

Pilotstudie av nye organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området

Stepan Boitsov, Jarle Klungsoyr og Henning K.B.Jensen



Foto: Kjell Westheim



HAVFORSKNINGSINSTITUTTET
INSTITUTE OF MARINE RESEARCH

PROSJEKTRAPPORT



Nordnesgaten 50, Postboks 1870 Nordnes, 5817 BERGEN
Tlf. 55 23 85 00, Fax 55 23 85 31, www.imr.no

| | | | |
|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Tromsø | Flødevigen | Austevoll | Matre |
| 9294 TROMSØ | 4817 HIS | 5392 STOREBØ | 5984 MATREDAL |
| Tlf. 55 23 85 00 | Tlf. 37 05 90 00 | Tlf. 55 23 85 00 | Tlf. 55 23 85 00 |
| Fax 77 60 97 01 | Fax 37 05 90 01 | Fax 56 18 22 22 | Fax 56 36 75 85 |

Rapport:
Prosjektrapport – Rapport fra Havforskningen nr. 37-2016

Tittel:
Pilotstudie av nye organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området

Forfatter(e):
S. Boitsov
J. Klungsøyr
H.K.B. Jensen

Distribusjon:

Åpen

HI-prosjektnr.:

80944-03

Oppdragsgiver(e):

MAREANO

Oppdragsgivers referanse:

Dato:

Desember 2016

Program:

MAREANO

Forskningsgruppe:

429 Miljøkjemi

Antall sider totalt: 16

Sammendrag (norsk):

Målinger av fem stoffgrupper av nye miljøgifter i ti sedimentprøver fra MAREANO-området ble utført for å vurdere behovet for mer regelmessig kartlegging av disse miljøgiftene under MAREANO. To av de studerte stoffgruppene, alkylfenoler og PFAS, ble funnet i de fleste prøver fra hele MAREANO-området, og det foreslås å fortsette kartlegging av disse to stoffgruppene. De to andre stoffgruppene, PFR og siloksaner, ble funnet kun i et fåtall prøver og for det meste i lave nivåer, og er ikke foreslått til videre kartlegging. Det ble ikke mulig å lage en konklusjon om den femte studerte stoffgruppen, klorerte parafiner, på grunn av metodiske problemer.

Summary (English):

Measurements of five new groups of organic contaminants have been carried out in ten sediment samples from the MAREANO area to evaluate needs for further mapping under MAREANO on a regular basis. Two of the studied groups of contaminants, alkylphenols and PFAS, were found in the majority of the samples from throughout the MAREANO area, and it is suggested that the compounds are included in further mapping. Two other groups of contaminants, PFR and siloxanes, were only found in a few samples in low quantities, and are not recommended for further mapping. It was not possible to reach a conclusion regarding the fifth studied group of contaminants, chlorinated paraffins, due to method problems.

Emneord (norsk):

1. Nye organiske miljøgifter
2. Sedimenter
3. MAREANO

Subject heading (English):

1. New organic contaminants
2. Sediments
3. MAREANO

Innholdsfortegnelse

| | |
|--|---------|
| I. Innledning |4 |
| Problemstilling og bakgrunn |4 |
| Beskrivelse av de studerte miljøgiftene |6 |
| Tilstandsklasser for vurdering av miljøkvalitet |7 |
| Formål med pilotstudien |7 |
| II. Metoder |8 |
| Prøvetaking |8 |
| Analyser |9 |
| III. Resultater |10 |
| Siloksaner |10 |
| Klorparafiner |10 |
| PFR |11 |
| Alkylfenoler, alkylfenoletoksylder og bisfenol A |12 |
| PFAS |13 |
| V. Konklusjoner |14 |
| VI. Referanser |15 |

I. Innledning

Problemstilling og bakgrunn

Denne rapporten inneholder resultater av målinger av såkalte nye organiske miljøgifter i ti sedimentprøver samlet under MAREANO-toktene i Barentshavet og Norskehavet i perioden 2009-2015. De miljøgiftene som allerede inngår i regelmessig MAREANO-kartlegging ble rapportert i de samme prøvene tidligere (se rapportene på www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter).

Miljøgiftene som ble valgt for denne pilotstudien (se tabell 1) er blitt vurdert å kunne utgjøre potensielt nye miljøproblem i de siste 10-15 årene, og kalles derfor ofte "nye miljøgifter". Det mangler regulering, nasjonalt og internasjonalt, for de fleste av disse stoffene, og det er derfor viktig å kunne påvise omfang av problemet for å oppnå forsvarlig bruk og håndtering av stoffene. Dette er relevant først og fremst i belastede kystområder som havner og industrielle kystsoner, men også åpent hav kan bli påvirket av de nye typene miljøgifter gjennom langtransporterte tilførsler.

