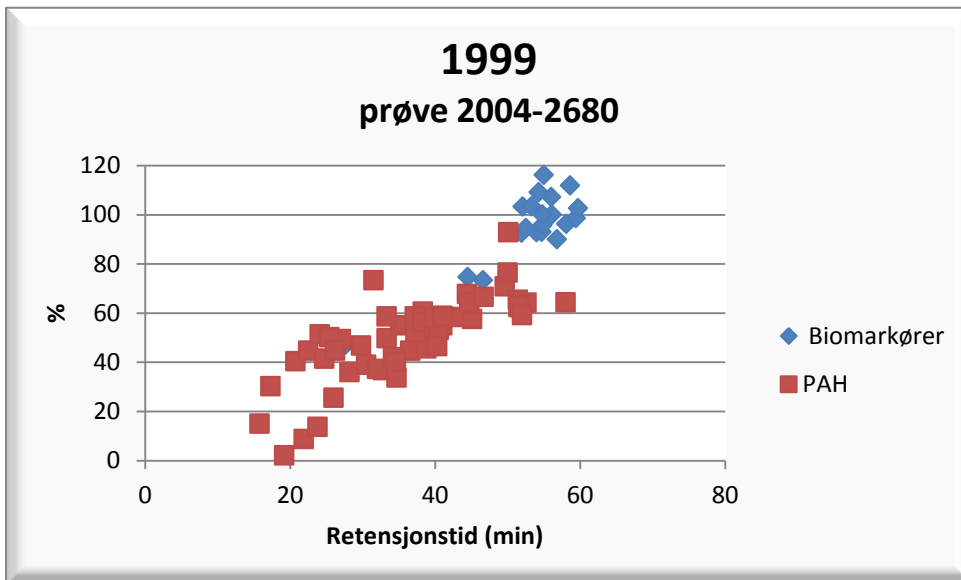
Figur V54 Ionekromatogram av C<sub>1</sub>- fluorantener/pyrener/benzofluorener (m/z 216) av IF30 olje. Kromatogrammet viser fordelingen i referanseoljen som ikke har vært på strandsonen. Fra venstre representerer (1) 2-MF, (2) BaF, (3) B(b+c)F, (4) 2-Mpy, (5) 4-Mpy og (6) 1-Mpy.



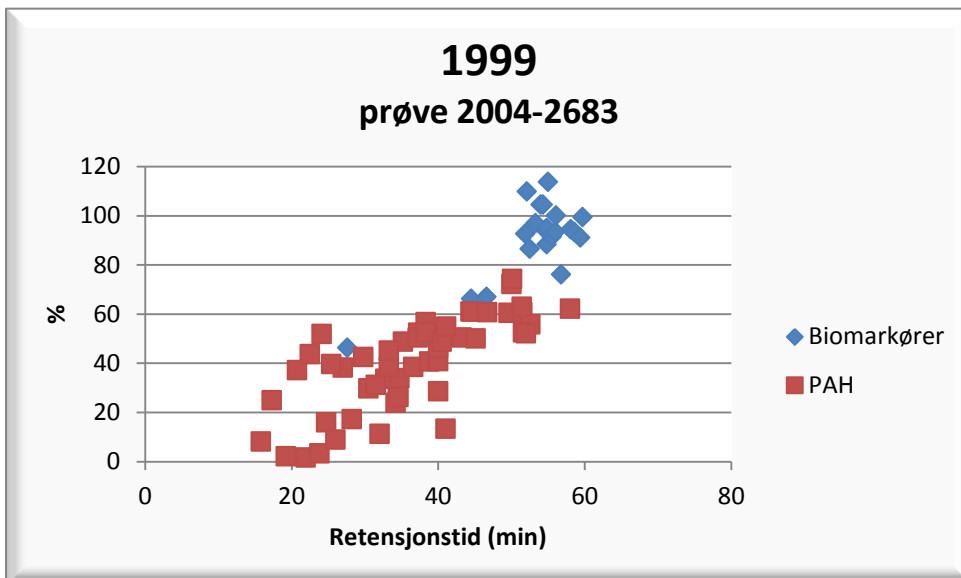
Figur V55 Ionekromatogram av C<sub>1</sub>- fluorantener/pyrener/benzofluorener (m/z 216). Kromatogrammet viser fordelingen i en prøve samlet inn i 2011, 14 år etter utslippet. Fra venstre representerer (1) 2-MF, (2) BaF, (3) B(b+c)F, (4) 2-Mpy, (5) 4-Mpy og (6) 1-Mpy.

- |             |   |
|-------------|---|
| (1) 2-MF    | 2-Metyl fluoranten                      |
| (2) BaF     | Benzo(a)fluoren                         |
| (3) B(b+c)F | Benzo(b)fluoranten + Benzo(c)fluoranten |
| (4) 2-Mpy   | 2-Metylpyren                            |
| (5) 4-Mpy   | 4-Metylpyren                            |
| (6) 1-Mpy   | 1-Metylpyren                            |

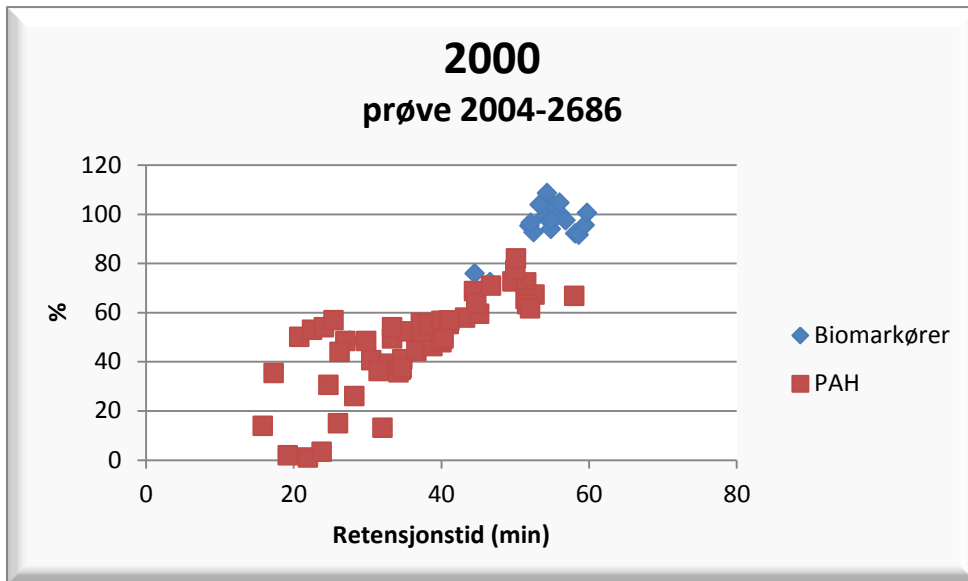
**Vedlegg 9 Plott over prosent forvitring (PW) for relative verdier (med 30ab hopan som konservert intern standard) for de ulike komponentene. To prøver fra hvert år.**



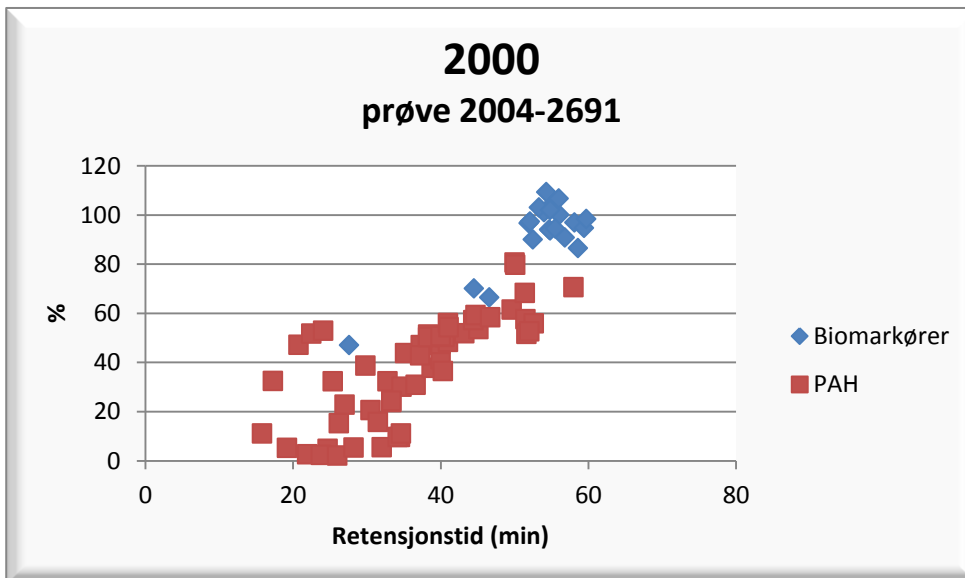
Figur V56 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2680, som er samlet inn i 1999



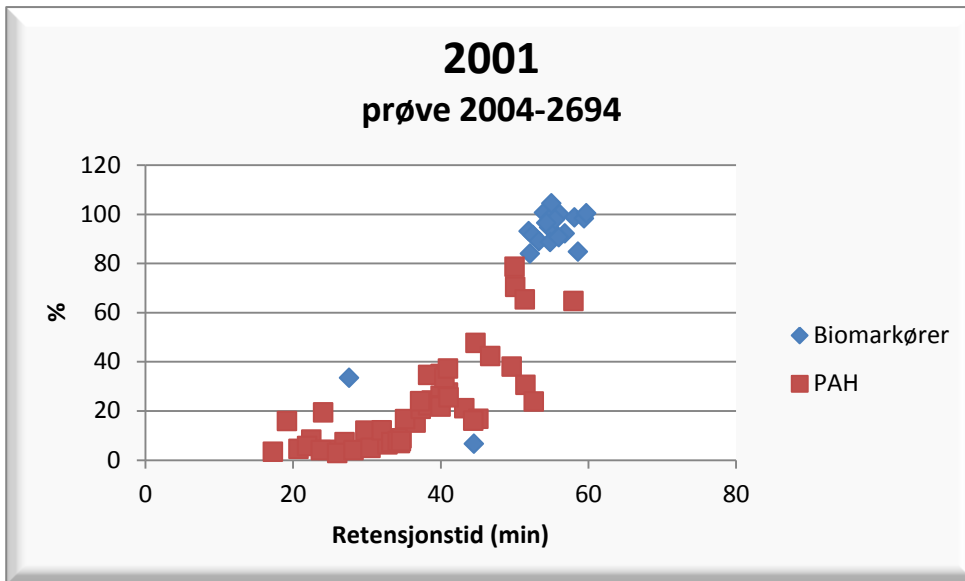
Figur V57 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2683, som er samlet inn i 1999



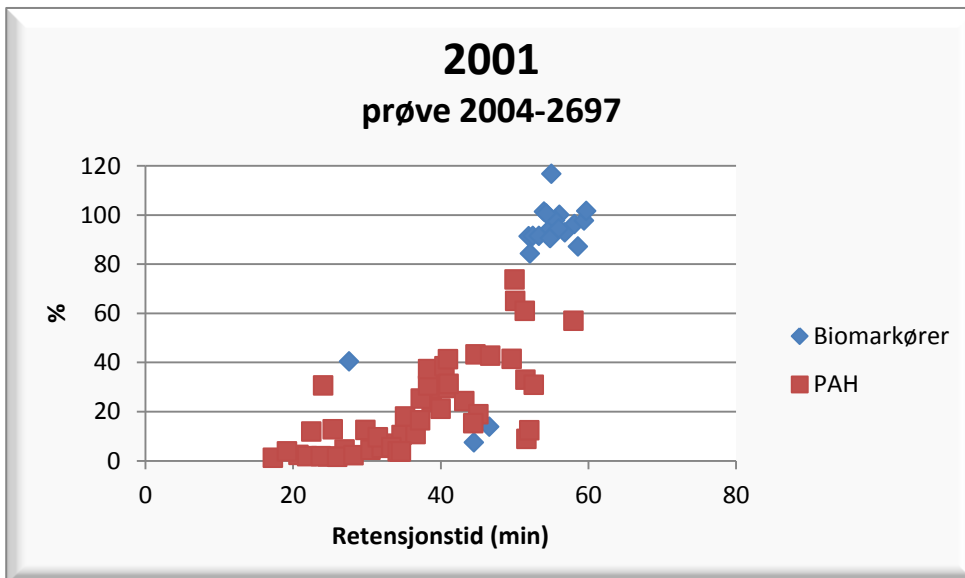
Figur V58 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2686, som er samlet inn i 2000



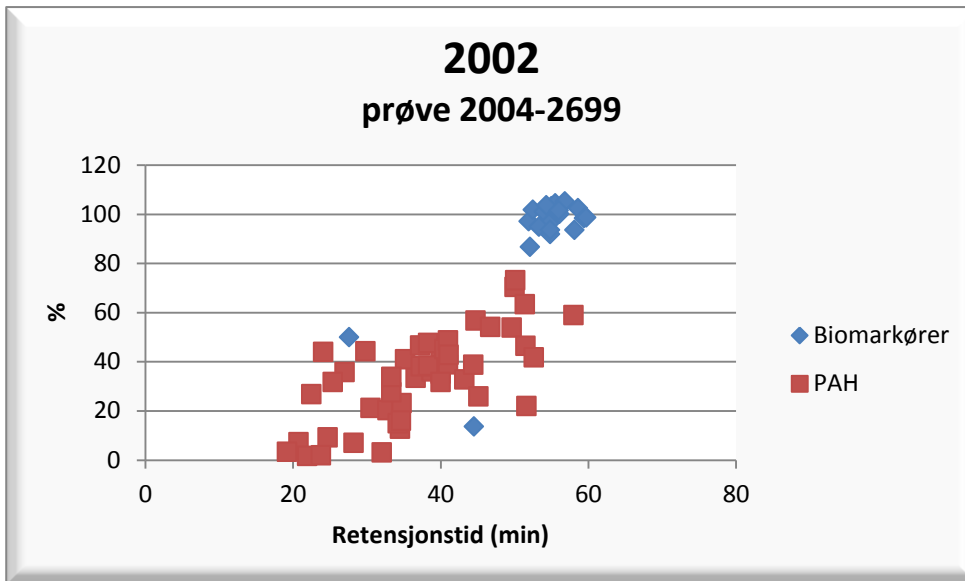
Figur V59 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2691, som er samlet inn i 2000



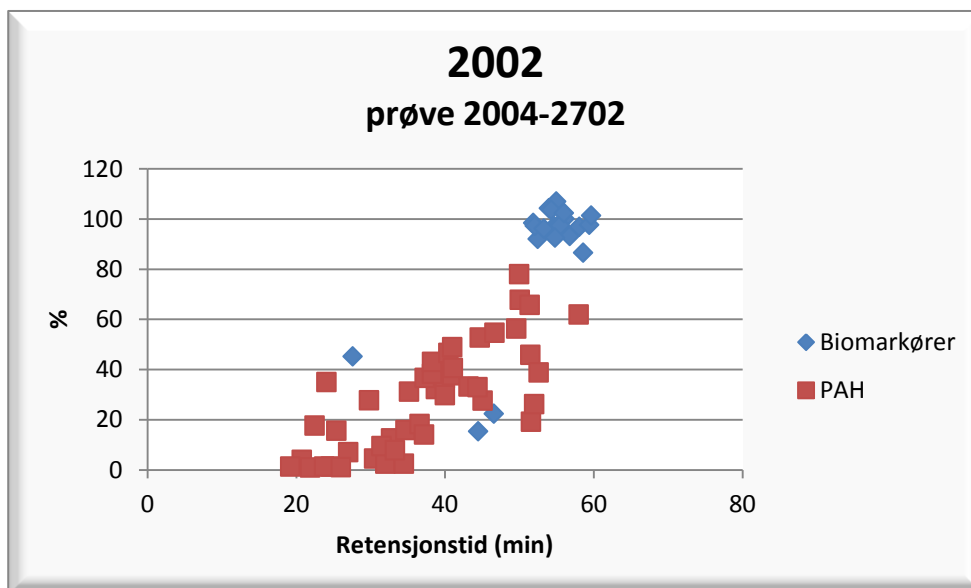
Figur V60 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2694, som er samlet inn i 2001



