



UNDERSØKELSER AV HYDROKARBONER OG ORGANISKE MILJØGIFTER I SEDIMENTER FRA MAREANO- OMRÅDET I 2020

Stepan Boitsov og Monica Sanden (HI)



RAPPORT FRA
HAVFORSKNINGEN
NR. 2021-55

Tittel (norsk og engelsk):

Undersøkelser av hydrokarboner og organiske miljøgifter i sedimenter fra MAREANO-området i 2020
Hydrocarbons and organic contaminants in sediments from the MAREANO area in 2020

Rapportserie:

Rapport fra havforskningen

ISSN:1893-4536

År - Nr.:

2021-55

Dato:

17.12.2021

Forfatter(e):

Stepan Boitsov og Monica Sanden (HI)

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

Oppdragsgivers referanse:

www.mareano.no

Program:

Marine prosesser og menneskelig
påvirkning

Forskningsgruppe(r):

Fremmed- og smittestoff (FRES)

Antall sider:

50

Sammendrag (norsk):

Havforskningsinstituttet har gjennomført målinger av hydrokarboner (PAH) i sedimenter fra 17 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, dekloraner, PFR, klorparafiner og siloksaner). Prøvene var innsamlet i 2020 i områdene Frøyabanken, Haltenbanken, Trænadjupet, Trænabanken og Sklinnadjupet på Norskehavssokkel. Relativt lave nivåer av hydrokarboner ble funnet ved alle lokalitetene. Benzo[a]pyren var i Miljødirektoratets klasse I («Bakgrunn») eller II («God tilstand»), mens PAH16 var i tilstandsklasse I overalt. PAH-konsentrasjonsprofiler i kjernene tydet for det meste på tilførsler av pyrogene PAH i moderne sedimentlag, knyttet til antropogen påvirkning. Ved enkelte lokaliteter i Sklinnadjupet er det også funnet økte nivåer av petrogene PAH (NPD) i dypere sedimentlag, som sannsynligvis forklares av naturlige tilførsler. 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, med unntaket av PFOS som var i tilstandsklasse III («Moderat») ved noen av lokalitetene. Det er ikke funnet tegn på forurensning med klorerte miljøgifter som kunne forklare tidligere funn av forhøyete nivåer av PCB og dioksiner i kveite fra deler av Sklinnadjupet.

Sammendrag (engelsk):

Institute of Marine Research has analysed hydrocarbons (PAH) in sediments from 17 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, dechloranes, PFR, chlorinated paraffins, siloxanes) were analysed in surface sediments only. The samples were collected in 2020 in the regions of Frøyabanken, Haltenbanken, Trænadjupet, Trænabanken and Sklinnadjupet on the continental shelf in the Norwegian Sea. Relatively low levels of PAH were found in sediments at all the locations. Benzo[a]pyrene was in the Norwegian Environmental Agency's class I ("Background") or class II ("Good condition"), while PAH16 was in class I everywhere. PAH concentration profiles in sediment cores showed an increase in the levels of pyrogenic PAH in modern times due to anthropogenic impact. Several cores from parts of Sklinnadjupet area also showed increasing levels of petrogenic PAH (NPD) in the lowest parts of sediment cores, probably explained by natural inputs. 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, with the exception of PFOS which was in class III ("Moderate") at some locations. There were no signs of pollution with chlorinated contaminants which could explain earlier findings of increased levels of PCB and dioxins in halibut from parts of Sklinnadjupet.

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	<i>Sedimentstudier</i>	9
2.2.2	<i>Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og andre hydrokarboner</i>	9
2.2.3	<i>Polybromerte difenyletere (PBDE)</i>	11
2.2.4	<i>Polyklorete bifenyler (PCB) og organiske klorete pesticider (OCP)</i>	12
2.2.5	<i>Nye organiske miljøgifter</i>	14
3	Metoder	18
3.1	Prøvetaking	18
3.2	Analysemetoder	22
3.2.1	<i>PAH og THC i sedimenter</i>	22
3.2.2	<i>PBDE og klorete miljøgifter i sedimenter</i>	22
3.2.3	<i>Nye organiske miljøgifter</i>	23
4	Resultater	24
4.1	Nivåer av hydrokarboner i overflatesedimenter	24
4.2	PAH i sedimentkjerner	28
4.3	Nivåer av PBDE i overflatesedimenter	30
4.4	Nivåer av PCB og OCP i overflatesedimenter	32
4.5	Nivåer av nye organiske miljøgifter i overflatesedimenter	35
4.5.1	<i>Nivåer av PFAS i overflatesedimenter</i>	35
4.5.2	<i>Nivåer av alkylfenoler i overflatesedimenter</i>	37
4.5.3	<i>Nivåer av dekloraner i overflatesedimenter</i>	39
4.5.4	<i>Nivåer av klorparafiner i overflatesedimenter</i>	41
4.5.5	<i>Nivåer av PFR i overflatesedimenter</i>	41
4.5.6	<i>Nivåer av siloksaner i overflatesedimenter</i>	41
5	Planlagt arbeid	42
6	Konklusjoner	43
6.1	Hydrokarboner	43
6.2	Persistente organiske miljøgifter	43
7	Referanser	44
8	Vedlegg	47
8.1	Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i sedimentkjerner	47
8.2	Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 korrigert for TOC	49

1 - Liste over forkortelser brukt i rapporten

ASE	Engelsk: <i>Accelerated Solvent Extraction</i>
BPA	Bisfenol A
BX	Bokscorer
DDD	Diklordifenyldikloretan
DDE	Diklordifenyldikloretylen
DDT	Diklordifenyltrikloretan
ΣDDT	Summen av p,p'-DDT, p,p'-DDD og p,p'-DDE
dl-PCB	Dioksinlignende PCB
DP*	Dekloran pluss (Engelsk: <i>Dechlorane Plus</i>)
EI	Engelsk: <i>Electron Ionisation</i>
EQS	Engelsk: <i>Environmental quality standards</i>
FID	Flamme-ionisasjonsdetektor
GC	Engelsk: <i>Gas chromatography</i>
GR	Van Veen grabb
HCB	Heksaklorbenzen
HCH	Heksaklorsykloheksaner
ΣHCH	Summen av α-HCH, β-HCH og γ-HCH
LCCP	Langkjedete klorparafiner (Engelsk: <i>Long-chain chlorinated paraffins</i>)
LOQ	Kvantifiseringsgrense (Engelsk: <i>Limit of Quantification</i>)
MAREANO	Engelsk: <i>Marine AREA database for NORwegian waters</i>
MC	Multicorer
MCCP	Mellomkjedete klorparafiner (Engelsk: <i>Medium-chain chlorinated paraffins</i>)
MS	Massespektrometer
NCI	Engelsk: <i>Negative Chemical Ionisation</i>
NGU	Norges Geologiske Undersøkelse
NILU	Norsk Institutt for Luftforskning
NPD	Summen av naftalen, fenantren, dibenzotiofen og deres alkylerte homologer
OCP	Organiske klorerte plantevernmidler (Engelsk: <i>Organic Chlorinated Pesticides</i>)
OSPAR	Engelsk: <i>The Oslo-Paris Convention</i>
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: <i>Phosphorus Flame Retardants</i>)
POPs	Persistente organiske miljøgifter (Engelsk: <i>Persistent Organic Pollutants</i>)
SCCP	Kortkjedete klorparafiner (Engelsk: <i>Short-chain chlorinated paraffins</i>)

SIM	Engelsk: <i>Selected Ion Monitoring</i>
SPE	Fastfaseekstraksjon (Engelsk: <i>Solid-phase extraction</i>)
THC	Hydrokarboninnhold (Engelsk: <i>Total Hydrocarbon Contents</i>)
TNC	<i>Trans-nonaklor</i>
TOC	Organisk karboninnhold (Engelsk: <i>Total Organic Carbon</i>)
UPLC	Engelsk: <i>Ultra Performance Liquid Chromatography</i>

* 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

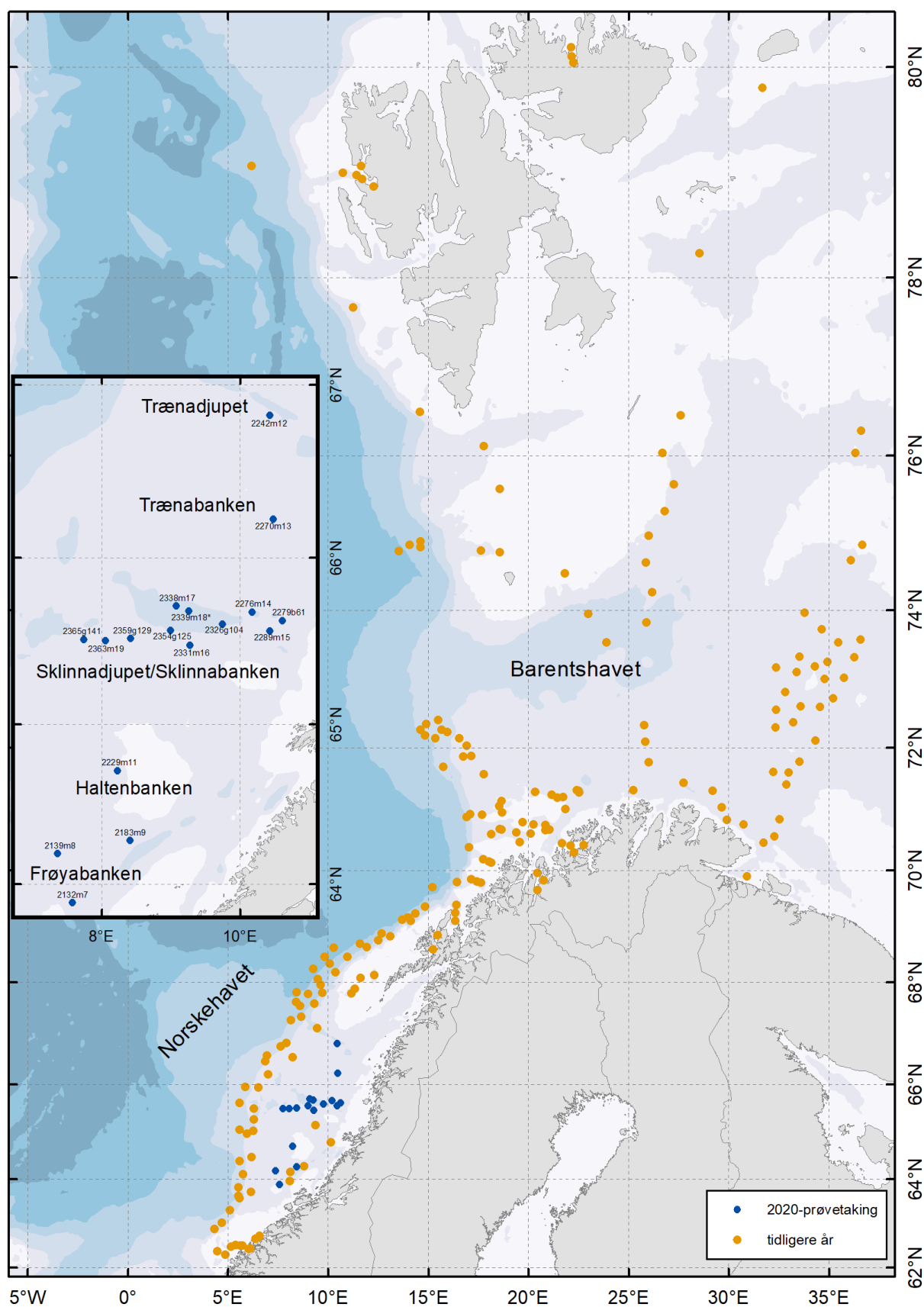
MAREANO er et nasjonalt program for kartlegging av havbunnen på norsk sokkel, påbegynt i 2005. De første sedimentprøvene ble samlet inn i 2006. Resultater av målinger av organiske miljøgifter fra tidligere år er rapportert på www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter. Resultatene er også tilgjengelig 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 2020 ved Frøyabanken og Haltenbanken i Norskehavet (tokt 2020104) og i juli-august 2020 ved Trænabanken, Trænadjupet, Sklinnabanken og Sklinnadjupet i Norskehavet (tokt 2020110). 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 2021.



Figur 2 . Prøvetakingslokaliteter for sedimenter i MAREANO-området. Stasjonene hvor det ble tatt prøver i 2020 er vist med blå farge og er merket med stasjonsnumre.

2.2 - Bakgrunn for målinger av organiske miljøgifter

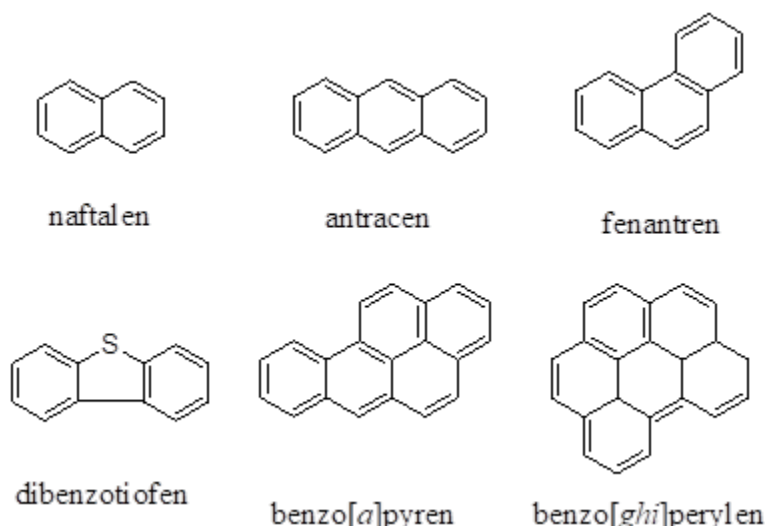
2.2.1 - Sedimentstudier

Marine sedimenter kan utgjøre et betydelig lager av miljøgifter som kan bli tatt opp i næringskjeden og sjømat (Ho mfl. 2021). 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 (<63 µm kornstørrelse). Grovere sedimenter med høy andel av sand inneholder vanligvis lite organisk materiale og egner seg derfor dårligere for analyse av organiske miljøgifter. Sedimentprøver blir av denne grunn i hovedsak innsamlet fra lokaliteter med stor andel finkornet sediment. 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 sedimentasjonsrate. 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 sedimentlag). I områder påvirket av bioturbasjon 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 være høyere sedimentasjonshastigheter.