Tabell 1. Stoffer utvalgt til analyse (i prioritetsrekkefølge satt opp av Miljødirektoratet).

| Stoffgruppe i prioritert rekkefølge | Enkeltforbindelser (engelsk) | Forkortelse |
|--|---|-------------|
| 1. PFAS (per- og polyflourerte alkylstoffer, engelsk: <i>per- and polyfluorinated alkylated substances</i>) | <i>Perfluorooctane sulfonamide</i> | PFOSA |
| | <i>Perfluorobutane sulfonate</i> | PFBS |
| | <i>Perfluoropentane sulfonate</i> | PFPS |
| | <i>Perfluorohexane sulfonate</i> | PFHxS |
| | <i>Perfluoroheptane sulfonate</i> | PFHpS |
| | <i>Perfluorooctane sulfonate branched</i> | brPFOS |
| | <i>Perfluorooctane sulfonate</i> | PFOS |
| | <i>Perfluorononane sulfonate</i> | PFNS |
| | <i>Perfluorodecane sulfonate</i> | PFDCS |
| | <i>Perfluorohexanoate</i> | PFHxA |
| | <i>Perfluoroheptanoate</i> | PFHpA |
| | <i>Perfluorooctanoate</i> | PFOA |
| | <i>Perfluorononanoate</i> | PFNA |
| | <i>Perfluorodecanoate</i> | PFDA |
| | <i>Perfluoroundecanoate</i> | PFUnA |
| | <i>Perfluorododecanoate</i> | PFDoA |
| | <i>Perfluorotridecanoate</i> | PFTriA |
| | <i>Perfluorotetradecanoate</i> | PFTeA |
| <i>6:2 Fluorotelomer sulfonic acid</i> | 6:2 FTS | |
| <i>8:2 Fluorotelomer sulfonic acid</i> | 8:2 FTS | |
| 2. Klorparafiner | <i>Short chain chlorinated paraffines (C10-C13)</i> | SCCP |
| | <i>Medium chain chlorinated paraffines (C14-C17)</i> | MCCP |
| 3. Fosfororganiske flammehemmere (PFR, engelsk: <i>phosphorus flame retardants</i>) | <i>Triethyl phosphate</i> | TEP |
| | <i>Tris(2-chloroethyl)phosphate</i> | TCEP |
| | <i>Tripropyl phosphate</i> | TPrP |
| | <i>Tris(2-chloroisopropyl) phosphate (3 isomerer)</i> | TCIPP |
| | <i>Triisobutyl phosphate</i> | TiBP |
| | <i>Butyl diphenyl phosphate</i> | BdPhP |
| | <i>Triphenylphosphate</i> | TPhP |
| | <i>Dibutylphenyl phosphate</i> | DBPhP |
| | <i>Tri-n-butyl phosphate</i> | TnBP |
| | <i>Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate</i> | TDCIPP |
| | <i>Tris(2-butoxyethyl) phosphate</i> | TBOEP |
| | <i>Tricresylphosphate</i> | TCP |
| | <i>2-Ethylhexyldiphenylphosphate</i> | EHDP |
| | <i>Tris(2-ethylhexyl)phosphate</i> | TEHP |
| 4. Siloksaner | <i>Octamethylcyclotetrasiloxane</i> | D4 |
| | <i>Decamethylcyclopentasiloxane</i> | D5 |
| | <i>Dodecamethylcyclohexasiloxane</i> | D6 |
| 5. Alkylfenoler og alkylfenollignende forbindelser | <i>4-tert-octylphenol</i> | 4tOP |
| | <i>4-tert- octylphenol monoethoxylate</i> | 4tOP-EO1 |
| | <i>4-tert- octylphenol diethoxylate</i> | 4tOP-EO2 |
| | <i>Technical 4-nonylphenol</i> | 4NP |
| | <i>4-iso-nonylphenol monoethoxylate</i> | 4NP-EO1 |
| | <i>4-iso-nonylphenol diethoxylate</i> | 4NP-EO2 |
| | <i>Bisphenol A</i> | BPA |

Beskrivelse av de studerte miljøgiftene

PFAS er en gruppe perfluoroalkylerte forbindelser som er persistente i marint miljø og kan tas opp av biota og bioakkumuleres. De mistenkes å kunne ha negative helseeffekter av flere forskjellige typer, både for mennesker og andre levende organismer (Corsini et al., 2014), og er funnet i forskjellige mengder i vannmiljø over hele verden (Rayne & Forest, 2009). De brukes som flammehemmere, bl.a. i offshore-næringen. Miljødirektoratets studie utført i 2007 i Barentshavet fant spormengder av enkelte stoffer i denne gruppen (PFOS) i sedimenter (SFT, 2008a), mens tidligere studier har rapportert tilsvarende lave nivåer i marine sedimenter fra forskjellige steder i norsk Arktis (SFT, 2008b). Spormengder av enkelte PFAS ble også funnet i marine sedimenter fra norske arktiske strøk i en nylig utført screening-studie (Miljødirektoratet, 2013). Studier utført i andre områder i arktiske strøk har påvist nivåer av enkelte PFAS som var like høye eller høyere enn nivåer av bromerte og klorerte miljøgifter, for eksempel Kelly et al., 2009.

Klorparafiner er persistente forbindelser som kan tas opp og akkumuleres av biota. De er toksiske og kreftfremkallende. De brukes som tilsetninger til materialer ved høytemperaturprosesser, til maling, som flammehemmere, m.m. (Marvin et al., 2003). Kortkjedete klorparafiner (SCCP) ble funnet over bakgrunnsnivå i sedimenter fra Barentshavet i 2007-studiet, men var lavere enn effektgrensen (SFT, 2008a). Mellomkjedete klorparafiner (MCCP) ble ikke funnet i sedimentene i 2007. I 2013 ble både SCCP og MCCP funnet i forskjellige biota-arter i norske arktiske strøk (Miljødirektoratet, 2013), mens de ble tidligere påvist i forskjellige deler av arktisk miljø over hele Arktis (Vorkamp & Rigét, 2014).

