UNDERSØKELSER AV HYDROKARBONER OG ORGANISKE MILJØGIFTER I SEDIMENTER FRA MAREANO-OMRÅDET I 2019

Stepan Boitsov and Monica Sanden (IMR)

RAPPORT FRA
HAVFORSKNINGEN
NR. 2020-47

Tittel (norsk og engelsk):

Undersøkelser av hydrokarboner og organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området i 2019

Hydrocarbons and organic contaminants in sediments from the MAREANO area in 2019

Rapportserie: Rapport fra Havforskningen
ISSN:1893-4536

År - Nr.: 2020-47

Dato: 10.12.2020

Forfatter(e):

Stepan Boitsov and Monica Sanden (IMR)

Forskningsgruppeleder(e): Monica Sanden (Fremmed- og smittestoff (FRES)) Godkjent av: Forskningsdirektør(er): Geir Lasse Taranger Programleder(e): Frode Vikebø

Distribusjon:

Åpen

Prosjektnr:

15312-02

Oppdragsgiver(e):

MAREANO Programmet

Program:

Marine prosesser og menneskelig påvirkning

Forskningsgruppe(r):

Fremmed- og smittestoff (FRES)

Antall sider:

49

Sammendrag (norsk):

Havforskningsinstituttet har gjennomført målinger av hydrokarboner (PAH) i sedimenter fra ti lokaliteter i MAREANO-området. I overflatesedimenter ble det i tillegg målt totalt hydrokarbon innhold (THC), bromerte flammehemmere (PBDE), klorerte miljøgifter (PCB og pesticider) og ved syv lokaliteter også «nye» organiske miljøgifter (PFAS, alkylfenoler, PFR, klorparafiner og siloksaner). Her ble det også inkludert en ny gruppe klorparafiner, LCCP, ikke undersøkt tidligere i MAREANO programmet. Prøvene var innsamlet i 2019 vest for Bjørnøya, i Kongsfjorden og i åpent hav vest for Svalbard, og i Kvitøyrenna. Relativt høye nivåer av hydrokarboner ble funnet på de fleste lokalitetene, som følge av naturlige tilførsler fra Svalbard. Dette gjelder først og fremst oljerelaterte lette og alkylerte PAH og er i samsvar med tidligere studier av Svalbard-området. Benzo[*a*]pyren ligger i Miljødirektoratets klasse II (AA-EQS). På dyphavslokalitetene vest for Bjørnøya var PAH-nivåene lavere og gjenspeiler sannsynligvis grensen for området påvirket av tilførslene fra Svalbard. PAH-konsentrasjonsprofiler i kjernene tydet for det meste på ingen endring i moderne sedimentlag og bekreftet slikt sett naturlig opphav av hydrokarbonene. Nivåene av menneskeskapte organiske miljøgifter av alle typer listet ovenfor var lave eller meget lave. Nivåene tilsvarte Miljødirektoratets klasse II for de stoffene som det er etablert tilstandsklasser for. Nivåer av LCCP var i alle undersøkte områder under kvantifiseringsgrensen på 10 µg/kg tv.

Sammendrag (engelsk):

Institute of Marine Research has analysed hydrocarbons (PAH) in sediments from ten locations in the MAREANO area. Total hydrocarbon contents (THC), brominated flame retardants (PBDE), chlorinated contaminants (PCB and pesticides) and at seven locations also emerging organic contaminants (PFAS, alkylphenols, PFR, chlorinated paraffins, siloxanes) were analysed in surface sediments only. A new group of chlorinated paraffins, LCCP, was included in the study for the first time under MAREANO. The samples were collected in 2019 west of Bear Island, in Kongsfjorden and in the open sea west of Svalbard, and in Kvitøyrenna. Relatively high levels of PAH were found in sediments at most of the locations, as a result of natural inputs from Svalbard. This concerned mainly oil-related light and alkylated PAH and is in agreement with earlier studies of the Svalbard area. Benzo[*a*]pyrene was in the Norwegian Environmental Agency's class II (AA-EQS). At deep-sea locations west of Bjørnøya, lower PAH levels were found, probably reflecting the border of the area influenced by the inputs from Svalbard. PAH concentration profiles in sediment cores gave no indication of changes in PAH levels in modern times, thus confirming the natural origin of the hydrocarbons. The levels of all the anthropogenic contaminants listed above were low or very low for all investigated locations. The levels corresponded to class II for those compounds that the condition classes are established for. LCCP levels were under the LOQ of 10 µg/kg d.w. in all investigated areas.

Innhold

1 Liste over forkortelser brukt i rapporten 5

2 Innledning 7

2.1 Studier av miljøgifter gjennomført under MAREANO 7

2.2 Bakgrunn for målinger av organiske miljøgifter 9

2.2.1 *Sedimentstudier* 9

2.2.2 *Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og andre hydrokarboner* 9

2.2.3 *Polybromerte difenyletere (PBDE)* 11

2.2.4 *Polyklorerte bifenyler (PCB) og organiske klorerte pesticider (OCP)* 12

2.2.5 *Nye organiske miljøgifter* 14

3 Metoder 18

3.1 Prøvetaking 18

3.2 Analysemetoder 21

3.2.1 *PAH og THC i sedimenter* 21

3.2.2 *PBDE og klorerte miljøgifter i sedimenter* 21

3.2.3 *Nye organiske miljøgifter* 22

4 Resultater 23

4.1 Nivåer av hydrokarboner i overflatesedimenter 23

4.2 PAH i sedimentkjerner 28

4.3 Nivåer av PBDE i overflatesedimenter 32

4.4 Nivåer av PCB og OCP i overflatesedimenter 34

4.5 Nivåer av nye organiske miljøgifter i overflatesedimenter 37

4.5.1 *Nivåer av PFAS i overflatesedimenter* 37

4.5.2 *Nivåer av alkylfenoler i overflatesedimenter* 39

4.5.3 *Nivåer av dekloraner i overflatesedimenter* 41

4.5.4 *Nivåer av klorparafiner i overflatesedimenter* 43

4.5.5 *Nivåer av PFR i overflatesedimenter* 43

4.5.6 *Nivåer av siloksaner i overflatesedimenter* 43

5 Planlagt arbeid 44

6 Konklusjoner 45

6.1 Hydrokarboner 45

6.2 Persistente organiske miljøgifter 45

7 Referanser 46

1 - Liste over forkortelser brukt i rapporten

AA-EQS	Engelsk: *Environmental quality standard, annual average*
ASE	Engelsk: *Accelerated Solvent Extraction*
BPA	Bisfenol A
BX	Bokscorer
DDD	Diklordifenyldikloretan
DDE	Diklordifenyldikloretylen
DDT	Diklordifenyltrikloretan
∑DDT	Summen av p,p'-DDT, p,p'-DDD og p,p'-DDE
dl-PCB	Dioksinlignende PCB
DP*	Dekloran pluss (Engelsk: *Dechlorane Plus*)
EI	Engelsk: *Electron Ionisation*
EQS	Engelsk: *Environmental quality standards*
FID	Flamme-ionisasjonsdetektor
GC	Engelsk: *Gas chromatography*
GR	Van Veen grabb
HCB	Heksaklorbenzen
HCH	Heksaklorsykloheksaner
∑HCH	Summen av α-HCH, β-HCH og γ-HCH
LCCP	Langkjedete klorparafiner (Engelsk: *Long-chain chlorinated paraffins*)
LOQ	Kvantifiseringsgrense (Engelsk: *Limit of Quantification*)
MAC-EQS	Engelsk: *Environmental quality standard, maximum annual concentration*
MAREANO	Engelsk: *Marine AREA database for NOrwegian waters*
MC	Multicorer
MCCP	Mellomkjedete klorparafiner (Engelsk: *Medium-chain chlorinated paraffins*)
MS	Massespektrometer
NCI	Engelsk: *Negative Chemical Ionisation*
NGU	Norges Geologiske Undersøkelse
NILU	Norsk Institutt for Luftforskning
NPD	Summen av naftalen, fenantren, dibenzotiofen og deres alkylerte homologer
OCP	Organiske klorerte plantevernmidler (Engelsk: *Organic Chlorinated Pesticides*)
OSPAR	Engelsk: *The Oslo-Paris Convention*
PAH	Polysykliske aromatiske hydrokarboner
PAH16	Summen av 16 PAH brukt som internasjonal miljøindikator (se full liste i tabell 1)
PBDE	Polybromerte difenyletere
PCB	Polyklorerte bifenyler
PCB7	Summen av PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 og PCB180
PFAS*	Per- og polyfluorerte alkylerte stoffer
PFR*	Fosfororganiske flammehemmere (Engelsk: *Phosphorus Flame Retardants*)

POPs	Persistente organiske miljøgifter (Engelsk: *Persistent Organic Pollutants*)
SCCP	Kortkjedete klorparafiner (Engelsk: *Short-chain chlorinated paraffins*)
SIM	Engelsk: *Selected Ion Monitoring*
SPE	Fastfaseekstraksjon (Engelsk: *Solid-phase extraction*)
THC	Hydrokarboninnhold (Engelsk: *Total Hydrocarbon Contents*)
TNC	*Trans*-nonaklor
TOC	Organisk karboninnhold (Engelsk: *Total Organic Carbon*)
UPLC	Engelsk: *Ultra Performance Liquid Chromatography*

* Forkortelser for enkeltforbindelsene av disse og andre nye miljøgifter er gitt i egen liste i tabell 6.

2 - Innledning

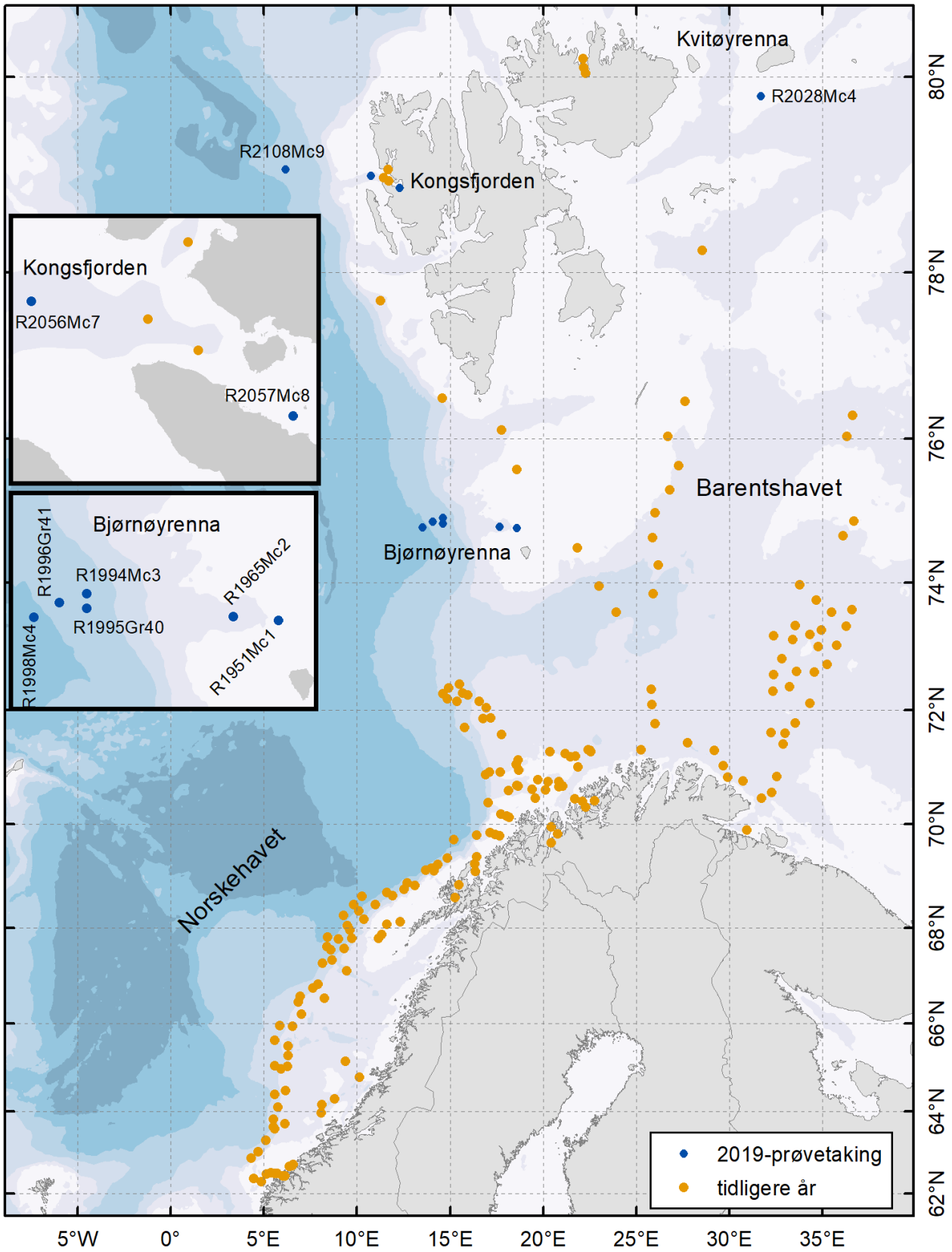
2.1 - Studier av miljøgifter gjennomført under MAREANO

MAREANO er et nasjonalt program for kartlegging av havbunnen på norsk sokkel, påbegynt i 2005. De første sedimentprøvene ble samlet inn i 2006. Resultater av målinger av organiske miljøgifter fra tidligere år er rapportert på www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter. Resultatene er også tilgjengelig i form av kart på www.mareano.no/kart og som nedlastbar datafil (MAREANOs Kjemidatabase) på www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata.

I denne rapporten presenteres resultater av målinger av organiske miljøgifter i sedimentprøver innsamlet under MAREANO-toktene med forskningsfartøyet "G.O. Sars" (figur 1) i april 2019 vest for Bjørnøya (Bjørnøya-transektet) og i oktober 2019 i Kvitøyrenna og Kongsfjorden på Svalbard. Prøvetakingslokalitetene er vist i figur 2.

Figur 1. " G.O. Sars " – forskningsfartøyet som benyttes til de aller fleste MAREANO-toktene. Foto: Kjartan Mæstad, Havforskningsinstituttet.

Innsamling av sedimentprøver ble utført i samarbeid mellom geokjemikere fra Norges geologiske undersøkelse (NGU) og Havforskningsinstituttet. Havforskningsinstituttet analyserte prøvene for innhold av hydrokarboner, klorerte og bromerte organiske miljøgifter, og alkylfenoler, mens analyser av andre organiske miljøgifter («nye miljøgifter») ble utført på oppdrag av Norsk Institutt for Luftforskning (NILU). Resultater av analysene er omtalt i denne rapporten. NGU analyserte prøver fra de samme lokalitetene for innhold av totalt organisk karbon (TOC), kornstørrelsesfordeling og tungmetaller (se rapporter fra NGU på www.mareano.no). Datering av et utvalg av prøvene ved hjelp av ^{210}Pb-målinger ble utført på Gamma Dating Center ved Universitetet i København. Analysene ble utført i 2020.



Figur 2. Prøvetakingslokaliteter for sedimenter i MAREANO-området. Stasjonene hvor det ble tatt prøver i 2019 er vist med blå farge og er merket med stasjonsnumre.

2.2 - Bakgrunn for målinger av organiske miljøgifter

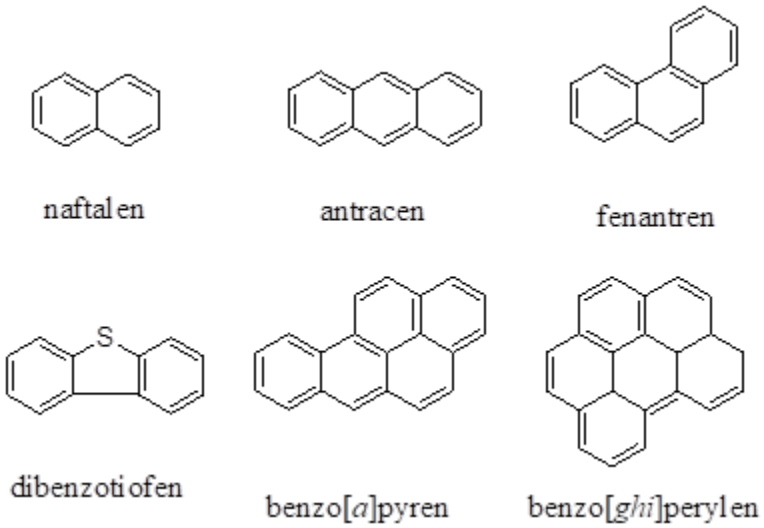
2.2.1 - Sedimentstudier

Marine sedimenter kan utgjøre et betydelig lager av miljøgifter. Organiske forbindelser føres som regel til sedimentene bundet til organiske partikler, og vil først og fremst avsettes der det er mye finkornet materiale som leire og silt. Grovere sedimenter som sand osv. inneholder vanligvis lite organisk materiale og egner seg derfor dårligere for analyse av organiske miljøgifter. Sedimentprøvene blir av denne grunn i hovedsak innsamlet fra lokaliteter der man forventer bløtbunn med stor andel finkornet sediment (<63 µm kornstørrelse, dvs. silt og leire). Ved videre analyse bestemmes nøyaktig mengde organisk materiale i sedimentene, uttrykt som totalt organisk karbon (engelsk: *total organic carbon*, TOC), samt kornstørrelsesfordeling i prøvene (leire, silt, sand, grus). Når man senere bestemmer nivåer av organiske miljøgifter i en sedimentkjerne, og bygger "dybdeprofiler" av nivåene i kjernen, kan man korrigere mot mengde TOC for å undersøke om endringer i nivåene forklares kun av TOC-tilførsel, eller om det også er andre faktorer som spiller inn. Fortolkning av dybdeprofiler kan tidfestes hvis man utfører en datering av sedimentlagene for å bestemme sedimentasjonsrater i området. Dette gjøres ved hjelp av ^{210}Pb-datering, dvs. bestemmelse av radioaktivt bly-210 i sedimentene. Denne teknikken fungerer godt i de områdene hvor sedimentasjonsratene har vært stabile over tid (selv om usikkerheten øker i eldre og dypere sedimentlag). I andre områder mer påvirket av bioturbasjon og/eller resuspensjon, blir ^{210}Pb-dateringene mer usikre (Jensen mfl. 2009). Sedimentasjonsratene varierer fra sted til sted, og ligger i åpne deler av Barentshavet på rundt 2 mm/år eller lavere (se for eksempel Heldal mfl. 2002; Zaborska mfl. 2008). I enkelte fjord- og kystnære områder kan det noen steder være høyere sedimentasjonshastigheter.