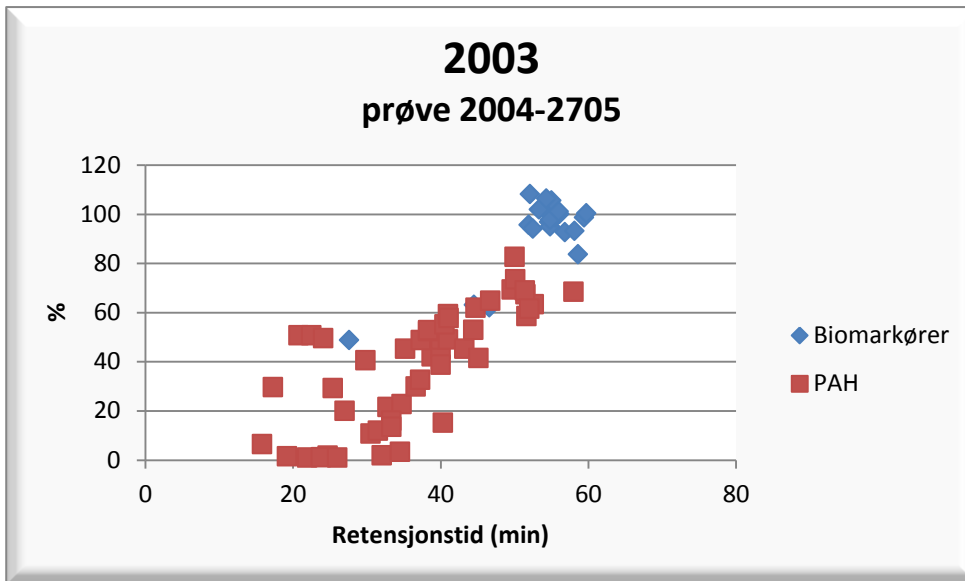
Figur V61 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2697, som er samlet inn i 2001



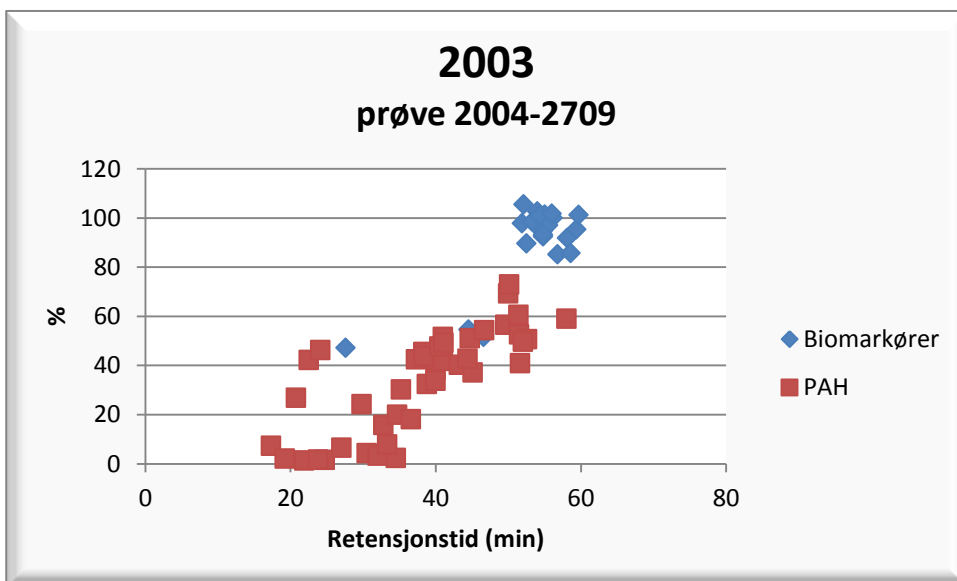
Figur V62 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2699, som er samlet inn i 2002



Figur V63 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2702, som er samlet inn i 2002

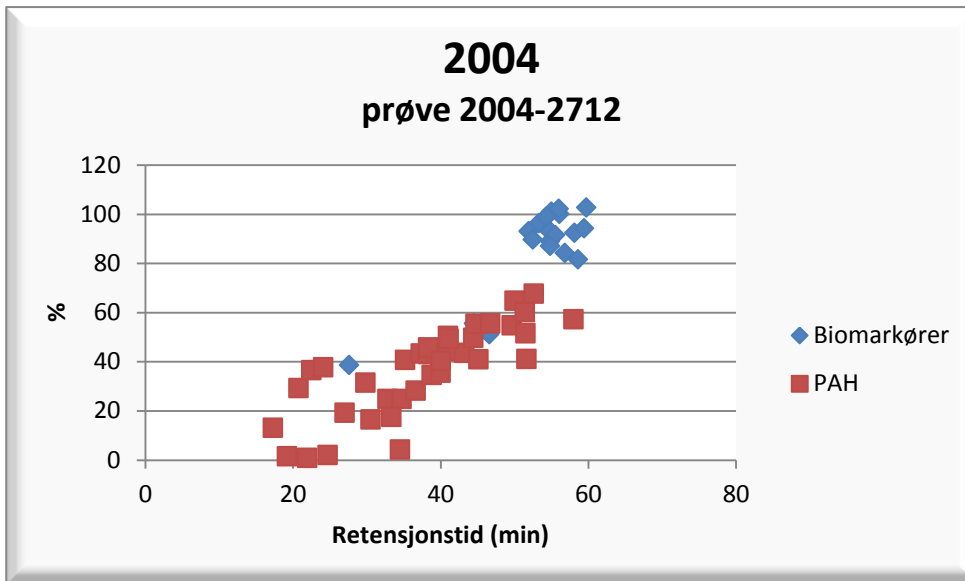


Figur V64 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2705, som er samlet inn i 2003

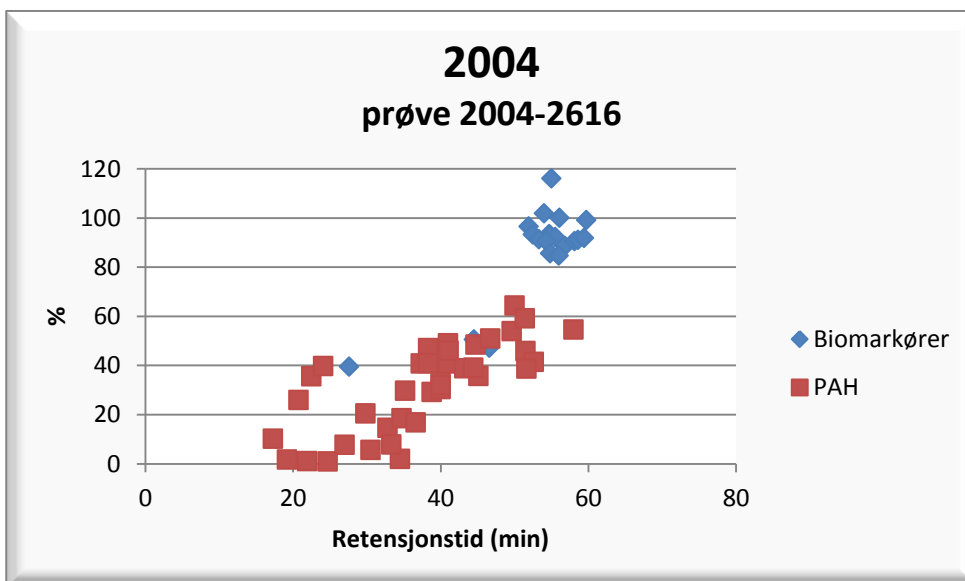


Figur V65 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2709, som er samlet inn i 2003

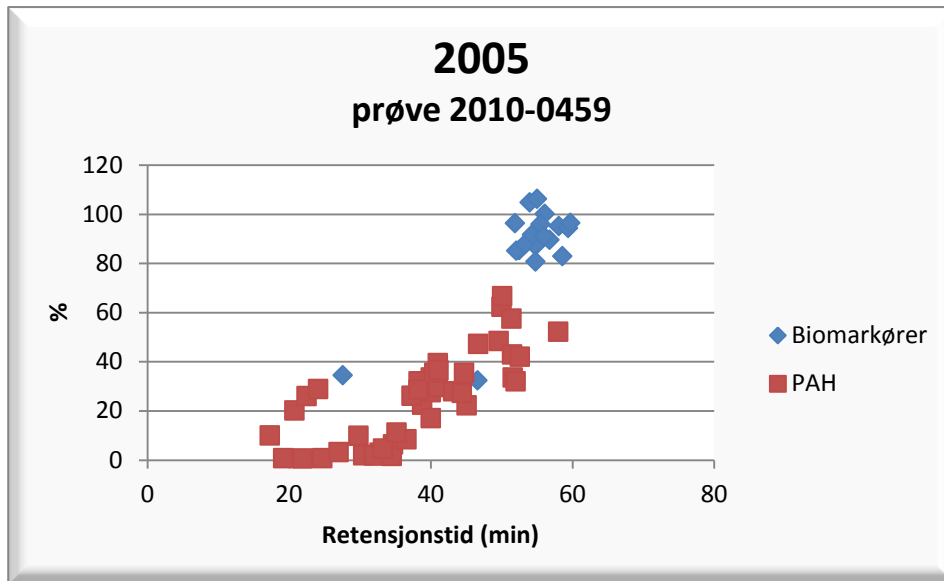




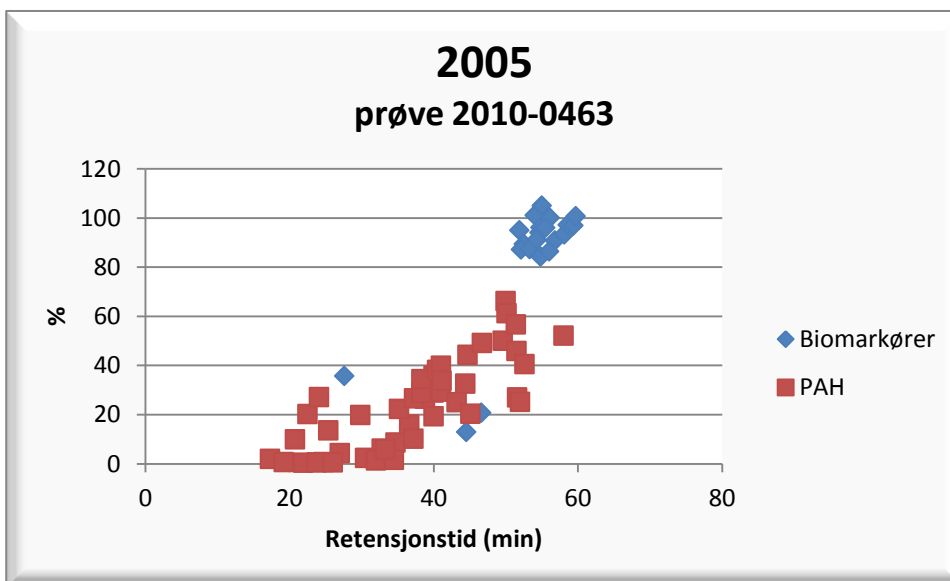
Figur V66 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2712, som er samlet inn i 2004



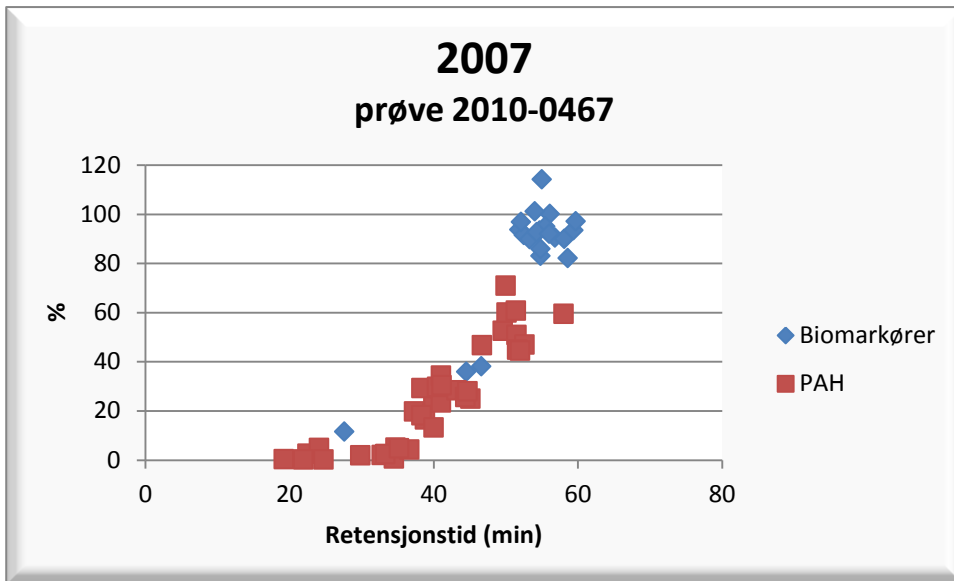
Figur V67 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2004-2716, som er samlet inn i 2004



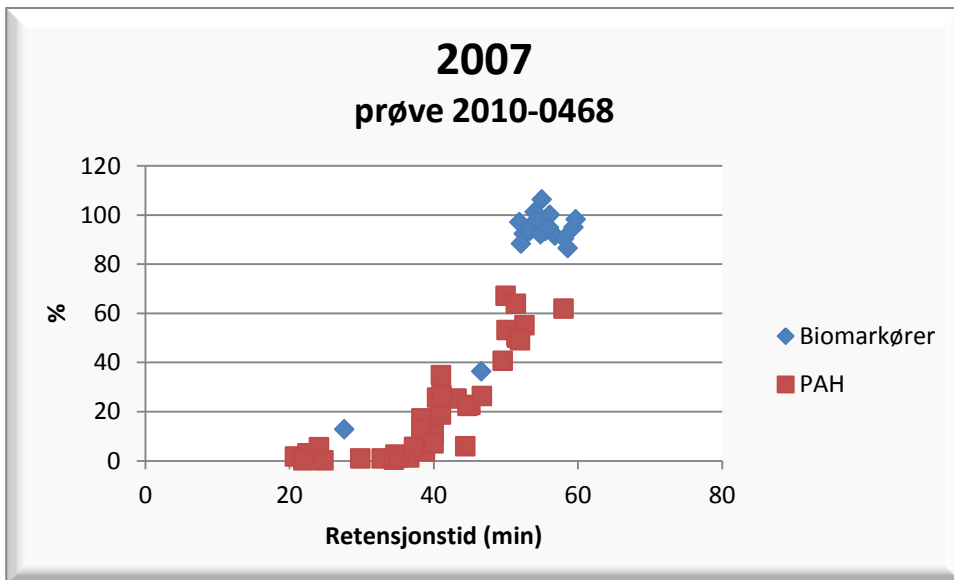
Figur V68 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2010-0459, som er samlet inn i 2005



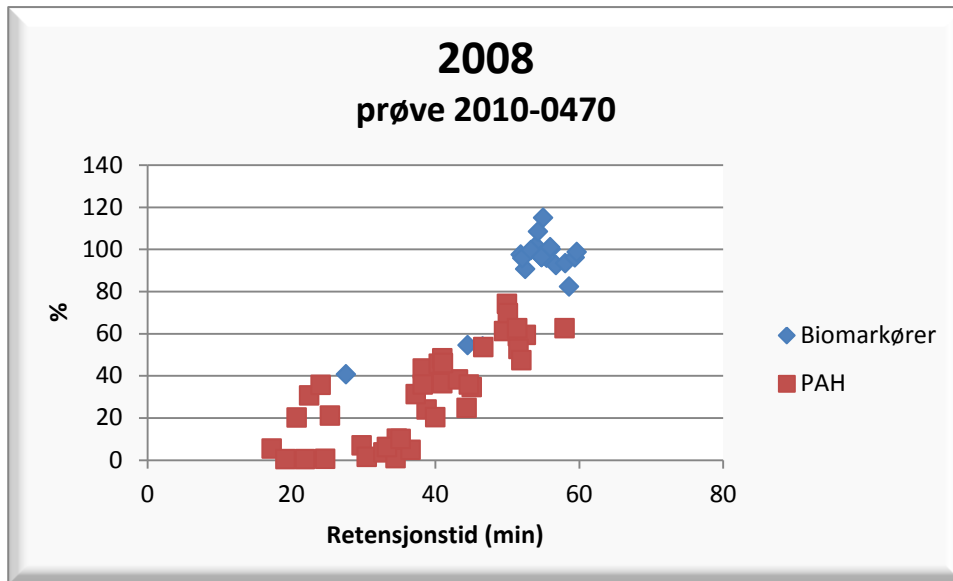
Figur V69 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2010-0463, som er samlet inn i 2005