Noen typer av fosfororganiske forbindelser brukt som flammehemmere (PFR) er persistente i marint miljø og kan være meget toksiske for marine organismer (Van der Veen & De Boer, 2012). I 2007-studiet fant man ikke PFR over deteksjonsgrense i sedimenter fra Barentshavet, og klarte ikke å bestemme bakgrunnsnivå for denne stoffgruppen (SFT, 2008a). I 2011 ble flere typer av PFR funnet i forskjellige biota-arter fra norske polare områder, inkludert lodde (Klif, 2011).

Siloksaner er en gruppe organiske forbindelser som brukes bl.a. i kosmetikk og kommer derfor ut i det marine miljø blant annet med avløpsvann. Enkelte siloksaner har vært vurdert som persistente og toksiske (Rücker & Kümmerer, 2015). 2007-studiet fant nivåer av D5-siloksan i sedimenter fra Barentshavet som var mye lavere enn det som tidligere er påvist i kystnære strøk og fjordområder (SFT, 2008a). Det mangler omfattende studier av siloksaner i nordlige havområder, men det ble funnet D5-siloksan i den marine næringskjeden i Oslofjorden, uten at det ble påvist biomagnifisering (Powell et al., 2010).

Bisfenol A, langkjedete alkylfenoler og deres etoksylater er en gruppe kjemiske stoffer som tilføres marint miljø fra forskjellige kilder (bl.a. avløpsvann; produsert vann fra oljeplattformer; m.m.) og kan ha hormonhermende effekt på marin biota (Servos, 1999; Bakke et al., 2013). I 2007-studiet ble det ikke funnet alkylfenoler over deteksjonsgrense i sedimentene, mens alkylfenoletoksylater ble funnet både på bakgrunnsnivå og ved noe høyere nivåer som antydte behov for videre undersøkelser. Bisfenol A ble funnet i forskjellige konsentrasjoner innenfor bakgrunnsnivå (SFT, 2008a).

Tilstandsklasser for vurdering av miljøkvalitet

Miljødirektoratet har utarbeidet et eget klassifiseringssystem for nivåene av enkelte organiske miljøgifter i marine sedimenter, basert på internasjonalt etablerte systemer for miljøkvalitetsstandarder (*Environmental Quality Standards*, EQS) og risikovurdering av kjemikalier i EU (Miljødirektoratet, 2016). Miljødirektoratets klassifisering er i utgangspunktet utviklet for fjord- og havneområder, men kan fungere som en nyttig pekepinn for vurdering av miljøtilstanden også i åpent hav. Miljødirektoratets tilstandsklasser for aktuelle miljøgifter i sedimenter er vist i tabell 2.

Tabell 2. Miljødirektoratets tilstandsklasser for nye organiske miljøgifter i marine sedimenter (Miljødirektoratet, 2016).

| Tilstandsklasse | Klasse I Bakgrunn | Klasse II AA-EQS* | Klasse III MAC-EQS* | Klasse IV | Klasse V Omfattende akutt tox eff. |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|-----------|--|
| PFOS, µg/kg t.v. | - | <0,23 | 0,23-72 | >72 | - |
| PFOA, µg/kg t.v. | - | <71 | >71 | - | - |
| Bisfenol A, µg/kg t.v. | - | <1,1 | 1,1-79 | 79-790 | >790 |
| 4-nonylfenol, µg/kg t.v. | 0 | < 16 | 16-107 | 107-214 | >214 |
| 4-tert-oktylfenol, µg/kg t.v. | 0 | <0,27 | 0,27-7,3 | 7,3-36 | >36 |
| D5, mg/kg t.v. | - | <0,044 | 0,044-2,6 | 2,6-26 | >26 |
| MCCP, mg/kg t.v. | - | <4,6 | 4,6-27 | 27-54 | >54 |
| TCEP, µg/kg t.v. | - | <72 | 72-562 | 562-5620 | >5620 |

* AA-EQS: Environmental quality standard, annual average. MAC-EQS: Environmental quality standard, maximum annual concentration.