2.2.2 - Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og andre hydrokarboner

I MAREANO-programmet studeres polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) grundig. Grunnen til dette er at det historisk har vært store tilførsler av PAH til havmiljøet fra menneskelig aktivitet. Samtidig finnes PAH også naturlig i miljøet, og det naturlige bakgrunnsnivået kan i motsetning til de fleste andre organiske miljøgifter utgjøre en vesentlig del av PAH-innholdet i prøver. PAH kan bevares i sedimenter i lang tid, og man kan studere trendene i PAH-tilførsler ved å analysere sedimentkjerner.

PAH består av to eller flere aromatiske ringer (figur 3) og har generelt lav vannløselighet, der de PAH-molekylene med flest ringer er minst vannløselige. 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 DNA-skader hos marine organismer (for eksempel Meier mfl. 2020). Egenskapene til PAH er beskrevet detaljert av Neff (2002). Noen PAH-lignende forbindelser som inneholder svovel, som dibenzotiofen (figur 3), analyseres sammen med PAH.



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

PAH kan stamme fra ulike kilder, både naturlige og menneskeskapt, 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	Biosyntese i organismer
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 båtseksos	-
Typer PAH	Lette og alkylerte	Tunge, ikke alkylerte	Enkelte tunge PAH
Eksempler på representative PAH	Alkylerte naftalener, alkylerte fenantrener	Pyren, benzo[a]pyren, benzo[ghi]perylene	Perylen
Indikator *	NPD	PAH16	Perylen

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

Indikatoren PAH16 består for det meste av pyrogene PAH og vurderes opp mot ulike miljøkvalitetsstandarder (se under). NPD består av petrogene PAH og er en indikator på oljerelaterte kilder. Det er først og fremst petrogene og pyrogene PAH som skaper forurensningsproblemer. Nivåer av PAH i sedimenter varierer sterkt i norske havområder i nord, og det finnes både naturlige forekomster av PAH og lokale punktkilder for utslipp fra menneskelig aktivitet. Over hele havet finner man i tillegg lave bakgrunnsnivåer som kan forklares av langtransport fra fjernliggende områder. Detaljerte studier av sedimentkjerner utført tidligere under MAREANO har levert informasjon om naturlige bakgrunnsnivåer av PAH i Barentshavet og Norskehavet (Boitsov mfl. 2020).

Miljødirektoratet har utarbeidet et eget klassifiseringssystem for nivåene av PAH16 og enkelte PAH-forbindelser i marine sedimenter, basert på internasjonalt etablerte 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 PAH 16 og benzo[a]pyren i sedimenter er vist i tabell 2.

Tabell 2. Miljødirektoratets tilstandsklasser med tilhørende klassegrenser på forurensning med benzo[a]pyren og PAH16 i marine sedimenter (Miljødirektoratet 2016).

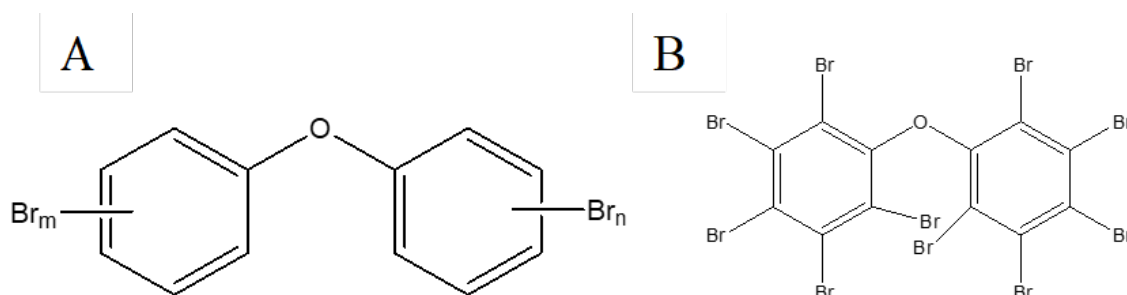
Tilstandsklasse	Klasse I Bakgrunn	Klasse II God	Klasse III Moderat	Klasse IV Dårlig	Klasse V Svært dårlig
Benzo[a]pyren, µg/kg tv.	<6	6–183	183–230	230–13100	> 13100
PAH16, µg/kg tv.	<300	300-2000	2000-6000	6000-20000	>20000

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 (kongener) 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 omfattet av Stockholm-konvensjonen siden 2009 og skal dermed være forbudt over hele verden, mens deka-blandingen ble først omfattet av Stockholm-konvensjonen i 2017 med en rekke unntak (se <http://chm.pops.int>). Dekablandingen 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 God	Klasse III Moderat	Klasse IV Dårlig	Klasse V Svært dårlig
6 PBDE*, µg/kg tv.	–	< 62	62–79	79–1580	> 1580

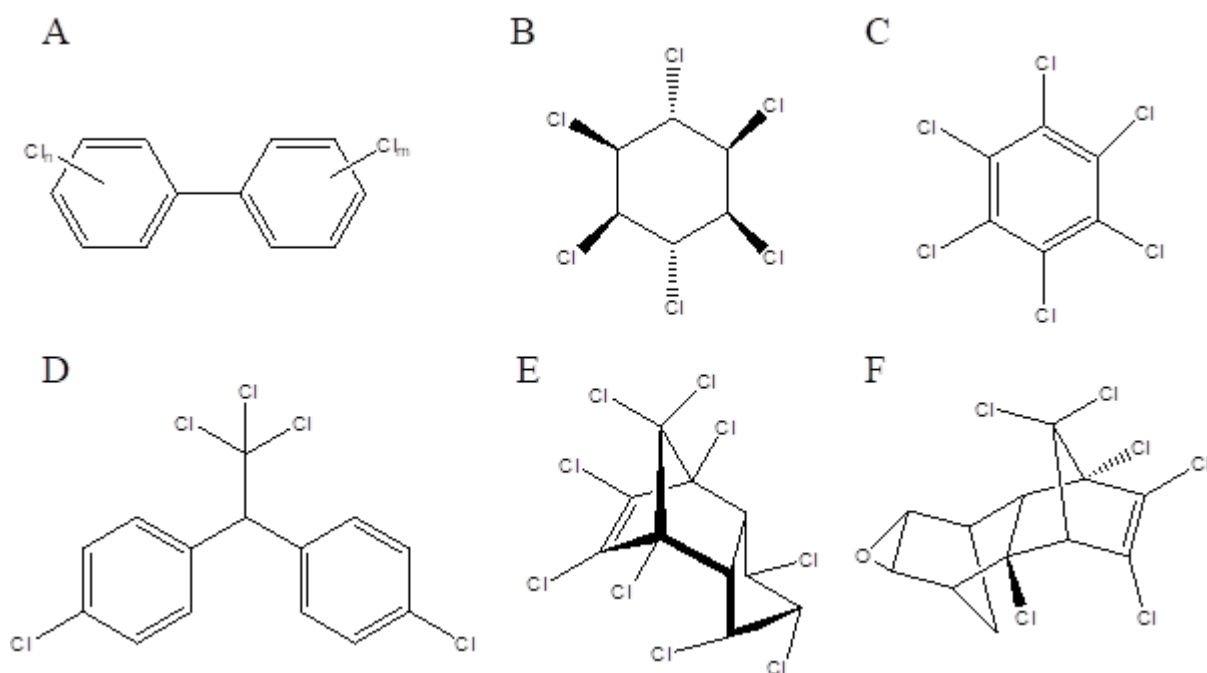
* Summerte nivåer av BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154.

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 Miljøstatus.no). PCB ble i 2004 ført opp på Stockholm-konvensjonen sin liste over stoffer som skal fases ut (se <http://chm.pops.int>).

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 indikator 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 Σ 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 (se <http://chm.pops.int>).

Heksaklorbenzen (HCB) (figur 5C) har vært i bruk som fungicid. HCB er omfattet av Stockholm-konvensjonen siden 2004 (se <http://chm.pops.int>). 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 (Barber mfl. 2005).

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 Σ 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 (se <http://chm.pops.int>).

$Trans$ -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 (se <http://chm.pops.int>).

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, «god tilstand».

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 God	Klasse III Moderat	Klasse IV Dårlig	Klasse V Svært dårlig
ΣDDT	-	< 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

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 polyfluoreerte alkylerte stoffer, engelsk: *per- and polyfluorinated alkylated substances*) er en gruppe fluoralkylerte forbindelser som er svært persistente i marint miljø og kan tas opp av biota og bioakkumulere (for eksempel Ali mfl. 2021). De har negative helseeffekter både for mennesker og andre levende organismer (Fenton mfl. 2021), 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 kartleggingsundersøkelse 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). Enkelte PFAS, som PFOS og PFOA, ble nylig omfattet av Stockholm-konvensjonen (siden 2019, se <http://chm.pops.int>), og Miljødirektoratet har utarbeidet tilstandsklasser for disse stoffene (se tabell 5 under). Samtidig øker produksjon av PFAS globalt og stadig nye forbindelser i denne klassen produseres, med flere tusen adskilte PFAS rapportert eller estimert (Wang mfl. 2017).

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 i sedimenter fra Barentshavet i SFT sin kartleggingsundersøkelse (SFT 2008a). Mellomkjedete klorparafiner (MCCP) ble ikke funnet i sedimentene. I 2013 ble både SCCP og MCCP funnet i forskjellige biota-arter i norske arktiske strøk (Miljødirektoratet 2013), og de ble også 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 er omfattet av Stockholm-konvensjonen med noen unntak siden 2017 (<http://chm.pops.int>). Produksjon av MCCP har derimot økt i det siste, og det er rapportert økende nivå av MCCP i miljø (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 SFT sin kartleggingsundersøkelse 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 kommer ut i det marine miljø bl.a. med avløpsvann. Enkelte siloksaner har vært vurdert som persistente og toksiske (Rücker & Kümmerer 2015). I kartleggingsundersøkelsen til 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, alkylfenoletoksylder 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 SFT sin kartleggingsundersøkelse ble det ikke funnet alkylfenoler over deteksjonsgrense i sedimentene, men alkylfenoletoksylder ble funnet både på bakgrunnsnivå og ved noe høyere nivåer (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 God	Klasse III Moderat	Klasse IV Dårlig	Klasse V Svært Dårlig
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
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

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

Tabell 6. Nye organiske miljøgifter analysert av MAREANO.

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

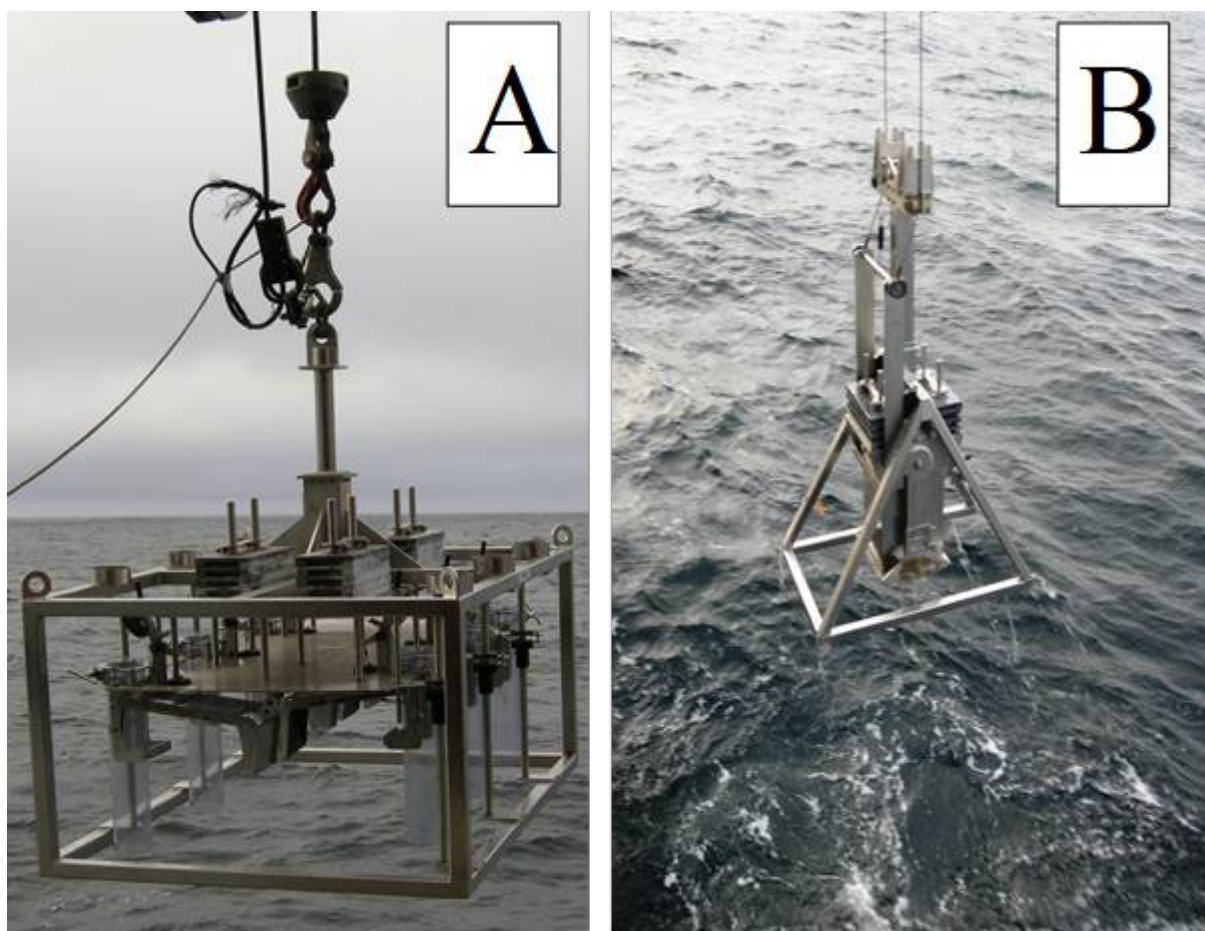
Stoffgruppe	Enkeltforbindelser	Forkortelse
	<i>Tris(isopropylfenyl)fosfat</i>	TIPPP
Siloksaner	<i>Oktametylsyktetrasiloksan</i>	D4
	<i>Dekametylsyklopentasiloksan</i>	D5
	<i>Dodekametylsykloheksasiloksan</i>	D6
Alkylfenoler, alkylfenol etoksylater og bisfenol A	<i>4-tert-oktylfenol</i>	4tOP
	<i>4-tert-oktylfenolmonoetoksylat</i>	4tOP-EO1
	<i>4-tert-oktylfenoldietoksylat</i>	4tOP-EO2
	<i>4-nonylfenol</i> (blanding av isomerer)	4NP
	<i>4-iso-nonylfenolmonoetoksylat</i>	4NP-EO1
	<i>4-iso-nonylfenoldietoksylat</i>	4NP-EO2
	<i>Bisfenol A</i>	BPA
Dekloraner	<i>Dibromaldrin</i>	DBA
	<i>Dekloran 602</i>	D602
	<i>Dekloran 603</i>	D603
	<i>Dekloran 604</i>	D604
	<i>Dekloran 601</i>	D601
	<i>Dekloran pluss syn</i>	DP <i>syn</i>
	<i>Dekloran pluss anti</i>	DP <i>anti</i>
	<i>Dekloran pluss (syn+anti)</i>	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 sedimentkjerter 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.