2.2.2 - Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og andre hydrokarboner

I MAREANO-programmet studeres polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) mest grundig av alle organiske miljøgifter. Grunnen til dette er at det historisk har vært store tilførsler av PAH til havmiljøet fra menneskelig aktivitet. I tillegg finnes PAH også naturlig i miljøet, og det naturlige bakgrunnsnivået kan i motsetning til de fleste andre organiske miljøgifter utgjøre en vesentlig del av det som man finner i prøvene fra marint miljø. I marine sedimenter kan PAH bli bevart i lang tid, og man kan studere trendene i tilførsel av PAH ved å analysere sedimentkjerner.

PAH består av to eller flere aromatiske ringer (se figur 3) og har generelt lav vannløselighet, der de PAH-molekylene med flest ringer er minst vannløselig. PAH er derfor i stor grad bundet til ulike typer partikler som for eksempel organiske kolloider, plankton eller mineralpartikler. Alle PAH er lipofile (løses lett i fett) og noen kan bioakkumulere i marine organismer. Eksponering for PAH kan føre til forskjellige skader, siden mange PAH er giftige og kreftfremkallende, inkludert skader på marine organismer (for eksempel, Meier mfl. 2020). Egenskapene til PAH er beskrevet mer detaljert av Neff (2002). Noen PAH-lignende forbindelser som inneholder svovel, som dibenzotiofen (se figur 3), analyseres sammen med PAH.



Figur 3. Eksempler på PAH og PAH-lignende forbindelser.

PAH kan stamme fra ulike kilder, både naturlige og menneskeskapte, se tabell 1. Siden det kan være vanskelig å skille mellom de ulike kildene i miljøprøver, studerer man karakteristiske PAH i prøvene. Høye nivåer av enkelte PAH-indikatorforbindelser eller grupper av forbindelser kan tyde på én eller flere bestemte kilder, som beskrevet i tabell 1.

Tabell 1. Kilder for PAH i havmiljø og typer PAH som er karakteristiske for hver kilde.

	PAH opprinnelse		
	Petrogen	***Pyrogen***	***Biogen***
Kilder	Avledet fra fossile stoffer	Produkter av ufullstendig forbrenning	Produsert av organismer gjennom biosyntese
Eksempel på naturlig kilde	Naturlig forekomst av f.eks. kull, olje	Skogbrann, vulkan	Mikrobiell aktivitet
Eksempel på menneskeskapt kilde	Oljeutslipp fra båt eller oljeplattform	Kull- og vedfyring, bil- og båteksos	-
Typer PAH	Lette og alkylerte	Tunge, ikke alkylerte	Enkelte tunge PAH
Eksempler på representative PAH	Naftalen, fenantren, alkylnaftalener, alkylfenantrener	Fenantren, fluoranten, pyren, benzo[*a*]pyren, benzo[*ghi*]perylen	Perylen
*Indikator **	NPD	PAH16	Perylen

* NPD – summerte nivåer av naftalen, fenantren, dibenzotiofen og deres alkylerte homologer. PAH16 – summerte nivåer av naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benz[*a*]antracen, krysen, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*a*]pyren, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, dibenz[*a,h*]antracen, benzo[*ghi*]perylen.

PAH 16 vurderes opp mot ulike miljøkvalitetsstandarder (se under). Summen av PAH-forbindelser som inngår i NPD er en indikator på oljerelaterte kilder. Det er først og fremst petrogene og pyrogene PAH som skaper forurensningsproblemer. Det er generelt lave nivåer av PAH i sedimenter på norsk sokkel i nord, men det finnes både naturlige forekomster av PAH og lokale punktkilder for utslipp fra menneskelig aktivitet. Over hele havet finner man i tillegg bakgrunnsnivåer som kan forklares av langtransport fra fjerntliggende områder.

Miljødirektoratet har utarbeidet et eget klassifiseringssystem for nivåene av enkelte PAH-forbindelser i marine sedimenter, basert på internasjonalt etablerte systemer for miljøkvalitetsstandarder (*Environmental Quality Standards*, EQS) og risikovurdering av kjemikalier i EU (Miljødirektoratet 2016). Denne klassifiseringen er i utgangspunktet utviklet for fjord- og havneområder, mens det i åpent hav også må tas hensyn til andre lokale miljøforhold ved vurdering av

miljøtilstand. En av PAH-forbindelsene, benzo[*a*]pyren, vurderes som spesielt viktig siden den er sterkt kreftfremkallende. Denne forbindelsen måles ofte for å kunne vurdere både miljøtilstand og sjømattrygghet. Miljødirektoratets tilstandsklasser for benzo[*a*]pyren i sedimenter er vist i tabell 2.

Tabell 2. Miljødirektoratets tilstandsklasser med tilhørende klassegrenser på forurensning med benzo[a]pyren 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.
Benzo[*a*]pyren, µg/kg tv.	<6	6–183	183–230	230–13100	> 13100

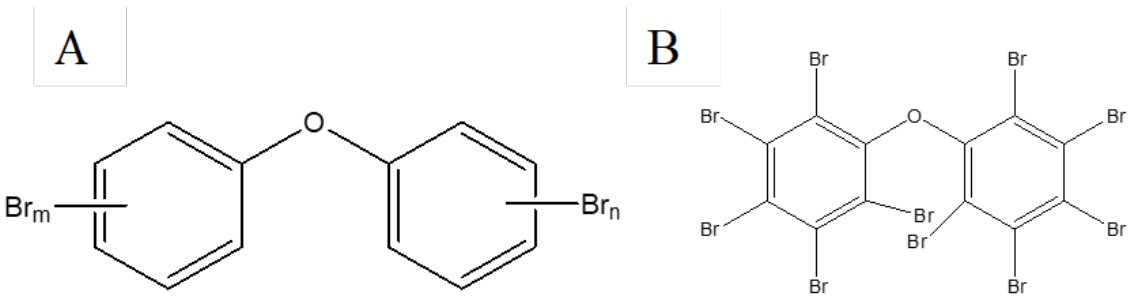
* AA-EQS: Environmental quality standard, annual average. MAC-EQS: Environmental quality standard, maximum annual concentration.

Totale hydrokarbonnivåer (engelsk *total hydrocarbon content*, THC) i sedimentene analyseres også i miljøstudier. Dette gir et generelt bilde av det totale hydrokarboninnholdet i det studerte området, og inkluderer både PAH, monoaromatiske hydrokarboner, alkaner og sykloalkaner. Forhøyete THC-nivåer kan indikere oljeutslipp i området. Det er ikke etablert tilstandsklasser for THC i sediment, men en grense på 50 mg/kg tørrvekt var foreslått som terskelnivå for mulige effekter på bunnlevende marine organismer (OSPAR 2009).

2.2.3 - Polybromerte difenyletere (PBDE)

PBDE er en av flere typer bromerte kjemikalier masseprodusert siden 1970-tallet og brukt som flammehemmere i forskjellige typer plast, tekstiler, møbler, byggematerialer, elektronisk utstyr, osv. Mens produksjon og bruk av de mest skadelige typer av bromerte flammehemmere, som bromerte bifenyler, er forbudt over store deler av verden, er flere andre typer, inkludert PBDE, fortsatt i bruk eller kun nylig forbudt. PBDE er lite nedbrytbare (persistente) i miljøet og kan transporteres med luft- og havstrømmer over store avstander. Derfor finner man spor av disse forbindelsene i miljøprøver fra hele verden, inkludert Arktis, selv om de kun produseres av mennesker og ikke finnes naturlig i miljøet. De er lite løselige i vann, fettløselige og kan samles opp i fettholdige organer som fiskelever.

Det finnes 209 teoretisk mulige varianter (kongenere) for PBDE, se eksempler på strukturen i figur 4. Titalls av disse finnes i miljøet, og det er den fullbromerte kongeneren, BDE-209 (vist i figur 4B) som ofte finnes i størst mengde i marine sedimenter. BDE-209 er en markør for en av de kommersielle PBDE-blandingene som var mye brukt i industrien, ”deka-blandingen”. Det finnes også to andre slike blandinger, ”penta-blandingen”, med BDE-99 som markør, og ”okta-blandingen”, med BDE-183 som markør. Penta- og okta-blandingene er imidlertid omfattet av Stockholm-konvensjonen siden 2009 og skal dermed være forbudt over hele verden (se http://chm.pops.int), men deka-blandingen fortsatt er tillatt i store deler av verden. Deka-blanding har vært forbudt i Norge siden 2008.



Figur 4. Generell kjemisk struktur for PBDE (A) og den fullbromerte kongeneren BDE-209 (B).

Miljødirektoratet har utarbeidet grenseverdier for tilstandsklasser for summen av seks PBDE i sedimenter (inkludert BDE-99), se tabell 3. Det er ikke etablert tilstandsklasser for BDE-183 eller BDE-209. Som for PAH, er tilstandsklassene basert på internasjonale miljøkvalitetsstandarder (EQS), men grenseverdiene er etablert bare fra klasse II og oppover siden det ikke finnes noe naturlig bakgrunn for disse forbindelsene. Tilstandsklassene gjelder kun for sedimenter i kyst- og havneområder, mens nivåer i åpent hav som regel ligger mye lavere.

Tabell 3. Miljødirektoratets tilstandsklasser med tilhørende klassegrenser for PBDE-forurensning 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.
6 PBDE**, µg/kg tv.	–	< 62	62–79	79–1580	> 1580

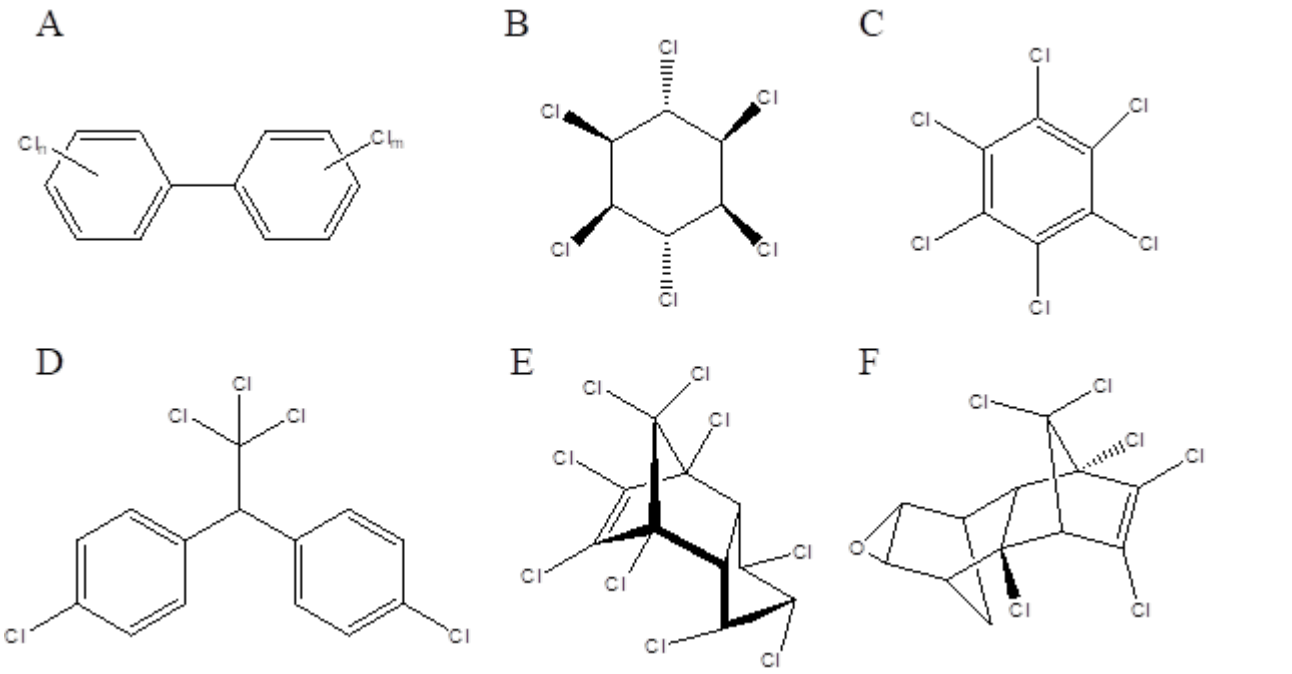
* AA-EQS: Environmental quality standard, annual average. MAC-EQS: Environmental quality standard, maximum annual concentration. ** Summerte nivåer av BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154.

2.2.4 - Polyklorerte bifenyler (PCB) og organiske klorerte pesticider (OCP)

PCB er en stoffgruppe som brytes sent ned, har en global spredning og finnes i spormengder også i uberørte områder. De er toksiske og kan ha skadelig virkning på marine organismer. PCB har blitt produsert i stor skala over hele verden og brukt som komponent i blant annet maling og elektrisk utstyr. Selv om PCB ble forbudt for produksjon på slutten av 1970-tallet i USA og på 1980-tallet i Europa, fortsatte produksjon av PCB i enkelte andre land også senere, bl.a. i Russland fram til midten av 1990-tallet. I Norge ble ny bruk av PCB forbudt i 1980, og i 1995 var store kondensatorer med innhold av PCB tatt ut av bruk (for mer informasjon, se Miljostatus.no). PCB ble i 2004 ført opp på Stockholm-konvensjonen sin liste over stoffer som skal fases ut.

Det finnes 209 mulige kongenere av PCB (se figur 5A). Havforskningsinstituttet analyserer på 10 av disse i sedimenter, inkludert standardparameteren PCB7. PCB7 er en internasjonalt etablert parameter for PCB-forurensning som inngår i mange studier og forskrifter, og Miljødirektoratet har etablert tilstandsklasser for den (se tabell 4 nedenfor). PCB7 består av PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 og PCB180. Av disse hører PCB118 til såkalte dioksin-lignende PCB (dl-PCB). I motsetning til andre PCB, har dl-PCB en flat struktur som ligner på dioksiner og har lignende toksikologiske effekter på marine organismer. I tillegg til PCB118, analyserer Havforskningsinstituttet på to andre dl-PCB, PCB105 og PCB156 i sediment. Det analyseres også på PCB31, som ikke er dioksinlignende, men som finnes i relativt høy konsentrasjon i noen miljøprøver.

OCP, ”*organic chlorinated pesticides*”, er et samlenavn på forskjellige klorerte stoffgrupper brukt som plantevernmidler (pesticider). Havforskningsinstituttet analyserer på følgende 5 typer OCP i sediment. Alle OCP er toksiske og persistente i havmiljøet og kan bioakkumulere.



Figur 5. Kjemiske strukturer for PCB og OCP: den generelle formelen for PCB (A); lindan (γ-HCH) (B); heksaklorbenzen (C); p,p'-DDT (D); trans-nonaklor (E); dieldrin (F).

Havforskningsinstituttet analyserer på 3 heksaklorsykloheksaner (HCH-isomerer), som vurderes som de mest toksiske blant de 8 stereoisomerene som finnes: α-HCH, β-HCH og γ-HCH (lindan, figur 5B). Disse rapporteres både som enkeltforbindelser, og sammen som ∑HCH. Lindan er navnet på det egentlige pesticidet, som finnes i spormengder over hele kloden (for mer informasjon om distribusjon av forskjellige HCH-isomerer i miljøet, se Berger mfl. 2016). Lindan har vært i masseproduksjon og var en periode på 2. plass etter DDT i produserte og brukte mengder. Lindan er nå forbudt til bruk i utviklede land, men er fortsatt brukt andre steder i verden. I 17 utviklede land inkludert USA og Canada er det tillatt begrenset bruk av lindan i farmakologi, og det finnes derfor fortsatt noe produksjon av stoffet også der. Siden 2009 er de tre mest toksiske isomerene av HCH inkludert i Stockholm-konvensjonen med mål om utfasing.

Heksaklorbenzen (HCB) (figur 5C) har vært i bruk som fungicid. HCB er omfattet av Stockholm-konvensjonen siden 2004. Likevel er det fortsatt tilførsler av denne miljøgiften til miljøet, bl.a. fordi at den oppstår som biprodukt ved produksjon av noen organiske løsemidler og enkelte pesticider. Den kan også tilføres miljøet ved ufullstendig forbrenning av industriavfall som inneholder klorerte organiske materialer.

Pesticidet DDT (diklordifenyltrikloretan) er et av de mest og lengst brukte i verden. Havforskningsinstituttet analyserer i sedimenter på *p,p'*-DDT (figur 5D), som utgjør mesteparten i den kommersielle DDT-blandingen, og på degraderingsproduktene *p,p'*-DDD (diklordifenyldikloretan) og *p,p'*-DDE (diklordifenyldikloretylen), rapportert sammen som ∑DDT. Til tross for reguleringer og forbud mot bruken av stoffet er det fortsatt i bruk i flere land. India og Kina produserer stoffet i store volum. Også i land hvor det har vært forbudt produsert i mange år, som Sovjetunionen, tok det gjerne flere tiår før bruken av DDT opphørte. Dette bidrar til fortsatt godt sporbare nivåer i miljøet. DDT ble ført opp på Stockholm-konvensjonens liste av stoffer som skal fases ut i 2004.

Trans-nonaklor (figur 5E) er et pesticid som finnes som en komponent i tekniske klordan-blandinger som er toksiske også for fisk.

Dieldrin (figur 5F) er et pesticid som først ble utviklet som et alternativ til DDT, og er fortsatt i bruk i enkelte land som Thailand og i Afrika. Det er omfattet av Stockholm-konvensjonen siden 2004.

Tilstandsklasser er kun utarbeidet av Miljødirektoratet for PCB7 og enkelte OCP, se tabell 4. De gjelder for sediment i

kyst- og havneområder. Det er verdt å merke seg at tilstandsklasse I, bakgrunn, ikke er etablert for de menneskeskapte miljøgiftene ΣDDT og PCB7, mens for lindan og HCB er denne satt til 0. Dette betyr i praksis at alle nivåer av disse stoffene som måles til over målegrensen ligger på sitt laveste i tilstandsklasse II, AA-EQS.