Formål med pilotstudien

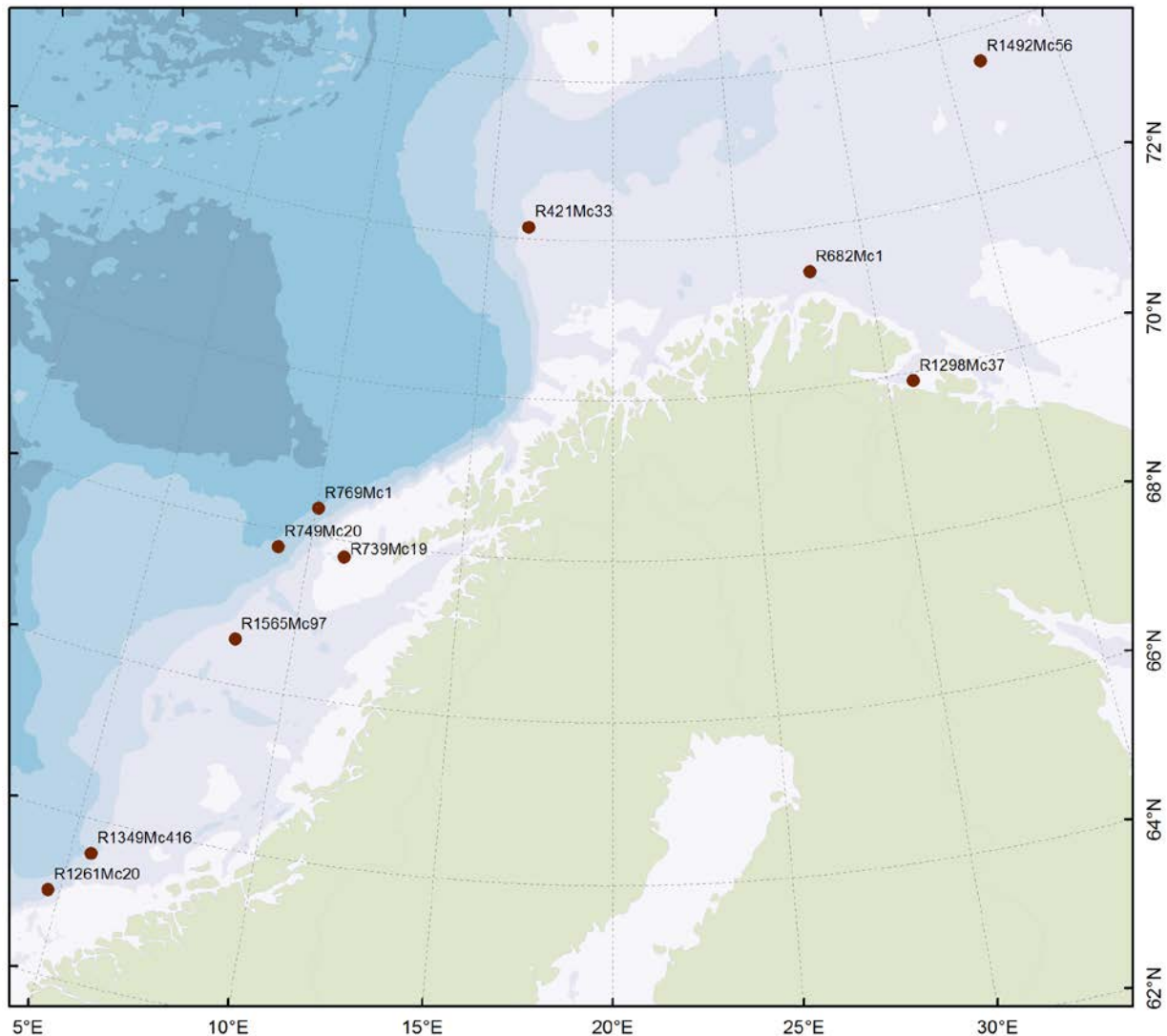
Det generelle formålet med pilotstudien var å etablere behovet for mer regelmessig kartlegging i MAREANO av de nye gruppene av organiske miljøgifter i norske havområder. Det ble satt videre følgende detaljerte mål for studien:

- I. Bestemme tilstedeværelse og nivåer av de 5 stoffgruppene i sedimenter fra MAREANO-området,
- II. Konkludere om det er behov for videre oppfølging av disse stoffgruppene i norske havområder i nord,
- III. Etablere helhetlig metode (fra prøvetaking til rapportering) for de nye stoffgruppene.

II. Metoder

Prøvetaking

Resultatene er basert på analyser av prøver innsamlet ved 10 lokaliteter over hele MAREANO-området kartlagt i 2006-2015. Lokalitetene er vist i figur 1 og er beskrevet detaljert i tabell 3.



Figur 1. Sedimentprøvetakingslokaliteter i MAREANO-området brukt i pilotstudien. "R" står for MAREANO-programmets prøvetakingsstasjonsnummer, og "Mc" står for multicorer-prøvetakingsnummer.

Innsamling av sedimentprøver ble utført i samarbeid mellom geokjemikere fra Norges geologiske undersøkelse (NGU) og kjemikere fra Havforskningsinstituttet. Havforskningsinstituttets forskningsfartøy ble benyttet til prøvetakingstoktene. Sedimentkjernene ble samlet med en multicorer (KC-Danmark, MODEL 73.000). Sedimentkjernene ble forseglet om bord direkte etter prøvetaking med sjøvann helt til toppen av rørene. Ni av de ti sedimentkjernene er daterte med Pb²¹⁰. Den ene sedimentkjernen som ikke er datert er R1565MC97. De ni daterte sedimentkjerner viser at det er aktiv sedimentasjon, og det er sannsynligvis også tilfellet for R1565MC97.