Sedimentkjerter 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 numre, 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», «BX» eller «GR» står for hhv. multicorer-, bokscorer- 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 2020 og utførte analyser.

R- Stasjon	Prøvetakings- nummer	Dato	Område	Breddegrad, N	Lengdegrad, Ø	Vanndybde, m	Kjerne-lengde, cm	Antall prøver analysert for forskjellige stoffgrupper						
								PAH	THC ^a	PBDE, PCB, OCP ^a	Alkylfenoler ^a	Nye miljøgifter ^a	TOC ^b	²¹⁰ Pb ^b
R2132	MC07	17.04.2020	Frøyabanken	63°53.08'	7°34.27'	236	20	10	1	1	-	-	1	-
"	BX04	13.04.2020	"	63°53.09'	7°34.27'	"	2	-	-	-	1	1	-	-
R2139	MC08	18.04.2020	"	64°11.72'	7°21.31'	332	29	15	1	1	-	-	7	14
R2183	MC09	21.04.2020	Sula	64°16.80'	8°24.30'	357	36	18	1	1	-	-	7	14
"	BX06	"	"	64°16.81'	8°24.31'	"	2	-	-	-	1	1	-	-
R2229	MC11	25.04.2020	Haltenbanken	64°42.82'	8°13.17'	239	32	14	1	1	-	-	7	-
"	BX09	"	"	64°42.81'	8°13.20'	238	2	-	-	-	1	1	-	-
R2242	MC12	20.07.2020	Trænadjupet	66°49.81'	10°25.85'	400	37	18	1	1	-	-	7	21
"	BX58	"	"	66°49.81'	10°25.84'	"	2	-	-	-	1	1	-	-
R2270	MC13	22.07.2020	Trænaabanken	66°13.90'	10°28.78'	294	35	18	1	1	-	-	7	8
"	BX59	"	"	66°13.90'	10°28.78'	"	2	-	-	-	1	1	-	-
R2276	MC14	23.07.2020	Sklinnadjupet	65°40.76'	10°10.63'	396	44	22	1	1	-	-	7	-
"	BX60	"	"	65°40.75'	10°10.62'	"	2	-	-	-	1	1	-	-
R2279	BX61	"	"	65°37.79'	10°36.66'	378	1	1	1	1	-	-	1	-
R2289	MC15	24.07.2020	"	65°34.05'	10°25.76'	411	39	20	1	1	-	-	1	-
R2326	GR104	27.07.2020	"	65°36.52'	9°44.61'	425	1	1	1	1	-	-	1	-
R2331	MC16	28.07.2020	"	65°28.88'	9°16.31'	368	39	19	1	1	-	-	1	-
R2338	MC17	29.07.2020	"	65°43.02'	9°04.61'	449	50	25	1	1	-	-	7	16
"	GR120	"	"	65°43.02'	9°04.61'	"	2	-	-	-	1	1	-	-
R2339	MC18	"	"	65°41.27'	9°15.11'	474	46	1	1	1	-	-	44	-
R2354	GR125	30.07.2020	"	65°34.34'	8°59.33'	408	1	1	1	1	-	-	1	-
R2359	GR129	31.07.2020	"	65°31.39'	8°24.58'	341	1	1	1	1	-	-	1	-
R2363	MC19	"	"	65°30.46'	8°02.64'	373	40	20	1	1	-	-	7	-

R2365	GR141	01.08.2020	"	65°30.93'	7°44.03'	381	1	1	1	1	-	-	1	-
-------	-------	------------	---	-----------	----------	-----	---	---	---	---	---	---	---	---

^a Overflateprøve.

^b 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 Kjemedatabase 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 splitventilen åpnes etter 1 minutt. Analyseprogrammets varighet er 24 minutter. Kromatogrammet integreres i tidsvinduet tilsvarende n-alkan C₁₂ - C₃₅.

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, dødvolym etterfylles med "Diatomaceous Earth". Ekstraktet behandles med kobber over natt for å fjerne rester av svovel. Etterpå renses og fraksjonerer 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 ¹³C-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 ¹³C-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. Tørkede sedimentprøver (ca. 2 g) ble tilsatt ¹³C-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 renses opp med aktivt kull før tilsetning 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 tilsetning av internstandarder og tatt til Soxhlet-ekstraksjon med aceton/heksan. Prøvene ble deretter behandlet med kobber, vasket med syre og renses 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. Tørkede sedimentprøver ble ekstrahert med ultralyd i acetonitril. Prøvene ble deretter renses 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. Tørkede 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. Tørkede sedimentprøver (ca. 20 g tørrvekt) ble tilsatt interne standarder (¹³C-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. Enkeltopper 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

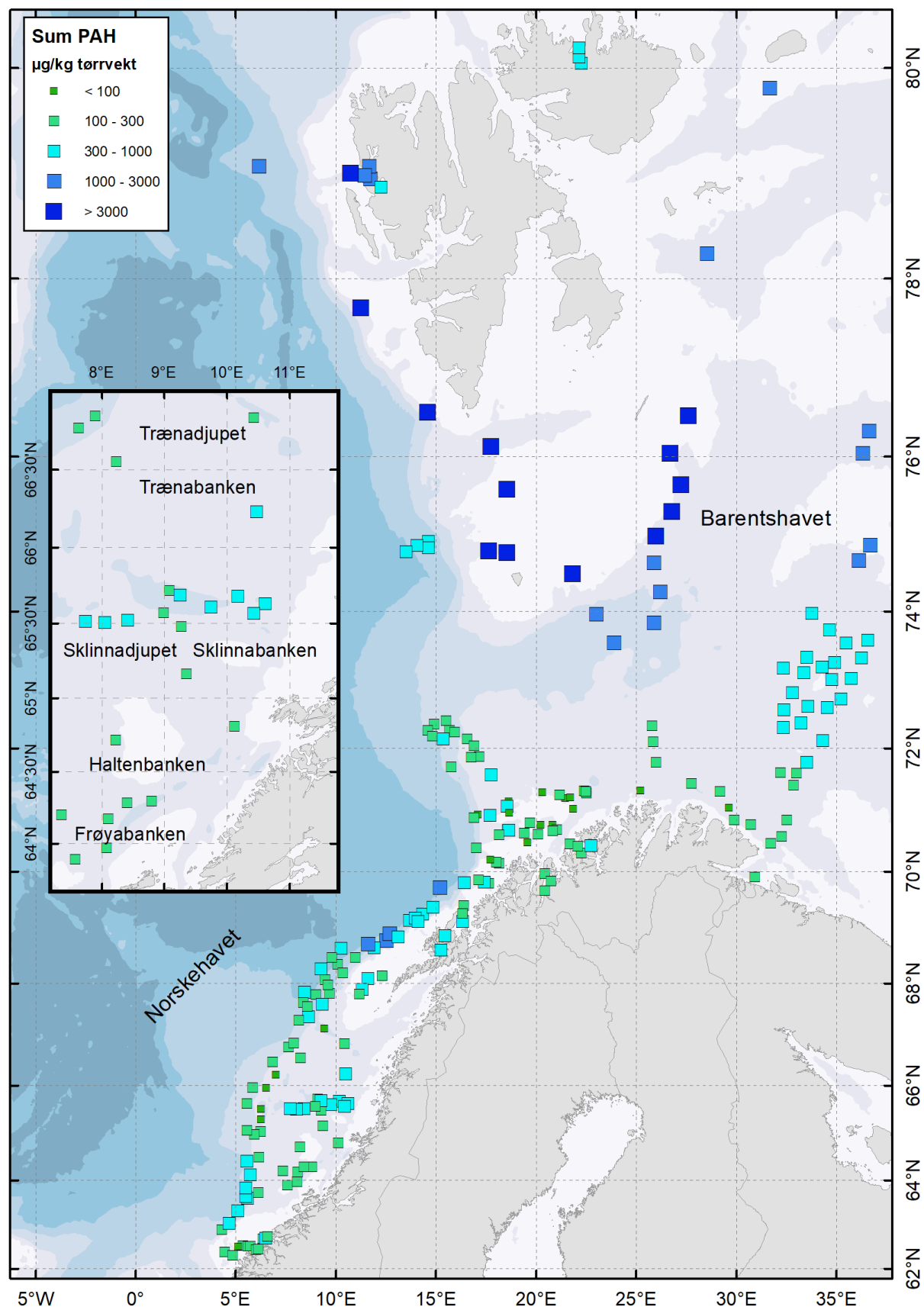
Oppsummering av hydrokarbonnivåene funnet i overflateprøvene fra 17 lokaliteter i Norskehavet er gitt i tabell 8 og på kartene i figurene 7–9. Alle resultater for 49 PAH i sedimentkjerner er gitt i MAREANOs Kjemedatabase på <https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata>.

Tabell 8. Gjennomsnitt-, minimale og maksimale nivåer av hydrokarboner i overflatesedimenter fra 17 lokaliteter undersøkt i 2020. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 2 (blå farge: tilstandsklasse I, Bakgrunnsnivå; grønn farge: tilstandsklasse II, God tilstand).

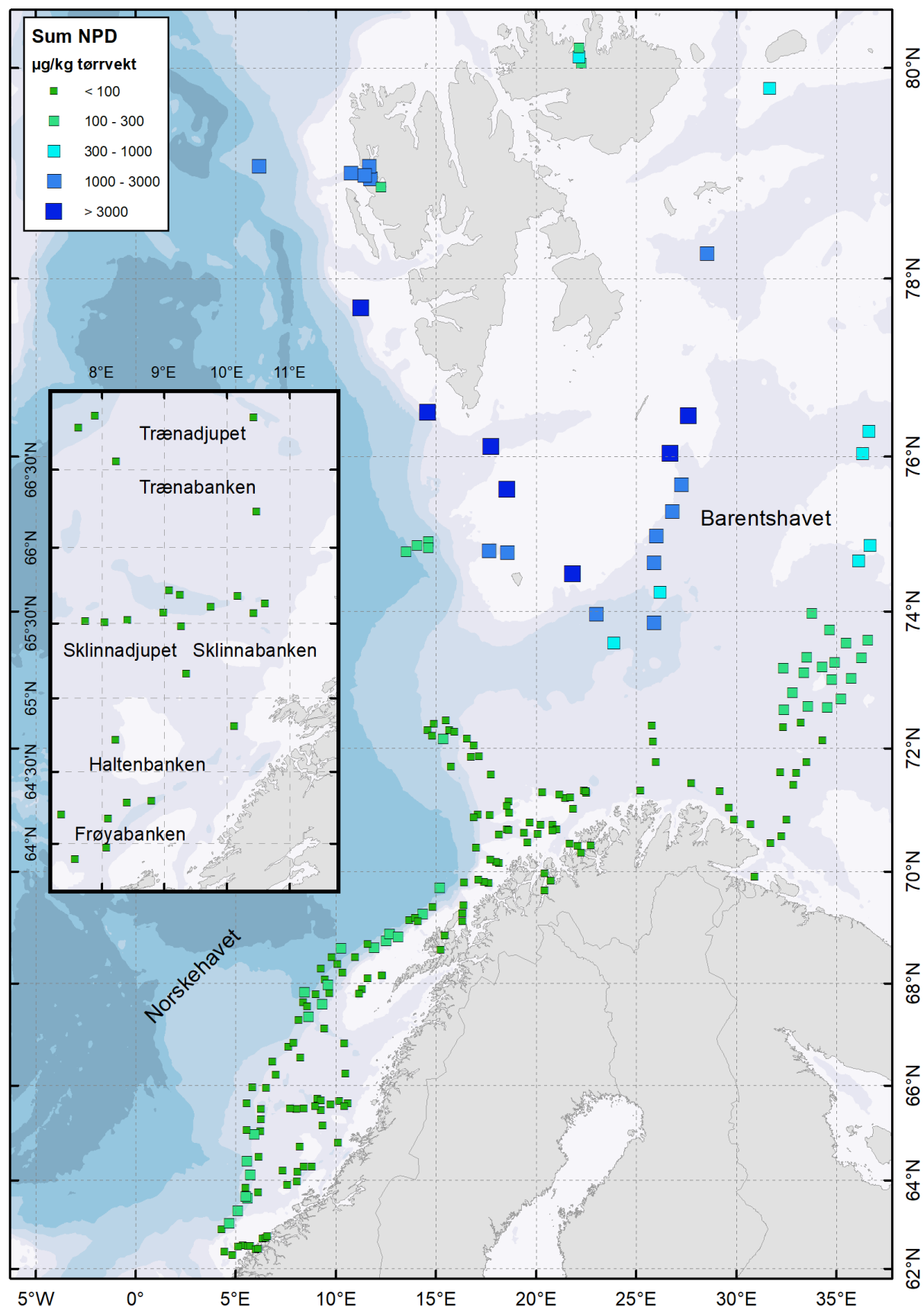
Nivå	THC	Sum 49 PAH	NPD	PAH16	Benzo[a]pyren	TOC*
	mg/kg tv.	µg/kg tv.	µg/kg tv.	µg/kg tv.	µg/kg tv.	%
Min.	<2,0	137	46	81	2,9	0,32
Gjennomsnitt	4,1	314	72	174	12	0,68
Maks.	6,5	496	95	269	24	0,91

* Dataene rapportert av NGU.