Tabell 4. Miljødirektoratets tilstandsklasser med tilhørende grenser for PCB- og OCP-forurensning i marine sedimenter (Miljødirektoratet 2016).

Konsentrasjoner (µg/kg tørrvekt)	**Klasse I Bakgrunn**	**Klasse II AA-EQS***	**Klasse III MAC-EQS***	**Klasse IV**	**Klasse V Omfattende akutt tox eff.**
∑DDT	-	< 15	15-165	165-1647	>1647
HCB	0	< 17	17-61	61-610	>610
γ-HCH (lindan)	0	<0,074	0,074-0,74	0,74-9,8	>9,8
PCB7	-	< 4,1	4,1-43	43-430	>430

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

2.2.5 - Nye organiske miljøgifter

Såkalte nye organiske miljøgifter (engelsk: *emerging contaminants*) er de siste 15-20 år blitt vurdert å kunne utgjøre et potensielt miljøproblem. Det mangler regulering, nasjonalt og internasjonalt, for de fleste av disse stoffene, og det er derfor viktig å kunne påvise omfanget av problemet som grunnlag for å oppnå forsvarlig bruk og håndtering av stoffene. Problemet er størst først og fremst i belastede kystområder nær havner og industrielle områder, men også åpent hav kan bli påvirket av de nye typene miljøgifter gjennom langtransporterte tilførsler.

PFAS (per- og polyfluorerte alkylerte stoffer, engelsk: *per- and polyfluorinated alkylated substances*) er en gruppe fluoralkylerte forbindelser som er persistente i marint miljø og kan tas opp av biota og bioakkumulere. De mistenkes å kunne ha negative helseeffekter både for mennesker og andre levende organismer (Corsini mfl. 2014), og er funnet i forskjellige mengder i vannmiljø over hele verden (Rayne & Forest 2009). De produseres for bruk i en rekke ulike produkter, blant annet som flammehemmere i brannskum. Miljødirektoratets kartleggingsstudie utført i 2007 i Barentshavet fant spormengder av enkeltstoffer i denne gruppen 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-forbindelser ble også funnet i en screening-studie i marine sedimenter fra norske arktiske strøk (Miljødirektoratet 2013). Studier utført i andre områder i Arktis har påvist nivåer av enkelte PFAS i sediment og biota som var like høye eller høyere enn nivåer av bromerte og klorerte miljøgifter (for eksempel Kelly mfl. 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 mfl. 2003). Kortkjedete klorparafiner (SCCP) ble funnet i lave nivåer over bakgrunnsnivå i sedimenter fra Barentshavet i 2007-kartleggingsstudiet (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). Det er først og fremst SCCP og i noe mindre grad MCCP som har størst potensiale for bioakkumulering og forbindes derfor med miljøskade. SCCP er forbudt i Norge siden 2002 og nå også internasjonalt. Produksjon av MCCP har derimot økt i det siste, og det er rapportert økende nivå av MCCP i miljø de siste årene (Glüge et al. 2018). Langkjedete klorparafiner (LCCP) vurderes som mindre miljøskadelige og var derfor ikke inkludert i kartleggingsstudiet til SFT (SFT 2008a).

Fosfororganiske forbindelser brukt som flammehemmere (PFR) er en stor gruppe forbindelser med forskjellige kjemiske egenskaper. Noen av disse stoffene er persistente i marint miljø og kan være meget toksiske for marine organismer (Van der Veen & De Boer 2012). I kartleggingsstudiet fant man ikke PFR over deteksjonsgrense i sedimenter fra Barentshavet, og man klarte dermed 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 som derfor kommer ut i det marine miljø bl.a. med avløpsvann. Enkelte siloksaner har vært vurdert som persistente og toksiske (Rücker & Kümmerer 2015). I kartleggingsstudiet fra SFT ble det funnet 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 mfl. 2010).

Alkylfenoler, alkylfenoletoksylater og bisfenol A (BPA) 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 mfl. 2013). I kartleggingsstudiet ble det ikke funnet alkylfenoler over deteksjonsgrense i sedimentene, mens alkylfenoletoksylater ble funnet både på bakgrunnsnivå og ved noe høyere nivåer, noe som ga behov for videre undersøkelser (SFT 2008a). BPA ble funnet i lave konsentrasjoner innenfor betegnelsen bakgrunnsnivå.

Dekloraner er masseproduserte kjemikalier brukt som flammehemmere (bl.a. som plasttilsetninger m.m.) Hovedproduktet er dekloran pluss (DP), som har vært i bruk i minst 40 år og var bl.a. foreslått som et alternativ til BDE-209 (Sverko mfl. 2011). Det er først i 2006 at det ble gjort funn av DP, og senere andre dekloraner, i vannmiljø. De høyeste nivåene ble funnet i De store sjøene i USA og forskjellige steder i Kina, der hovedproduksjonen av DP befinner seg (Sverko mfl. 2011; Wang mfl. 2016). I senere år ble dekloraner funnet i mye lavere konsentrasjoner andre steder i verden, inkludert norsk havmiljø, bl.a. i Oslofjorden og på Svalbard (Carlsson mfl. 2018; Ruus mfl. 2019). Dekloraner kan bioakkumulere og være skadelig for organismer. Det kommersielle DP-produktet består av to isomerer, DP *syn* og DP *anti*, hvorav det siste utgjør ca. 2/3 av blandingen. Det er derfor DP *anti* ofte utgjør mesteparten av DP-sammensetningen i miljøprøver, men under langtransport til fjerne områder kan forholdet mellom de to isomerene forandre seg.

Miljødirektoratet har utarbeidet et eget klassifiseringssystem for nivåene av enkelte nye miljøgifter i marine sedimenter basert på EQS (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 5. Det er foreløpig ikke etablert tilstandsklasser for dekloraner.

Tabell 5. 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 tok eff.
PFOS, µg/kg tv.	-	<0,23	0,23-72	>72	-
PFOA, µg/kg tv.	-	<71	>71	-	-
D5, mg/kg tv.	-	<0,044	0,044-2,6	2,6-26	>26
MCCP, mg/kg tv.	-	<4,6	4,6-27	27-54	>54
TCEP, µg/kg tv.	-	<72	72-562	562-5620	>5620
Bisfenol A (BPA), µg/kg tv.	-	<1,1	1,1-79	79-790	>790
4-nonylfenol, µg/kg tv.	0	< 16	16-107	107-214	>214
4-*tert*-oktylfenol, µg/kg tv.	0	<0,27	0,27-7,3	7,3-36	>36

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

Alle nye organiske miljøgifter analysert av MAREANO er listet i tabell 6.

Tabell 6. Nye organiske miljøgifter utvalgt til analyse.

Stoffgruppe	Enkeltforbindelser	Forkortelse
PFAS	*Perfluoroktansulfonamid*	PFOSA
	Perfluorbutansulfonat	PFBS
	Perfluorpentansulfonat	PFPS
	Perfluorheksansulfonat	PFHxS
	Perfluorheptansulfonat	PFHpS
	Perfluoroktansulfonat lineær	PFOSlin
	Perfluoroktansulfonat (summen av forgrenete og den lineære)	PFOS
	Perfluornonansulfonat	PFNS
	Perfluordekansulfonat	PFDcS
	Perfluorheksanoat	PFHxA
	Perfluorheptanoat	PFHpA
	Perfluoroktanoat	PFOA
	Perfluornonanoat	PFNA
	Perfluordekanoat	PFDcA
	Perfluorundekanoat	PFUnDA
	Perfluordodekanoat	PFDoDA
	Perfluortridekanoat	PFTrDA
	Perfluortetradekanoat	PFTeDA
	6:2 Fluortelomer sulfonsyre	6:2 FTS
	8:2 Fluortelomer sulfonsyre	8:2 FTS
Klorparafiner	*Kortkjedete klorparafiner* (C10-C13)	SCCP
	Mellomkjedete klorparafiner (C14-C17)	MCCP
	Langkjedete klorparafiner (>C17)	LCCP
Fosfororganiske flammehemmere (PFR, engelsk: *phosphorus flame retardants*)	*Trietylfosfat*	TEP
	Tris(2-kloretyl)fosfat	TCEP
	Tripropylfosfat	TPrP
	Tris(2-klorisopropyl)fosfat (3 isomerer)	TClPP
	Triisobutylfosfat	TiBP
	Butyldifenylfosfat	BdPhP
	Trifenylfosfat	TPHP
	Dibutylfenylfosfat	DBPhP
	Tri-n-*butylfosfat*	TnBP
	Tris(1,3-diklor-2-propyl)fosfat	TDClPP
	Tris(2-butoksyetyl)fosfat	TBOEP
	Trikresylfosfat	TCP
	2-Etylheksyldifenylfosfat	EHDP

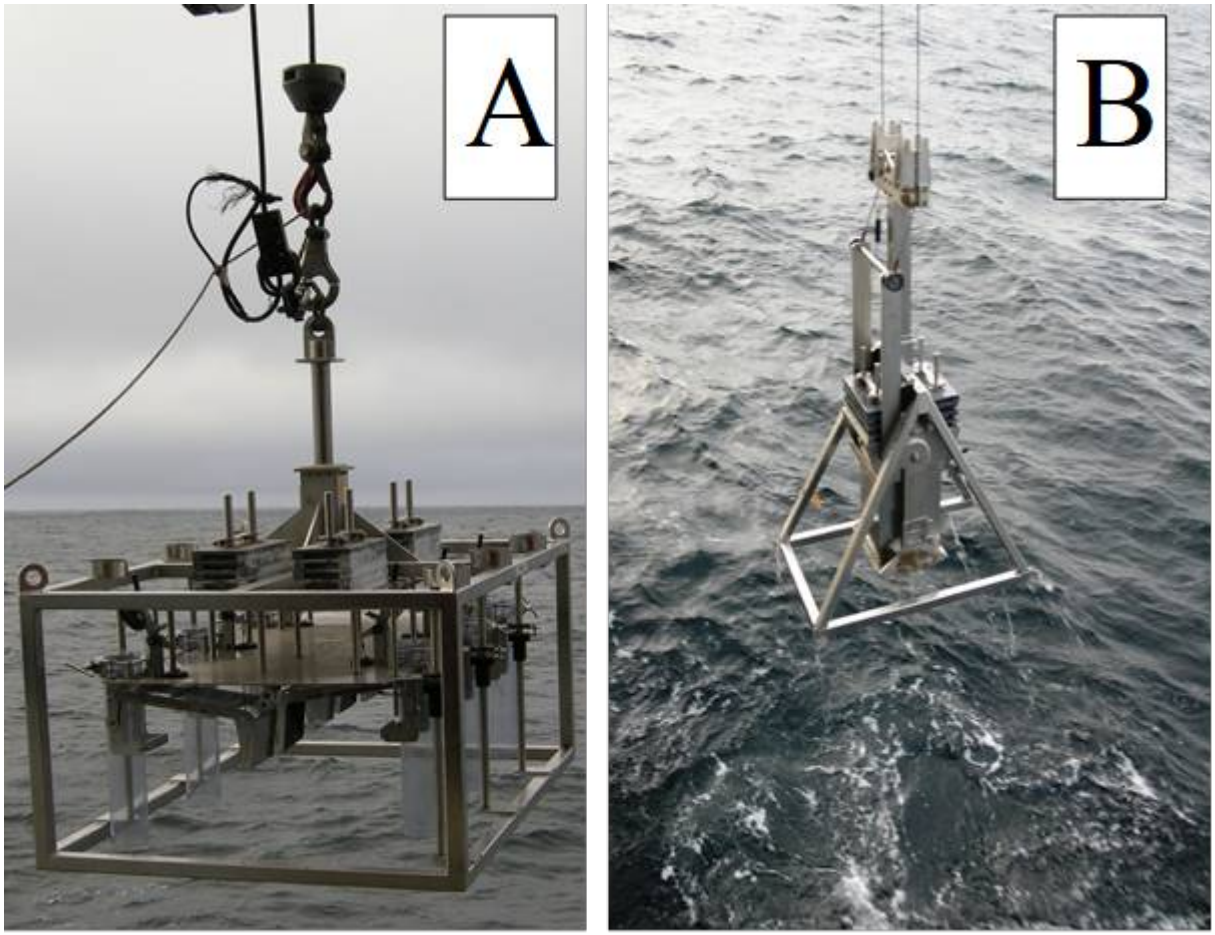
	Triksylylfosfat	TXP
	Tris(2-etylheksyl)fosfat	TEHP
Siloksaner	*Oktametylsyklotetrasiloksan*	D4
	Dekametylsyklopentasiloksan	D5
	Dodekametylsykloheksasiloksan	D6
Alkylfenoler, alkylfenol etoksylater og bisfenol A	*4*-tert-*oktylfenol*	4tOP
	4-tert-*oktylfenolmonoetoksylat*	4tOP-EO1
	4-tert-*octylfenoldietoksylat*	4tOP-EO2
	4-nonylfenol (blanding av isomerer)	4NP
	4-iso-*nonylfenolmonoetoksylat*	4NP-EO1
	4-iso-*nonylfenoldietoksylat*	4NP-EO2
	Bisfenol A	BPA
Dekloraner	*Dibromaldrin*	DBA
	Dekloran 602	D602
	Dekloran 603	D603
	Dekloran 604	D604
	Dekloran 601	D601
	Dekloran pluss syn	DP *syn*
	Dekloran pluss anti	DP *anti*
	Dekloran pluss (syn+anti)	DP

3 - Metoder

3.1 - Prøvetaking

Detaljert metodebeskrivelse for prøvetaking av sedimentprøver i MAREANOs Kjemiprogram er gitt i Metodedokumentet tilgjengelig på https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata. En oppsummering av dette er gitt her.

Detaljerte multistråle-bunnkart laget av Kartverkets Sjødivisjonen benyttes for å finne egnete lokaliteter for prøvetaking av sedimenter. På lokaliteten studeres havbunnen først visuelt ved hjelp av video for å bekrefte at bunnen består av ønsket type sediment. Deretter samler man prøver med en multicorer (KC-Danmark, MODEL 73.000) som har seks PVC-rør med 106 mm indre diameter og 60 cm lengde (figur 6A). I noen tilfeller når multicoreren av forskjellige årsaker ikke kan brukes, blir man nødt til å benytte bokscorer (figur 6B). Med bokscorer kan man få fire sedimentkjerner av samme diameter som i multicoreren (multicorer-rør benyttes for prøveuttak fra bokscorer). Van Veen-grabb blir benyttet i de få tilfellene da verken multicorer eller bokscorer kan brukes. Da blir kun overflatesediment samlet inn.



Figur 6 . Multicorer (A) og bokscorer (B) brukt til prøvetaking av sedimentprøver.

Sedimentkjerner for analyser av organiske miljøgifter kuttes i 1 cm tykke skiver, pakkes i aluminiumsfolie og fryses ned umiddelbart etter prøvetaking. Kun redskap av rustfritt stål brukes for å håndtere prøvene. Prøvene oppbevares ved -20 °C om bord, under transport til laboratoriet og videre fram til analyse.

Til analyse av nye organiske miljøgifter samles det inn egne prøver av overflatesediment. En bokscorer tas på de

samme lokalitetene som multicorer. Etter fullført prøvetaking, men før bokscoreren åpnes, blir den tatt til side og skjermet fra alt personale om bord unntatt prøvetakeren. Prøvetakeren eksponeres ikke for noen form for såpe, kosmetikk eller andre materialer som kunne inneholde siloksaner de siste 24 timer før prøvetaking. Feltblankprøve tilsendt fra NILU åpnes ved siden av bokscoreren samtidig som bokscoreren åpnes. Prøven samles inn med spade av rustfritt stål og oppbevares i vasket og glødet glass, dekket med aluminium-folie og så lukket med skrulokk på folien. Feltblankprøven blir så lukket og plassert sammen med prøven. Prøvene fryses ned og oppbevares ved -20 °C på samme måte som de andre prøvene.

Detaljert beskrivelse av prøvetakingslokaliteter er gitt i tabell 7, mens geografisk plassering er vist i figur 2. Betegnelsen på prøvetakingsstasjon består av to nummer, hvor det første, med bokstaven ”R”, står for MAREANO-programmets prøvetakingsstasjonsnummer. Dette er gjennomgående og unikt for alle MAREANO-toktene gjennom alle år. Det andre nummeret med ”MC” eller ”GR” står for hhv. multicorer- eller grabb-prøvetakingsnummer i det året prøven ble tatt. Lengden på sedimentkjernene og analyseprogram for prøvene er også vist i tabell 7.

Tabell 7. Prøvetakingslokaliteter under MAREANO-tokt i 2019 og utførte analyser.

Stasjon	Dato	Område	Breddegrad, N	Lengdegrad, Ø	Vanndybde, m	Kjernelengde, cm	Utførte analyser og antall analyserte prøver						
							PAH	THC[a]	PBDE, PCB og OCP[a]	Alkylfenoler[b]	Nye miljøgifter[b]	TOC[c]	^{210}Pb[c]
R1951MC1	09.04.2019	Bjørnøya	74°47.26'	18°34.05'	249	33	17	1	1	1	1	1	-
R1965 MC2	10.04.2019	Bjørnøya	74°48.46'	17°38.24'	301	37	19	1	1	1	1	7	20
R1994 MC3	14.04.2019	Bjørnøya	74°55.78'	14°36.53'	1483	38	19	1	1	1	1	1	-
R1995 GR40	15.04.2019	Bjørnøya	74°51.16'	14°36.56'	1603	1	1	1	1	-	-	1	-
R1996 GR41	15.04.2019	Bjørnøya	74°52.99'	14°02.88'	1868	1	1	1	1	-	-	1	-
R1998 MC4	16.04.2019	Bjørnøya	74°48.16'	13°30.79'	2089	34	17	1	1	-	-	7	-
R2028 MC5	17.10.2019	Kvitøyrenna	79°49.27'	31°40.61'	207	31	16	1	1	1	1	7	-
R2056 MC7	23.10.2019	Kongsfjorden ytre	79°02.36'	10°44.13'	321	33	17	1	1	1	1	7	-
R2057 MC8	24.10.2019	Kongsfjorden indre	78°54.68'	12°15.68'	82	43	22	1	1	1	1	1	-
R2108 MC9	29.10.2019	Kongsfjord-renna	79°06.33'	06°09.35'	1221	41	21	1	1	1	1	7	21

[a] Overflateprøve (0-1 cm).