Tabell 3. *Prøvetakingslokaliteter under MAREANO-toktene benyttet i pilotstudien.*

| Stasjon | Dato | Breddegrad, N | Lengdegrad, Ø | Vanddybde, m |
|-------------|------------|---------------|---------------|--------------|
| R421 MC33 | 24.04.2009 | 72°08,77' | 16°32,81' | 385 |
| R682 MC001 | 20.04.2011 | 71°27,11' | 27°45,34' | 403 |
| R739 MC019 | 15.09.2011 | 67°47,74' | 11°09,53' | 264 |
| R749 MC020 | 22.09.2011 | 67°47,09' | 08°59,56' | 1863 |
| R769MC01 | 29.04.2012 | 68°20,84' | 10°04,29' | 1964 |
| R1261 MC20 | 29.09.2013 | 63° 01,88' | 04° 41,10' | 768 |
| R1298 MC37 | 15.04.2014 | 69°53,90' | 30°55,09' | 314 |
| R1349 MC416 | 20.06.2014 | 63°35,44' | 5°34,40' | 767 |
| R1492 MC56 | 14.06.2015 | 73°35,99' | 36°34,60' | 258 |
| R1565 MC97 | 01.09.2015 | 66°33,31' | 08°13,61' | 338 |

Analyser

Sedimentkjernene ble oppbevart i uberørt tilstand med sjøvann på toppen av sedimentoverflatelaget ved romtemperatur på NGU sitt prøvelager. Før analyse ble de utvalgte kjernene plassert utendørs for å unngå kilder for kontaminanter innendørs. Overflatelaget (0-2 cm øvre sedimentsjiktet) ble tatt ut mha. spade av rustfritt stål, samtidig med tilsvarende uttak av en feltblankprøve tilsendt av NILU. Prøvene ble plassert i beholdere av glødet glass og sendt til NILU for analyse. Analysene av PFAS, PFR, klorparafiner og siloksaner ble utført på NILU, mens det til analysene av alkylfenoler og alkylfenoletoksyler ble benyttet en underleverandør, IVL (Stockholm). De nødvendige prøvemengdene og deteksjonsgrensene for analysene er vist i tabell 4.

Tabell 4. *Deteksjonsgrensene (Limits of Detection, LoD) og nødvendige prøvemengder for analyserte stoffgrupper.*

| Stoffgruppe | Klorparafiner | PFAS | Fenoler | PFR | Siloksaner |
|---------------------|---------------|-----------------|----------|------------|------------|
| LoD, µg/kg t.v. | 4 – 20 | 0,002 – 0,03 | 0,3 – 10 | 0,01 – 0,5 | 1 – 10 |
| Prøvemengde, g t.v. | 20 | 40 | 20 | 20 | 10 |

III. Resultater

Siloksaner

Resultater av målinger av siloksaner er vist i tabell 5.

Tabell 5. Nivåer av siloksaner i overflatesedimenter fra 10 lokaliteter i MAREANO-området, µg/kg tørrvekt. Målegrensene (LOQ) er angitt i µg/kg tørrvekt, mens deteksjonsgrensene (LOD) er angitt i tabell 4. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2, og andre nivåer over LOQ er vist med gråtone. Nivåene som er under LOQ men over LOD er vist med fet skrift.

| Stoff | LOQ | R1261 MC20 Norskehavet - sør | R1349 MC416 | R1565 MC97 | R749 MC20 | R739 MC19 | R769 MC01 | R421 MC033 | R682 MC01 | R1492 MC56 | R1298 MC37 Varangerfjorden |
|-------|-----|------------------------------------|----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|-------------------------------|
| D4 | 6,0 | <LOQ | <LOQ | <LOD | <LOD | <LOD | 8,6 | <LOD | <LOQ | <LOQ | <LOQ |
| D5 | 1,7 | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOQ | <LOD | <LOD | <LOD | <LOQ |
| D6 | 6,9 | <LOQ | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOQ |

D5- og D6-siloksaner er under kvantifiseringsgrensen (LOQ, hhv. 1,7 og 6,9 µg/kg t.v.) i alle prøver, tilsvarende tilstandsklasse II (AA-EQS) for D5. D4-siloksaner er over LOQ (6,0 µg/kg t.v.) ved én stasjon, R769 på skråningen vest for Vesterålen, med målt nivå 8,6 µg/kg tv. Nivåene er dermed lave overalt, og lavere enn det som er rapportert for østlig del av Barentshavet i SFT, 2008a. Videre kartlegging anses som unødvendig.

Klorparafiner

Resultater av målinger av klorparafiner er vist i tabell 6.

Tabell 6. Nivåer av klorparafiner i overflatesedimenter fra 10 lokaliteter i MAREANO-området, µg/kg tørrvekt. Målegrensene (LOQ) er angitt i µg/kg tørrvekt, mens deteksjonsgrensene (LOD) er angitt i tabell 4. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2. Nivåene som er under LOQ men over LOD er vist med fet skrift. NB! De angitte nivåene er alle under LOQ og vises kun for å belyse metodiske utfordringer.

| Stoff | LOQ | R1261 MC20 Norskehavet - sør | R1349 MC416 | R1565 MC97 | R749 MC20 | R739 MC19 | R769 MC01 | R421 MC033 | R682 MC01 | R1492 MC56 | R1298 MC37 Varangerfjorden |
|-------|------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|
| SCCP | 1393 | 452 (<LOQ) | 79 (<LOQ) | 107 (<LOQ) | 92 (<LOQ) | 58 (<LOQ) | 514 (<LOQ) | 117 (<LOQ) | 139 (<LOQ) | 100 (<LOQ) | 1081 (<LOQ) |
| MCCP | 19 | 2,9 (<LOQ) | 4,6 (<LOQ) | 2,3 (<LOQ) | 3,4 (<LOQ) | 2,8 (<LOQ) | 5,3 (<LOQ) | 0,8 (<LOQ) | 3,1 (<LOQ) | 1,8 (<LOQ) | 4,1 (<LOQ) |

Alle klorparafiner er under LOQ i alle prøver. Imidlertid er LOQ høye, 19 µg/kg t.v. for MCCP og 1393 µg/kg t.v. for SCCP. Høye LOQ forklares av høye nivåer funnet i feltblank, og er basert på 10 ganger feltblank-nivå. Nivåene funnet i MAREANO prøver er under denne grensen, men er målt høyt i flere

prøver for SCCP, opptil 1081 ng/g tv ved stasjon R1298 i Varangerfjorden. Det er foreløpig umulig å vurdere om det er reelt høye nivåer i prøvene fra åpent hav.