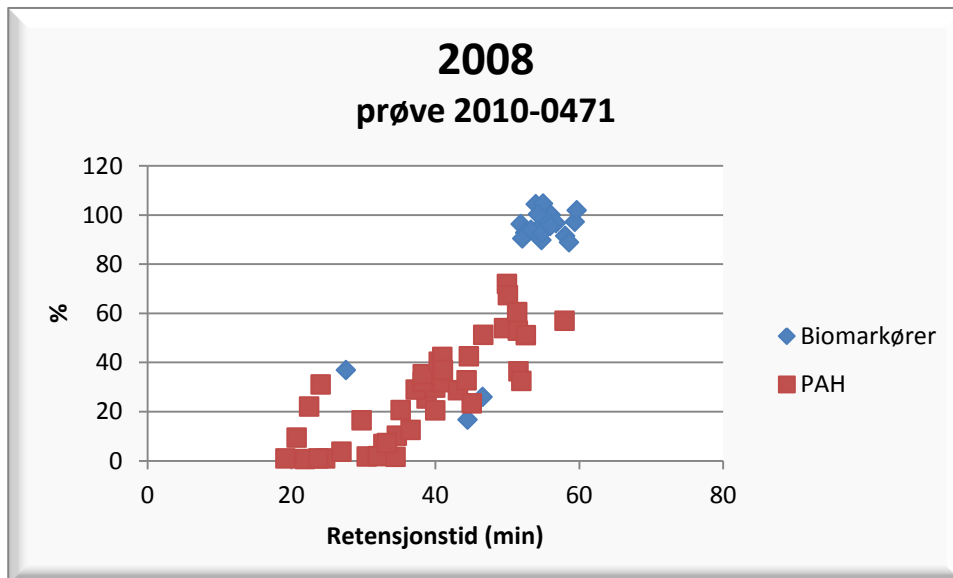
Figur V70 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2010-0467, som er samlet inn i 2007



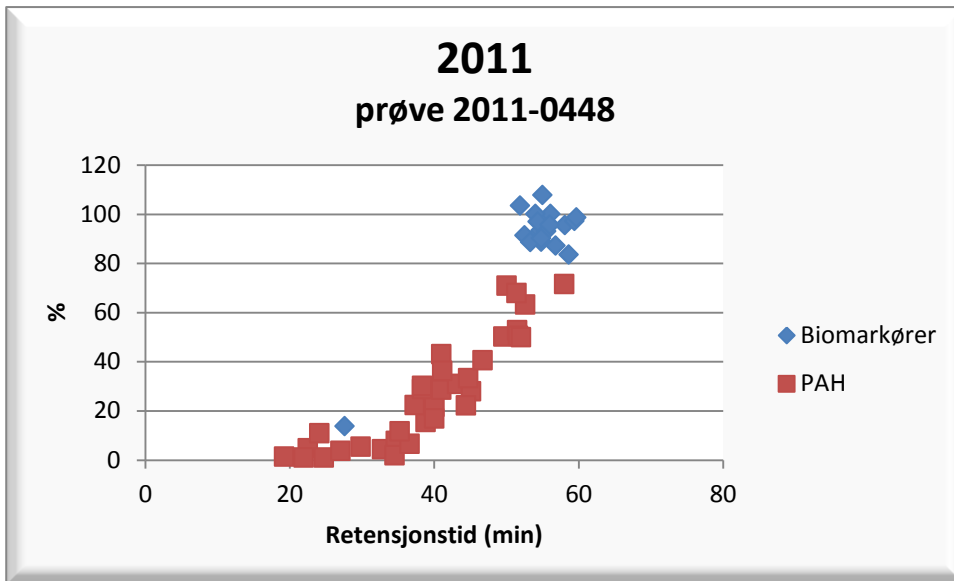
Figur V71 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2010-0468, som er samlet inn i 2007



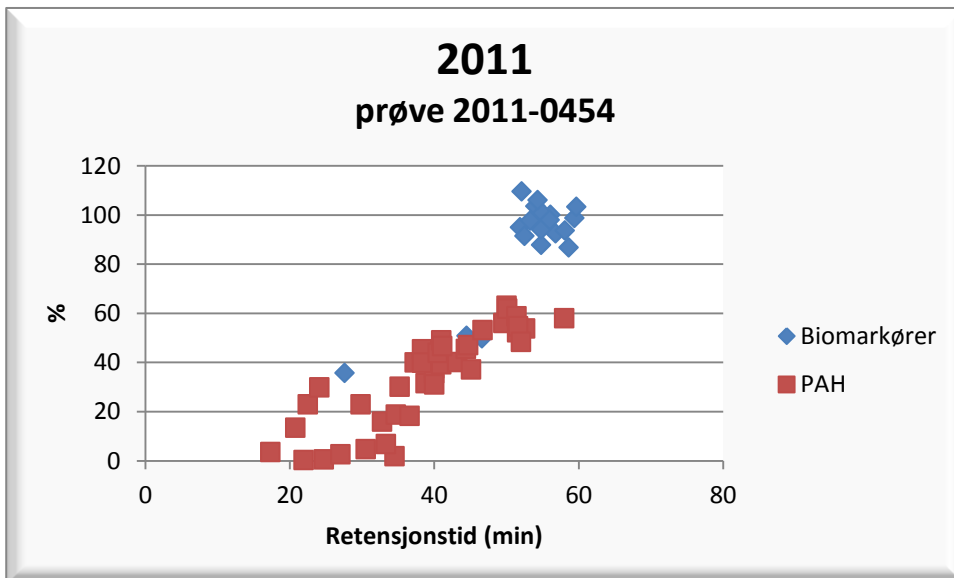
Figur V72 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2010-0470, som er samlet inn i 2008



Figur V73 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2010-0471, som er samlet inn i 2008



Figur V74 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2011-0448, som er samlet inn i 2011



Figur V75 Framstilling av prosentvis forvitring av komponentene i prøve 2011-0454, som er samlet inn i 2011

## Vedlegg 10 Responsfaktorer benyttet til kvantifisering

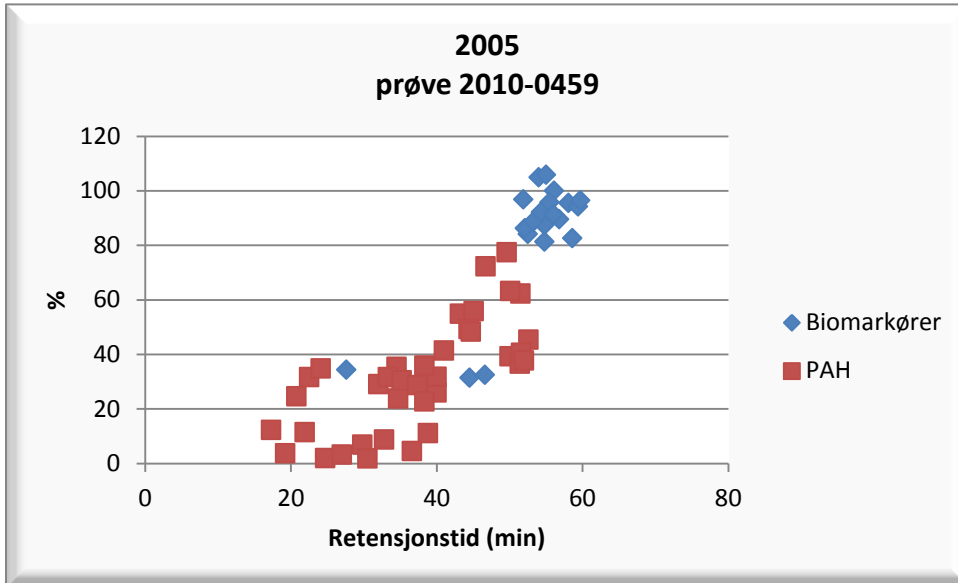
Tabell V7 Relativ responsfaktor for analyse kjørt 3. nov.

	RRF1 avg RRF init kal nov_1	RRF2 Con Cal krt 2	RRF3 Con Cal ktr 3	RRF4 Con Cal ktr 5	RRF5 avg RRF 4 level kalib	avg	std	%RSD	avg
Dekalin	0,182	0,186	0,181	0,167	0,197	0,183	0,01	5,91	<b>0,18</b>
C1-dekalin									<b>0,18</b>
C2-dekalin									<b>0,18</b>
C3-dekalin									<b>0,18</b>
C4-dekalin									<b>0,18</b>
Naftalen	1,539	1,552	1,501	1,405	1,537	1,507	0,06	3,98	<b>1,51</b>
C1-naftalen	1,251	1,233	1,211	1,159	1,218	1,214	0,03	2,85	<b>1,51</b>
C2-naftalen	0,995	1,045	1,041	1,026	1,03	1,027	0,02	1,92	<b>1,51</b>
C3-naftalen	1,005	1,058		1,061	1,01	1,034	0,03	2,91	<b>1,51</b>
C4-naftalen									<b>1,51</b>
Bifenylyl	1,913	1,848	1,811	1,797	2,004	1,875	0,09	4,54	<b>1,87</b>
Asenaftylen	1,499	1,552	1,529	1,509	1,418	1,501	0,05	3,39	<b>1,50</b>
Asenaften	0,885	0,93	0,928	0,911	0,834	0,898	0,04	4,44	<b>0,90</b>
Dibenzofuran	2,071	2,038	2,043	2,081	2,274	2,101	0,10	4,67	<b>2,10</b>
Fluoren	1,174	1,209	1,215	1,204	1,112	1,183	0,04	3,60	<b>1,18</b>
C1-fluoren	0,822	0,902	0,913	0,922	0,809	0,874	0,05	6,15	<b>1,18</b>
C2-fluoren									<b>1,18</b>
C3-fluoren									<b>1,18</b>
fenantren	1,871	1,895	1,911	1,989	2,212	1,976	0,14	7,05	<b>1,98</b>
C1-fenantren/antrasen	1,374	1,595	1,625	1,678	1,509	1,556	0,12	7,64	<b>1,98</b>
C2-fenantren	1,182	1,455	1,482	1,506	1,206	1,366	0,16	11,60	<b>1,98</b>
C3-fenantren									<b>1,98</b>
C4-fenantren									<b>1,98</b>
Reten									<b>1,98</b>
Dibenzotiofen	2,097	2,137	2,161	2,276	2,475	2,229	0,15	6,85	<b>2,23</b>
C1-dibenzotiofen									<b>2,23</b>
C2-dibenzotiofen	1,185	1,457	1,481	1,539	1,269	1,386	0,15	10,91	<b>2,23</b>
C3-dibenzotiofen									<b>2,23</b>
C4-dibenzotiofen									<b>2,23</b>
Fluoranten	1,764	2,023	2,068	2,16	2,084	2,020	0,15	7,49	<b>2,02</b>
Pyrene	1,646	2,038	2,076	2,177	1,771	1,942	0,22	11,50	<b>1,94</b>
C1-fluorantren/pyren									<b>2,02</b>
C2-fluorantren/pyren									<b>2,02</b>
C3-fluorantren/pyren									<b>2,02</b>
Benz(a)antrasen	1,15	1,695	1,727	1,822	0,951	1,469	0,39	26,63	<b>1,47</b>
Krysen	1,113	1,413	1,446	1,526	1,127	1,325	0,19	14,46	<b>1,33</b>
C1-krysen									<b>1,33</b>
C2-krysen									<b>1,33</b>
C3-krysen									<b>1,33</b>
C4-krysen									<b>1,33</b>
Benzo(b)fluoranten	1,348	1,79	1,805	2,054	1,289	1,657	0,33	19,74	<b>1,66</b>
Benzo(k)fluoranten	1,353	1,851	1,896	2,124	1,017	1,648	0,45	27,38	<b>1,65</b>
Benzo(e)pyren	2,246	2,553	2,601	2,988	1,875	2,453	0,42	17,00	<b>2,45</b>
Benzo(a)pyren	1,144	1,667	1,658	1,937	0,401	1,361	0,61	44,72	<b>1,36</b>
Perylen	1,966	2,584	2,591	2,948	0,804	2,179	0,85	38,82	<b>2,18</b>
Benzo(g,h,i)perylene	0,993	1,137	1,157	1,369	0,329	0,997	0,40	39,80	<b>1,00</b>

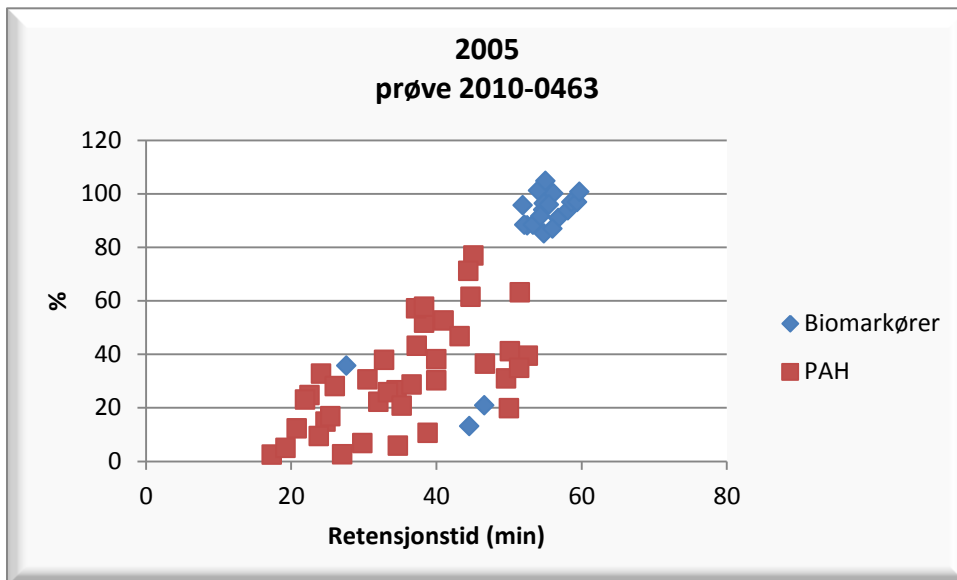
Tabell V8 Relativ responsfaktor for analyse kjørt 23. nov 4. jan.