[b] Overflateprøve (0-2 cm) tatt fra tilhørende bokscorer på samme stasjon.

[c] Levert av NGU.

3.2 - Analysemetoder

3.2.1 - PAH og THC i sedimenter

Havforskningsinstituttet benytter akkrediterte metoder for analyse av PAH og THC i sedimenter. Sedimentprøvene lufttørkes ved romtemperatur før videre opparbeiding. Prøvene (rundt 10 g tørrvekt) ekstraheres ved automatisert sediment-ekstraksjon på ASE (*Accelerated Solvent Extraction*, Dionex ASE 300). Betingelser for ekstraksjon: to sykluser, temperatur 150 °C, trykk 1500 psi, "flush volume" 60 %, løsemiddel – 1:1 heksan:diklormetan. ASE-celler av 34 ml volum brukes til ekstraksjon og fylles med en blanding av sediment og "Diatomaceous earth". Ekstraktet behandles med kobber over natt (minst 12 timer) for å fjerne rester av svovel. Etterpå renses prøven på SPE-kolonne (0,5 g silica). Prøvene løses så i 300 µl heksan og analyseres for PAH og THC som beskrevet nedenfor. Syv deutererte PAH-forbindelser brukes som interne standarder for kvantifisering av PAH, mens baseolje-HDF 200 brukes som ekstern standard for kvantifisering av THC. Analysene inkluderer 49 PAH-forbindelser, som rapporteres både enkeltvis og som summerte nivåer, se fullstendig liste i MAREANOs Kjemidatabase på https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata. Kvantifiseringsgrensene er 0,5 µg/kg tørrvekt for PAH og 2,0 mg/kg tørrvekt for THC i sedimenter.

Prøver analyseres for PAH på gasskromatograf HP-6890 koblet til Agilent N-5973 massespektrometer med "electron-impact" (EI) ionekilde i "selected ion monitoring" (SIM) modus. En DB-17ms analytisk GC-kolonne (Agilent J&W Scientific, Folsom, USA) benyttes, lengde 50 m, indre diameter 0,25 mm, filmtykkelse 0,25 µm. Prøver (1 µl heksanløsning) injiseres i "splitless" modus (injektortemperatur, 300 °C) og splitventilen åpnes etter 2 min. Analyseprogrammets varighet er 58 min.

Prøvene analyseres for THC på gasskromatograf HP-6890 koblet til flamme-ionisasjonsdetektor (FID) . En Varian GC-kolonne med "Select mineral oil, fused silica" som stasjonær fase, 15 m lengde, 0,32 mm indre diameter og 0,10 µm filmtykkelse brukes. Prøver (1 µl heksanløsning) injiseres i splitless modus (injektortemperatur satt til 290 °C) og split-ventilen åpnes etter 1 minutt. Analyseprogrammets varighet er 24 minutter. Kromatogrammet integreres i tidsvinduet tilsvarende n-alkan C_{12} - C_{35} .

3.2.2 - PBDE og klorerte miljøgifter i sedimenter

Sedimentprøvene lufttørkes ved romtemperatur før videre opparbeiding. Prøvene (rundt 10 g tørrvekt) ekstraheres ved hjelp av ASE (*Accelerated Solvent Extraction*). Betingelser for ekstraksjon: to sykluser, temperatur 100 °C, trykk 1500 psi, "flush volume" 60 %, løsemiddel: heksan:diklormetan (1:1). Det brukes 34 ml ASE celler til ekstraksjon, disse fylles med en blanding av sediment og 10 %-deaktivert alumina, dødvolum etterfylles med "Diatomaceous Earth". Ekstraktet behandles med kobber over natt for å fjerne rester av svovel. Etterpå renses og fraksjoneres ekstraktet på PowerPrep (FMS, USA). Det benyttes 7,5 g silica "*acid-base-neutral*"-kolonner som elueres i 2 trinn med henholdsvis heksan og 1:1 heksan:diklormetan-blanding. Prøvene dampes inn til tilnærmet tørrhet og løses så i 300 µl isooktan og analyseres for PBDE, PCB og pesticider som beskrevet nedenfor. Det brukes ^{13}C-merkede interne standarder av PBDE, PCB og pesticider for kvantifisering. Man analyserer for 19 PBDE-forbindelser (BDE 28, BDE 35, BDE 75, BDE49+BDE71, BDE 47, BDE 66, BDE 77, BDE 100, BDE 119, BDE 99, BDE 118, BDE 85, BDE 154, BDE 153, BDE 183, BDE 195, BDE 206, BDE 209), 10 PCB-forbindelser og 9 klorerte pesticider (omtalt i seksjon 2.2.4), som rapporteres både enkeltvis og som summerte nivåer. BDE-49 og BDE-71 rapporteres som summert nivå på grunn av koeluering. Kvantifiseringsgrensene er 0,03 µg/kg tørrvekt for enkeltforbindelser PBDE og 0,02 µg/kg tørrvekt for PCB og pesticider.

Prøver analyseres for PBDE på gasskromatograf Agilent 6890N koblet til 5973 massespektrometer med NCI i SIM-modus. En DB-5ms analytisk GC-kolonne (Agilent) benyttes, lengde 15 m, indre diameter 0,25 mm, filmtykkelse 0,10 µm. Prøver (2 µl isooktanløsning) injiseres i "pulsed splitless"-modus (injektortemperatur, 310 °C) og split-ventilen åpnes etter 2 min. Analyseprogrammets varighet er 43,4 min. Hele spektrumet er skannet for massene til brom (78,9 og 80,9) og relevante fragmenter av BDE-209 og ^{13}C-merket BDE-209 (486,5 og 494,7).

Prøvene analyseres videre for PCB og OCP på gasskromatograf Agilent 7890 med trippel kvadrupol MS 7010. To GC-kolonner (Agilent DB-5ms, 15 m lengde, 0,25 mm indre diameter og 0,25 µm filmtykkelse) brukes. Det brukes mid-

column backflush. Prøver (1 µl isooktanløsning) injiseres i "*splitless*" modus (injektortemperatur satt til 280 °C), "*purge*"-tid er 0,75 min. Analyseprogrammets varighet er 40,6 minutter.

3.2.3 - Nye organiske miljøgifter

Nye organiske miljøgifter analyseres av NILU som fikk de frosne prøvene tilsendt direkte fra prøvetakingsfartøyet.

PFAS. Tørkete sedimentprøver (ca. 2 g) ble tilsatt ^{13}C-merkede internstandarder og 1 g vann. Deretter ble 1 mL 200 mM NaOH i metanol tilsatt. Etter 30 minutter ble 100 µL 2M HCl tilsatt før prøven ble ekstrahert på ultralydbad med metanol. Metanolekstraktet ble deretter oppkonsentrert og ekstraktet renset opp med aktivt kull før tilsetting av gjenvinningsstandard. Prøven ble analysert på UPLC-MS/MS, se flere detaljer i Hanssen et al. 2013. Det rapporteres resultater for 20 PFAS listet opp i tabell 6, hvorav 19 er enkeltforbindelser og PFOS er summen av forskjellige isomerer (den lineære og forgrenete PFOS). I tillegg rapporteres det summen av syv PFAS fra denne listen, som består av følgende PFAS tidligere funnet over LOQ i sedimenter fra MAREANO-område: PFOSlin, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA.

Klorparafiner og dekloraner. Prøvene ble, ved behov, tørket før tilsetting av internstandarder og tatt til Soxhlet-ekstraksjon med aceton/heksan. Prøvene ble deretter behandlet med kobber, vasket med syre og renset opp med silika. Etter oppkonsentrering ble prøvene tilsatt gjenvinningsstandard og analysert på høytoppløselig massespektrometer MS-system med negativ ion *electron capture* system (ECNI-HRMS), med metan som CI gass . Det rapporteres på tre grupper av klorparafiner, SCCP, MCCP og LCCP (i samsvar med tabell 6), og syv dekloran-forbindelser listet opp i tabell 6, sammen med summen av isomerer av dekloran pluss (*syn* og *anti*).

PFR. Tørkete sedimentprøver ble ekstrahert med ultralyd i acetonitril. Prøvene ble deretter renset opp på Oasis® HLB SPE-kolonner. Prøvene ble så analysert på væske kromatografi-massespektrometer MS-system med *electrospray ionization* system (ESI UPLC-MS/MS). Det rapporteres på 15 forbindelser i samsvar med tabell 6.

Siloksaner. Tørkete sedimentprøver ble ekstrahert med acetonitril/heksan og analysert med GC-MS i EI-modus. Det rapporteres på tre forbindelser i samsvar med tabell 6.

Alkylfenoler, alkylfenol etoksylater og BPA. Tørkete sedimentprøver (ca. 20 g tørrvekt) ble tilsatt interne standarder (^{13}C-merket for alkylfenol etoksylater, og deutererte for alkylfenoler og BPA). Prøvene ble ekstrahert på ASE (Dionex ASE 300) ved 100 °C, 1500 psi, med 100% aceton. Ekstraktet ble dampet ned til 1 ml volum og behandlet med kobber over natt. Etterpå ble prøvene derivatisert med 30% pentafluorobenzoyl klorid, se detaljer om derivatiseringsmetoden i Boitsov et al., 2004. Etter derivatiseringen ble prøvene tilsatt gjenvinningsstandard (pentafluorobenzofenon) og analysert på GC-MS (NCI) som beskrevet i Boitsov et al., 2004. Enkelttopper ble indentifisert og kvantitert for 4-*tert*-oktylfenol, 4-*tert*-oktylfenol etoksylater og BPA, mens 4-nonylfenol og 4-nonylfenol etoksylater ble kvantitert som cluster av topper og rapportert som summen av isomerer.

4 - Resultater

4.1 – Nivåer av hydrokarboner i overflatesedimenter

Oppsummering av hydrokarbonnivåene funnet i overflateprøvene fra Bjørnøya-transektet, Kvitøyrenna og Kongsfjorden, er gitt i tabell 8 og på kartene i figurene 8–10. Alle resultater for 49 PAH i sedimentkjerner er gitt i MAREANOs Kjemidatabase på https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata.

Tabell 8. Gjennomsnitts-, minimale og maksimale nivåer av hydrokarboner i overflatesedimenter fra ti lokaliteter undersøkt i 2019. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2.

Nivå	*n*	**THC**	**Sum 49 PAH**	**NPD**	**PAH16**	**Benzo[*a*]pyren**	**TOC***
		mg/kg tv.	*µg/kg tv.*	*µg/kg tv.*	*µg/kg tv.*	*µg/kg tv.*	*%*
Bjørnøya	*6*						
Min.		7,6	463	250	177	4,9	0,94
Gjennomsnitt		21	1465	1029	423	11	1,4
Maks.		49	3347	2586	812	17	1,8
Kvitøyrenna	*1*	52	1175	774	372	12	2,1
Kongsfjorden Indre / Ytre	*3*						
Min.		12	318	241	80	1,5	0,35
Gjennomsnitt		38	2269	1719	580	12	1,3
Maks.		64	3837	2981	934	17	2,2

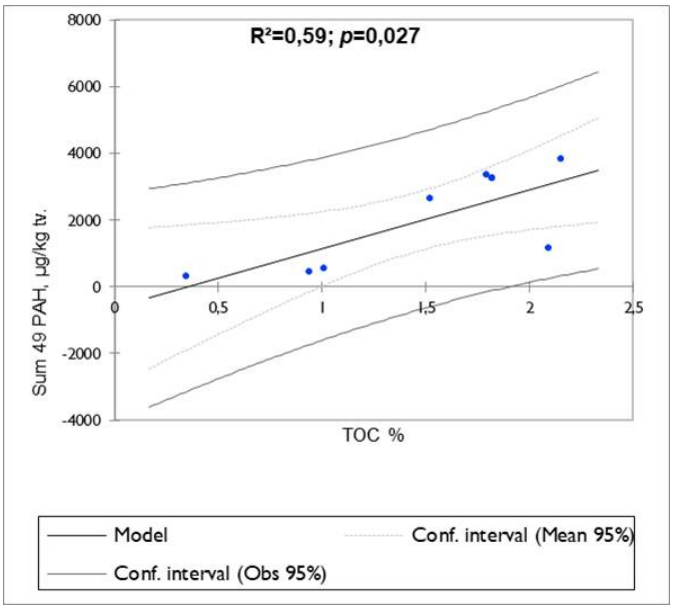
* Dataene rapportert av NGU for åtte lokaliteter.

Nivåer av hydrokarboner i sedimenter rundt Svalbard er høye i forhold til det man finner i andre norske havområder (se tidligere resultater fra MAREANO gitt bl.a. i Boitsov & Klungsøyr 2018a, Boitsov mfl. 2019). Dette har naturlige årsaker som erosjon av kullholdige bergarter som vaskes ut til havet fra Svalbard og ender opp i sedimentene (Dahle mfl. 2006; Boitsov mfl. 2020). Dette gjelder også de nye prøvene fra Kongsfjorden, Kvitøyrenna og to lokaliteter nord for Bjørnøya (figur 8), hvor både THC- og PAH-nivåene ligger tilsvarende høyt, og er på sitt høyeste ved stasjon R2056 ved utgangen fra Kongsfjorden med 64 mg/kg tv. THC og 3837 µg/kg tv. PAH (summen av 49 forbindelser). Dette er i samsvar med nivåene funnet tidligere i Kongsfjorden (Boitsov mfl. 2019), men er litt lavere enn de høyeste nivåene funnet tidligere i Svalbard-område, bl.a. sør for Svalbard (Boitsov & Klungsøyr 2018a). Siden årsaken til høye nivåer er tilstedeværelse av kull, er PAH-sammensetningen sterkt dominert av oljerelaterte PAH, NPD, som utgjør her opptil 78% av den totale PAH-sammensetningen. Komponentene av PAH16-indikatoren, som vanligvis knyttes i hovedsak til forbrenningsprosesser som sin kilde, utgjør kun en liten del av PAH-sammensetningen i fossile stoffer, og er derfor mye lavere her enn NPD. Det gjelder bl.a. benzo[*a*]pyren som ikke overstiger Miljødirektoratets tilstandsklasse II (6-183 µg/kg tv) i noen av prøvene. Likevel har også disse PAH-forbindelsene høyere nivåer enn det bakgrunnsnivået som man finner i sedimentene andre steder i MAREANO-område (Boitsov mfl. 2020).

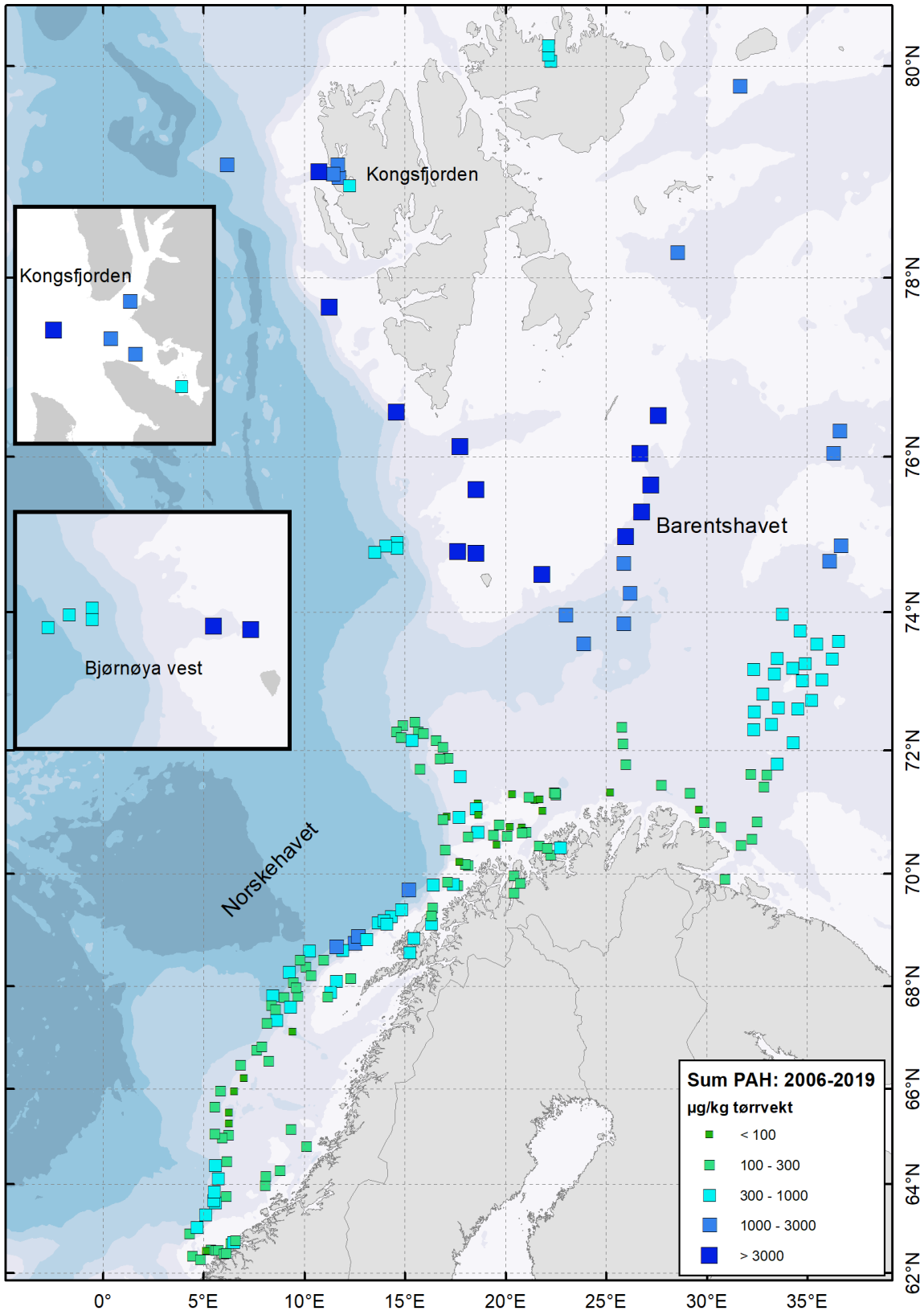
De fire lokalitetene som ligger lengst vest i Bjørnøya-transektet på skråningen mellom 1400 m og over 2000 m dyp skiller seg fra mønsteret beskrevet ovenfor. Nivåene er betydelig lavere her, mellom ca. 460-600 µg/kg tv. for summen av 49 PAH, og oljerelaterte NPD utgjør ca. halvparten av den totale PAH-sammensetningen.