Metodiske problemer gjør det umulig å vurdere resultatene. Videre kartlegging anbefales ikke nå på grunn av at denne stoffgruppen er for vanskelig å måle på. Forbedrete analysemetoder med lavere målegrenser bør utvikles før nye analyser gjennomføres.

PFR

Resultater av målinger av PFR er vist i tabell 7.

Tabell 7. Nivåer av PFR i overflatesedimenter fra 10 lokaliteter i MAREANO-området, µg/kg tørrvekt. Målegrensene (LOQ) er angitt i µg/kg tørrvekt, mens deteksjonsgrensene (LOD) er angitt i tabell 4. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2, og andre nivåer over LOQ er vist med gråtone. Nivåene som er under LOQ men over LOD er vist med fet skrift.

| Stoff | LOQ | R1261 MC20 Norskehavet - sør | R1349 MC416 | R1565 MC97 | R749 MC20 | R739 MC19 | R769 MC01 | R421 MC033 | R682 MC01 | R1492 MC56 | R1298 MC37 Varanger- fjorden |
|--------|------|------------------------------------|----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------------------------------|
| TEP | 0,58 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOD | < LOD |
| TCEP | 0,21 | < LOQ | < LOQ | < LOD | 0,34 | < LOD | 0,60 | < LOD | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| TPrP | 0,04 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| TCIPP | 1,2 | 21 | < LOQ | < LOD | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOD | 1,2 | < LOQ | < LOQ |
| TiBP | 0,57 | 0,82 | < LOQ | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOD | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| BdPhP | 0,03 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| TPHP | 0,23 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOD |
| DBPhP | 0,03 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| TnBP | 0,27 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| TDCIPP | 5,8 | < LOD | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOQ |
| TBOEP | 16 | < LOQ | < LOD | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOD |
| TCP | 1,6 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOD | < LOQ | < LOQ | < LOQ |
| EHDP | 0,32 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOD |
| TEHP | 0,78 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |

Alkylfenoler, alkylfenoletoksyler og bisfenol A

Resultater av målinger av alkylfenoler er vist i tabell 8.

Tabell 8. Nivåer av alkylfenoler, alkylfenoletoksyler og bisfenol A i overflatesedimenter fra 10 lokaliteter i MAREANO-området, µg/kg tørrvekt. Målegrensene (LOQ) er angitt i µg/kg tørrvekt, mens deteksjonsgrensene (LOD) er angitt i tabell 4. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2. Nivåene som er under LOQ men over LOD er vist med fet skrift.

| Stoff | LOQ | R1261 MC20 Norskehavet - sør | R1349 MC416 | R1565 MC97 | R749 MC20 | R739 MC19 | R769 MC01 | R421 MC33 | R682 MC01 | R1492 MC56 | R1298 MC37 Varangerfjorden |
|-----------------|------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| 4tOP | 2,3 | 4200 | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOQ | < LOQ | < LOD | < LOQ | < LOD | < LOD |
| 4tOP-EO1 | 0,90 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| 4tOP-EO2 | 0,90 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| 4NP | 30 | < LOQ | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| 4NP-EO1 | 20 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| 4NP-EO2 | 30 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| BPA | 8,6 | < LOQ | 120 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | 180 | < LOD |

Mens alle etoksylerne i alle prøvene ligger under deteksjonsgrensene (LOD, mellom 0,3 og 10 µg/kg t.v.), finner man relativt høye og/eller målbare nivåer av bisfenol A og alkylfenoler i enkelte prøver. Det er funnet en høy verdi 4200 µg/kg t.v. 4-tert-oktylfenol (4tOP) i prøve fra stasjon R1261 vest for kysten av Møre (den sørligste av de undersøkte stasjonene), som tilsvarer Miljødirektoratets Klasse V (akutt toksisk effekt). Nivåer av 4tOP ved fire andre stasjoner ligger under LOQ (2,3 µg/kg t.v.) men er målbare (LOD = 0,3 µg/kg t.v.), og ligger dermed i Klasse III (MAC-EQS). Nonylfenol (4NP) ligger under LOD (10 µg/kg t.v.) ved de fleste stasjoner, som tilsvarer tilstandsklasse II (AA-EQS). Ved to stasjoner inkludert den sørligste stasjon R1261 er 4NP målbare men er lavere enn LOQ (30 µg/kg t.v.), og kan derfor være enten i tilstandsklasse II eller III. Bisfenol A (BPA) ligger høyt ved to stasjoner på 120 og 180 µg/kg t.v., som begge to er i tilstandsklasse IV. Ved den sørligste stasjonen R1261 er BPA også påvist men ligger under LOQ (8,6 µg/kg t.v.), og må derfor være i tilstandsklasse III, mens ved resten av stasjonene er BPA under LOD på 2 µg/kg t.v.