	RRF	RRF
	avg RRF init kal nov_2	avg RRF init kal jan
Dekalin	0,219	0,219
C1-dekalin	0,219	0,219
C2-dekalin	0,219	0,219
C3-dekalin	0,219	0,219
C4-dekalin	0,219	0,219
Naftalen	1,746	1,743
C1-naftalen	1,746	1,743
C2-naftalen	1,746	1,743
C3-naftalen	1,746	1,743
C4-naftalen	1,746	1,743
Bifenyl	1,971	1,919
Asenaftylen	1,637	1,634
Asenaften	0,949	0,971
Dibenzofuran	2,073	2,137
Fluoren	1,259	1,254
C1-fluoren	1,259	1,254
C2-fluoren	1,259	1,254
C3-fluoren	1,259	1,254
fenantren	2,076	2,003
C1-fenantren/antrasen	2,076	2,003
C2-fenantren	2,076	2,003
C3-fenantren	2,076	2,003
C4-fenantren	2,076	2,003
Reten	2,076	2,003
Dibenzotiofen	2,197	2,009
C1-dibenzotiofen	2,197	2,104
C2-dibenzotiofen	2,197	2,104
C3-dibenzotiofen	2,197	2,104
C4-dibenzotiofen	2,197	2,104
Fluoranten	2,067	2,138
Pyrene	2,126	2,178
C1-fluorantren/pyren	2,067	2,138
C2-fluorantren/pyren	2,067	2,138
C3-fluorantren/pyren	2,067	2,138
Benz(a)antrasen	1,934	1,842
Krysen	1,55	1,572
C1-krysen	1,55	1,572
C2-krysen	1,55	1,572
C3-krysen	1,55	1,572
C4-krysen	1,55	1,572
Benzo(b)fluoranten	1,937	1,9
Benzo(k)fluoranten	1,936	1,99
Benzo(e)pyren	2,656	2,973
Benzo(a)pyren	1,84	1,96
Perylen	2,68	2,757
Benzo(g,h,i)perylene	1,212	1,158

**Vedlegg 11 Plott over prosent forvitring (PW) for kvantifiserte verdier av de ulike komponentene. To prøver fra hvert år.**

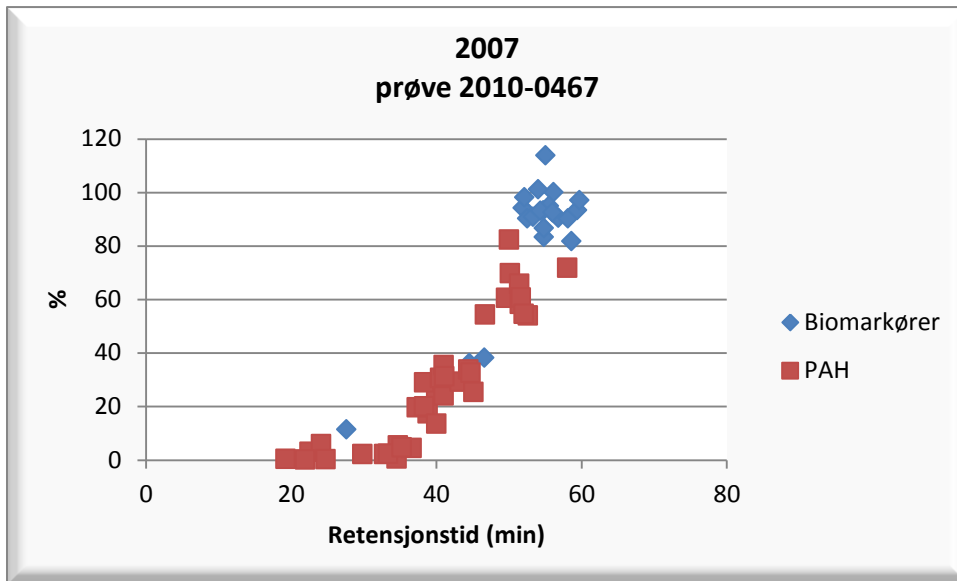


Figur V76 Plott over prosent forvitring av prøve 2010-0459 som er samlet inn i 2005.

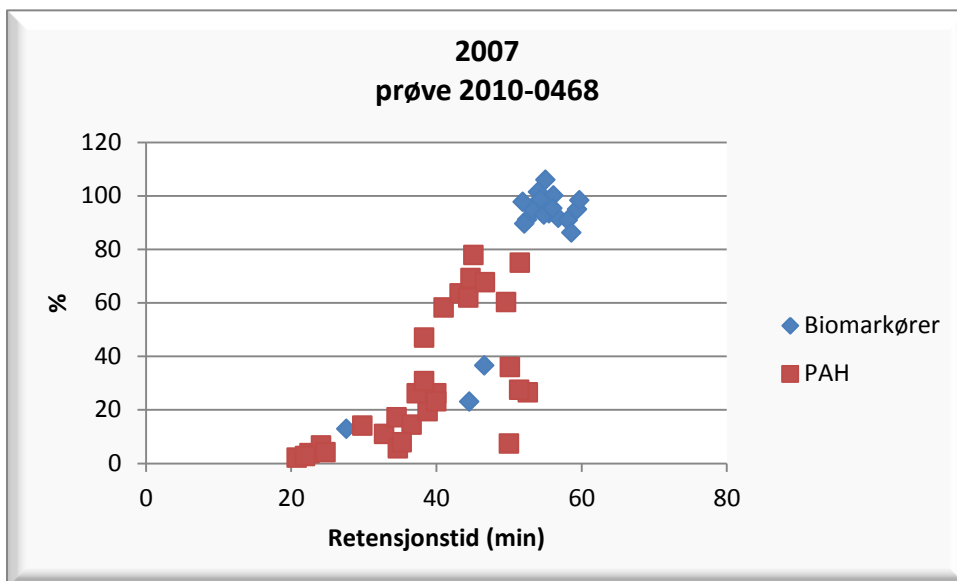


Figur V77 Plott over prosent forvitring av prøve 2010-0463 som er samlet inn i 2005.

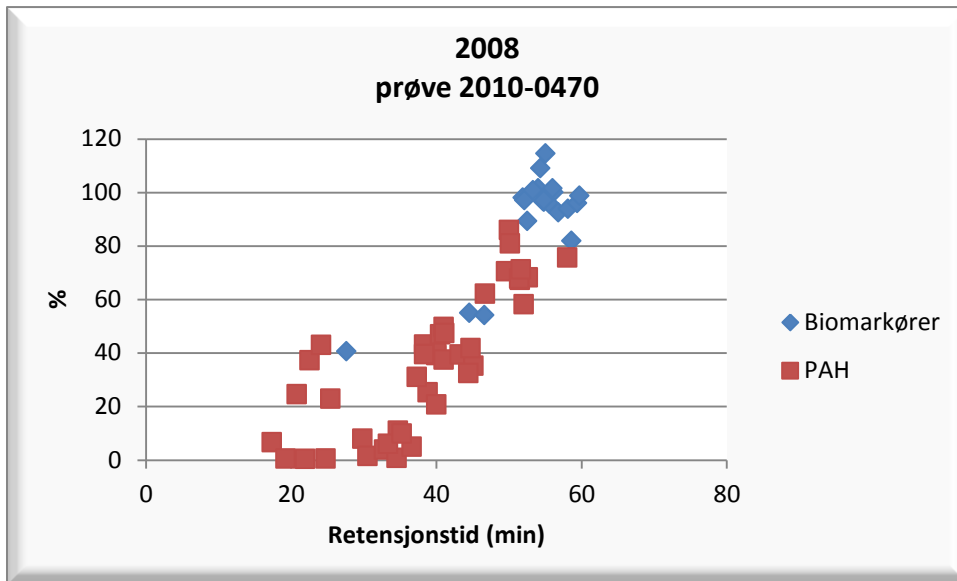




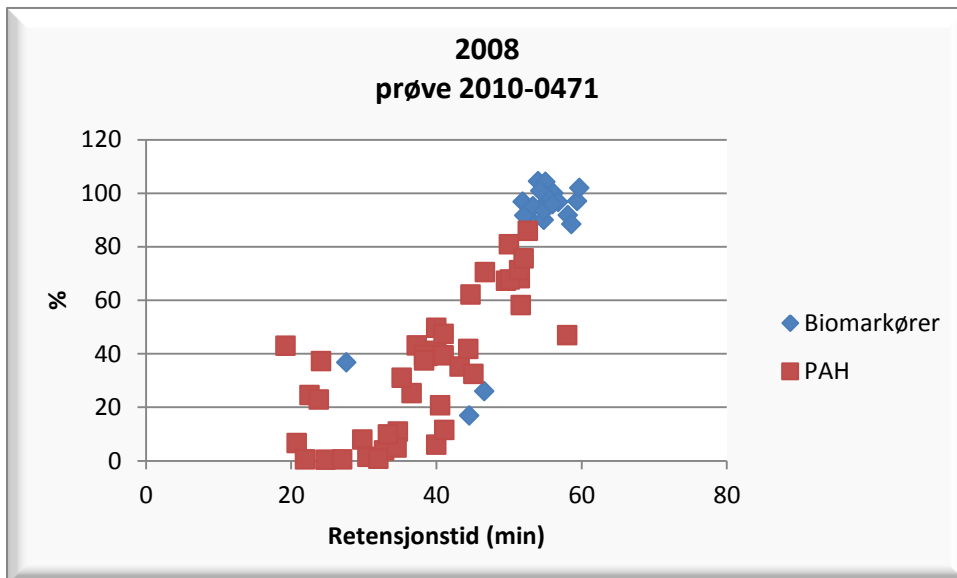
Figur V78 Plott over prosent forvitring av prøve 2010-0467 som er samlet inn i 2007.



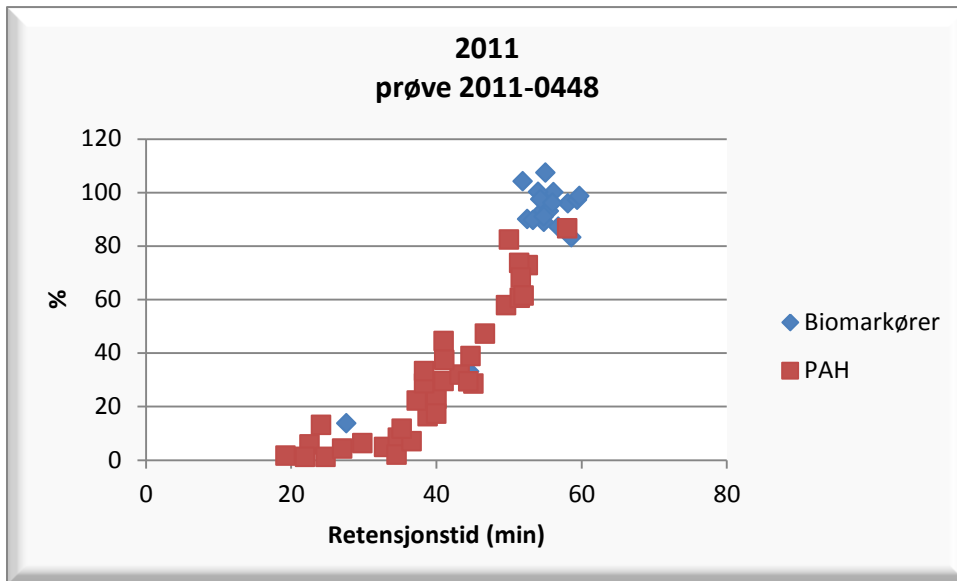
Figur V79 Plott over prosent forvitring av prøve 2010-0468 som er samlet inn i 2007.



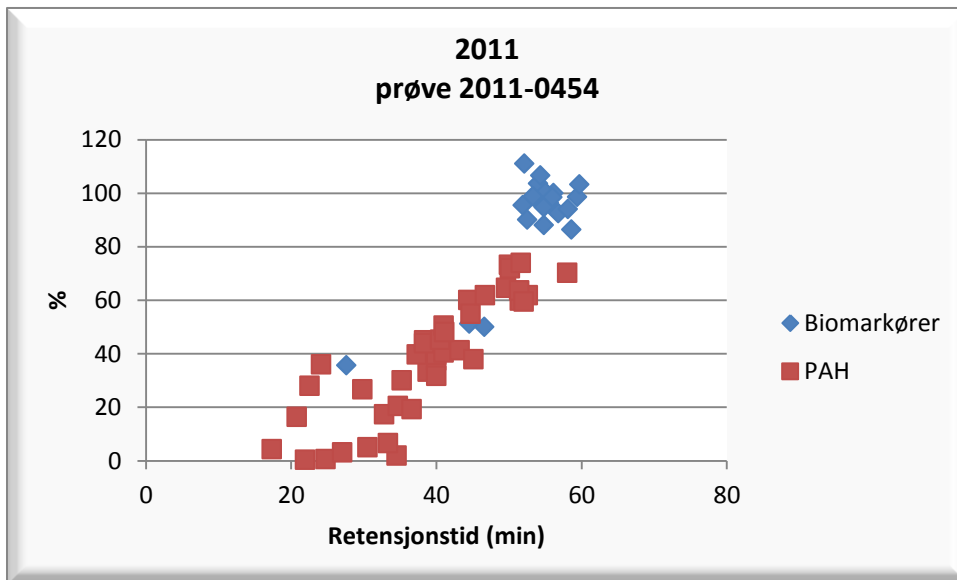
Figur V80 Plott over prosent forvitring av prøve 2010-0470 som er samlet inn i 2008.



Figur V81 Plott over prosent forvitring av prøve 2010-0471 som er samlet inn i 2008.



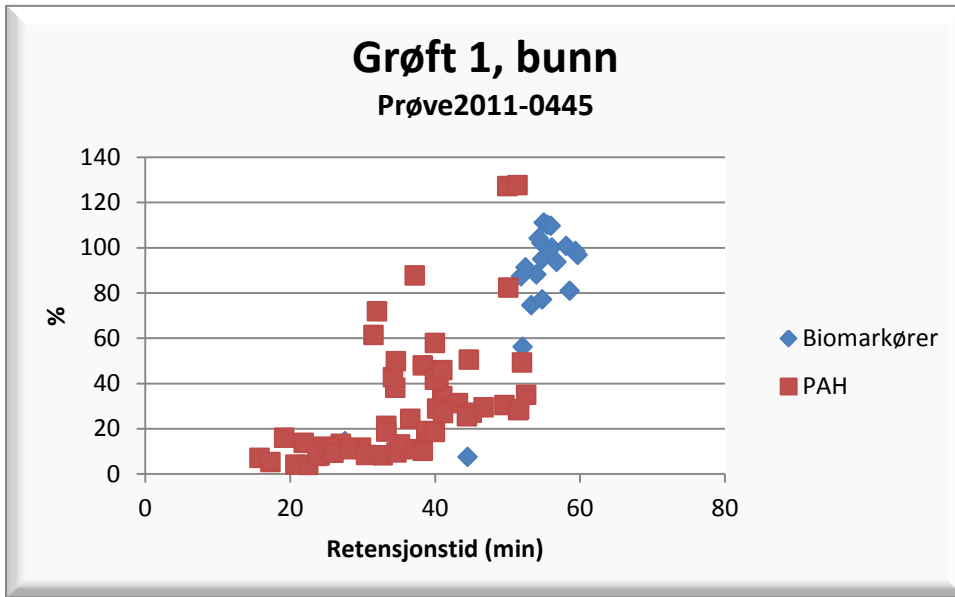
Figur V82 Plott over prosent forvitring av prøve 2011-0448 som er samlet inn i 2011.



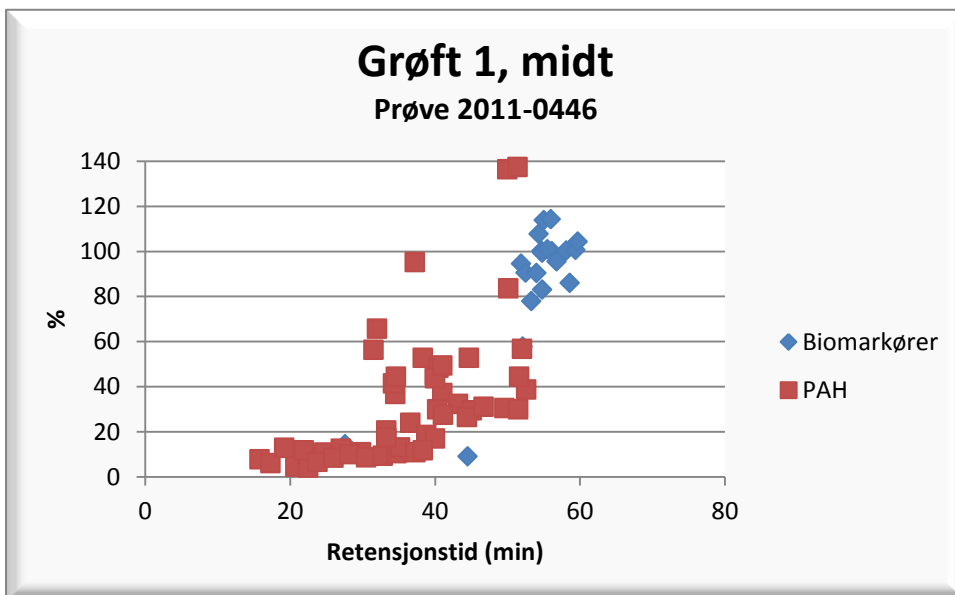
Figur V83 Plott over prosent forvitring av prøve 2011-0454 som er samlet inn i 2011.