De laveste nivåene ble i 2019 funnet ved én lokalitet i Kongsfjorden som ligger innerst i fjorden, R2057. Dette skyldes trolig det lave TOC-innholdet i sedimentene ved denne stasjonen, kun 0,35%. TOC-innholdet ved andre lokaliteter varierer mellom 0,90% og 2,1% og er sånt sett ikke særlig lavt, men lavere enn noen andre steder i Barentshavet (over 3,5% enkelte steder, se for eksempel Boitsov & Klungsøyr 2018b). Det er funnet en signifikant positiv korrelasjon mellom TOC-innholdet og PAH-nivåer i sedimentene (p <0,05), se figur 7. Dette tyder på at TOC-innholdet forklarer

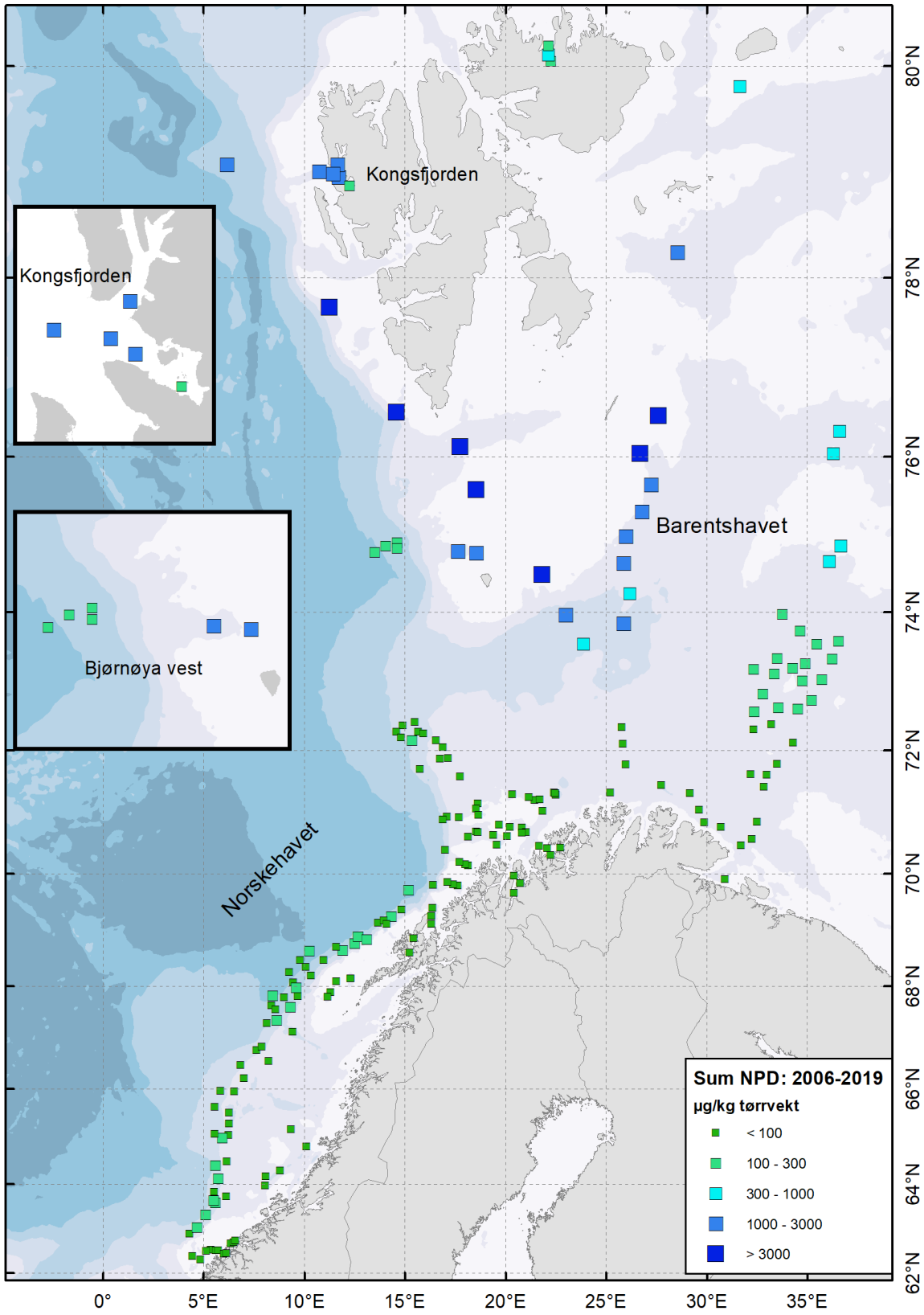
mye av variasjoner i PAH-nivåer i sedimentene, som er nokså uvanlig for områder der det finnes vesentlig bidrag til nivåene fra menneskeskapte kilder og forklares sannsynligvis av høyt naturlig bakgrunnsnivå av PAH i dette området.



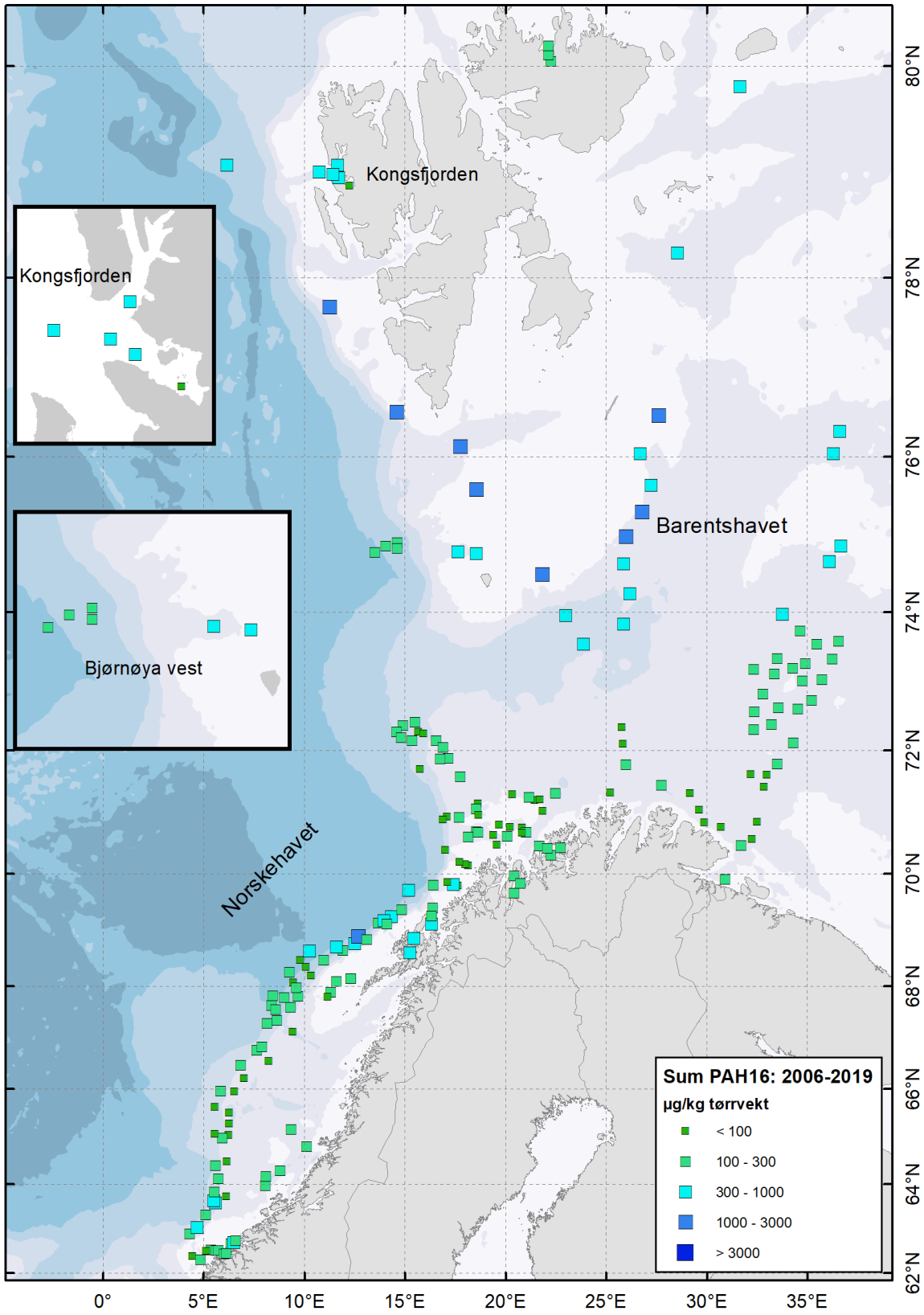
Figur 7. Lineær regresjon av 49 PAH med TOC% i overflatesedimenter (0–1 cm) fra ti lokaliteter.



Figur 8. Summerte nivåer av 49 PAH i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.



Figur 9. NPD-nivåer i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

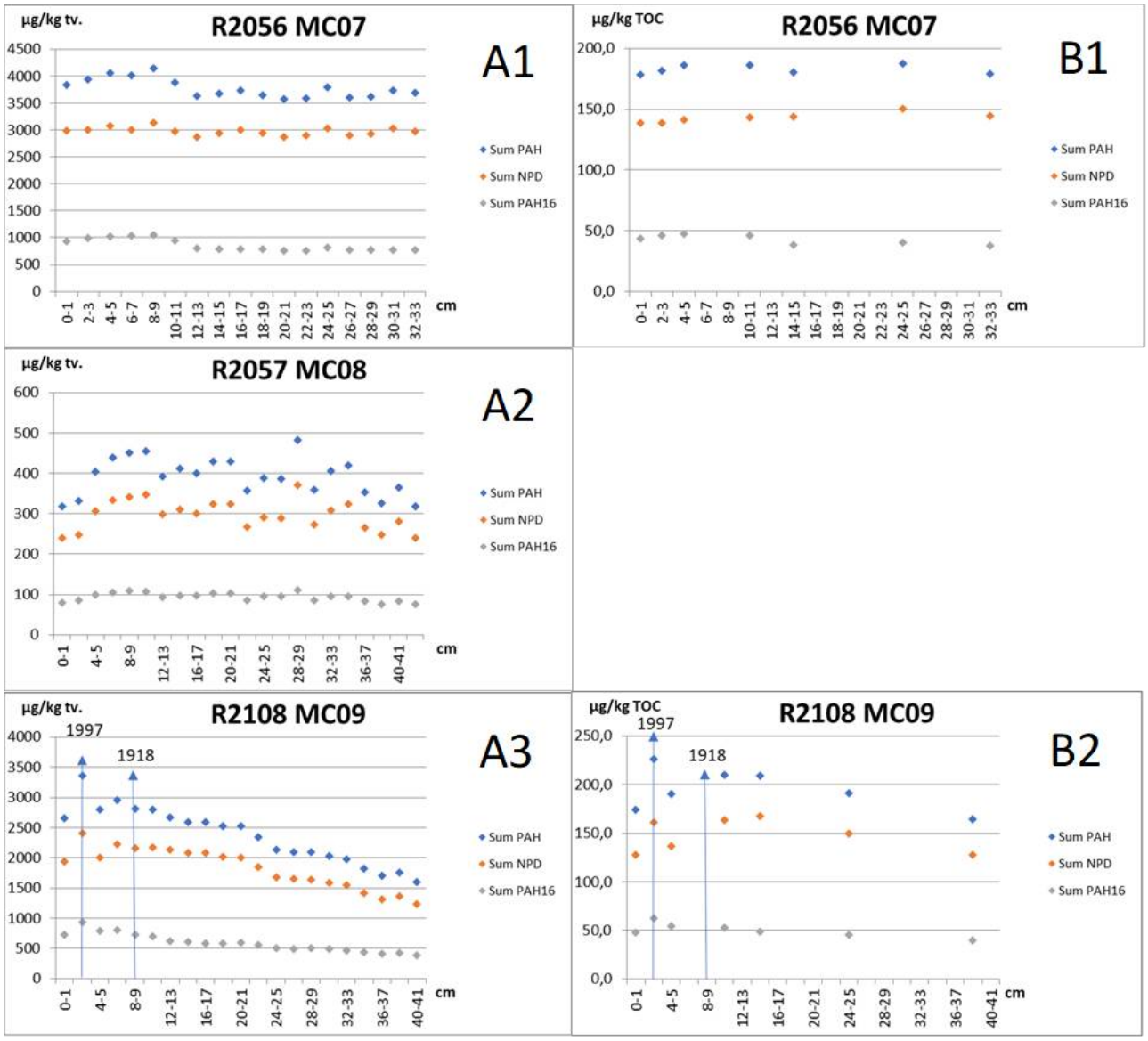


Figur 10. PAH16-nivåer i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

4.2 – PAH i sedimentkjerner

For å kunne si noe om tidstrender og mulige kilder for PAH i sedimenter, må nivåene i dypere lag i sedimentkjernene studeres. Dybdeprofiler for PAH16, NPD og summerte nivåer av 49 PAH er vist i figurene 11-13 som absolutte nivåer, og normalisert til TOC for de kjernene som det ble målt TOC for.

Kongsfjorden. Det ble tatt sedimentkjerner fra tre lokaliteter her. Stasjon R2057 var innerst i Indre Kongsfjorden, stasjon R2056 var ved munningen av fjorden, og stasjon R2108 var i Kongsfjordrenna i åpent hav (> 1200 m havdyp), se figur 2 for stasjonsplassering. TOC ble målt under overflaten i kjerner fra to av lokalitetene, stasjon R2056 og R2108. En av kjernene fra stasjon R2108 ble datert. Resultatene er vist i figur 11 som absolutte nivåer (figur 11a) og normalisert til TOC (figur 11b).



Figur 11. Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i sedimentkjerner fra Kongsfjorden. A: PAH-nivåer i µg/kg tv.; B: PAH-nivåer korrigert for TOC. Ca. årstall er vist for to snitt i den daterte kjernen.

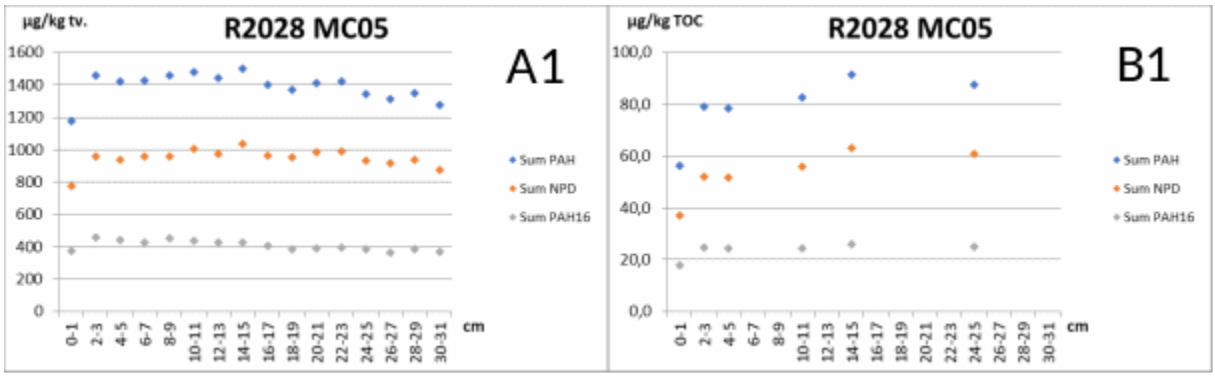
De summerte PAH-nivåene vist med blå farge i figur 11 gjenspeiler bidrag fra forskjellige kilder. Ser man derimot på

profilene til kildespesifikke PAH-indikatorer som PAH16 (grå farge i figur 11) eller NPD (oransje farge), kan man ofte forklare trender i dybdeprofilene. I tråd med diskusjon i seksjon 4.1, er det NPD-nivåer som fullstendig dominerer PAH-sammensetningen gjennom hele kjernen, inkludert de dypeste sedimentlagene fra 19.århundre og tidligere. Dette bekrefter naturlig, petrogen opprinnelse av PAH-nivået i sedimenter fra disse lokalitetene, og er i likhet med s edimentkjerner fra tre andre lokaliteter i Indre Kongsfjorden som ble analysert tidligere (Boitsov mfl. 2019), og andre sedimentkjerner fra Svalbard-område (Boitsov & Klungsøyr 2018a). Blant de tre nye kjernene samlet inn i 2019 er dette mønsteret mest tydelig i kjernen fra stasjon R2056 ved fjordmunningen, med et stabilt høyt nivå av PAH gjennom hele kjernen, figur 11a1. Det er en svak antydning til en økning i nivåene av PAH16 i moderne sedimentlag fra ca. 10-11 cm i kjernen, som kunne teoretisk knyttes til mulige bidrag fra menneskelig aktivitet. Etter normalisering til TOC (figur 11b1) blir dette imidlertid enda mindre tydelig og er vanskelig å skille fra det høye naturlige bakgrunnsnivået.

Ved stasjon R2057 er nivåene betydelig mye lavere enn ved andre lokaliteter i Kongsfjorden, men også de er dominert av NPD gjennom hele kjernen (figur 11a2). PAH-profilen er mer ustabil her. TOC-målinger er ikke utført gjennom kjernen men har påvist lavt nivå ved overflaten (0,35%) til tross for høy andel finkornet materiale (ca. 96% silt og leire, fraksjon <63 µm). De spesielle trekkene i denne kjernen forklares trolig av sedimenttilførsler fra isbreen ved siden av, som kan «fortynne» sedimentmassen med partikler med lavt innhold av organisk materiale. Dette forklare i så fall lave nivåer organiske forbindelser funnet i denne kjernen.

Ved stasjon R2108 i åpent hav er det en antydning til noe økning i nivåene fra gamle sedimentlag mot overflaten (figur 11a3). Etter normalisering til TOC, ser PAH-profilen mye jevnere ut, med lite forskjell mellom de eldste og de mest moderne sedimentlag. Denne kjernen ble datert, og sedimentlagene ved 10 cm og dypere i kjernen skal være ca. 100 år gamle og mer. De observerte nivåene skyldes dermed sannsynligvis for det meste naturlige tilførsler.