Det er usikkert hvorvidt resultatene gjenspeiler et miljøproblem, siden nivåene er lave (under LOD) ved flere av stasjonene. Samtidig er det relativt høye LOQ og LOD for noen av forbindelsene, som ble levert til NILU av en underleverandør (IVL, Stockholm). Dette gjør klassifisering ift. de etablerte tilstandsklassene vanskelig, siden noen av LOD- og LOQ-verdiene overskrider grensene for tilstandsklasser. Tidligere undersøkelser i Barentshavet har påvist nivåer av BPA på rundt 10 µg/kg t.v. eller litt lavere (SFT, 2008a), som tilsvarer nivåer under LOQ i denne studien. Nivåer av alkylfenoler rapportert tidligere for Barentshavet var alle relativt lave, <2,1 µg/kg t.v. 4tOP og <1,3 µg/kg t.v. 4NP (SFT, 2008a), som også er under LOQ i denne studien. Alkylfenoletoksyler rapportert tidligere ble derimot målt høyere enn det som er funnet i denne studien, opptil 87 µg/kg t.v. 4tOP-EO1 og opptil 41 µg/kg t.v. 4NP-EO1 (SFT, 2008a).

Resultatene tyder på at det ikke er nødvendig med videre kartlegging av alkylfenoletoksyler. En større screening av bisfenol A og alkylfenoler kan derimot være aktuell for å bekrefte eller avkrefte funnene gjort i denne studien ift. høye nivåer ved enkelte stasjoner, før man eventuelt konkluderer om miljøtilstanden for disse stoffene. For å kunne lage en slik konklusjon, trenger man metode med relevante målegrenser, lavere enn det som ble oppnådd i denne studien.

PFAS

Resultater av målinger av PFAS er vist i tabell 9.

Tabell 9. Nivåer av PFAS i overflatesedimenter fra 10 lokaliteter i MAREANO-området, µg/kg tørrvekt. Målegrensene (LOQ) er angitt i µg/kg tørrvekt, mens deteksjonsgrensene (LOD) er angitt i tabell 4. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2, og andre nivåer over LOQ er vist med gråtone. Nivåene som er under LOQ men over LOD er vist med fet skrift.

| Stoff | LOQ | R1261 | R1349 | R1565 | R749 | R739 | R769 | R421 | R682 | R1492 | R1298 |
|------------------|-------|-------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-----------------|
| | | MC20 | MC416 | MC97 | MC20 | MC19 | MC01 | MC33 | MC01 | MC56 | MC37 |
| | | Norskehavet - sør | | Norskehavet | | | | Barentshavet | | | Varangerfjorden |
| PFOSA | 0,003 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFBS | 0,15 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFPS | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFHxS | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFHpS | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| brPFOS | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFOS | 0,03 | < LOD | < LOD | 0,05 | < LOD | 0,23 | < LOD | < LOD | < LOD | 0,08 | < LOD |
| PFNS | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFDCs | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFHxA | 0,003 | < LOD | < LOD | 0,07 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | 0,02 | < LOD |
| PFHpA | 0,003 | < LOD | < LOD | 0,06 | < LOD | <LOQ | <LOQ | < LOD | < LOD | 0,03 | <LOQ |
| PFOA | 0,003 | 0,31 | 0,08 | 0,42 | 0,09 | 0,36 | 0,30 | < LOD | < LOD | 0,28 | 0,01 |
| PFNA | 0,003 | 0,44 | <LOQ | 0,12 | 0,03 | 0,21 | 0,10 | < LOD | < LOD | 0,07 | < LOD |
| PFDCa | 0,003 | 0,09 | < LOD | < LOD | 0,02 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | 0,01 | < LOD |
| PFUnA | 0,15 | 0,15 | < LOD | < LOD | <LOQ | <LOQ | <LOQ | < LOD | < LOD | <LOQ | < LOD |
| PFDoA | 0,15 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFTriA | 0,15 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFTeA | 0,15 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| 6:2 FTS | 0,09 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| 8:2 FTS | 0,18 | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD | < LOD |
| PFAS Sum* | | 0,99 | 0,08 | 0,73 | 0,13 | 0,80 | 0,40 | < LOD | < LOD | 0,49 | 0,01 |

* - kvantifiserte forbindelser.

Tretten av de tjue målte PFAS-forbindelsene ligger under LOD i alle prøver. Fem forbindelser ligger over LOQ i noen få prøver, og to til (PFOA og PFNA) ligger over LOQ i nesten alle prøver. De målte nivåene ligger generelt lavt for enkeltforbindelser, opptil 0,44 µg/kg t.v. for PFNA i prøve fra den

sørligste stasjonen R1261 fra Norskehavet. Summerte nivåer er i snitt høyere i Norskehavet enn i Barentshavet, opptil 0,99 µg/kg t.v. for samme stasjon R1261. Ifølge klassifiseringen etablert av Miljødirektoratet, ligger nivåene i klasse II (AA-EQS) ved alle stasjoner for PFOA og ved alle unntatt én for PFOS, som er målt til klasse III (MAC-EQS) ved stasjon R739 i Norskehavet. Nivåene er sammenlignbare med det som er rapportert tidligere for marine sedimenter fra arktiske strøk (SFT, 2008a; SFT, 2008b), og er høyere for noen forbindelser enn det som ble rapportert for sedimenter fra Lofoten-området (Miljødirektoratet, 2013).