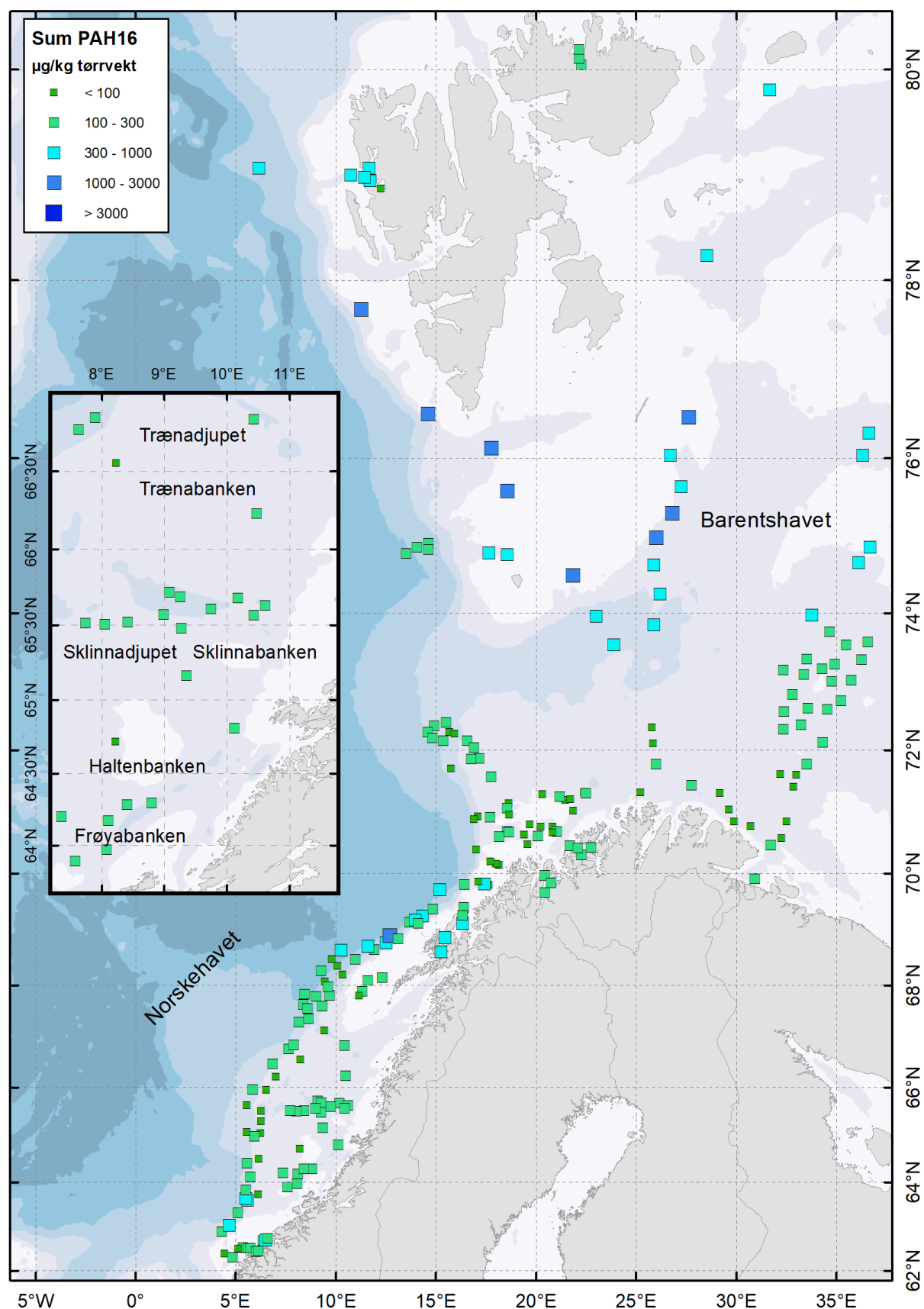
Nivåer av hydrokarboner i sedimenter er gjennomgående lave i hele området som ble undersøkt i 2020. Enkelte lokaliteter også hadde lave TOC-nivåer, lavest (0,32% TOC) ved stasjon R2132 på Frøyabanken, hvor sedimentet var relativt grovt (kun 36% finkornet sediment <63 µm). Her ble det også funnet det laveste THC-nivået (under målegrensen, <2,0 mg/kg tv.) og meget lave PAH-nivåer. De mest finkornete sedimenter med høyest TOC-innhold og høyeste PAH-nivåer fant man i Sklinnadjupet-område, men også her var det kun moderate mengder TOC (opptil 0,91% ved stasjon R2331) og generelt lave PAH-nivåer (maksimalt 496 µg/kg tv. for summen av 49 PAH ved stasjon R2359) til tross for relativt høy andel finkornet sediment (opptil 96% ved stasjon R2339). Disse PAH-nivåene er lavere enn funnet av MAREANO mange andre steder, særlig i Barentshavet (se rapporter fra tidligere år på <https://www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter>), men er i samsvar med det som ble målt i områdene sør og vest på Norskehavssokkel tidligere undersøkt av MAREANO (se kart i figur 7 under). Nivåer av benzo[a]pyren overstiger ikke Miljødirektoratets tilstandsklasse II (6-183 µg/kg tv., «god tilstand») i noen av prøvene, mens PAH16 ligger i tilstandsklasse I (<300 µg/kg tv., «bakgrunn») i alle prøver. Nivåer av NPD ligger lavt, under 100 µg/kg tv. alle steder, og tyder på ingen vesentlige petrogene bidrag til PAH-sammensetningen i dette området.



Figur 7 . Summerte nivåer av 49 PAH i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.



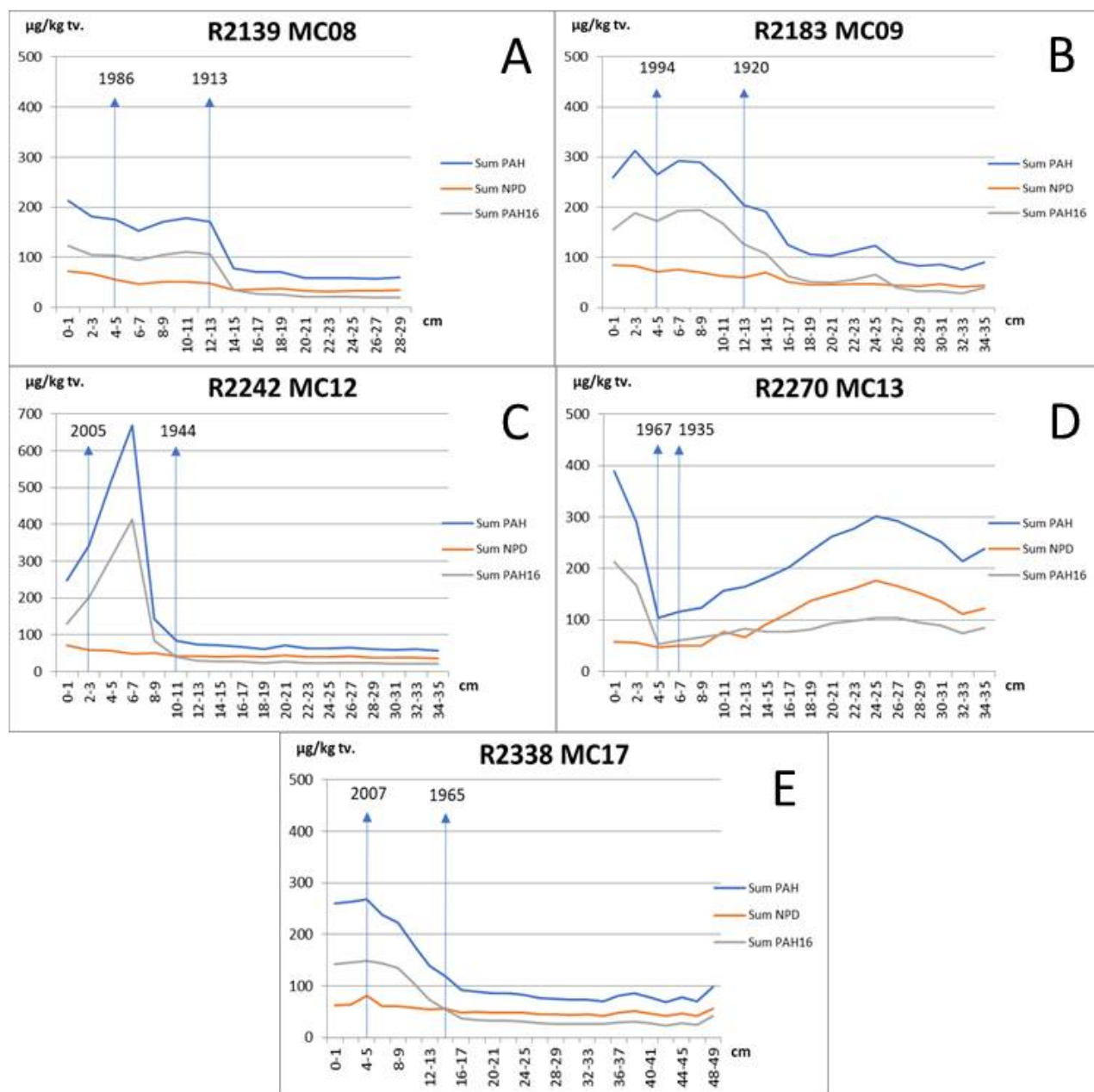
Figur 8 . NPDP-nivåer i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.



Figur 9 . 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 (Sum PAH) er vist i figur 10 for de fem kjernene som ble datert (resultater av datering er også vist for utvalgte kjernesnitt). Dybdeprofiler for alle kjerner er vist som absolutte nivåer i Vedlegg 1, og normalisert til TOC i Vedlegg 2.



Figur 10 . Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i daterte sedimentkjerner. A: Frøyabanken; B: Haltenbanken; C: Trænadjupet; D: Trænabanken; E: Sklinnadjupet.

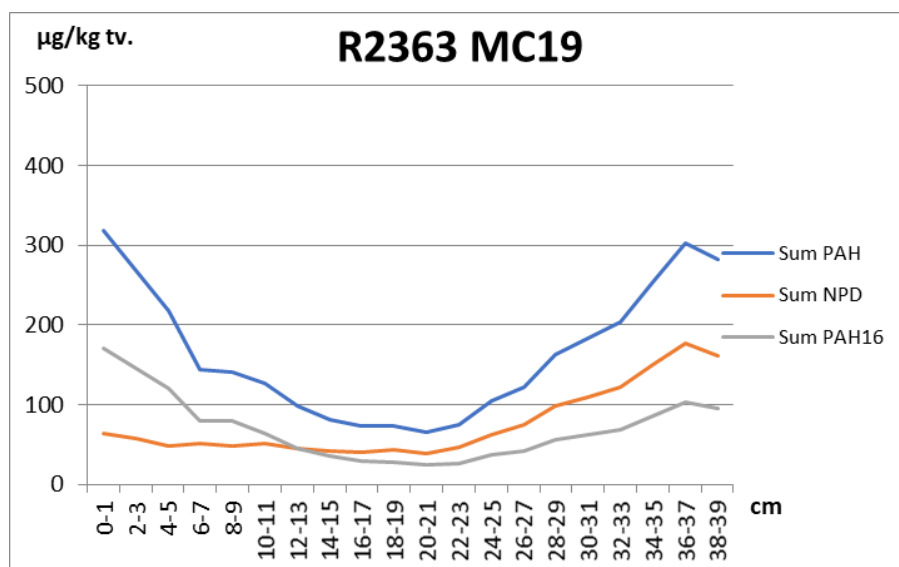
De summerte PAH-nivåene vist med blå farge i figur 10 gjenspeiler bidrag fra forskjellige kilder. Ser man derimot på

profilene til kildespesifikke PAH-indikatorer som PAH16 (grå farge i figur 10) eller NPD (oransje farge), kan man ofte forklare trender i dybdeprofilene. I alle sedimentkjerner fra Frøyabanken og Haltenbanken er det observert en viss økning i PAH-nivåer i den øverste delen av sedimentkjernen, som er mest markant i kjerne fra stasjon R2183 fra Haltenbanken (figur 10B). Økningen skjer uavhengig av mengde organisk materiale tilført sedimentene, siden den også er til stede når dybdeprofilene er korrigert for TOC (se plottene i Vedlegg 2). Ifølge dateringen utført på kjernene skjer denne økningen omtrent ved århundreskiftet mellom 1800- og 1900-tallet, og skyldes først og fremst økning i nivåer av PAH16, mens NPD-nivåer ligger lavt gjennom hele kjernen. Dette tyder på et vesentlig bidrag fra pyrogene PAH, gjenspeilet av PAH16, mens petrogene PAH, uttrykt her som NPD, viser stort sett bakgrunnsnivåer. En økning i pyrogene PAH i sedimenter fra ca. siste 100-150 år har vært funnet tidligere i sedimentkjerner fra de fleste havområder og knyttes til menneskelig påvirkning gjennom kullfyring, trafikk, industri m.m. (for mer detaljert diskusjon knyttet til tidligere MAREANO-undersøkelser i Norskehavet og Barentshavet, se Boitsov mfl. 2020). En utflating og videre nedgang i PAH-nivåene ved overflaten, som er tydelig i enkelte prøver med tilstrekkelig høy sedimentasjonsrate, attribueres lavere bruk av kull de siste tiårene.