**Vedlegg 12 Plott over prosent forvitring (PW) fra relative verdier (med 30ab hopan som konservert intern standard) i 8 grøfter gravd i 2011.**

**Grøft 1**

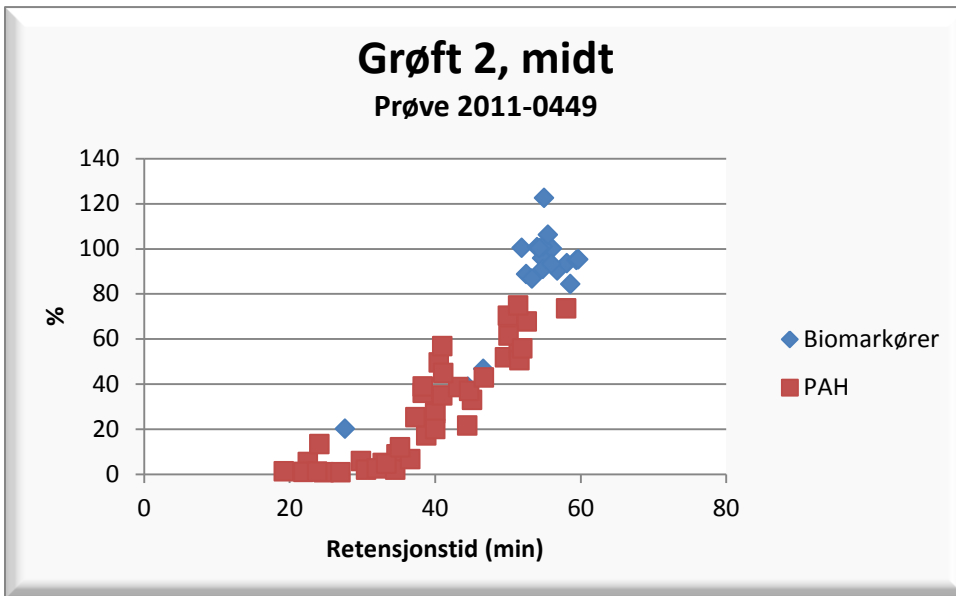


Figur V84 Prosent forvitring av prøve 2011-0445 som er tatt nederst i grøft 1.

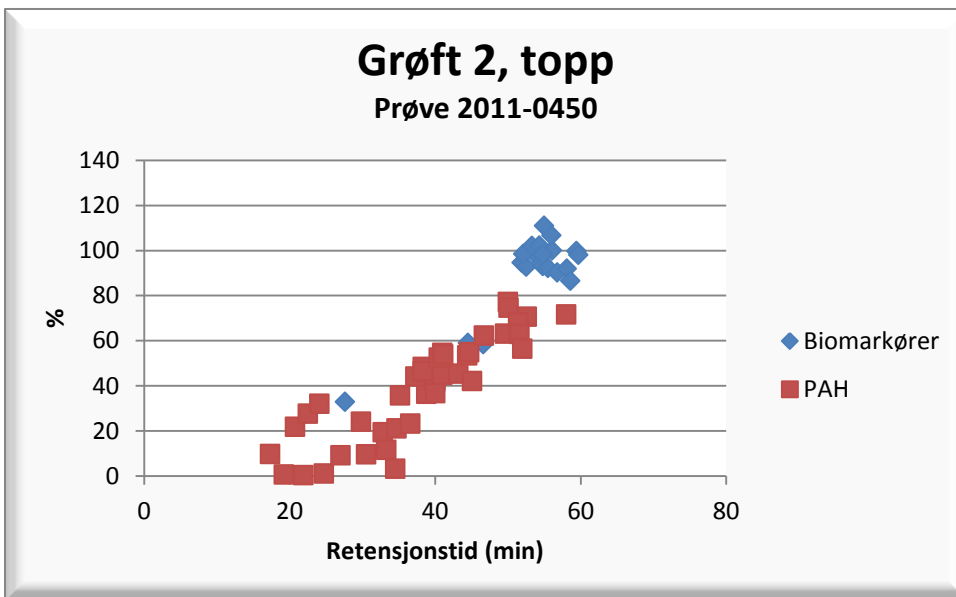


Figur V85 Prosent forvitring av prøve 2011-0446 som er tatt midt i grøft 1.



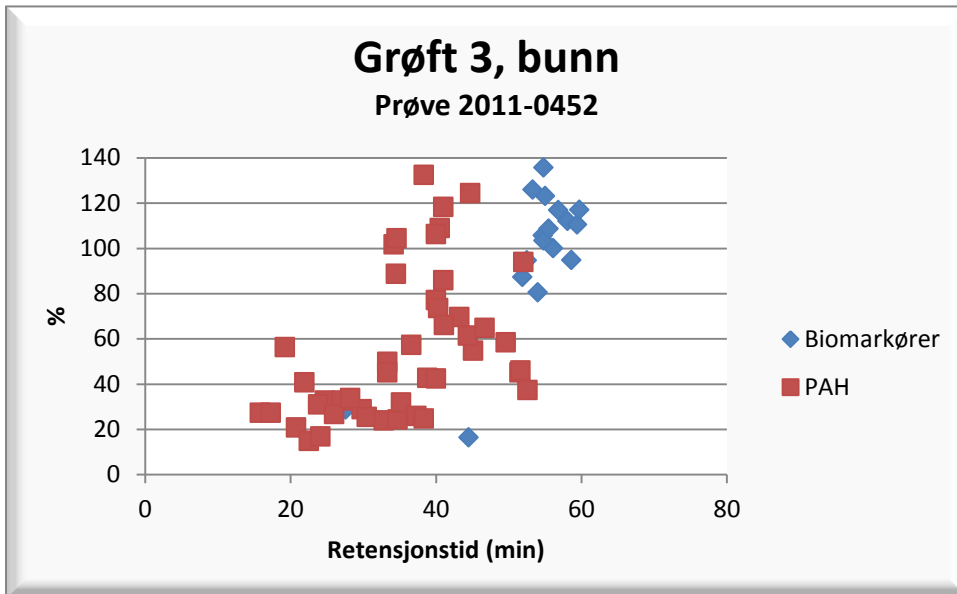


Figur V88 Prosent forvitring av prøve 2011-0449 som er tatt midt i grøft 2.

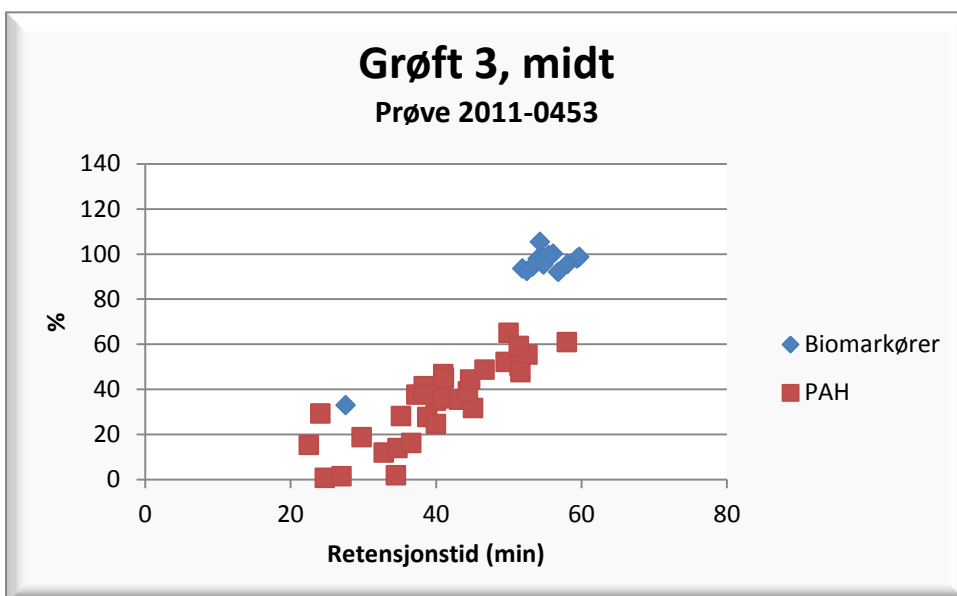


Figur V89 Prosent forvitring av prøve 2011-0450 som er tatt øverst i grøft 2.

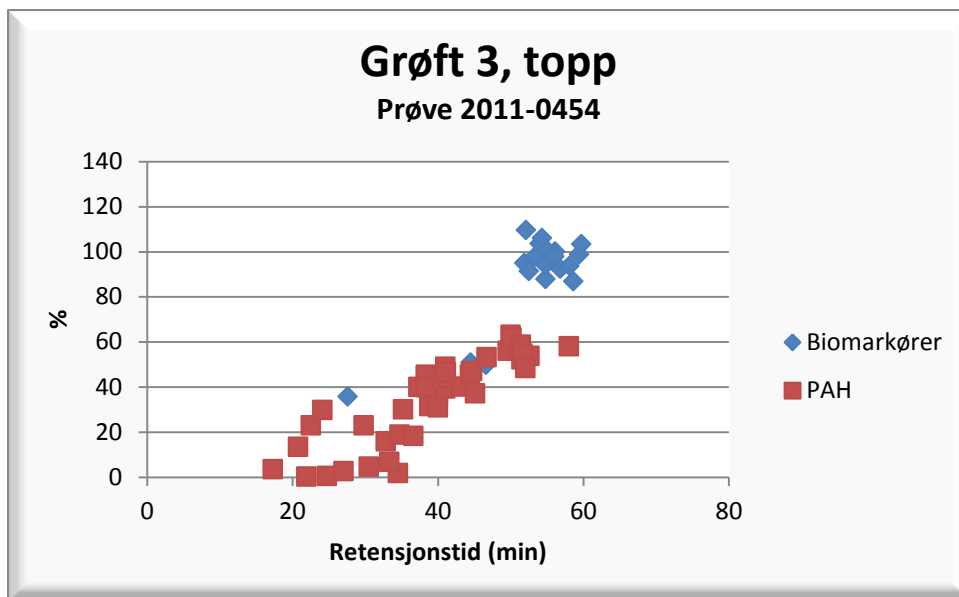
### Grøft 3



Figur V90 Prosent forvitring av prøve 2011-0452 som er tatt nederst i grøft 3.

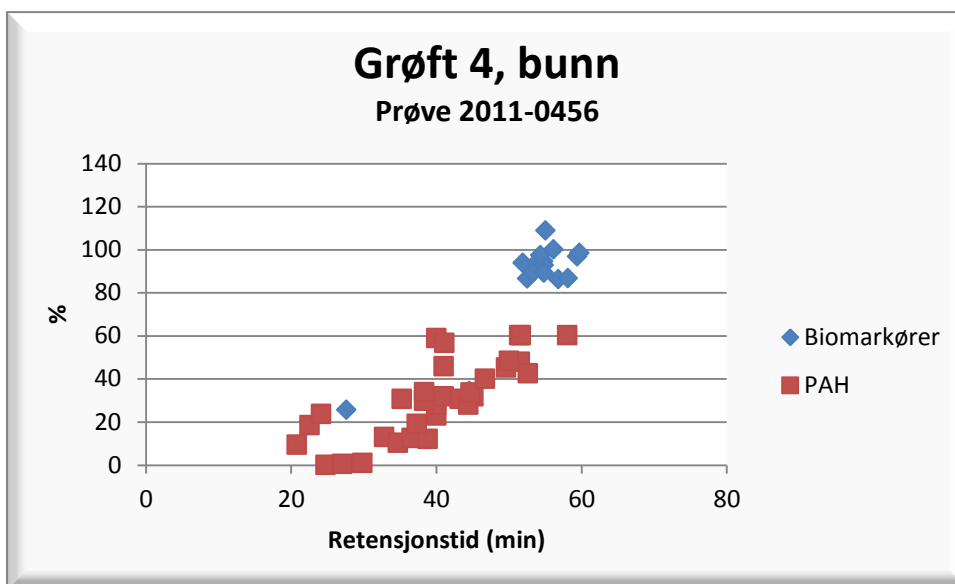


Figur V91 Prosent forvitring av prøve 2011-0453 som er tatt midt i grøft 3.



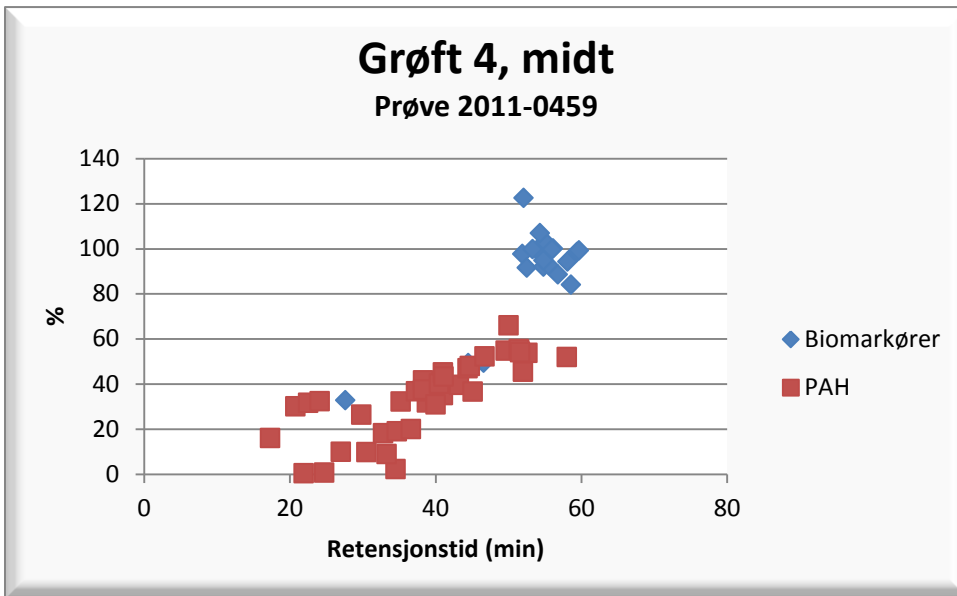
Figur V92 Prosent forvitring av prøve 2011-0454 som er tatt øverst i grøft 3.

#### Grøft 4

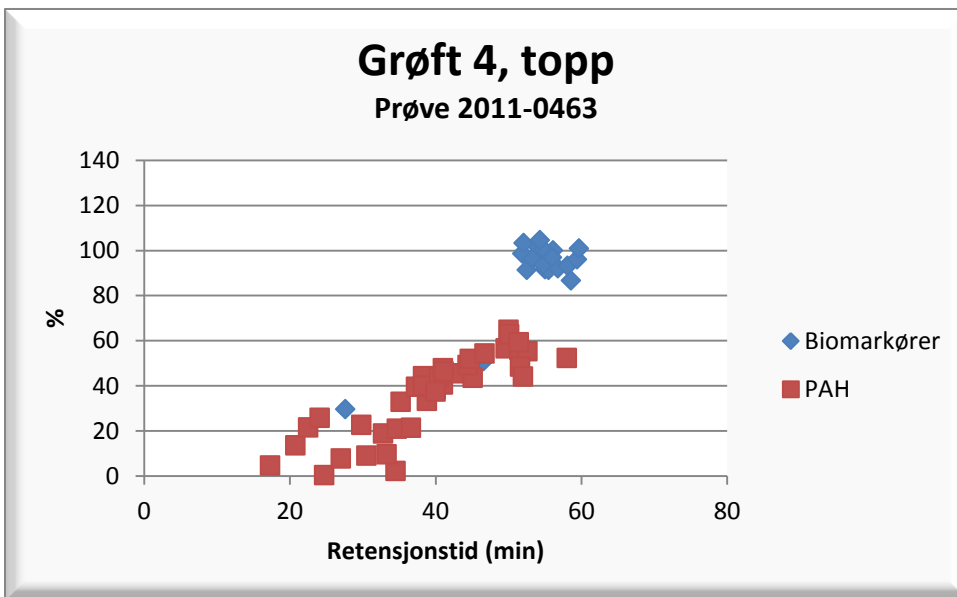


Figur V93 Prosent forvitring av prøve 2011-0456 som er tatt nederst i grøft 4.