Kvitøyrenna. Det ble kun hentet en sedimentkjerne i dette område i 2019, fra stasjon R2028 (se stasjonsplasseringen i figur 2). Resultatene er vist i figur 12 som absolutte nivåer (figur 12a) og normalisert til TOC (figur 12b).



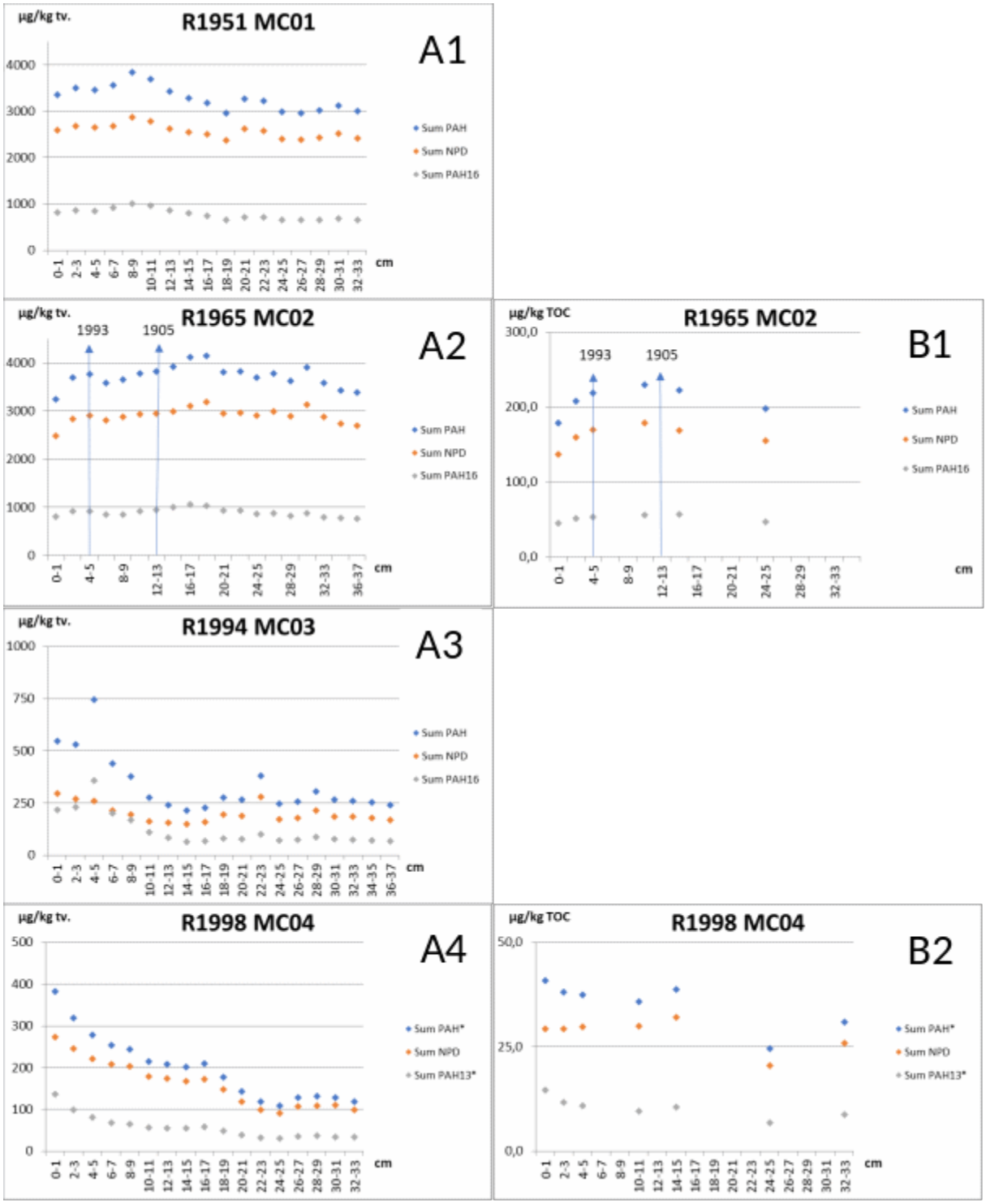
Figur 12. Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i sedimentkjerne fra stasjon R2028. A: PAH-nivåer i µg/kg tv.; B: PAH-nivåer korrigert for TOC.

Selv om de absolutte nivåene i sedimentkjernen fra Kvitøyrenna ligger noe lavere enn det som er funnet sør og vest for Svalbard, er det også her bekreftet samme mønster som andre steder i området (figur 12a1). Det er NPD-nivåer som dominerer PAH-sammensetningen og som ligger stabilt høyt gjennom hele kjernen. Etter normalisering til TOC (figur 12b1) er det ikke noe særlig endring i trendene.

Bjørnøya-transektet. Det ble fått sedimentkjerner fra fire lokaliteter i nord og vest for Bjørnøya, se figur 2 for stasjonsplassering. TOC ble målt under overflaten i to av disse, og én kjerne ble datert. Resultatene er vist i figur 13 som absolutte nivåer (figur 13a) og normalisert til TOC (figur 13b).

Resultater fra Bjørnøya-transektet kan deles i to grupper, på samme måte som det er gjort for overflateprøvene i 4.1. Det er sedimentkjernene fra de to stasjonene som ligger lengst øst og nærmest Bjørnøya, R1951 og R1965, som har de høyeste nivåene og mest tydelig utrykt petrogen profil (se figur 13a1 og 13a2). PAH-sammensetningen følger her samme mønster som ellers i Svalbard-område, og viser stabilt høyt naturlig bakgrunnsnivå av NPD gjennom hele kjernen. Dateringen av kjernen fra stasjon R1965 viser at sedimentlagene under 13 cm i kjernen stammer fra før ca. 1905.

Dette området ble også undersøkt tidligere før oppstart av MAREANO-programmet, med sedimentkjerner innsamlet i 2004 og analysert av HI og NGU for bl.a. PAH-innhold, TOC% og kornstørrelse (Boitsov et al. 2009). Datering av kjerne fra stasjon R1965, som ligger i nærheten av en av lokalitetene undersøkt i 2004, har påvist sedimentasjonsrate som tilsvarer ca. 3 cm dybde for avsetningen fra 2004 i moderne sedimentkjerne. Resultater av PAH-målinger i nye sedimentkjerner innsamlet i 2019 henger godt sammen med resultatene fått i 2004 (Boitsov et al. 2009).



*Figur 13. Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i sedimentkjerner fra Bjørnøya-transektet. A: PAH-nivåer i µg/kg tv.; B: PAH-nivåer korrigert for TOC. Ca. årstall er vist for to snitt i den daterte kjernen. *Det ble kvantifisert 44 PAH forbindelser i kjernen fra stasjon R1998, inkludert 13 av PAH16, i snittene dypere enn 5 cm. Hele sedimentprofilen vises derfor kun for disse forbindelsene.*

De to sedimentkjernene tatt på stasjonene R1994 og R1998 lengst vest i Bjørnøya-transektet kommer fra dypt hav på kontinental skråning og representerer sannsynligvis grenseområde for naturlige tilførsler av hydrokarboner fra Svalbard. De absolutte nivåene er mye lavere her enn i Svalbard-område, og NPD-nivåene ligger så vidt over PAH16 gjennom sedimentkjernen. I den ene kjernen fra stasjon R1994 er det en viss økning i PAH16-nivåer mot overflaten, som kommer høyere enn NPD-nivå i en av snittene (figur 13a3). Dette kan være tegn på menneskelig påvirkning, slik det er

observert andre steder utenfor Svalbard-område hvor langtransporterte pyrogene PAH fra menneskeskapte kilder fører til økning i PAH16 i øverste sedimentlag (Boitsov et al. 2020). Det er også observert tilsvarende økning i PAH16 i den andre sedimentkjernen fra stasjon R1998, men her er det også en tydelig økning i NPD mot overflaten (figur 13a4). Dette skyldes imidlertid i stor grad endringer i TOC, som forandrer seg kraftig gjennom denne sedimentkjernen. Når PAH-nivåene normaliseres for TOC (figur 13b2), forsvinner økningen i NPD, og det er kun en liten antydning til en økning i PAH16 i moderne sedimentlag. Denne trenden kommer likevel ikke gjennom like tydelig som for absolutte nivåer, siden kun syv prøver ble analysert for TOC gjennom kjernen.

4.3 - Nivåer av PBDE i overflatesedimenter

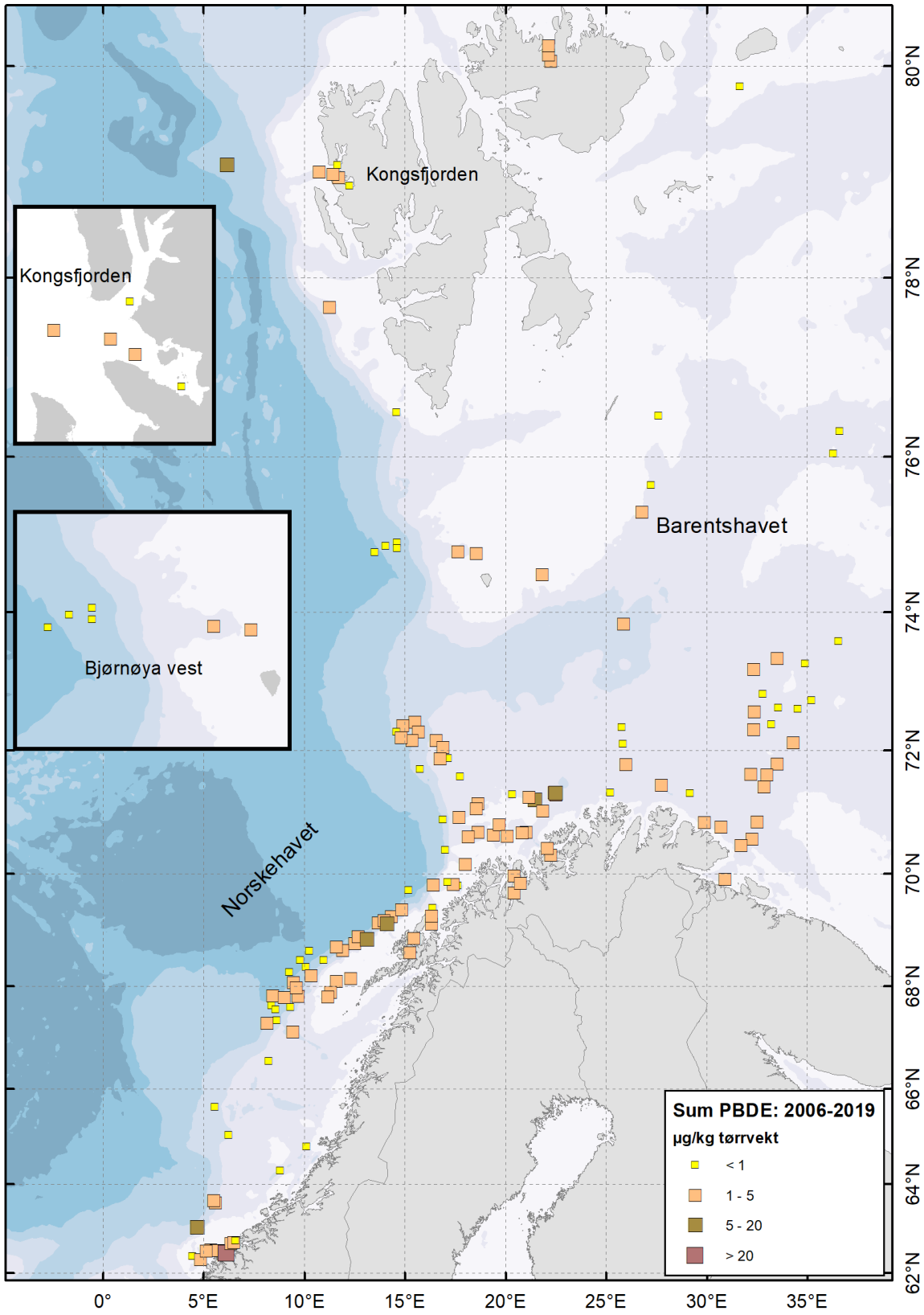
Oppsummering av PBDE-nivåene funnet i overflatesediment fra ti lokaliteter i MAREANO-området er gitt i tabell 9 og vist på kart i figur 14, mens alle resultater for PBDE i overflatesedimenter er gitt i MAREANOs Kjemidatabase på https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata.

Tabell 9. Gjennomsnitts-, minimale og maksimale nivåer av PBDE i overflatesedimenter fra ti lokaliteter undersøkt i 2019. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 3.

Nivå µg/kg tv.	*n*	**Sum 19 PBDE**	**Sum 6 PBDE**	**BDE-99**	**BDE-183**	**BDE-209**
Bjørnøya	6					
Min.		0,35	0,04	<0,03	<0,03	<0,03
Gjennomsnitt*		1,2	0,65	0,03	<0,03	<0,03
Maks.		2,7	2,1	0,05	<0,03	<0,03
Kvitøyrenna	1	0,75	0,35	0,11	<0,03	<0,03
Kongsfjorden Indre / Ytre	3					
Min.		<0,60	<0,18	<0,03	<0,03	<0,03
Gjennomsnitt*		3,1	0,25	0,05	<0,03	2,4
Maks.		5,1	0,47	0,09	<0,03	4,0

* - for nivåer under målegrensen ble LOQ/2 brukt til utregning av gjennomsnittet.

Nivåene av PBDE i alle undersøkte prøver ligger lavt, under deteksjonsgrensen for flere kongenere. De summerte nivåene er omtrent like det som ble funnet enkelte andre steder i Norskehavet og Barentshavet (se MAREANO rapporter fra tidligere år). Nivåene av 6 PBDE som Miljødirektoratet har utarbeidet tilstandsklasser for (se tabell 3) er ved alle stasjoner klassifisert som Miljødirektoratets Klasse II (AA-EQS). De høyeste nivåene blant de ti stasjonene er funnet i åpent hav utenfor Kongsfjorden, som kan tyde på langtransporterte tilførsler også til disse fjerne nordlige strøk. I Kongsfjorden Indre er de summerte nivåene i tråd med det som ble funnet her i fjor (Boitsotv et al. 2019). Det er BDE-209 som dominerer nivåene i Kongsfjorden, og nivået av denne kongeneren ved to lokaliteter i Kongsfjorden Ytre og Kongsfjorden Indre er noe høyere enn det ble funnet andre steder. Dette kan tyde på deka-blandingen som hovedkilde for PBDE ved disse lokalitetene. I Kvitøyrenna ligger nivåene meget lavt, mens i Bjørnøyrenna er det noe høyere nivå funnet øst i transektet og meget lave nivåer funnet ved de dypeste lokasjonene vestover.



Figur 14. Summerte nivåer av 20 PBDE i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

4.4 - Nivåer av PCB og OCP i overflatesedimenter

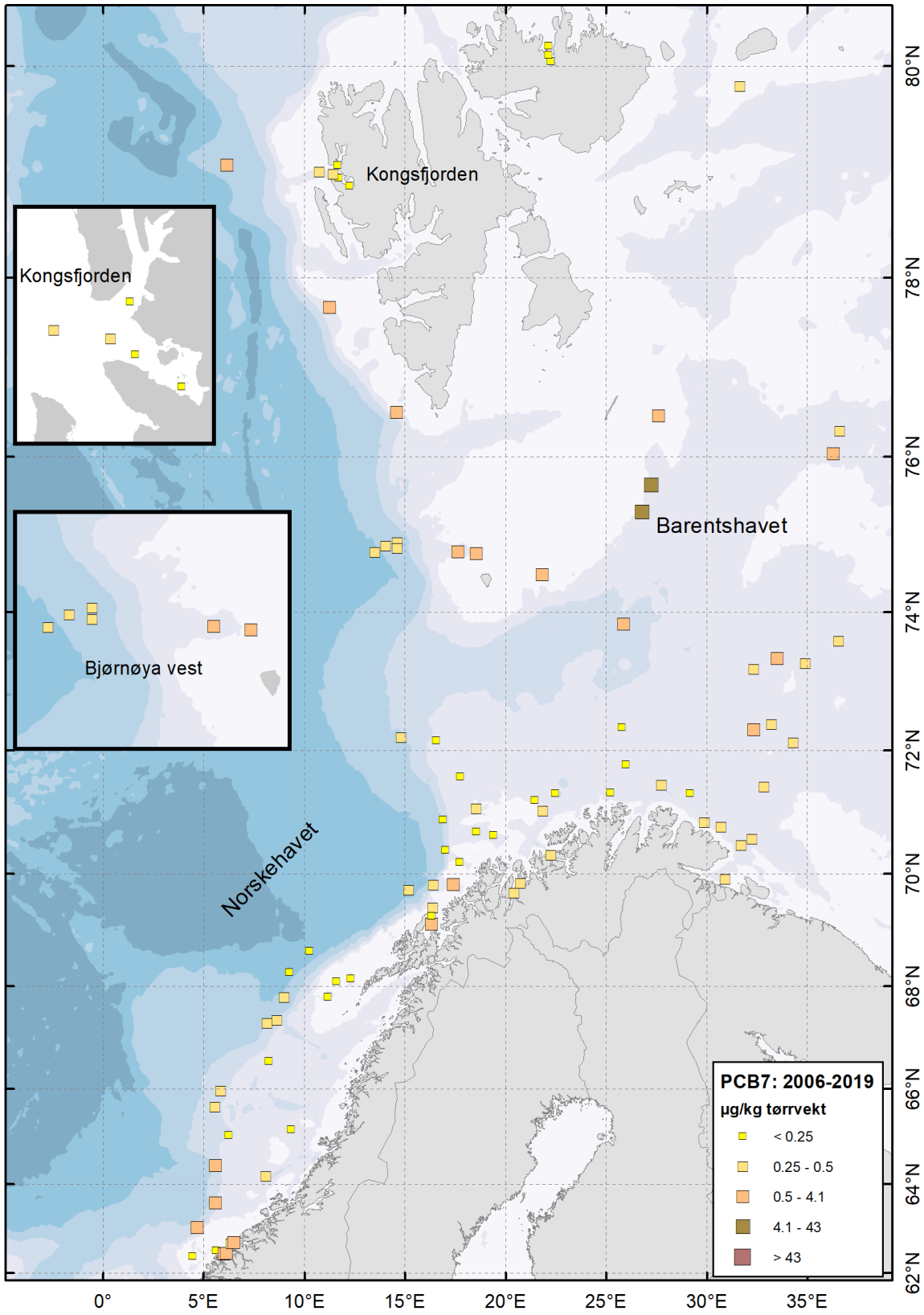
Oppsummering av PCB- og OCP-nivåer funnet i overflatesediment fra ti lokaliteter i MAREANO-området er gitt i tabell 10, og vist for to av stoffgruppene på kart i figurene 15 og 16. Alle resultater for PCB og OCP i overflatesedimenter er gitt i MAREANOs Kjemidatabase på https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata.