Dybdeprofiler i sedimentkjernen fra Trænadjupet, vist i figur 10C, har samme mønster som i kjernene fra Frøyabanken og Haltenbanken omtalt ovenfor, med PAH16-nivåer økt i moderne sedimentlag og med en videre nedgang mot overflaten. Nivåene ligger imidlertid høyere under overflaten enn det som ble funnet på Frøyabanken og Haltenbanken.

Dybdeprofiler i sedimentkjernen fra Trænabanken (figur 10D) har et noe forskjellig mønster, som kan ha flere mulige fortolkninger. Mens nivå av PAH16 øker kraftig i de øverste sedimentlagene, samme som i andre sedimentkjerner omtalt ovenfor, skjer dette høyt i sedimentkjernen og dateres til senere enn 1967. Samtidig er det målt meget lave sedimentasjonsrater i denne kjernen, og nivåene øker i de dypeste sedimentlagene etter et slags knutepunkt mellom ca. 1935 og 1967. Radiodatering med bly-210 fungerer godt kun på sedimentkjerner med uforstyrret, jevn sedimentering. Sedimentet som ble opprørt av f.eks. bioturbasjon, tråling, osv. kan ikke dateres riktig. Dateringsrapport for denne kjernen levert av Gamma Dating Center bekrefter noe oppblanding av sedimentene som har skjedd i denne kjernen, siden også antropogen isotop ^{137}Cs er funnet her i mye dypere sedimentsnitt enn det som skal være mulig ifølge dateringen (se rapporten i vedlegg til årets NGU rapport på www.mareano.no/resultater/geokjemirapporter). En annen trend som er tydelig i denne kjernen er at NPD-nivåer ser ut til å øke i de dypeste sedimentlagene, og overstiger nivåer av PAH16 i samme kjernesnitt. Slike trender ble funnet tidligere enkelte andre steder der det finnes forekomster av fossile stoffer, som gir økt naturlig bidrag til petrogene PAH, spesielt i dypere sedimentlag.

I Sklinnadjupet ble det målt hydrokarboner i flere sedimentkjerner, og tre av disse, fra stasjonene R2276, R2289 og R2338 lokalisert i den nordlige delen av Sklinnadjupet, har alle samme mønster i dybdeprofilene vist for den ene kjernen som ble datert i figur 10E. Her ser man den vanlige økningen i PAH16-nivåene på 1900-tallet, etterfulgt av en utflating i nivåene i moderne sedimentlag. To kjerner som ble tatt i den sørlige/vestlige delen av Sklinnadjupet, R2331 og R2363, viser, i tillegg til økningen i PAH16-nivåene i øverste ca. 10 cm, også en økning i NPD-nivåer i de dypeste sedimentlagene (over 17 cm). De to kjernene ble ikke datert og det er ikke mulig å fastslå alderen på de dypeste sedimentlagene, men det er lite tegn på fysisk forstyrrelse her, spesielt i kjernen fra R2363 hvor dybdeprofilen for Sum PAH danner et nesten perfekt parabolisk, U-formet mønster (figur 11). Det er sannsynlig at i likhet med kjernen fra Trænabanken er det naturlige tilførsler av petrogene PAH som bidrar til PAH-nivåene i de dypeste delene av sedimentkjerner her.



Figur 11 . Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i sedimentkjernen fra stasjon R2363 sørvest i Sklinnadjupet.

4.3 - Nivåer av PBDE i overflatesedimenter

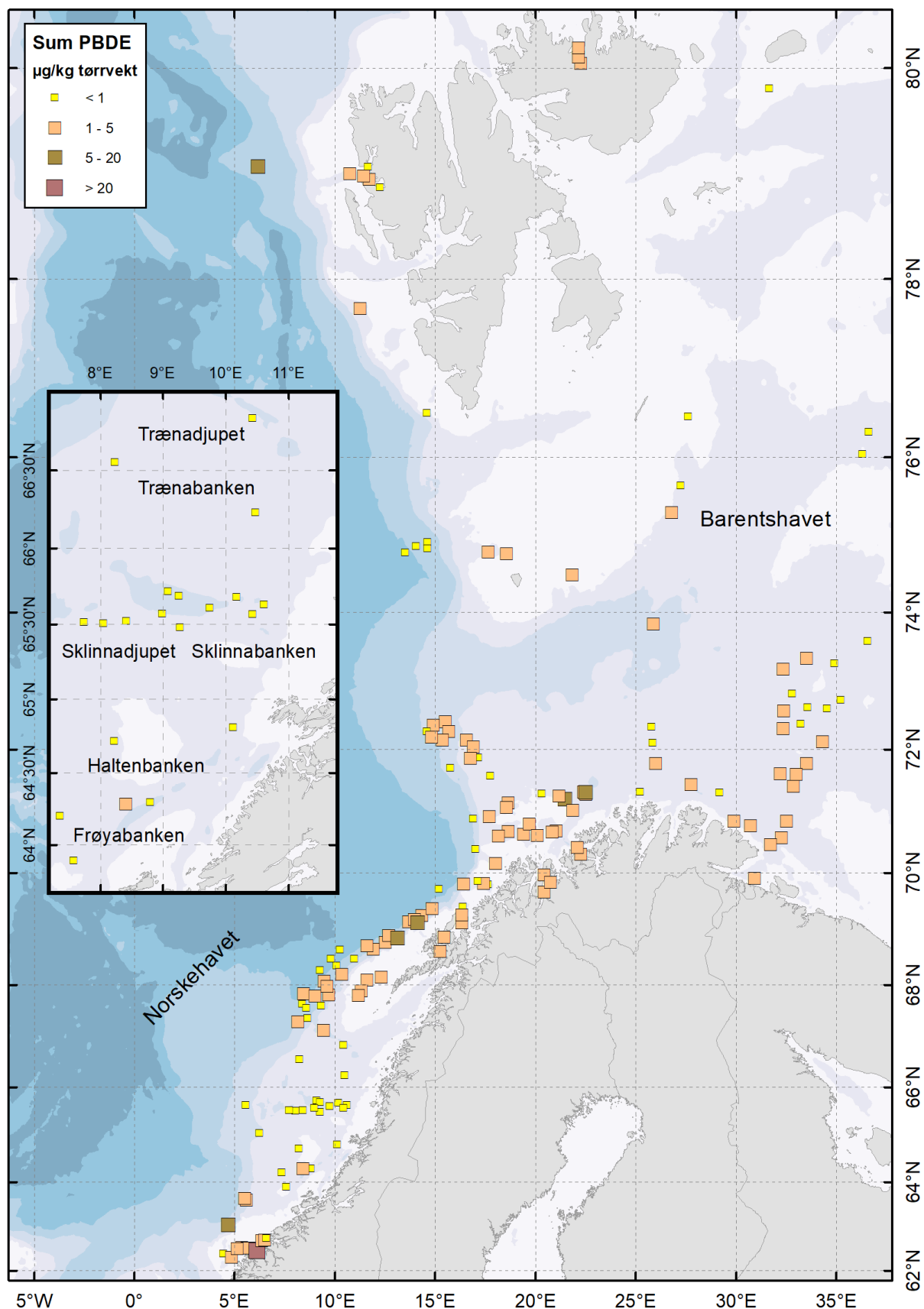
Oppsummering av PBDE-nivåene funnet i overflatesediment fra 17 lokaliteter i MAREANO-området er gitt i tabell 9 og vist på kart i figur 12, mens alle resultater for PBDE i overflatesedimenter er gitt i MAREANOs Kjemedatabase på <https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata>.

Tabell 9. Gjennomsnitt-, minimale og maksimale nivåer av PBDE i overflatesedimenter fra 17 lokaliteter undersøkt i 2020. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 3 (grønn farge: tilstandsklasse II, God tilstand).

Nivå µg/kg tv.	Sum 19 PBDE	Sum 6 PBDE	BDE-99	BDE-183	BDE-209
Min.	0,38	<0,18	<0,03	<0,03	<0,03
Gjennomsnitt*	0,68	<0,18	<0,03	<0,03	0,16
Maks.	1,2	0,18	<0,03	0,06	0,31

* - 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 blant de laveste av det som ble funnet tidligere 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 (God tilstand), siden det ikke er etablert tilstandsklasse I (Bakgrunn) for menneskeskapt miljøgifter. Det er funnet BDE-209 i alle prøver unntatt prøven fra Trænadjupe. I disse prøvene utgjør BDE-209 mellom 10% og 45% av den totale PBDE-sammensetningen, som kan tyde på deka-blanding som hovedkilde for PBDE ved disse lokalitetene.



Figur 12 . Summerte nivåer av 19 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 17 lokaliteter i MAREANO-området er gitt i tabell 10, og vist for to av stoffgruppene på kart i figurene 13 og 14. Alle resultater for PCB og OCP i overflatesedimenter er gitt i MAREANOs Kjemidatabase på <https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata>.

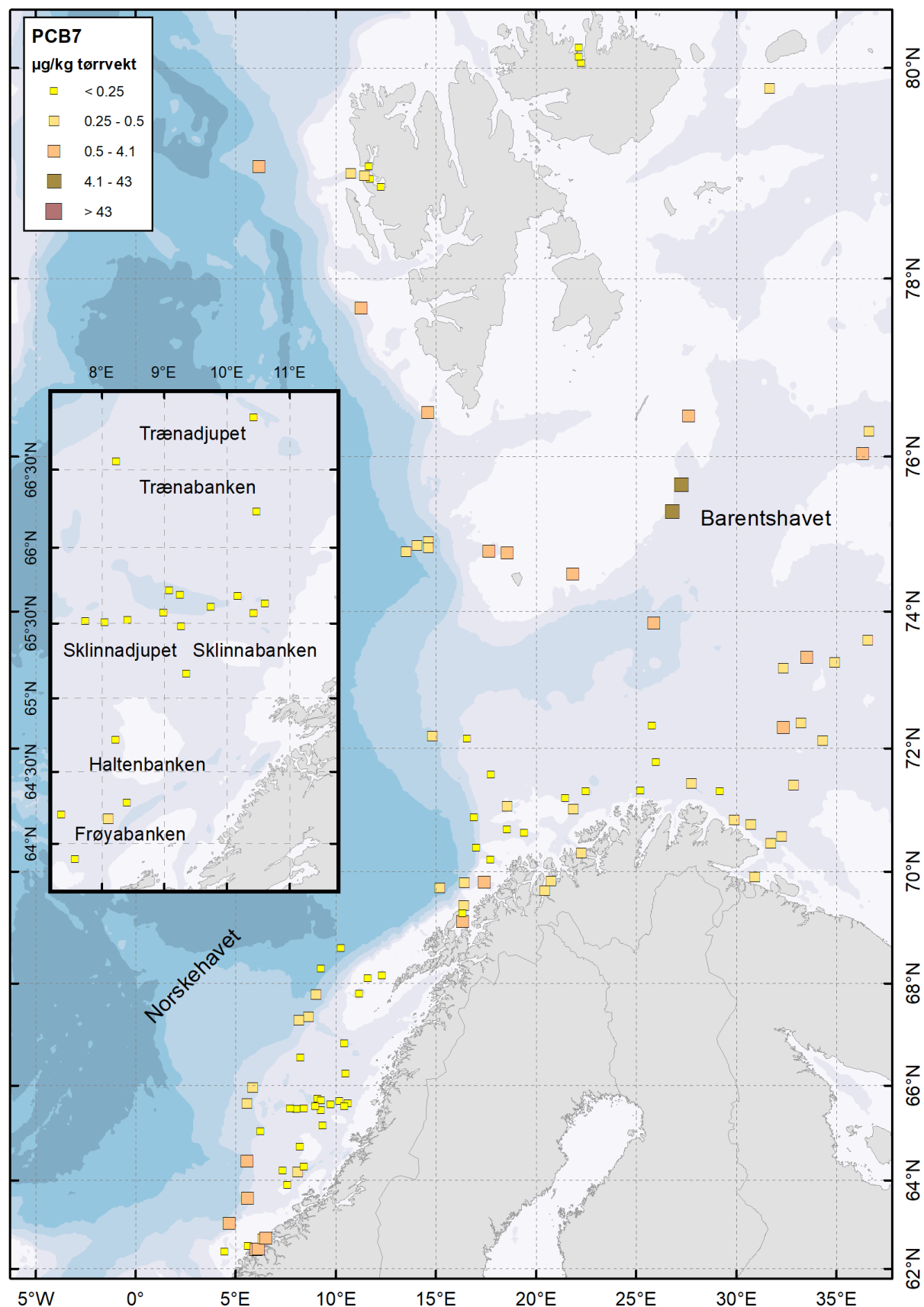
Tabell 10. Nivåer av PCB og OCP i overflatesedimenter fra 17 lokaliteter undersøkt i 2020. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 4 (grønn farge: tilstandsklasse II, God tilstand).