Resultatene viser at flere PFAS-forbindelser er blitt funnet i målbare nivåer i hele MAREANO-området, i samsvar med tidligere studier. Selv om nivåene er relativt lave, er de i noen tilfeller på grensen av maksimalt tillatte nivåer ift. etablert miljøkvalitetsstandard (MAC-EQS, tilstandsklasse III). PFAS er menneskeskapt og meget persistente i miljøet, og lave nivåer i sedimenter kan bidra til biomagnifisering i marine organismer, som diskutert i andre studier (bl.a. Miljødirektoratet, 2013). Dette gjør at PFAS bør overvåkes videre i norsk arktisk marint miljø. Man kan samtidig la være å analysere enkelte mer flyktige PFAS som PFOSA, siden disse ikke ble funnet i noen av prøvene og vurderes å ikke være en del av miljøproblematikken i sedimenter.

IV. Konklusjoner

Målinger i ti prøver av overflatesediment fra områdene i Norskehavet og Barentshavet dekket fram til nå av MAREANO har påvist lave men målbare nivåer av flere miljøgifter, og høye nivåer i enkelte sedimentprøver. De høyeste nivåene ble funnet på den sørligste lokaliteten i Norskehavet vest for kysten av Møre, bl.a. med høyt nivå 4-tert-oktylfenol og noe forhøyet nivå av forsfororganiske TCIPP. Nivåer av bisfenol A ble også målt rimelig høyt ved to lokaliteter. Fosfororganiske forbindelser (PFR) ellers ble målt meget lavt, og for det meste under deteksjonsgrense, ved alle de andre lokalitetene. Det samme gjelder siloksaner. Klorerte parafiner ble målt relativt høyt for SCCP i flere prøver, men var likevel under målegrensen som ble satt høyt på grunn av metodiske utfordringer. PFAS ble målt gjennomgående lavt men over målegrensen, på et tydelig bakgrunnsnivå, for flere forbindelser. Alkylfenoletoksylder ble ikke påvist i noen av prøvene.

Basert på dette, vurderes ikke PFR og siloksaner som et miljøproblem i sedimentene i nordlige havområder, og videre kartlegging under MAREANO anses som unødvendig. Klorerte parafiner velges også bort på grunn av metodiske utfordringer. Det anbefales å utføre en bredere kartlegging av alkylfenoler og bisfenol A (uten alkylfenoletoksylder) for å vurdere om resultatene fra denne studien gjenspeiler et miljøproblem. Det anbefales også å fortsette med målinger av persistente PFAS (utenom PFOSA) som danner en tydelig bakgrunn i sedimenter fra norske havområder i nord.

V. Referanser

- Bakke, T., Klungsøyr, J., Sanni, S. 2013. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Mar. Env. Res.* 2013 92: 154-169.
- Corsini, E., Luebke, R.W., Germolec, D.R., DeWitt, J.C. 2014. Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity. *Toxicol. Lett.* 230(2): 263-270.
- Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F.A.P.C. 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an Arctic marine food web: trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43: 4037-4043.
- Klif. 2011. Organophosphorous flame retardants in Arctic biota. Klif rapport 1092/2011, TA2791-2011. Ss. 50. Tilgjengelig på <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2791/ta2791.pdf>
- Marvin, C.H., Painter, S., Tomy, G.T., Stern, G.A., Braekevelt, E., Muir, D.C.G. 2003. Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4561-4568.
- Miljødirektoratet. 2013. Perfluorinated alkylated substances, brominated flame retardants and chlorinated paraffins in the Norwegian environment – screening 2013. Miljødirektoratets rapport M-40, 2013. Ss. 110. Tilgjengelig på <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M-40/M40.pdf>
- Miljødirektoratet. 2016. Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota. Miljødirektoratets rapport M-608, 2016. 26 s. Tilgjengelig på <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M608/M608.pdf>
- Powell, D.E., Durham, J., Huff, D.W., Böhmer, T., Gerhards, R., Koerner, M. 2010. Bioaccumulation and trophic transfer of cyclic volatile methylsiloxane (cVMS) materials in the aquatic marine food webs of the Inner and Outer Oslofjord, Norway. Final Report, Dow Corning, HES Study no 11060–108. Tilgjengelig på http://www.epa.gov/oppt/tsca8e/pubs/8ehq/2010/feb10/8ehq_0210_17834a.pdf
- Rayne, S., Forest, K. 2009. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J. Environ. Sci. Health A - Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 44(12): 1145-1199.
- Rücker, C., Kümmerer, K. 2015. Environmental chemistry of organosiloxanes. *Chem. Reviews* 115(1): 466-524.
- Servos, M.R. 1999. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Quality Res. J. Canada* 34(1): 123-177.
- SFT. 2008a. Mapping selected organic contaminants in the Barents Sea 2007. SFT rapport 1021/2008, TA-2400/2008. Ss. 135. Tilgjengelig på <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2400/ta2400.pdf>

SFT. 2008b. Polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the Norwegian environment. SFT rapport 2450/2008. Ss. 45. Tilgjengelig på <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2450/ta2450.pdf>

Van der Veen, I., de Boer, J. 2012. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88:1119-1153.

Vorkamp, K., Rigét, F. 2014. A review of new and current-use contaminants in the Arctic environment: Evidence of long-range transport and indications of bioaccumulation. *Chemosphere* 111: 379-395.