Tabell 10. Nivåer av PCB og OCP i overflatesedimenter fra ti lokaliteter undersøkt i 2019. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 4.

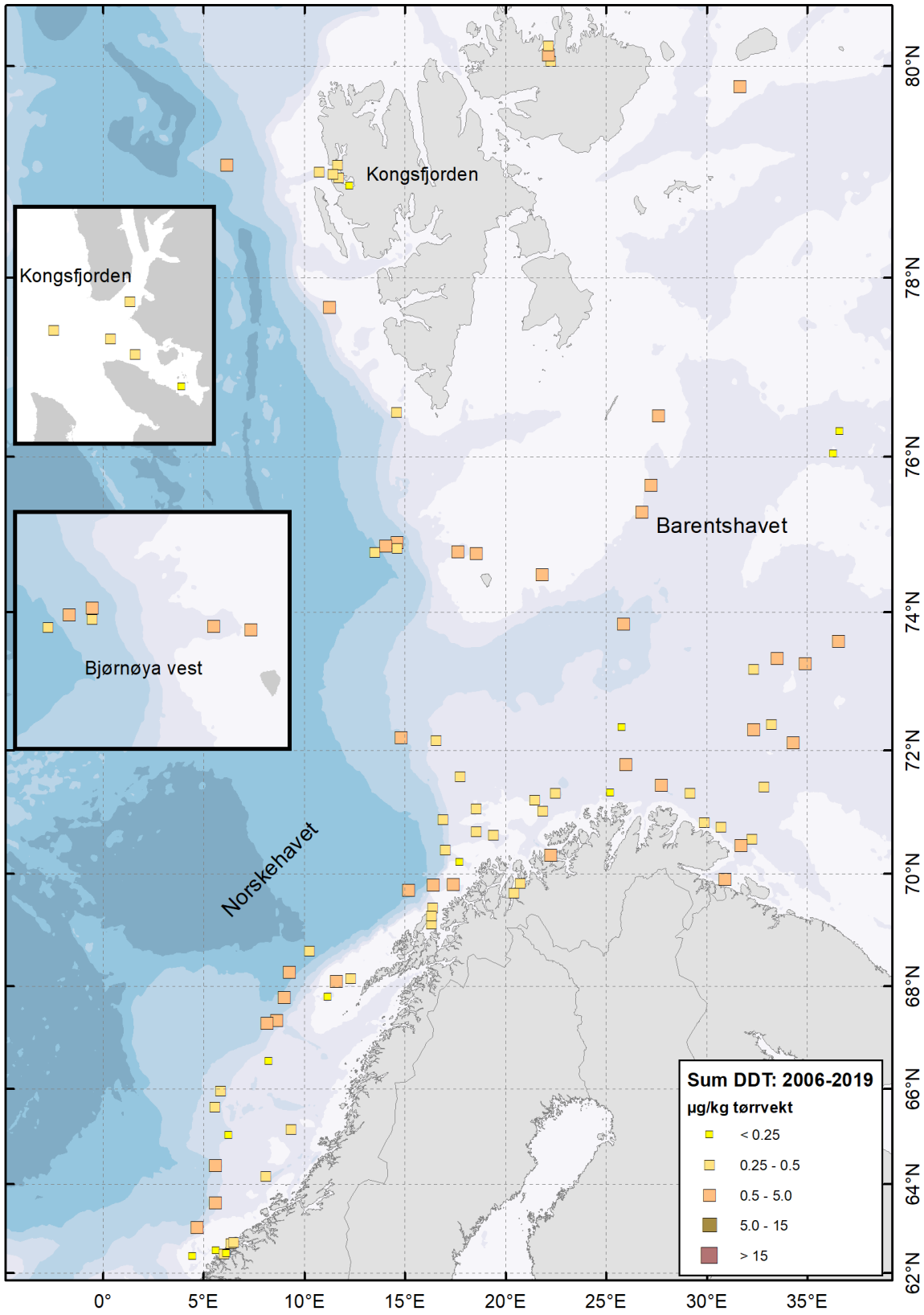
Nivå µg/kg tv.	*n*	**PCB7**	**Sum 10 PCB**	**Sum DDT**	**γ-HCH (lindan)**	**Sum HCH**	**HCB**	**TNC**
Bjørnøya	6							
Min.		0,27	0,30	0,39	<0,02	<0,06	0,10	<0,02
Gjennomsnitt*		0,41	0,47	0,51	<0,02	0,06	0,27	<0,02
Maks.		0,69	0,69	0,56	0,02	0,12	0,62	0,02
Kvitøyrenna	1	0,27	0,32	0,52	0,02	0,14	0,51	0,04
Kongsfjorden Indre / Ytre	3							
Min.		<0,14	<0,20	0,14	<0,02	<0,06	0,05	<0,02
Gjennomsnitt*		0,35	0,42	0,50	<0,02	0,06	0,35	0,02
Maks.		0,62	0,72	0,87	0,02	0,09	0,51	0,02

* - for nivåer under målegrensen ble LOQ/2 brukt til utregning av gjennomsnittet

Samme som for andre menneskeskapte organiske miljøgifter, forklares nivåene av PCB og OCP i sedimenter fra åpent hav i pristine arktiske strøk stort sett med langtransport og atmosfærisk avsetning (for eksempel, Everaert mfl. 2017). Nivåene i prøvene fra 2019 ligger stort sett meget lavt, og er for de fleste stoffene blant de laveste som er funnet av MAREANO noe sted i Norskehavet og Barentshavet (se rapporter fra tidligere år). Ifølge tilstandsklassene etablert av Miljødirektoratet for disse stoffene i sedimenter (Miljødirektoratet 2016), ligger PCB7, ΣDDT, lindan og HCB i klasse II (AA-EQS) i alle disse prøvene.



Figur 15. Summerte nivåer av PCB7 i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.



Figur 16. Nivåer av ΣDDT i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

4.5 - Nivåer av nye organiske miljøgifter i overflatesedimenter

Nye miljøgifter ble analysert i prøver av overflatesediment fra syv lokaliteter. Det er seks stoffgrupper som presenteres her, PFAS, alkylfenoler, dekloraner, PFR, klorparafiner og siloksaner. Av disse, er det kun de tre førstnevnte som ble funnet over målegrensen i flere prøver og for flere forbindelser. Oppsummering av resultatene for disse stoffgruppene er gitt i tabell 11 som aggregerte nivåer samt nivåer av de enkeltforbindelsene som det er etablert tilstandsklasser for, og på kart i figurene 17 - 19. Resultater for de andre stoffgruppene er omtalt i teksten videre. Alle resultater er gitt i MAREANOs Kjemidatabase på https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata.

Tabell 11. Nivåer av PFAS, alkylfenoler og BPA, og DP i overflatesedimenter fra syv lokaliteter undersøkt i 2019, i µg/kg tørrvekt. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 5. Forklaringen av forkortelsene er gitt i tabell 6.

Stasjon	PFOS	PFOA	Sum 7 PFAS[a]	4*t*OP	4NP	BPA[b]	DP
R1951	0,12	0,11	<0,35	<0,10	0,48	<1,5	<0,10
R1965	0,19	0,29	0,87	<0,10	0,28	<1,5	<0,10
R1994	0,06	0,06	<0,35	<0,10	<0,25	<1,5	0,25
R 2028	0,17	0,22	0,70	<0,10	0,78	<1,5	<0,10
R 2056	0,12	0,08	0,36	<0,10	0,46	<1,5	<0,10
R 2057	<0,05	<0,05	<0,35	<0,10	<0,25	<1,5	<0,10
R2108	0,07	0,08	<0,35	<0,10	<0,25	<1,5	0,19
Min.	*<0,05*	*<0,05*	*<0,35*	<0,10	*<0,25*	*<1,5*	*<0,10*
Gjennomsnitt[c]	*0,11*	*0,12*	*0,38*	<0,10	*0,34*	*<1,5*	*0,10*
Maks.	*0,19*	*0,29*	*0,87*	<0,10	*0,78*	*<1,5*	*0,25*

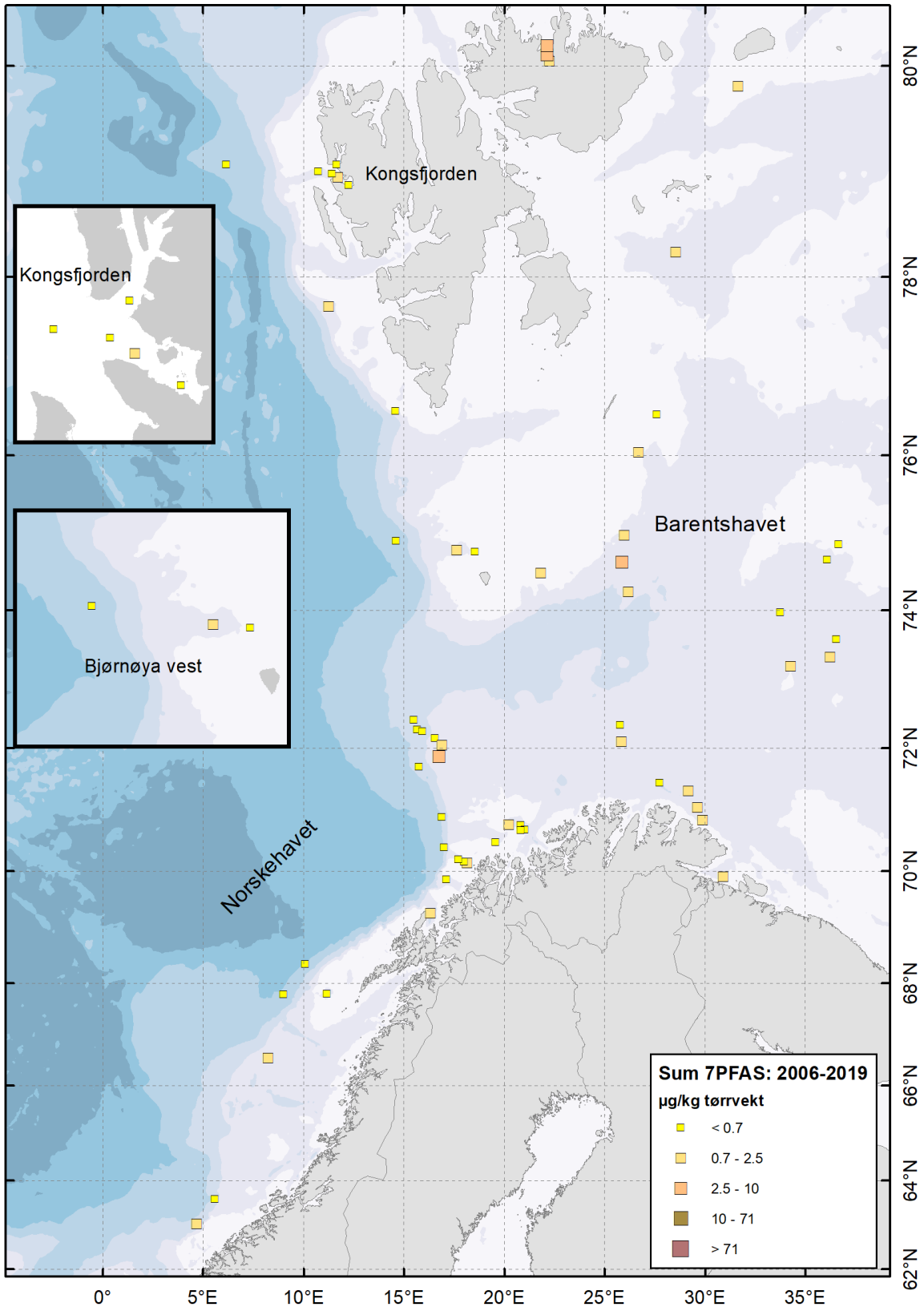
a – Summen av PFOSlin, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA.

b – Siden LOQ for BPA, 1,5 µg/kg tv., er høyere enn øvre grensen for Miljødirektoratets tilstandsklasse II, 1,1 µg/kg tv., er det ikke mulig å klassifisere nivåene under LOQ for BPA.

c - for nivåer under målegrensen ble LOQ/2 brukt til utregning av gjennomsnittet.

4.5.1 - Nivåer av PFAS i overflatesedimenter

Nivåer av PFAS ligger lavt ved de undersøkte lokalitetene. Kun fem av de 20 PFAS som ble analysert finnes over målegrensen i noen av prøvene. De samme fem stoffene, i tillegg til PFHxA og PFHpA, ble tidligere funnet over målegrensen i andre prøver fra MAREANO-området, og rapporteres som en del av «7 PFAS» (Boitsov & Klungsøyr 2018b). Nivåene i Kongsfjorden og i åpent hav vest for Svalbard ligger spesielt lavt, også i tråd med tidligere resultater (Boitsov mfl. 2019). Alle prøver uten unntak ligger i Miljødirektoratets klasse II for PFOA og PFOS. Det er likevel kun den ene prøven fra stasjon R2057 i Kongsfjorden, som har lavt TOC innhold på 0,35%, hvor alle målte PFAS-forbindelser ligger under kvantifiseringsgrensen. I alle de andre prøvene er det funnet spormenger av i hvert fall PFOS og PFOA, som bekrefter tilstedeværelse av disse persistente miljøgiftene i de fjerne arktiske strøk.



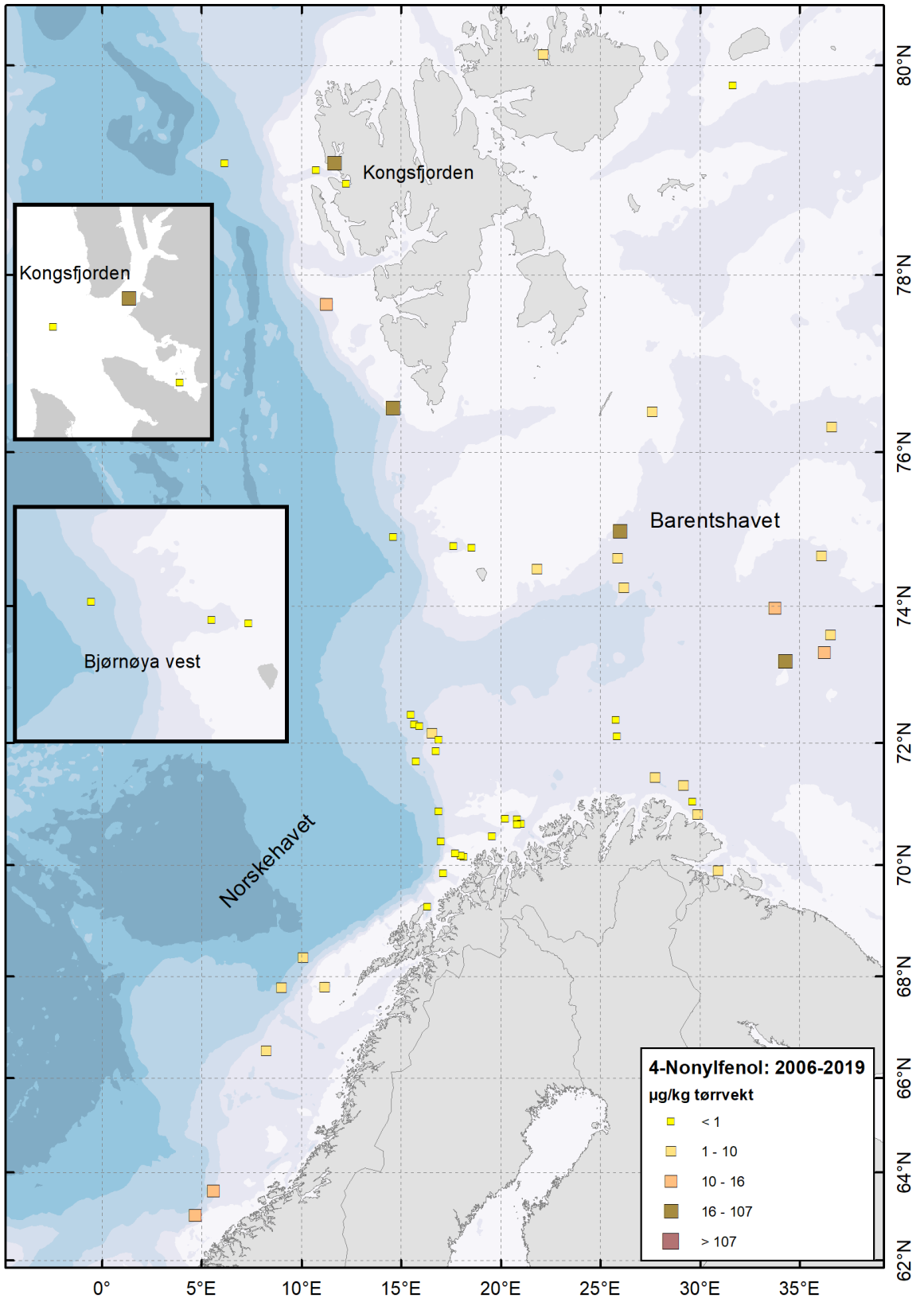
Figur 17. Summerte nivåer av syv PFAS forbindelser i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

4.5.2 - Nivåer av alkylfenoler i overflatesedimenter

Resultatene vist i tabell 11 ovenfor er alle under kvantifiseringsgrensen for 4-*t*OP som ligger i Miljødirektoratets klasse II ved alle stasjonene. Nivåer av 4-*t*OP-etoksylater er også meget lave ved alle stasjonene, for det meste under målegrensen, i samsvar med det som tidligere ble funnet andre steder i MAREANO-området (Boitsov & Klungsøyr 2018b, Boitsov mfl. 2019).