Nivå µg/kg tv.	PCB7	Sum 10 PCB	Sum DDT	γ-HCH (lindan)	Sum HCH	HCB	TNC
Min.	<0,14	<0,20	0,18	<0,02	<0,06	0,03	<0,02
Gjennomsnitt*	<0,14	<0,20	0,25	<0,02	<0,06	0,05	<0,02
Maks.	0,23	0,23	0,43	0,02	<0,06	0,09	<0,02

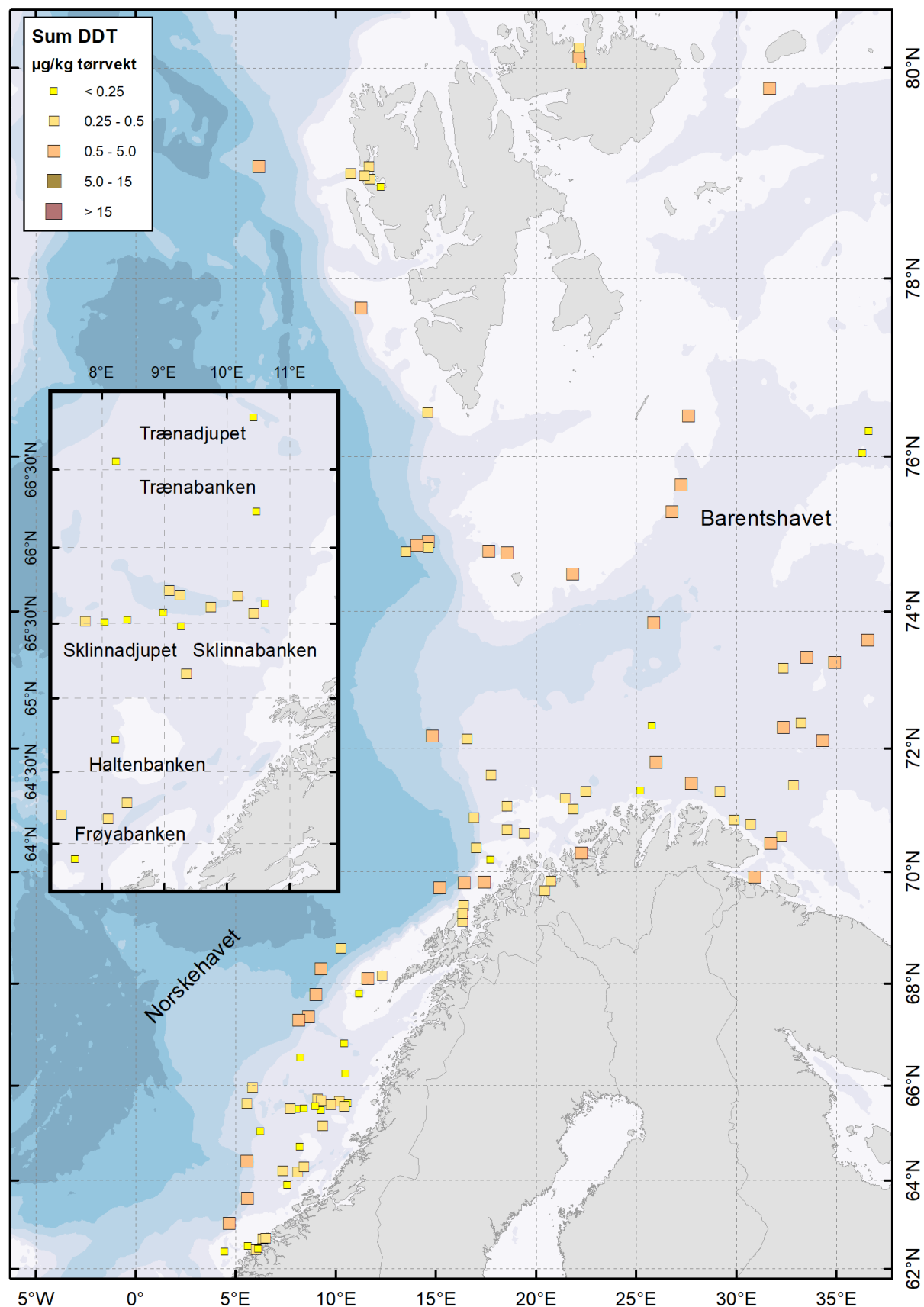
* - for nivåer under målegrensen ble LOQ/2 brukt til utregning av gjennomsnittet

Nivåene av PCB og OCP i prøvene fra 2020 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 (God tilstand) i alle disse prøvene.

Det ble tidligere avdekket betydelig forurensning med kvikksølv og i noe mindre grad dioksiner og dioksinlignende PCB i kveite fra et område vest for Sklinnadjupet, som medførte stengning av et fiskefelt i dette området (se detaljer i Nilsen mfl. 2020). Siden det var en mistanke om mulige lokale kilder for forurensningen, undersøkte MAREANO det aktuelle området og nærliggende områder i Sklinnadjupet med et ekstraordinært tokt i 2018 (Nilsen mfl. 2019). En del av prøvetakingen ble i 2018 utført utenfor det stengte fiskefeltet, samme steder som under den regelmessige MAREANO-kartleggingen i 2020 omtalt i denne rapporten, bl.a. ved stasjonene R2338 og R2339. Det ble ikke avdekket forhøyete nivåer av dioksiner eller dioksinlignende PCB i prøvene tatt i 2018 (Nilsen mfl. 2019). En ny undersøkelse av kveite fra dette området og andre områder i Norskehavet har likevel bekreftet fortsatt forhøyet nivå av de nevnte miljøgiftene i kveite i det stengte fiskefeltet og like utenfor (Nilsen mfl. 2020). Resultater av den detaljerte kartleggingen utført av MAREANO i Sklinnadjupet i 2020, presentert her, bekrefter konklusjonen fra 2019 om at det ikke er funnet noen tegn på lokale forurensningsskilder med klorerte organiske miljøgifter i sedimenter i dette området.



Figur 13 . Summerte nivåer av PCB7 i overflatesedimenter (0–1 cm). Stasjonsnumrene for prøvetakingslokalitetene omtalt i denne rapporten er vist på kart i figur 2.



Figur 14 . Nivåer av Σ DDT 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. Oppsummering av resultatene for de stoffgruppene som er funnet over LOQ i flere prøver eller som det er etablert tilstandsklasser for er gitt i tabell 11. Resultater for PFAS, 4-nonylphenol og DP er også vist på kart i figurene 15 - 17. Alle resultater er gitt i MAREANOs Kjemedatabase på <https://www.mareano.no/kart-og-data/kjemidata>.

Tabell 11. Nivåer av PFAS, alkylfenoler, BPA, DP og MCCP i overflatesedimenter fra syv lokaliteter undersøkt i 2020, i µg/kg tørrvekt. Miljødirektoratets tilstandsklasser er vist med farge i samsvar med tabell 5 (grønn farge: tilstandsklasse II, God tilstand; gul farge: tilstandsklasse III, Moderat). Forklaringen av forkortelsene er gitt i tabell 6.

Stasjon	PFOS	PFOA	Sum 7 PFAS ^a	4tOP	4NP	BPA ^b	DP	MCCP
R 2132 BX 04	0,18	0,35	1,0	<0,10	<0,25	<1,5	0,14	79
R 2183 BX 06	0,48	0,47	1,7	<0,10	<0,25	<1,5	0,29	25
R 2229 BX 10	0,36	0,38	1,1	<0,10	<0,25	<1,5	0,12	70
R 2242 BX 58	0,46	0,46	1,4	<0,10	<0,25	<1,5	0,14	210
R 2270 BX 59	0,27	0,41	0,99	<0,10	0,26	<1,5	0,13	117
R 2276 BX 60	0,35	0,56	1,3	<0,10	<0,25	<1,5	0,20	529
R 2338 GR 120	0,32	0,46	1,3	<0,10	0,28	<1,5	0,12	127
Min.	0,18	0,35	0,99	<0,10	<0,25	<1,5	0,12	25
Gjennomsnitt ^c	0,35	0,44	1,25	<0,10	<0,25	<1,5	0,16	165
Maks.	0,48	0,56	1,67	<0,10	0,28	<1,5	0,29	529

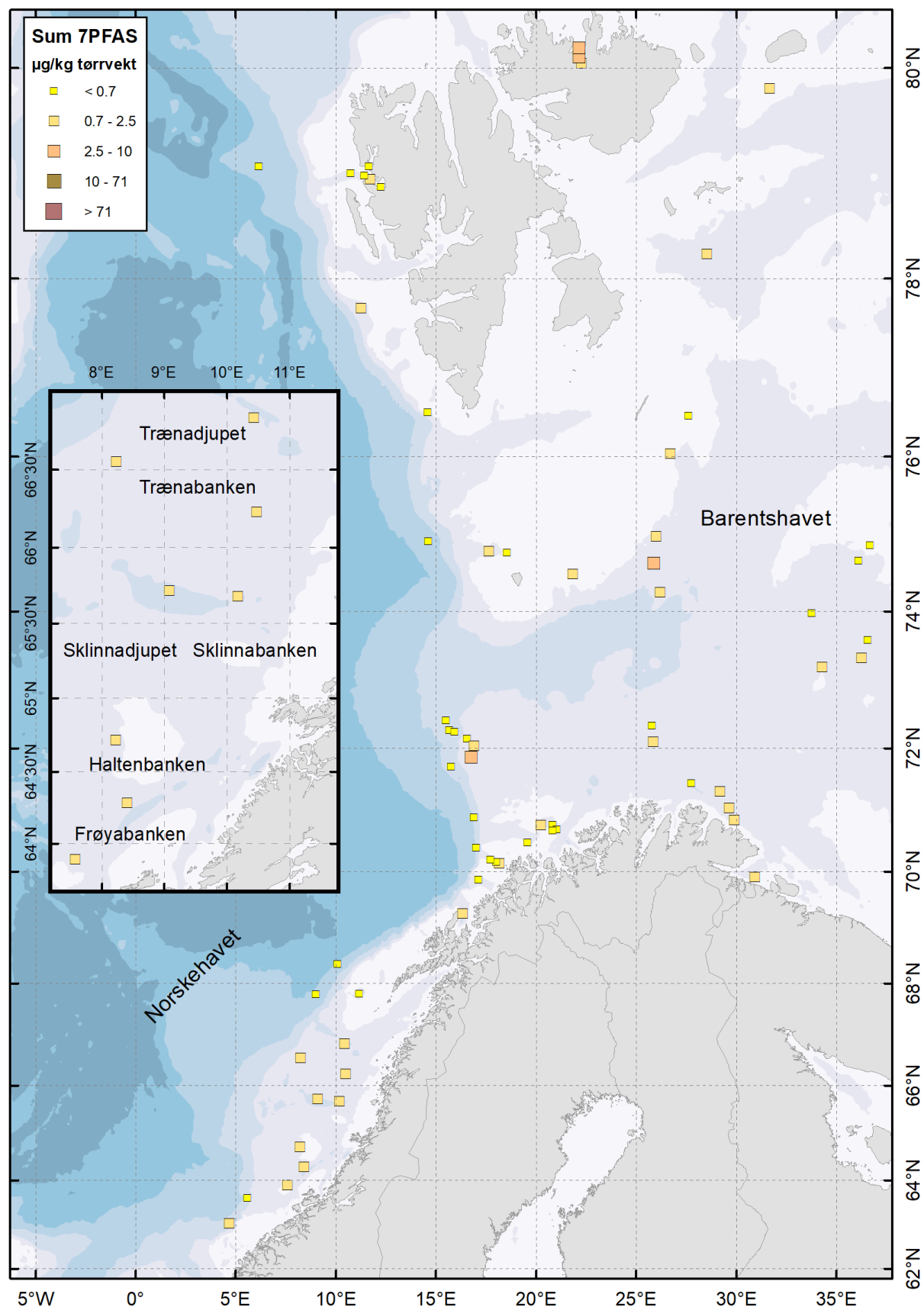
a – Summen av PFOSlin, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA.