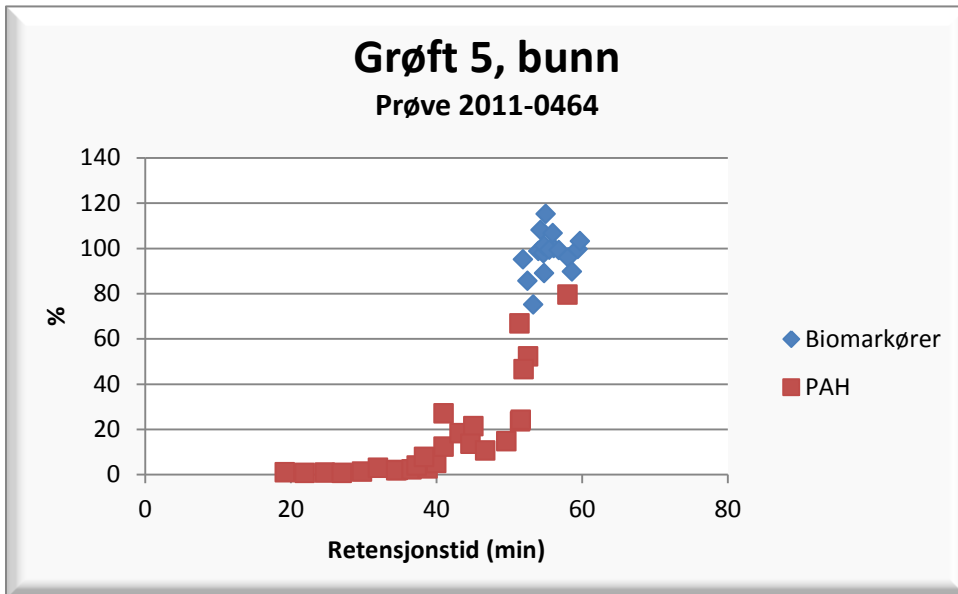


Figur V94 Prosent forvitring av prøve 2011-0459 som er tatt midt i grøft 4.

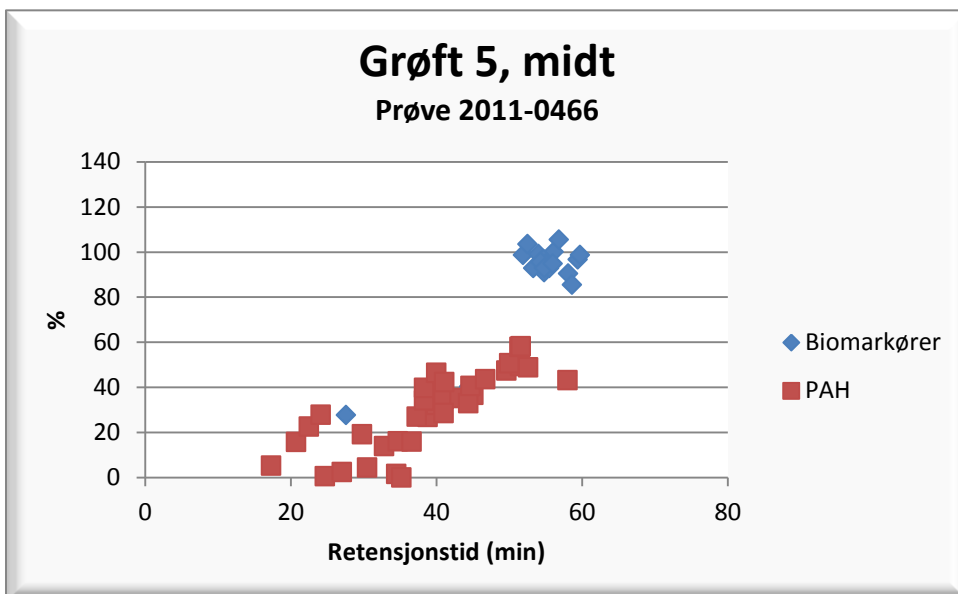


Figur V95 Prosent forvitring av prøve 2011-0463 som er tatt øverst i grøft 4.

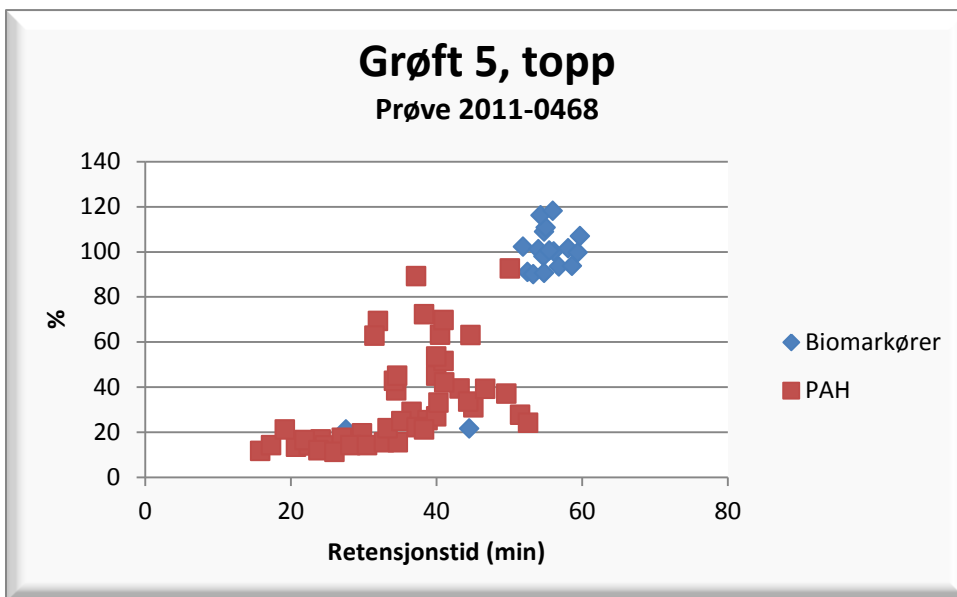
Grøft 5



Figur V96 Prosent forvitring av prøve 2011-0464 som er tatt nederst i grøft 5.

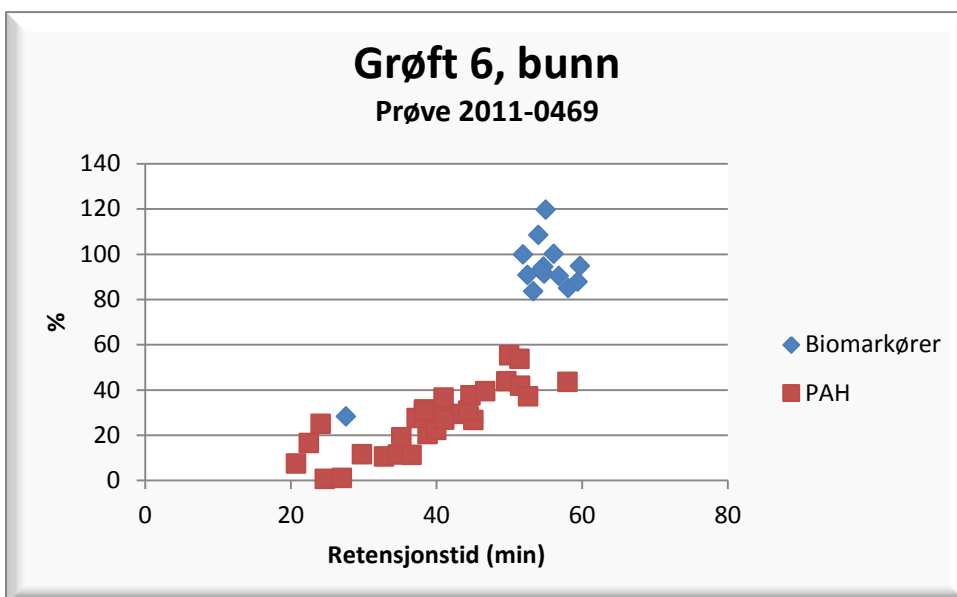


Figur V97 Prosent forvitring av prøve 2011-0466 som er tatt midt i grøft 5.

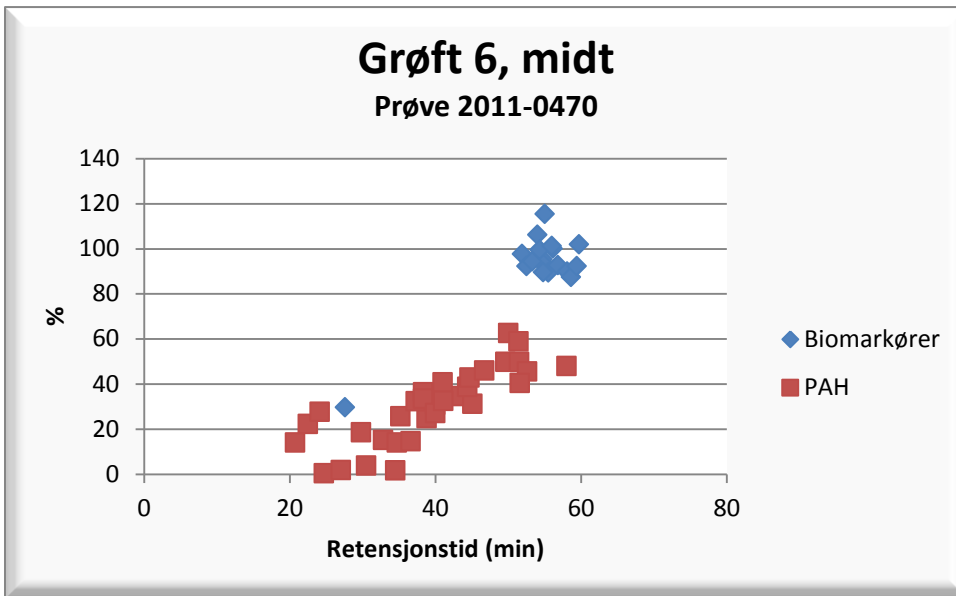


Figur V98 Prosent forvitring av prøve 2011-0468 som er tatt øverst i grøft 5.

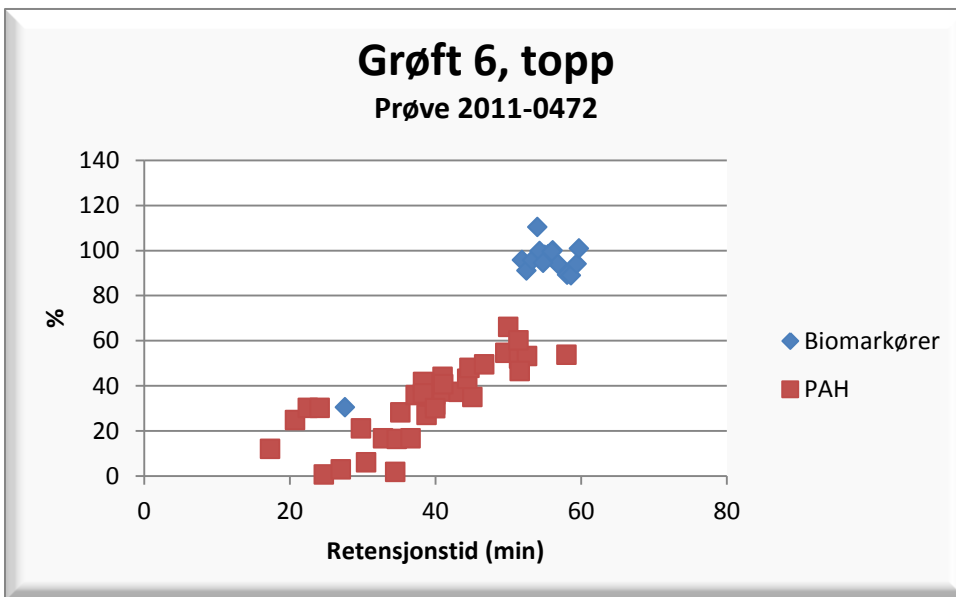
**Grøft 6**



Figur V99 Prosent forvitring av prøve 2011-0469 som er tatt nederst i grøft 6.

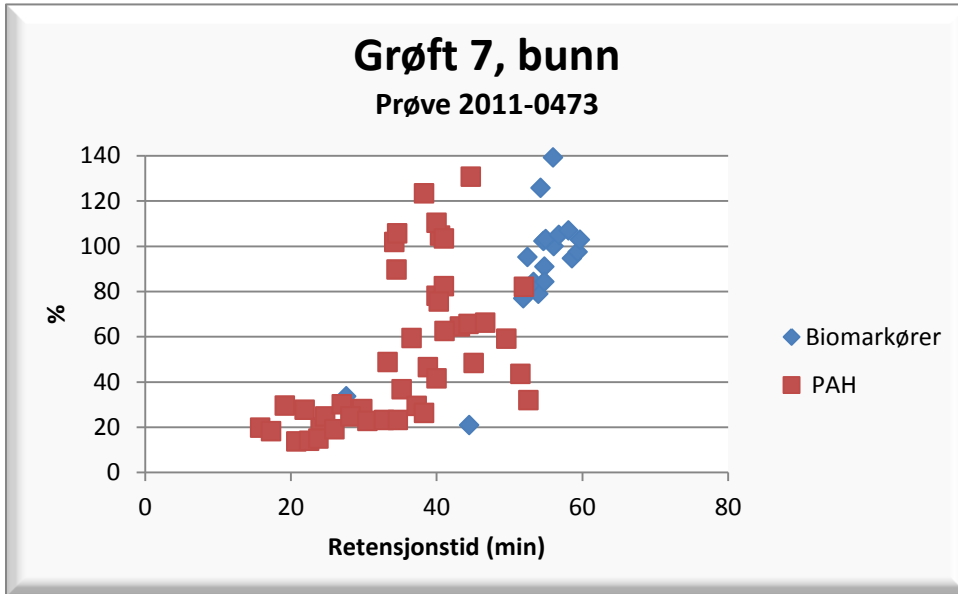


Figur V100 Prosent forvitring av prøve 2011-0470 som er tatt midt i grøft 6.

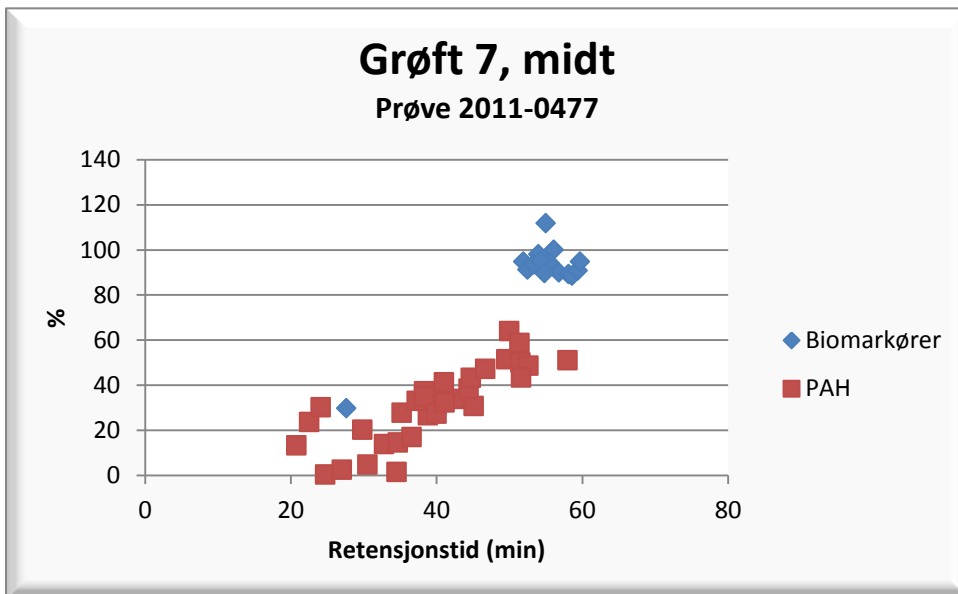


Figur V101 Prosent forvitring av prøve 2011-0472 som er tatt øverst i grøft 6.