Nivåer av 4-nonylfenol, vist på kart i figur 18 under, viser noe mer variasjon mellom lokalitetene. Nivåene er likevel lave og ligger alle i Miljødirektoratets klasse II. Nivåer at 4-NP-etoksylater ligger på et tilsvarende lavt nivå og kan sammenlignes med det som ble funnet i MAREANO-området i tidligere år (Boitsov & Klungsøyr 2018b).

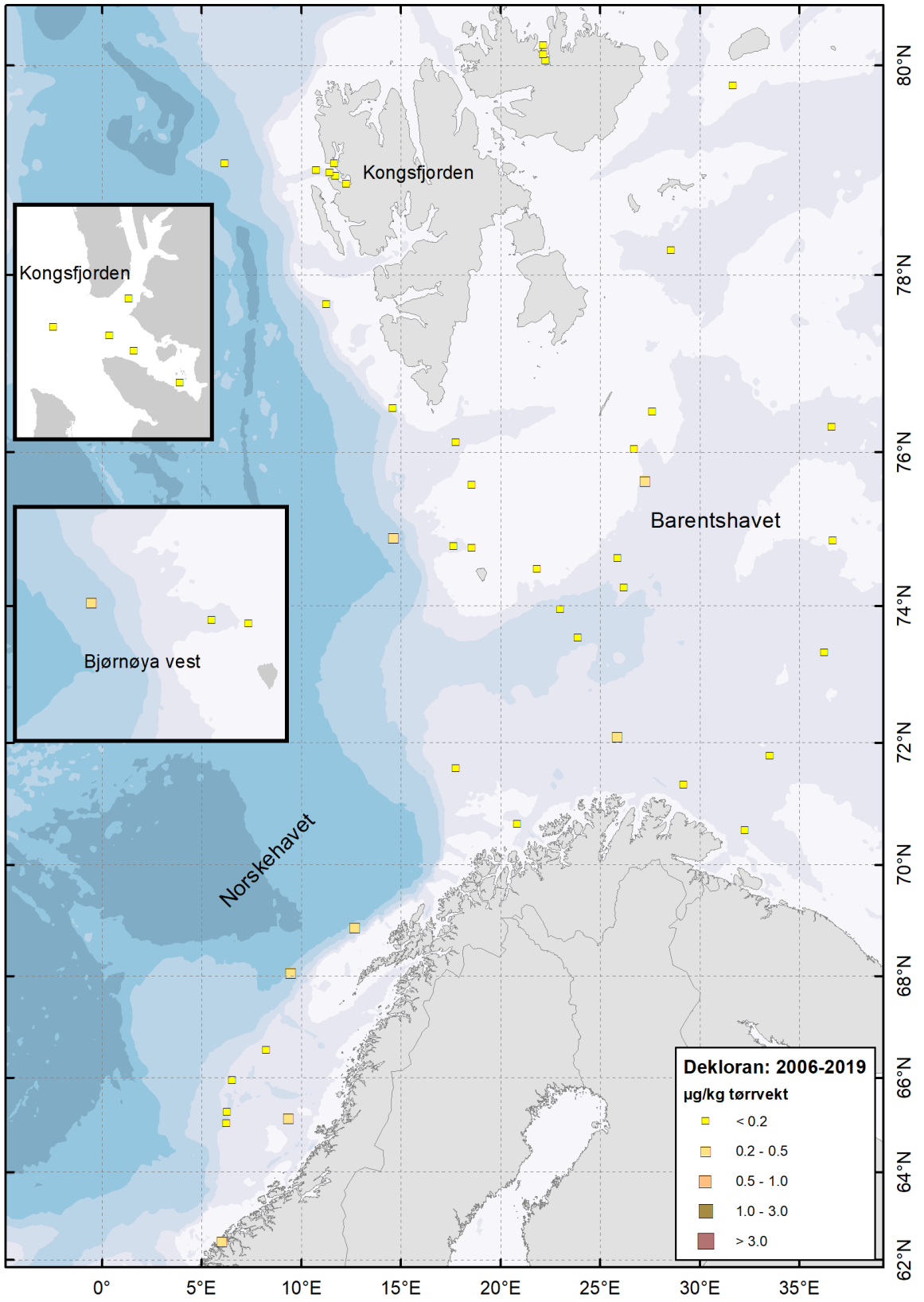
Nivåer av BPA ved alle stasjonene ligger under målegrensen.



Figur 18. Nivåer av 4-nonylfenol i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

4.5.3 - Nivåer av dekloraner i overflatesedimenter

Det er kun funnet meget lave nivåer av dekloraner i prøvene samlet inn i 2019, se figur 19. I tråd med tidligere resultater, hvor det ble påvist en svak antydning til økning i dekloran-nivåene i de sørligste områdene sammenlignet med nordlige strøk (Boitsov mfl. 2019), er det ikke funnet dekloraner over målegrensen i prøvene fra Kongsfjorden eller Kvitøyrenna, men lave nivåer over målegrensen ble funnet i åpent hav vest for Kongsfjorden og vest for Bjørnøya. Det er kun DP som er funnet over målegrensen ved disse lokalitetene. Det høyeste nivået på 0,25 µg/kg tv. er funnet ved stasjon R1994 vest for Bjørnøya. Dette er betydelig lavere enn det som tidligere ble rapportert for Oslofjorden, der det ble funnet DP-nivå på 1,67 µg/kg tv. (Ruus et al. 2019), men kan sammenlignes med resultater fra enkelte andre steder i verden (Sverko et al. 2011, Fang et al. 2014).



Figur 19. Nivåer av dekloran pluss (DP) i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.

4.5.4 - Nivåer av klorparafiner i overflatesedimenter

Nivåer av klorparaffiner (SCCP og MCCP) i prøver fra de syv lokalitetene ligger alle under målegrensen på 20 µg/kg tv. for SCCP og 6,9 µg/kg tv. for MCCP. Disse resultatene tilsvarer Miljødirektoratets tilstandsklasse II for MCCP.

Det ble for første gang i år også analysert på langkjedete klorparafiner, LCCP. Nivåer av disse forbindelsene i prøver av overflatesediment fra de syv lokalitetene ligger også meget lavt og er alle under målegrensen på 10 µg/kg tv.

4.5.5 - Nivåer av PFR i overflatesedimenter

Nivåer av PFR (15 forbindelser) ligger nesten alle under målegrensen, unntatt én forbindelse, TPhP, som ligger på 0,66 µg/kg tv. ved én lokalitet i indre Kongsfjorden, R2056. Dette er rett over målegrensen på 0,20 µg/kg tv. Det er fram til nå ikke funnet vesentlig forurensning med PFR ved noen av lokalitetene i MAREANO-området.

4.5.6 - Nivåer av siloksaner i overflatesedimenter

Analyse av siloksaner er krevende i forhold til kontamineringsfare, siden siloksaner som inngår i forskjellige kosmetiske produkter brukt av personer som behandler prøven lett kan forstyrre analysen. Det benyttes derfor en egen feltblankprøve som lages på laboratoriet og tas i bruk under prøvetaking på hver prøvetakingsstasjon for å ha kontroll på effekter av prøvetakningen.

Nivåer av siloksanene D4 og D5 ligger under kvantifiseringsgrensen i prøver fra alle syv lokalitetene, med unntaket av prøve fra stasjon R1965 ved Bjørnøya, hvor D5 ble kvantifisert rett ved målegrensen på 0,17 µg/kg tv. Siloksan D6 ble målt over kvantifiseringsgrense på 0,065 µg/kg tv. i alle prøvene, og varierte mellom 0,13 og 0,66 µg/kg tv. Dette er i samsvar med tidligere analyser gjort under MAREANO, hvor denne forbindelsen ble funnet i forskjellige områder, inkludert Kongsfjorden, i lave nivåer på opptil 0,80 µg/kg tv. (Boitsov mfl. 2019).

5 - Planlagt arbeid

Prøvetaking i nye deler av MAREANO-området blir videreført. Det er tatt sedimentkjerner på nye lokaliteter på Frøyabanken, Haltenbanken, Sklinnabanken/Sklinnadjupet, og Trænabanken/Trænadjupet på to tokt i april og august 2020. Prøvene vil bli analysert for hydrokarboner (PAH, THC), og for PBDE, PCB, klorerte pesticider og nye miljøgifter i løpet av 2021. Analyseresultatene er planlagt for rapportering i desember 2021.

6 - Konklusjoner

6.1 – Hydrokarboner

- Hydrokarbon-nivåer ligger naturlig høyt ved de undersøkte lokalitetene i åpent hav vest for Svalbard og i Kongsfjorden, i likhet med andre steder i Svalbard-område undersøkt tidligere.
- Det er naturlige tilførsler av petrogene PAH på grunn av erosjon og utvasking av kullholdige bergarter til havet på Svalbard som forårsaker de høye nivåene.
- Også nivåene i prøver fra Kvitøyrenna og øst i Bjørnøya-transektet utgjør en del av dette mønsteret, mens prøver fra den vestlige delen av Bjørnøya-transektet fra dypere hav ligger på grensen av området påvirket av tilførslene fra Svalbard og hydrokarbon-nivåene er kun svakt forhøyet her.
- Nivåene er lavere for høymolekylære PAH som finnes kun i små mengder i fossile stoffer. Bl.a. benzo[*a*]pyren ligger i Miljødirektoratets tilstandsklasse II.
- PAH-profiler i sedimentkjernene fra områder påvirket av tilførslene fra Svalbard ser ut til å vise stabilt høye PAH-nivåer gjennom tiden, med petrogene PAH som utgjør mesteparten av PAH-sammensetningen. Dette bekrefter naturlig opphav av PAH i sedimentene.
- De to sedimentkjernene fra dypt hav vest i Bjørnøya-transektet, som er svakt påvirket av tilførslene fra Svalbard, viser stabile nivåer av petrogene NPD gjennom tiden, men en antydning til svakt forhøyet nivå av PAH16 mot overflaten. Sistnevnte trend er i likhet med det som er observert flere andre steder sør i Barnetshavet og Norskehavet.
- TOC-data er viktige for riktig fortolkning av PAH-trender i sedimentkjerner, siden det er først etter normalisering til TOC at man får et bilde på riktig konsentrasjonsprofil gjennom kjernen.

6.2 – Persistente organiske miljøgifter

- Det er funnet kun lave nivåer av PBDE, med noe høyere nivåer av BDE-209 ved to av stasjonene i Kongsfjorden Indre / Kongsfjorden Ytre. Nivåene ligger i Miljødirektoratets klasse II.
- Nivåer av PCB og OCP er meget lave ved alle undersøkte lokaliteter. Nivåene ligger i Miljødirektoratets klasse II for alle stoffer.
- PFAS er funnet kun i lave nivåer ved seks av de syv undersøkte lokalitetene, og under LOQ ved den syvende lokalitet. Nivåene ligger i Miljødirektoratets tilstandsklasse II for PFOS og PFOA.
- Alkylfenoler er funnet kun i lave nivåer overalt, med 4-*t*OP og BPA under målegrensen ved alle lokaliteter. 4-NP ligger i Miljødirektoratets klasse II.
- Dekloraner er ikke funnet over målegrensen i prøvene fra Kongsfjorden eller Kvitøyrenna, og kun meget lave nivåer ble påvist i åpent hav vest for Kongsfjorden og vest for Bjørnøya.
- PFR, klorparafiner og siloksaner ligger veldig lavt og er under målegrensen for de fleste stoffene i de fleste prøvene.

7 - Referanser

Bakke, T., Klungsøyr, J., Sanni, S. 2013. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. Marine Environmental Research 92, 154-169.

Berger, M., Löffler, D., Ternes, T., Heininger, P., Ricking, M., Schwarzbauer, J. 2016. The effect of distribution processes on the isomeric composition of hexachlorocyclohexane in a contaminated riverine system. International Journal of Environmental Science and Technology 13, 995-1008.

Bester, K., Theobald, N., Schröder, H.F. 2001. Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis(4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. Chemosphere 45, 817-826.

Boitsov, S., Klungsøyr, J., Svardal, A., Meier, S. 2004. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of alkylphenols in produced water from offshore oil installations as pentafluorobenzoate derivatives . Journal of Chromatography A 1059, 131-141.

Boitsov, S., Jensen, H.K.B., Klungsøyr, J. 2009. Geographical variations in hydrocarbon levels in sediments from the Western Barents Sea. Norwegian Journal of Geology 89, 91-100.

Boitsov, S., Klungsøyr, J. 2018a. Undersøkelser av hydrokarboner og organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området i 2016 og 2017. Rapport fra Havforskningen 11-2018, 56 s. Tilgjengelig på http://www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter

Boitsov, S., Klungsøyr, J. 2018b. Undersøkelser av nye organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området. Rapport fra Havforskningen 37-2018, 27 s. Tilgjengelig på http://www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter

Boitsov, S., Klungsøyr, J., Nesje, G. 2019. Undersøkelser av nye organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området i 2018. Rapport fra Havforskningen 2019-50, 49 s. Tilgjengelig på http://www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter

Boitsov, S., Klungsøyr, J., Jensen, H.K.B. 2020. Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: A proposed update of the OSPAR Commission background values for these sea areas. Chemosphere 251, 126344.

Carlsson, P., Vrana, B., Sobotka, J., Borgå, K., Bohlin Nizzetto, P., Varpe, Ø. 2018. Investigation of new brominated and organophosphorous flame retardants in Svalbard benthic marine food web; FlammePlank. NIVA rapport 7261-2018, 29 s.

Corsini, E., Luebke, R.W., Germolec, D.R., DeWitt, J.C. 2014. Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity. Toxicology Letters 230(2), 263-270.

Dahle, S., Savinov, V., Petrova, V., Klungsøyr, J., Savinova, T., Batova, G., Kursheva, A. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources. Norwegian Journal of Geology 86, 41-50.

Everaert, G., Ruus, A., Hjermann, D.Ø., Borgå, K., Green, N., Boitsov, S., Jensen, H., Poste, A. 2017. Additive models reveal sources of metals and organic pollutants in Norwegian marine sediments. Environmental Science and Technology 51, 12764-12773.

Fang, M., Kim, J.-C., Chang, Y.-S. 2014. Investigating Dechlorane Plus (DP) distribution and isomer specific behavior in size fractionated marine sediments. Science of Total Environment 481, 114-120.

Glüge, J., Schinkel, L., Hungerbühler, K., Cariou, R., Bogdal, C. 2018. Environmental risks of medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs): A review. Environmental Science and Technology 52, 6743-6760.

Hanssen, L., Dudarev, A.A., Huber, S., Odland, J.Ø., Nieboer, E., Sandanger, T.M. 2013. Partition of perfluoroalkyl substances (PFASs) in whole blood and plasma, assessed in maternal and umbilical cord samples from inhabitants of arctic Russia and Uzbekistan. Science of Total Environment 447, 430-437.

Heldal, H.E., Varskog, P., Føyn, L. 2002. Distribution of selected anthropogenic radionuclides (^{137}Cs, ^{238}Pu, $^{239, 240}$Pu and ^{341}Am) in marine sediments with emphasis on the Spitsbergen-Bear Island area. Science of the Total Environment 293, 233–245.

Jensen, H.K.B., Boitsov, S., Finne, T.E., Klungsøyr, J., Knies, J. 2009. Physical and chemical traces of anthropogenic influence at the seabed and in the sediments in Ingøydjupet, Southern Barents Sea. Norwegian Journal of Geology 89, 101-108.

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. Environmental Science and Technology 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. Environmental Science and Technology 37, 4561-4568.

Meier, S., Karlsen, Ø., Le Goff, J., Sørensen, L., Sørhus, E., Pampanin, D.M., Donald, C.E., Fjelldal, P.G., Dunaevskaya, E., Romano, M., Caliani, I., Casini, S., Bogevik, A.S., Olsvik, P.A., Myers, M., Grøsvik, B.E. 2020. DNA damage and health effects in juvenile haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) exposed to PAHs associated with oil-polluted sediment or produced water. PLoS ONE 15 (10), e0240307.

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. Mijlødirektoratets rapport M-608, 2016. 26 s. Tilgjengelig på http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M608/M608.pdf

Neff, J.M. 2002. Bioaccumulation in marine organisms. Elsevier, Oxford. 452 s.

OSPAR. 2009. Assessment of impacts of offshore oil and gas activities in the North-East Atlantic. OSPAR Commission 453/2009. 39 s.

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. Journal of Environmental Science and Health A - Toxic/hazardous substances & environmental engineering 44(12), 1145-1199.

Rücker, C., Kümmerer, K. 2015. Environmental chemistry of organosiloxanes. Chemical Reviews 115(1), 466-524.

Ruus, A., Bæk, K., Rundberget, T., Allan, I., Beylich, B., Schlabach, M., Warner, N., Borgå, K., Helberg, M. 2019. Environmental contaminants in an urban fjord, 2018. NIVA rapport 7410-2019, 112 s.

Servos, M.R. 1999. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylhenols and alkylphenol polyethoxylates. Water Quality Research Journal of 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

Sverko, E., Tomy, G.T., Reiner, E.J., Li, Y.-F., McCarry, B.E., Arnot, J.A., Law, R.J., Hites, R.A. 2011. Dechlorane Plus and related compounds in the environment: a review. Environmental Science and Technology 45, 5088-5098.

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.

Wang, P., Zhang, Q., Zhang, H., Wang, T., Sun, H., Zheng, S., Li, Y., Liang, Y., Jiang, G. 2016. Sources and environmentalbehaviors of Dechlorane Plus and related compounds – a review. Environment International 88, 206-220.

Zaborska, A., Carroll, J., Papucci, C., Torricelli, L., Carroll, M.L., Walkusz-Miotk, J., Pempkowiak, J. 2008. Recent sediment accumulation rates for the Western margin of the Barents Sea. Deep-Sea Research II 55, 2352–2360.

HAVFORSKNINGSINSTITUTTET

Postboks 1870 Nordnes
5817 Bergen
E-post: post@hi.no
www.hi.no