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

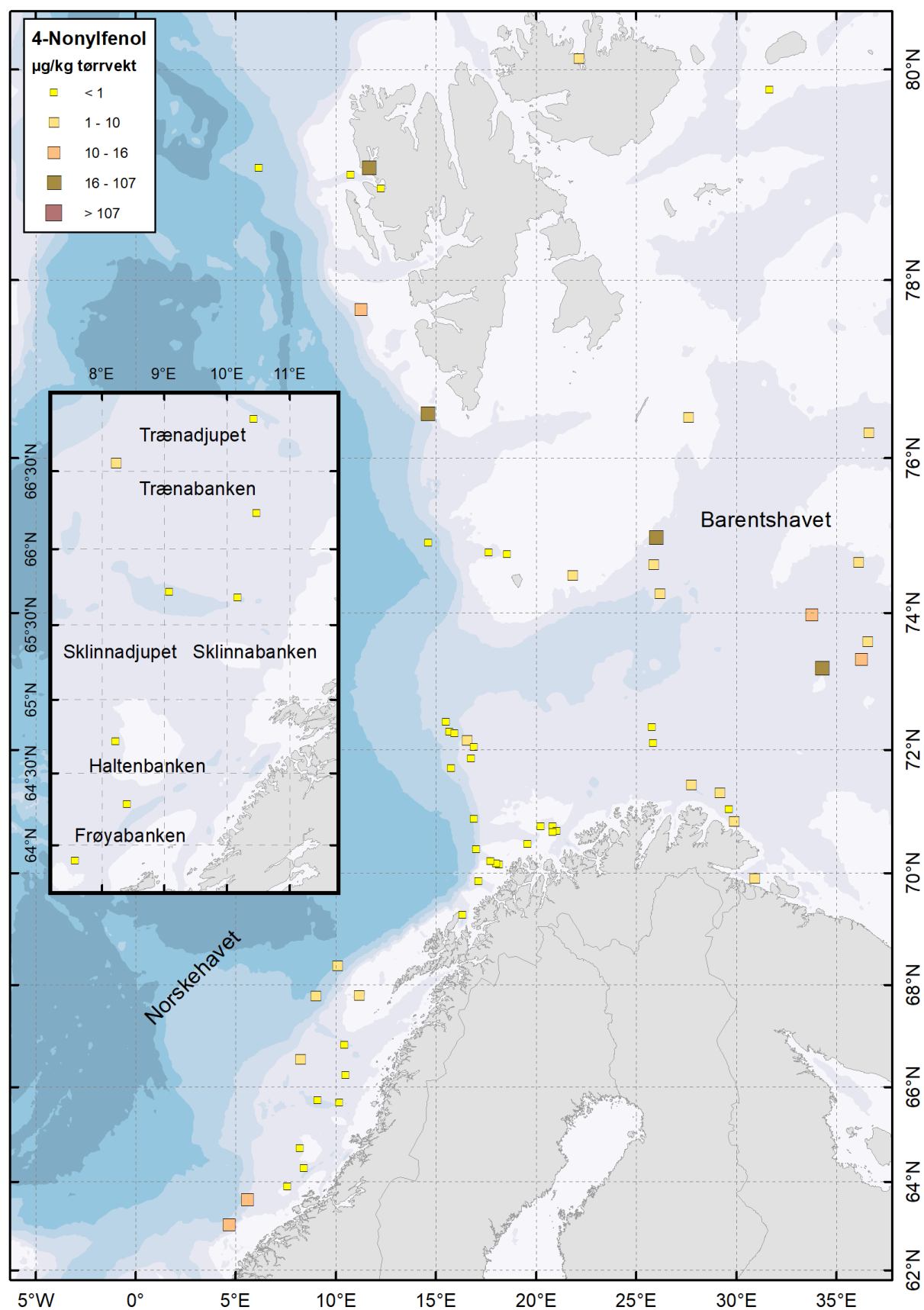
Nivåer av PFAS ligger lavt ved de undersøkte lokalitetene. Kun syv av de 22 PFAS som ble analysert finnes over målegrensen i prøvene. De samme syv stoffene ble tidligere funnet over målegrensen i andre prøver fra MAREANO-området (Boitsov & Klungsøyr 2018), og rapporteres som en del av «7 PFAS» (listet i fotnot a i tabell 11). Nivåer av PFAS varierer lite i de områdene som ble undersøkt i 2020, og ligger i snitt på 1,25 µg/kg tv. for summen av 7 PFAS. Dette kan sammenlignes med det som ble tidligere funnet av MAREANO flere andre steder, se rapporter fra tidligere år. De fleste prøvene unntatt prøve fra stasjon R2132 på Frøyabanken ligger i Miljødirektoratets klasse III (Moderat) for PFOS, mens prøve fra stasjon R2132 er i klasse II (God tilstand). Nivåene som ligger i tilstandsklasse III er likevel relativt lave og ligger maksimalt på 0,48 µg/kg tørrvekt, det vil si rett over grensen mellom tilstandsklassene II og III (0,23 µg/kg tørrvekt). For PFOA ligger alle prøvene uten unntak i tilstandsklasse II. Disse funnene er også i samsvar med det som ble tidligere funnet flere andre steder undersøkt av MAREANO, bl.a. med nivåer av PFOS rett over grensen til tilstandsklasse III flere steder i Norskehavet og Barentshavet (se for eksempel Boitsov & Klungsøyr 2018). Mens det kan være lokale kilder for PFOS enkelte steder i havet knyttet til utslipp av brannskum under brannøvelser, er mesteparten av det som man finner i sedimenter fra åpent hav sannsynligvis forklart av langtransporterte tilførsler av disse svært persistente miljøgifter.



Figur 15 . 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

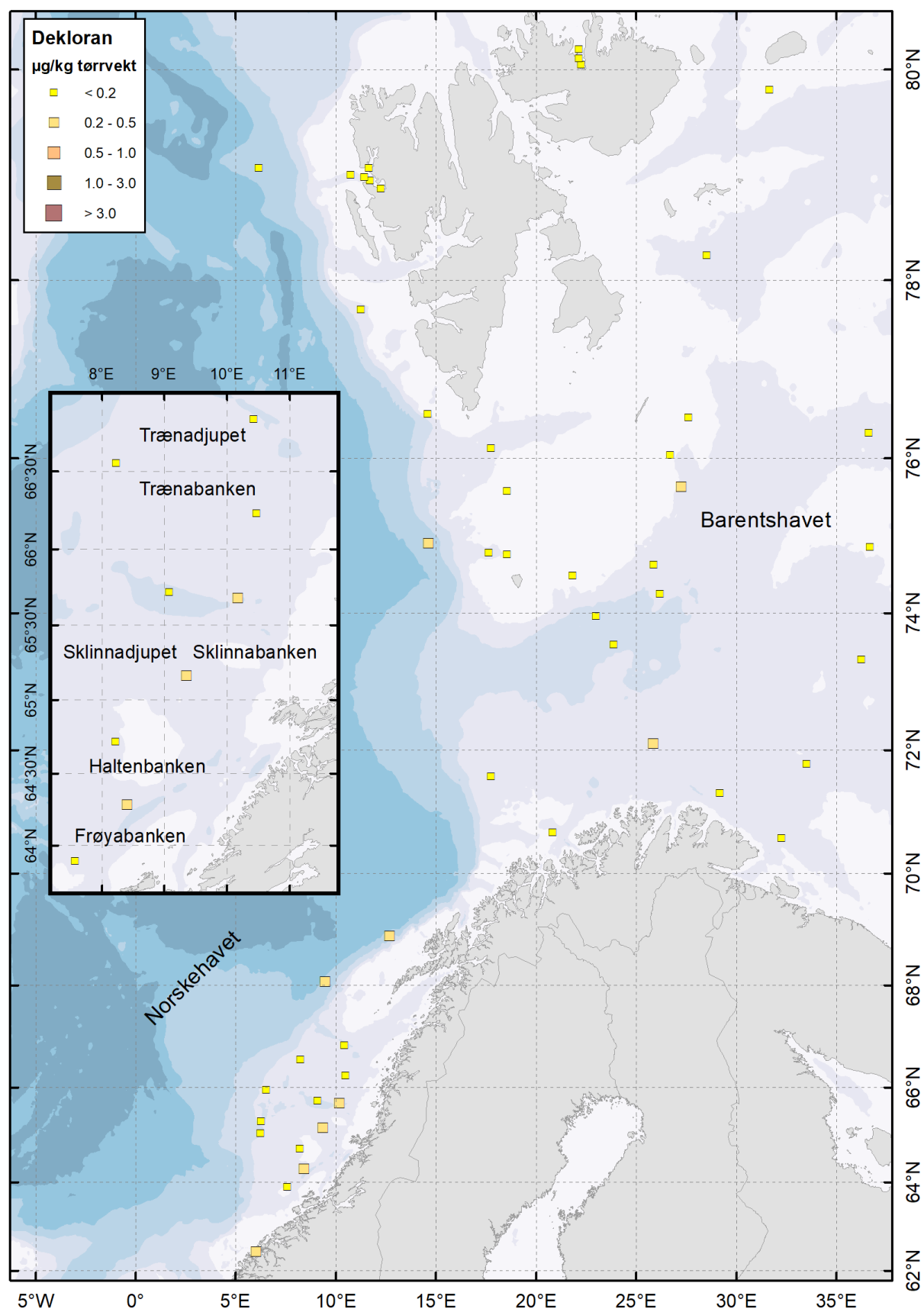
Resultatene vist i tabell 11 ovenfor er alle under kvantifiseringsgrensen (LOQ) for 4-*t*OP. Nesten alle resultater er også under LOQ for 4-nonylfenol, og ellers er like over LOQ. Begge stoffene ligger i Miljødirektoratets klasse II (God tilstand) ved alle stasjonene. Nivåer av 4-*t*OP-etoksylater, 4-NP-etoksylater og BPA er alle under LOQ.



Figur 16 . 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 lave nivåer av dekloraner i prøvene samlet inn i 2020, se figur 17. I tråd med tidligere resultater, hvor det ble påvist en svak antydning til økning i dekloran-nivåene i de sørligste områdene undersøkt av MAREANO sammenlignet med nordlige strøk (Boitsov mfl. 2019), er det funnet dekloraner ved alle lokaliteter i denne delen av Norskehavet i 2020. Det er DP som er funnet over LOQ ved disse lokalitetene, mens Dekloran 602 er også funnet ved to av stasjonene. Resten av dekloranene ligger under LOQ overalt. Det høyeste nivået av DP på 0,29 µg/kg tv. er funnet ved stasjon R2183 på Frøyabanken. 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 mfl. 2019), men kan sammenlignes med resultater fra enkelte andre steder i verden (Sverko mfl. 2011, Wang mfl. 2016).



Figur 17 . 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

Klorparaffiner (SCCP og MCCP) ble funnet i alle prøver fra de syv lokalitetene. Kortkjedete klorparafiner (SCCP) ligger lavt, og varierer lite mellom prøvene, fra 16 µg/kg tv. til 38 µg/kg tv. på sitt høyeste. Det er litt mer variasjon som ble funnet for MCCP (se tabell 11), med laveste nivåer (mellom 29 µg/kg tv. og 79 µg/kg tv.) funnet ved Frøyabanken og Haltenbanken. Det er funnet noe høyere nivåer MCCP på Trænabanken, Trænadjupet og i Sklinnadjupet. Her varierer nivåene fra 117 µg/kg tv. på Trænabanken og opp til 529 µg/kg tv. i Sklinnadjupet. Disse resultatene henger godt sammen med det som ble målt i disse områdene i Sklinnadjupet-undersøkelsen omtalt i seksjon 4.4 (Nilsen mfl. 2019). Alle disse resultatene tilsvarer Miljødirektoratets tilstandsklasse II («God tilstand») for MCCP.

Det ble også analysert på langkjedete klorparafiner, LCCP. Nivåer av disse forbindelsene i prøver av overflatesediment fra de syv lokalitetene ligger meget lavt og er alle under målegrensen på 1,0 µg/kg tv.

4.5.5 - Nivåer av PFR i overflatesedimenter

Nivåer av PFR (16 forbindelser) ligger nesten alle under målegrensen, unntatt én forbindelse, TIPPP, som ligger på 0,22 µg/kg tv. ved én lokalitet på Frøyabanken, R2183. 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 siloksan D6 ligger under kvantifiseringsgrensen på 0,78 µg/kg tv. i prøver fra alle de syv lokalitetene. Siloksanene D4 og D5 ble målt i meget lave nivåer rett over LOQ i alle prøvene unntatt R2132, hvor D4 var under LOQ på 0,40 µg/kg tv., og varierte mellom <LOQ og 0,72 µg/kg tv. for D4 og mellom 0,07 µg/kg tv. og 0,12 µg/kg tv. for D5.

5 - Planlagt arbeid

Prøvetaking i nye deler av MAREANO-området blir videreført. Det er tatt sedimentkjerner på nye lokaliteter på Garsholbanken, Aktivneset, og i kystnære områder ved Folla, Sklinna og Ytre Vestfjorden i Norskehavet på to tokt i april-mai 2021, samt på Spitsbergenbanken og i området Kirkegården i Barentshavet i september-oktober 2021. Prøvene vil bli analysert for hydrokarboner (PAH, THC), og for PBDE, PCB, klorerte pesticider og nye miljøgifter i løpet av 2022. Analyseresultatene er planlagt for rapportering i desember 2022.

6 - Konklusjoner

6.1 - Hydrokarboner

- Det er funnet kun lave nivåer av PAH og THC i overflatesedimenter fra Frøyabanken, Haltenbanken, Trænadjupet, Trænabanken og Sklinnadjupet. Nivåene av benzo[a]pyren ligger i Miljødirektoratets tilstandsklasse I («Bakgrunn») eller II («God tilstand»), mens nivåene av PAH16 ligger alle i tilstandsklasse I.
- I sedimentkjerner fra Frøyabanken, Haltenbanken, Trænadjupet og nordlig del av Sklinnadjupet er det funnet en klar trend med forhøyet nivå av PAH16 i moderne sedimentlag fra ca. siste 100-150 år, med en utflating eller nedgang i nivåene i de aller øverste sedimentlag i noen av kjernene. Sistnevnte trend er i likhet med det som er observert flere andre steder i Barnetshavet og Norskehavet, og tolkes som tilførsler av pyrogene PAH knyttet til menneskelig påvirkning.
- I sedimentkjerner fra sørlige og vestlige deler av Sklinnadjupet er det i tillegg til den overnevnte trenden også funnet en økning i petrogene PAH (NPD) i dypeste sedimentlag, sannsynligvis knyttet til naturlige forekomster av fossile stoffer i dette området.
- Sedimentkjernen fra Trænabanken har sannsynligvis samme mønster på PAH-profilene som sedimentkjernene fra sørlige og vestlige deler av Sklinnadjupet. Kjernen viser tegn på fysisk oppblanding og kan ikke tolkes entydig.

6.2 - Persistente organiske miljøgifter

- Det er funnet lave nivåer av PBDE i alle prøver. Nivåene ligger i Miljødirektoratets klasse II.
- Nivåer av PCB og OCP er lave eller meget lave ved alle undersøkte lokaliteter. Nivåene ligger i Miljødirektoratets klasse II for alle stoffer. Det er dermed ikke funnet noen tegn på forurensning med klorerte organiske miljøgifter som kunne forklare forhøyet nivå funnet i kveite fra Sklinnadjupet tidligere.
- PFAS er funnet i lave nivåer ved syv lokaliteter i de studerte områdene. Nivåene ligger i Miljødirektoratets tilstandsklasse II («God tilstand») og klasse III («Moderat») for PFOS, og tilstandsklasse II for PFOA.
- Alkylfenoler er funnet kun i meget lave nivåer, med 4-*t*OP, BPA, og alle etoksylater under LOQ ved alle lokaliteter. 4-NP ligger i Miljødirektoratets klasse II og er under LOQ i de fleste prøvene.
- Dekloraner er funnet i lave nivåer i alle prøver, med DP som hovedkomponent.
- SCCP og MCCP ble funnet i lave nivåer i alle prøver, med noe høyere nivåer av MCCP funnet i den nordlige delen av de studerte områdene. Nivåer av MCCP tilsvarer tilstandsklasse II. LCCP var under LOQ i alle prøver.
- PFR og siloksaner ligger enten veldig lavt eller er under LOQ i alle prøvene.