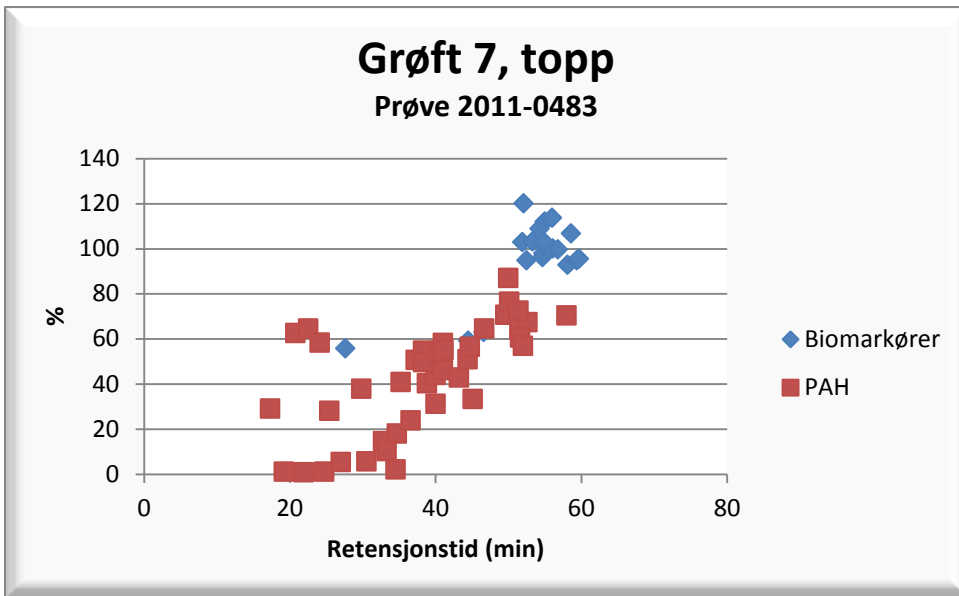
Grøft 7



Figur V102 Prosent forvitring av prøve 2011-0473 som er tatt nederst i grøft 7.

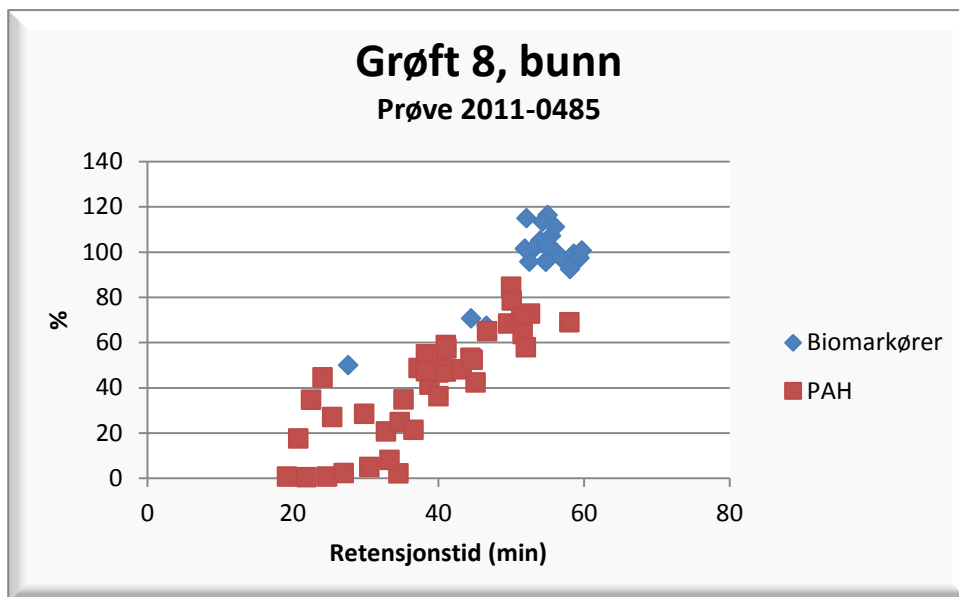


Figur V103 Prosent forvitring av prøve 2011-0477 som er tatt midt i grøft 7.

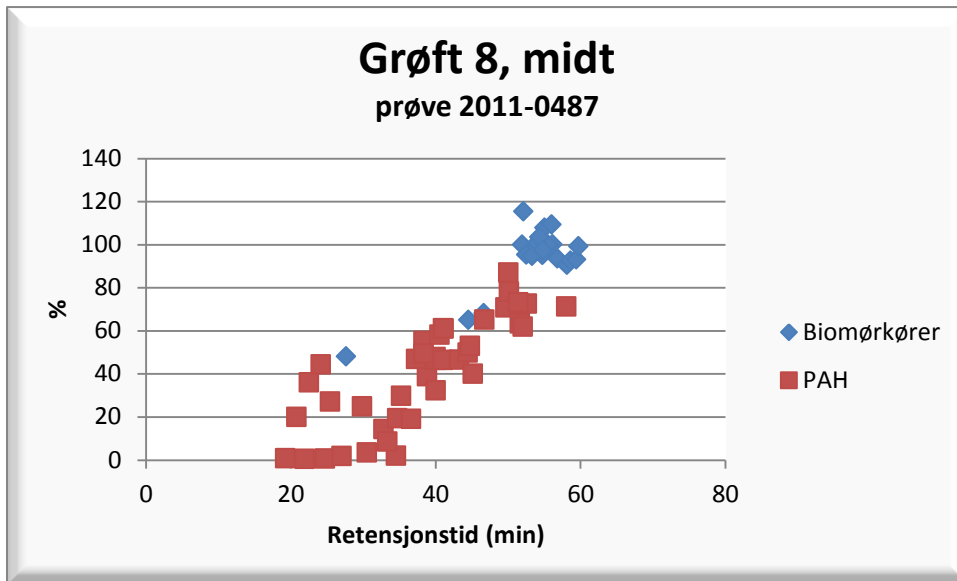


Figur V104 Prosent forvitring av prøve 2011-0483 som er tatt øverst i grøft 7.

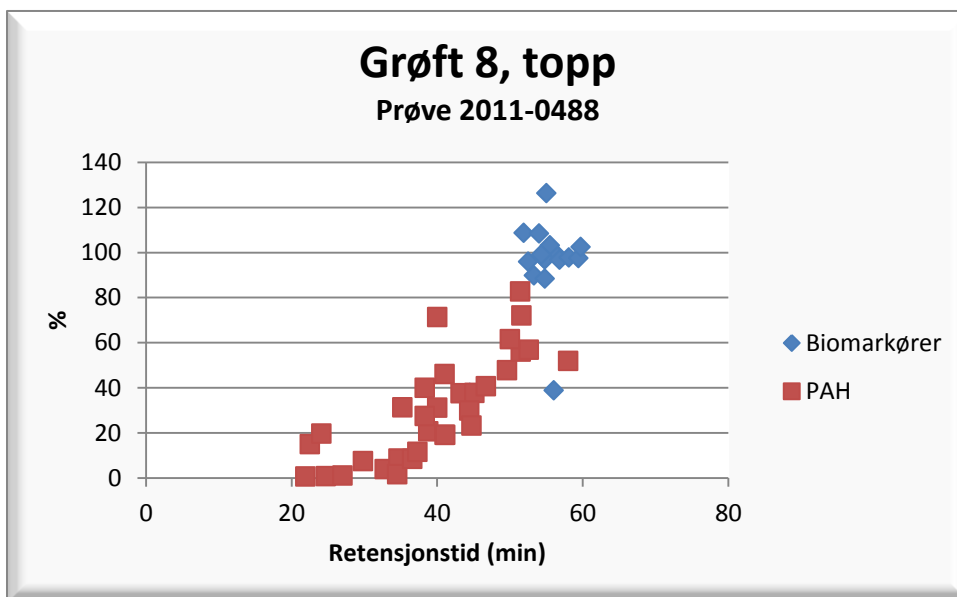
### Grøft 8



Figur V105 Prosent forvitring av prøve 2011-0485 som er tatt nederst i grøft 8.



Figur V106 Prosent forvitring av prøve 2011-0487 som er tatt midt i grøft 8.



Figur V107 Prosent forvitring av prøve 2011-0488 som er tatt øverst i grøft 8.

## Vedlegg 13 Oversikt over de ulike grøftene

Tabell V9 Oversikt over konsentrasjonene i de ulike prøvene

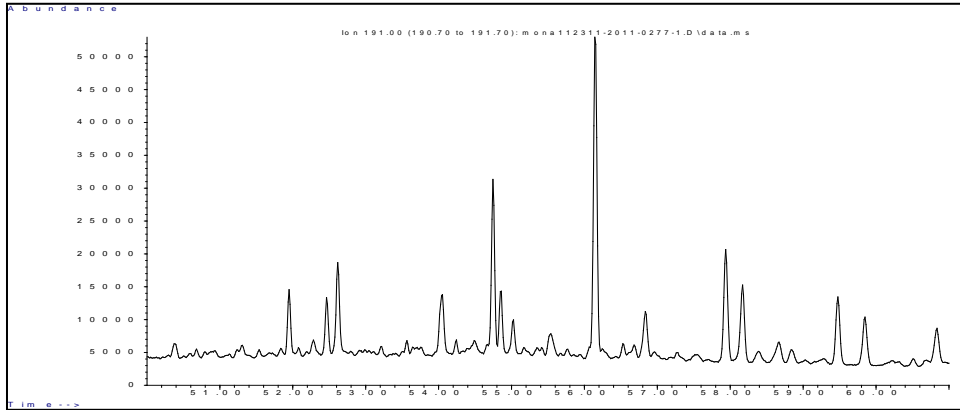
Sampl Id	mg/kg	Grøft
2011-0445	0,001	1*
2011-0446	0,001	1**
2011-0447	0,001	1***
2011-0448	0,006	2*
2011-0449	0,016	2**
2011-0450	0,092	2***
2011-0452	0,001	3*
2011-0453	0,054	3**
2011-0454	0,086	3***
2011-0456	0,048	4*
2011-0459	0,109	4**
2011-0463	0,132	4***
2011-0464	0,012	5*
2011-0466	0,102	5**
2011-0468	0,001	5***
2011-0469	0,088	6*
2011-0470	0,083	6**
2011-0472	0,162	6***
2011-0473	0,001	7*
2011-0477	0,122	7**
2011-0483	0,053	7***
2011-0485	0,048	8*
2011-0487	0,053	8**
2011-0488	0,016	8***

\*prøve fra bunnen av grøften, \*\*prøve fra midt i grøften, \*\*\*prøve fra toppen av grøften

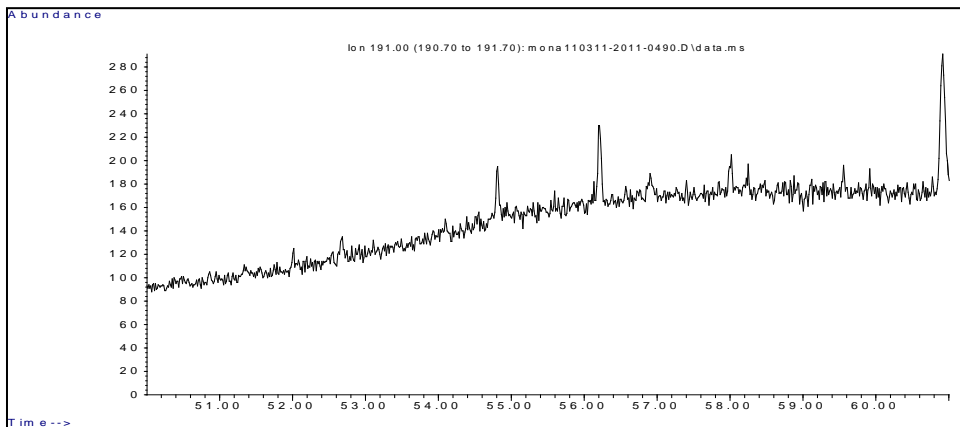


## Vedlegg 14 Ionekromatogram av prøver fra referansegrøftene

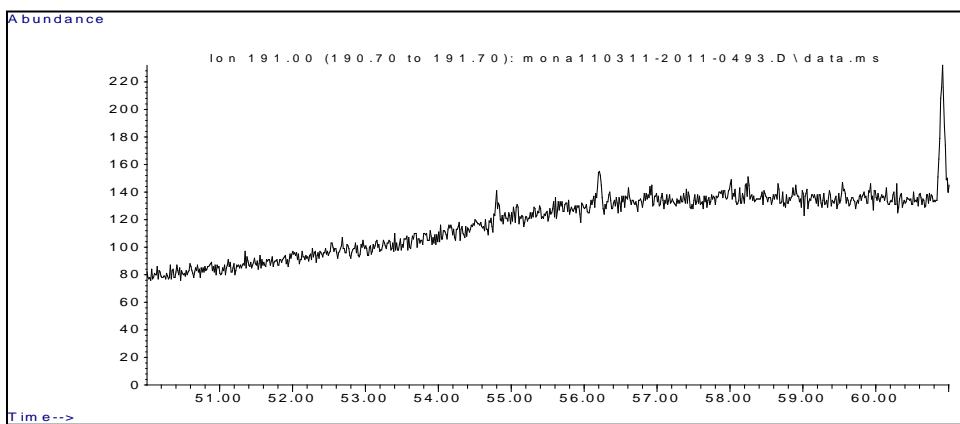
### m/z 191 Hopaner



Figur V108 Ionekromatogram av referanseprøve som ikke har vært på strandsonen.