7 - Referanser

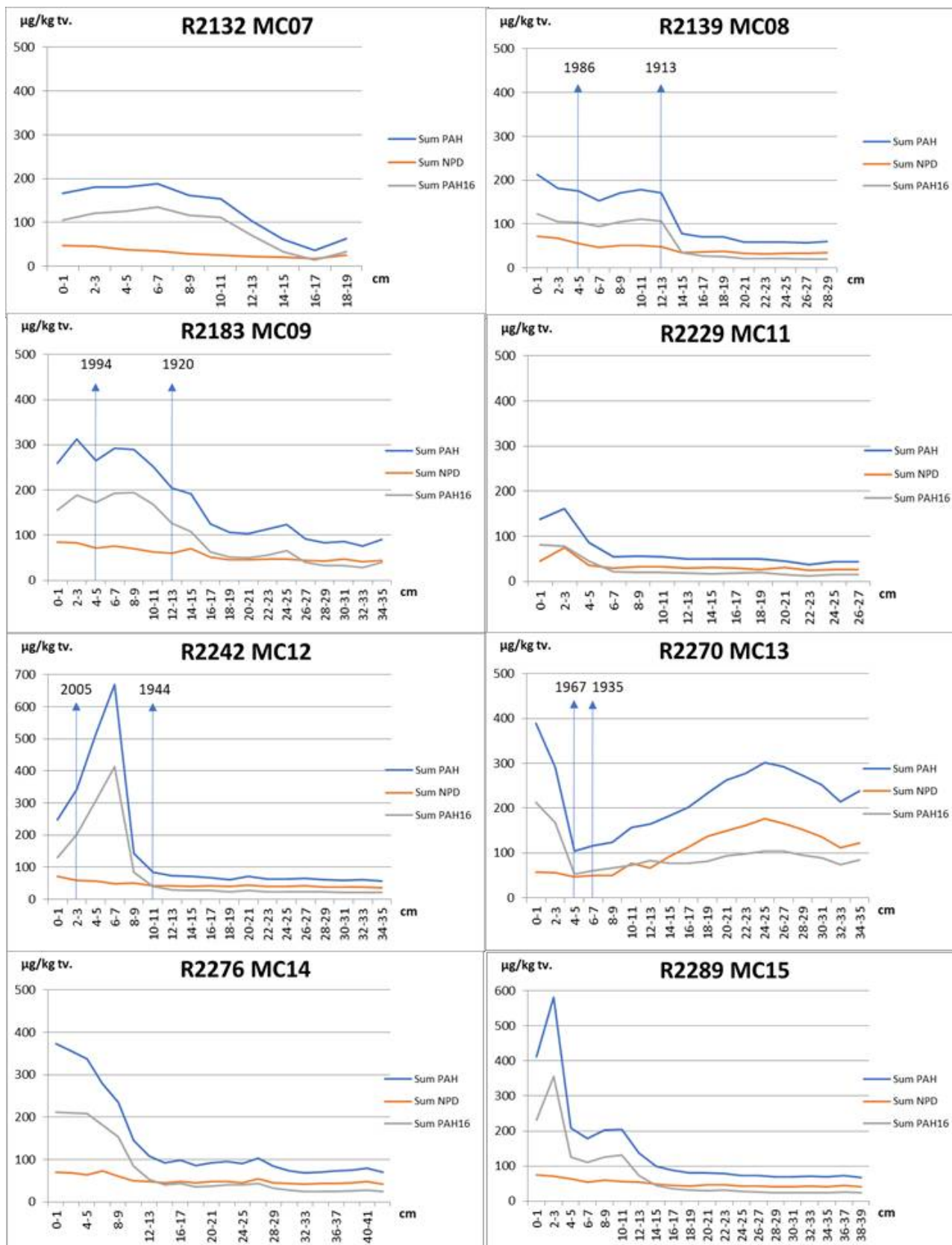
- Ali, A., Langberg, H.A., Hale, S.E., Kallenborn, R., Hartz, W.F., Mortensen, Å.K., Ciesielski, T.M., McDonough, C.A., Munro Jenssen, B., Breedveld, G.D. 2021. The fate of poly- and perfluoroalkyl substances in a marine food web influenced by land-based sources in the Norwegian Arctic. *Environmental Science Processes and Impacts* 23, 588-604.
- 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.
- Barber, J., Sweetman, A.J., van Wijk, D., Jones, K.C. 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of the Total Environment* 349, 1-44.
- 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., Svandal, 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., Klungsøyr, J. 2018. 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.
- Fenton, S.E., Ducatman, A., Boobis, A., DeWitt, J.C., Lau, C., Ng, C., Smith, J., Roberts, S.M. 2021. Per- and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: Current state of knowledge and strategies for informing future research. *Environmental Toxicology and Chemistry* 40, 606-630.
- 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 , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am) in marine sediments with emphasis on the Spitsbergen-Bear Island area. *Science of the Total Environment* 293, 233-245.
- Ho, Q.T., Bank, M.S., Azad, A.M., Nilsen, B.M., Frantzen, S., Boitsov, S., Maage, A., Kögel, T., Sanden, M., Frøyland,

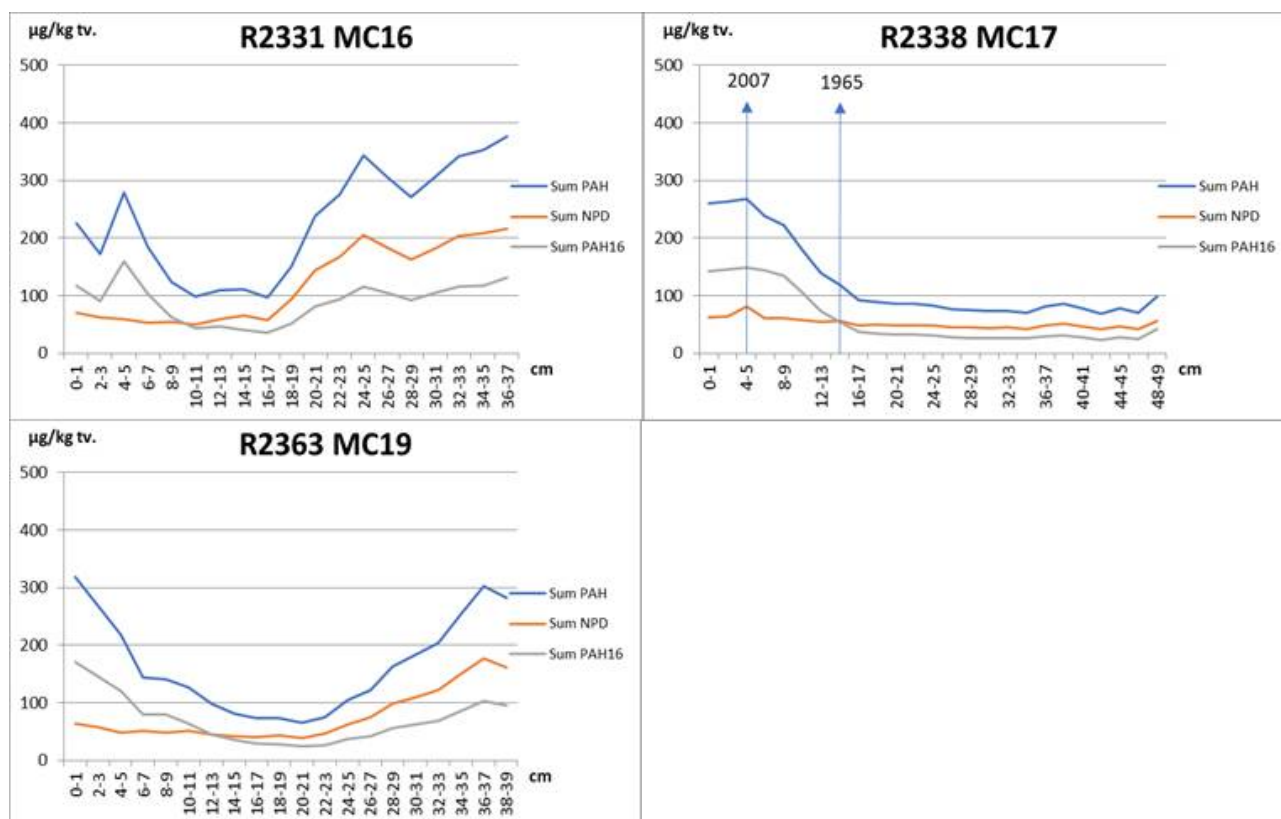
- L., Hannisdal, R., Hove, H., Lundebye, A.K., Nøstbakken, O.J., Madsen, L. 2021. Co-occurrence of contaminants in marine fish from the North East Atlantic Ocean: Implications for human risk assessment. *Environment International* 157, 106858.
- Jensen, H.K.B., Boitsov, S., Finne, T.E., Klungsøyr, J., 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., Ikonomidou, 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., Fjellidal, P.G., Dunaevskaya, E., Romano, M., Caliani, I., Casini, S., Bøgevik, 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 – revidert 30.10.2020. Miljødirektoratets rapport M-608, 2016. 13 s. Tilgjengelig på <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M608/M608.pdf>
- Neff, J.M. 2002. Bioaccumulation in marine organisms. Elsevier, Oxford. 452 s.
- Nilsen, B., Boitsov, S., Holte, B., Jensen, H.K.B., Thorsnes, T. 2019. Kildesporing av miljøgifter i kveite fra Ytre Sklinnadjupet. Rapport fra Havforskningen 2019-23, 54 s. Tilgjengelig på <https://www.hi.no/hi/nettrapporter/rapport-fra-havforskningen-2019-23>
- Nilsen, B., Boitsov, S., Frantzen, S., Berg, E., Sanden, M. 2020. Miljøgifter i atlantisk kveite fra kyst- og havområder i Norskehavet-2019. Rapport fra Havforskningen 2020-35, 31 s. Tilgjengelig på <https://www.hi.no/hi/nettrapporter/rapport-fra-havforskningen-2020-35>
- 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 alkylphenols 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 environmental behaviors of Dechlorane Plus and related compounds – a review. *Environment International* 88, 206-220.
- Wang, Z., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T. 2017. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science and Technology* 51, 2508-2518.
- 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.

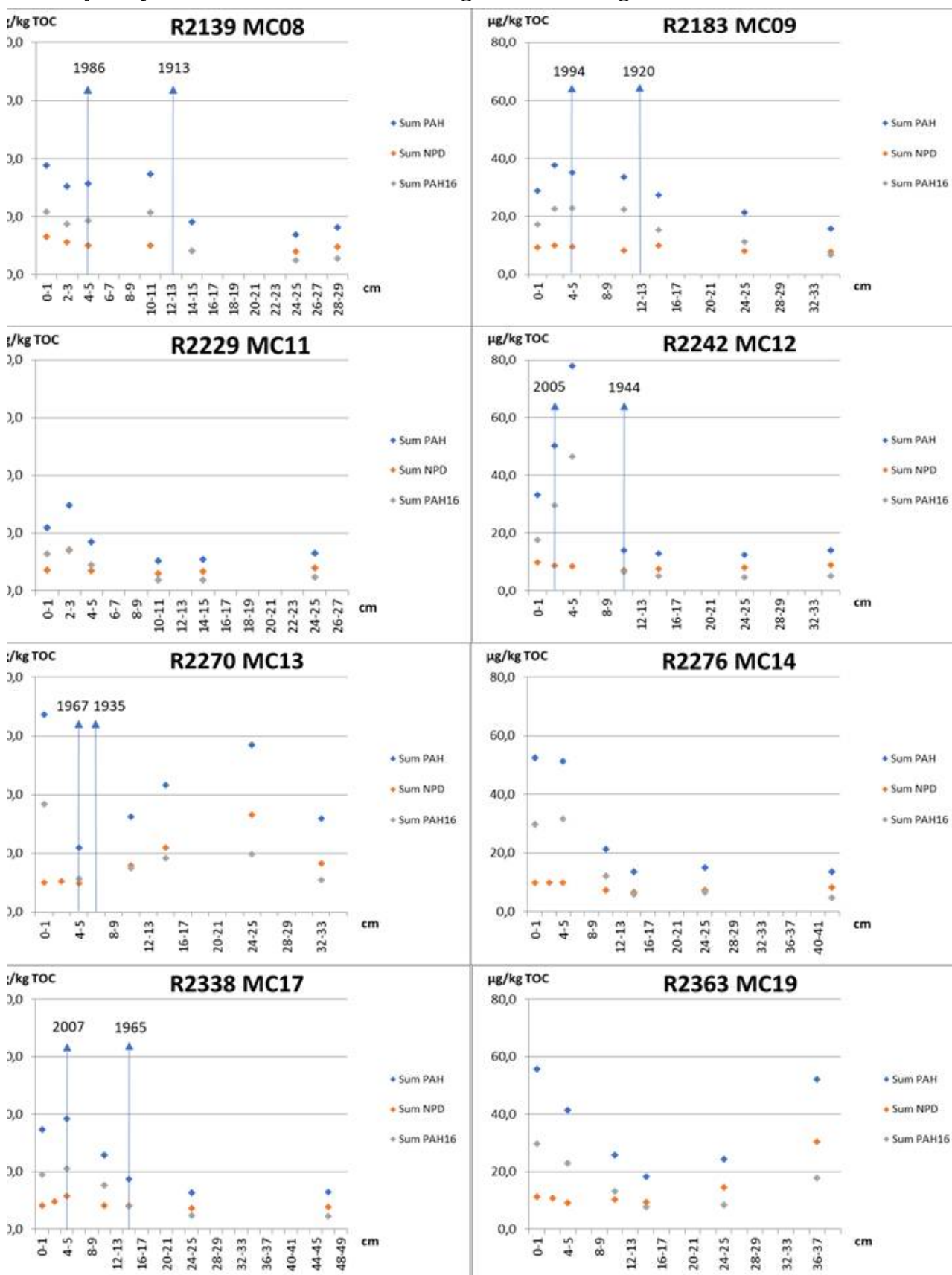
8 - Vedlegg

8.1 - Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 i sedimentkjerter





8.2 - Dybdeprofiler av Sum PAH, NPD og PAH16 korrigert for TOC





HAVFORSKNINGSINSTITUTTET

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