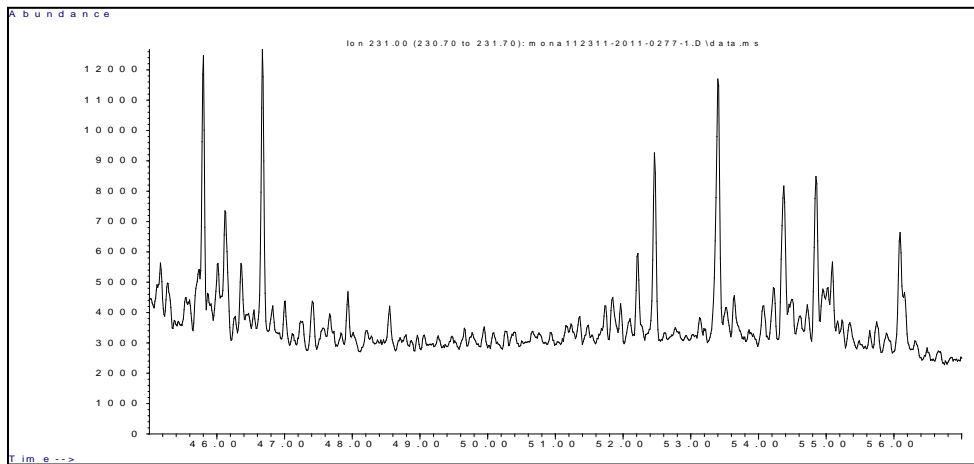


Figur V109 Prøve fra referansegrøft (-20 m)

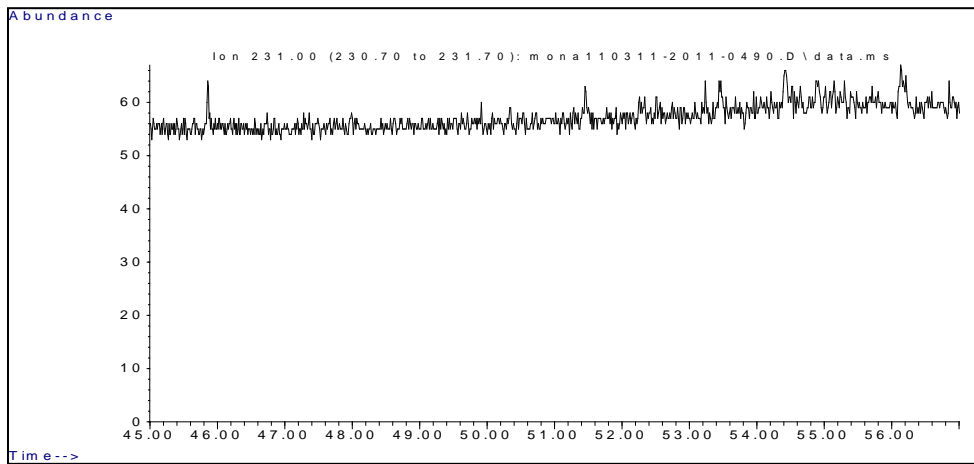


Figur V110 Prøve fra referansegrøft (+20 m)

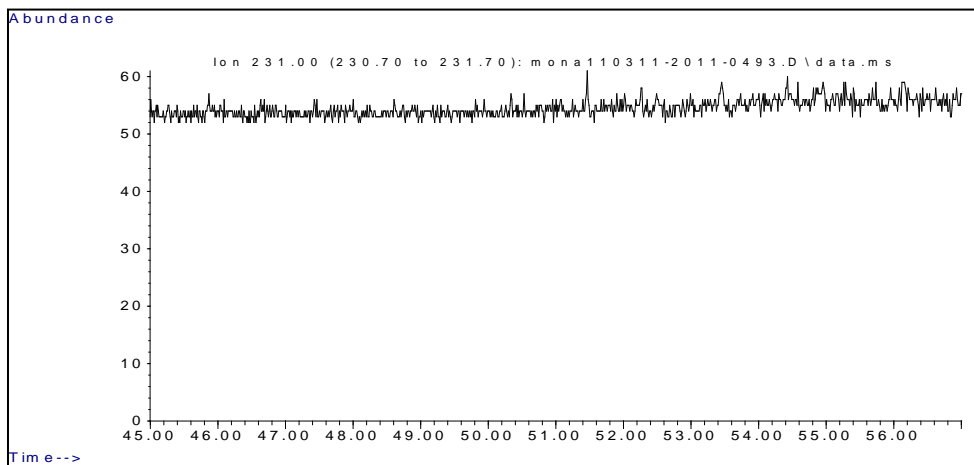
### m/z 231 Triaromatiske steraner



Figur V111 Ionekromatogram av referanseprøve som ikke har vært på strandsonen.

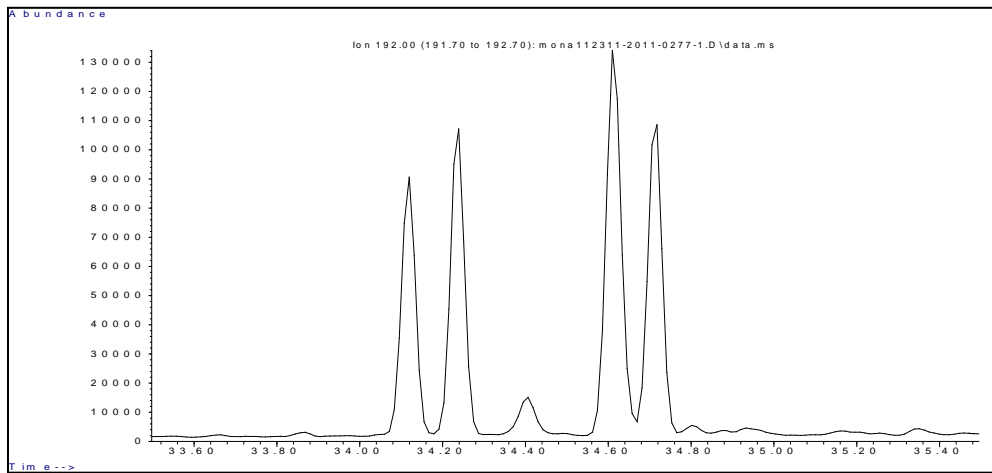


Figur V112 Prøve fra referansegrøft (-20 m)

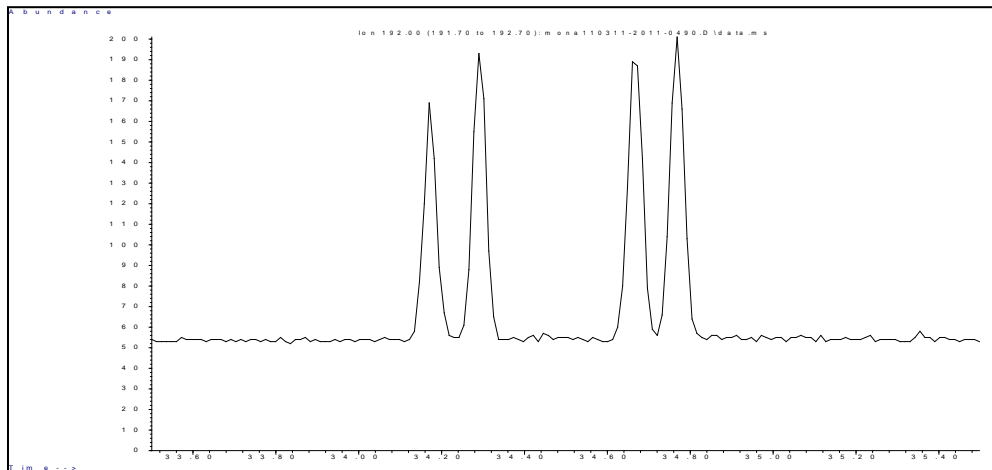


Figur V113 Prøve fra referansegrøft (+20 m)

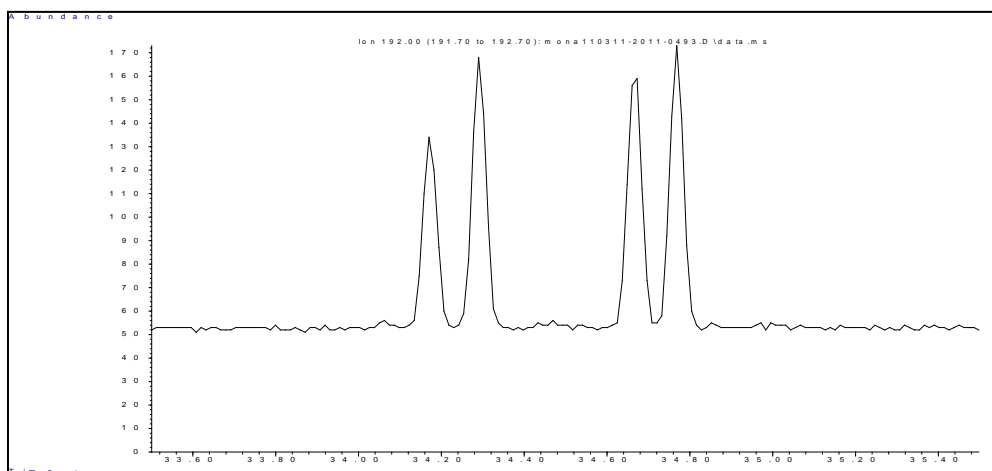
m/z 192 C<sub>1</sub>-fenantrener/antracener



Figur V114 Ionekromatogram av referanseprøve som ikke har vært på strandsonen.

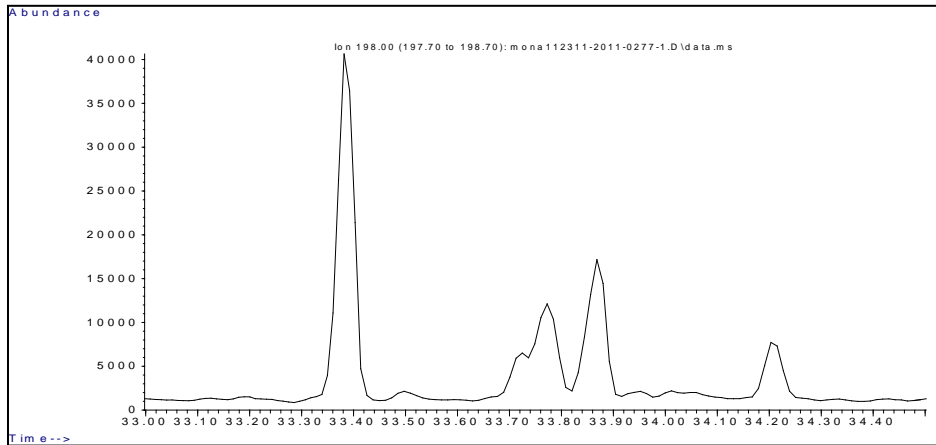


Figur V115 Prøve fra referansegrøft (-20 m)

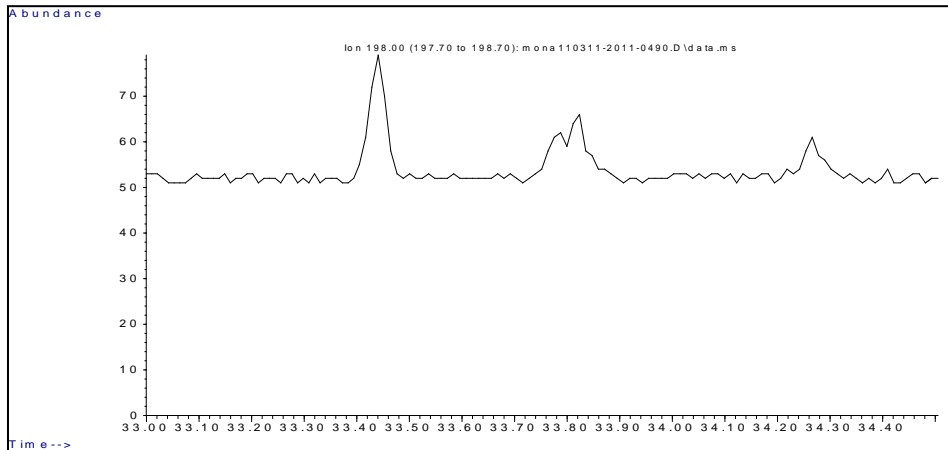


Figur V116 Prøve fra referansegrøft (+20 m)

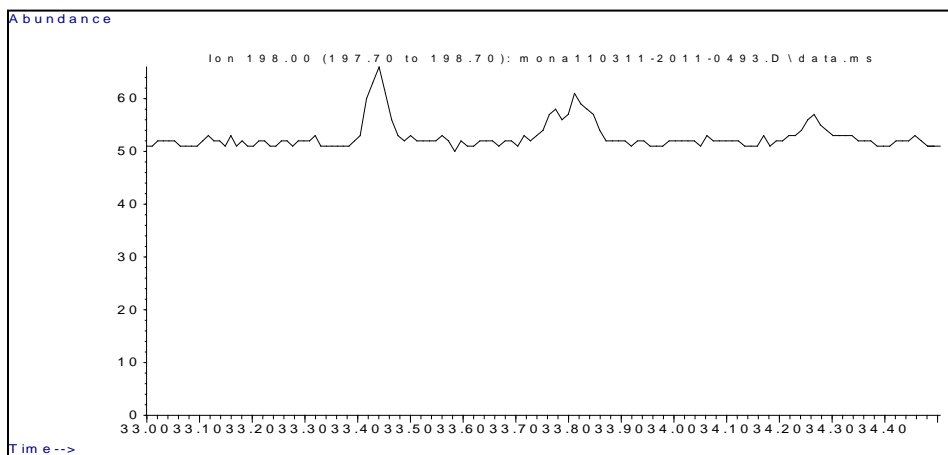
**m/z 198 C<sub>1</sub>-dibenzotiofener**



**Figur V117** Ionekromatogram av referanseprøve som ikke har vært på strandsonen.

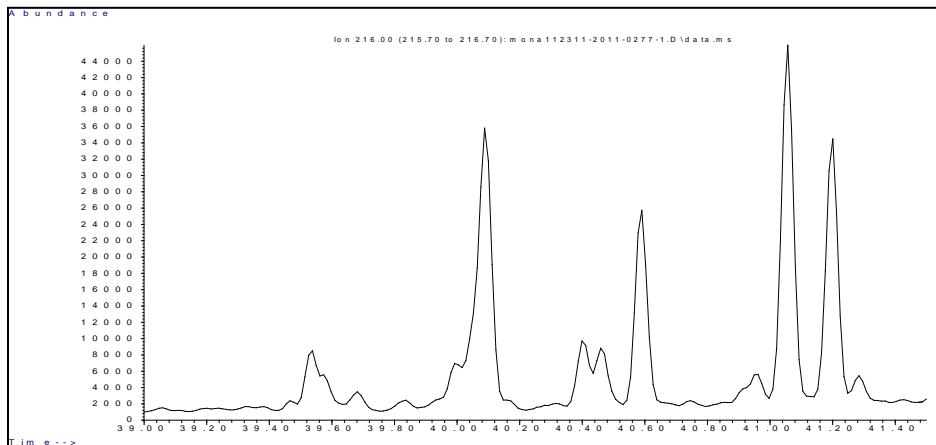


**Figur V118** Prøve fra referansegrøft (-20 m)

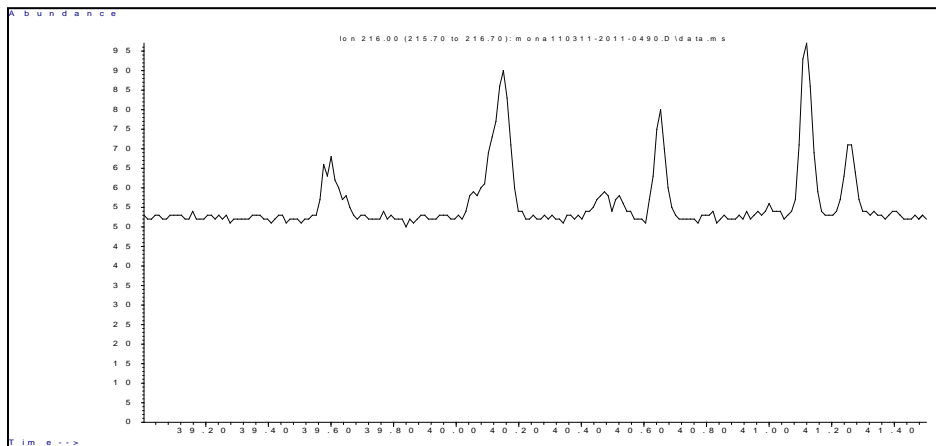


**Figur V119** Prøve fra referansegrøft (+20 m)

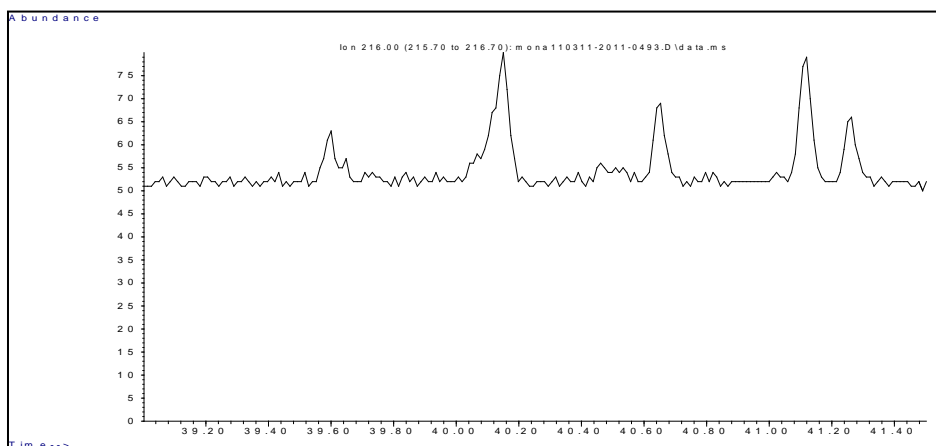
**m/z 216 C<sub>1</sub>-fluorantener/pyrener**



**Figur V120** Ionekromatogram av referanseprøve som ikke har vært på strandsonen.



**Figur V121** Prøve fra referansegrøft (-20 m)



**Figur V122** Prøve fra referansegrøft (+20 m)