



MILFORD HAVEN WATERWAY  
ENVIRONMENTAL SURVEILLANCE GROUP

GRŴP CADW GOLWG AMGYLCHEDDOL  
AR DDYFRFFORDD ABERDAUGLEDDAU

## FORENSIC EVALUATION OF MILFORD HAVEN SEDIMENT HYDROCARBON CONTAMINATION: SUPPLEMENTAL REPORT

Report to  
**Milford Haven Waterway  
Environmental Surveillance Group**  
March 2014

**Yakov Galperin**

**EGC Consulting**

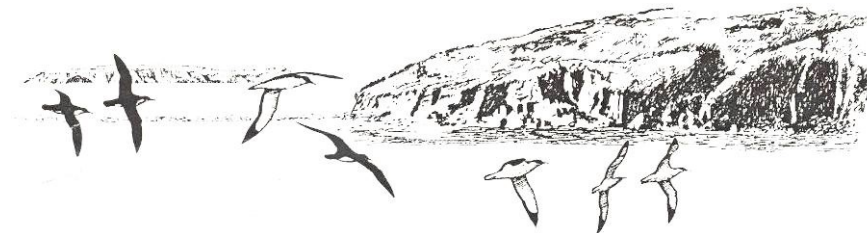
13543 Bear Valley Road, Moorpark, CA 93021, USA. Tel: +1 805-529-4423 Fax: +1 805-523-2074

**& David I. Little**

[david.i.little@btinternet.com](mailto:david.i.little@btinternet.com)

28 School Lane  
Swavesey  
Cambridgeshire  
CB24 4RL  
United Kingdom

Tel: +44 (0)1954 230654  
Mob: +44 (0)7977 995287  
David I. Little (MA PhD) Ltd  
Company No. 6125012  
VAT Reg. No. 904120085





## EXECUTIVE SUMMARY

This supplemental environmental forensic investigation is based on data generated by Fugro ERT (2012) under contract to MHWESG from sampling conducted by Group members during 2010. The study interprets and compares findings with prior and more recent chemistry data from the Milford Haven Waterway (MHW). Current and historic petroleum-related activities in the estuary contribute to the hydrocarbon contamination of surficial sediments in the study area. The fate of the contaminant inputs involves fine-grained sediment transport over long time periods. The forensic study demonstrates that the sediment hydrocarbons have three main components:

- Aliphatic hydrocarbons (n-alkanes) of a predominantly biogenic nature represent about 5-15% of total hydrocarbons (THC) in sediment.
- Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds of mixed more recent petrogenic and older pyrogenic sources are about 2-6% of THC, of which about half are petrogenic including the present contribution from refinery waste water and increasingly from African crude oils.
- Unresolved complex mixture (UCM) predominantly attributed to heavily-weathered petrogenic sources; the historic spill-related contamination may represent as much as 70-85% of THC in sediments of MHW.

In spite of the size of the *Sea Empress* spill in 1996 (72,000 t), the Forties Blend crude oil cargo was not able to be distinguished forensically. However, inputs of heavy fuel oil (HFO) from *Sea Empress*' bunkers (480 t spilled) were detected 2 km further upstream than reports at the time of the spill. Geochemical signals from refinery waste water inputs are ubiquitous in low concentrations (<2% of THC). Inputs of Iranian crude oil spilled by *El Omar* in 1988 and fuel oil from WW2 bombing at Llanreath fuel depot have also been tentatively identified. The evaluation of PAH source ratios demonstrates that the older pyrogenic PAH compounds in the surficial sediments come mainly from biomass (grass and wood) and coal combustion. The PAH consist of broadly similar pyrogenic PAH at most stations, and are similar to material from maintenance dredging of MHW before 2006. Sediment PAHs at some stations appear to have become more pyrogenic since 1996, as if still 'recovering' from the more petrogenic signature lingering from the *Sea Empress*. Recent CEFAS data for 2008-2012 have ratios with a wider scatter. This is partly because they are from a wider range of dredging sites in MHW, but they also overlap with 1993 pre-*Sea Empress* and with 1996 non-petrogenic post-*Sea Empress* ratios, suggesting resuspension of un-dredged older material by construction activities. These main PAH findings discussed in this report were reasonable when compared with other PAH surveys: (1) before and after the *Sea Empress* spill in 1996, (2) CEFAS maintenance dredging licensing, (3) external annual surveys since 1999 for CSEMP of sediment PAH off Coshaston Point, (4) DEFRA air quality since 1999 in South Wales and (5) bioaccumulation data for mussels and ragworms at Dale, Angle and Pennar in 2010.

Recommendations include forensic analyses of groundwater from the former Llanreath fuel depot, from adjacent to Angle Bay, and of coal from Hook colliery. Increased efforts are needed to coordinate monitoring methods within and across media, and to improve sample archiving and the quality of forensic analyses. A focussed core study that uses radionuclide-dating and advanced chemical fingerprinting, as proposed by Little (2009) is also recommended for MHWESG.

## CRYNODEB GWEITHREDOL

Mae'r ymchwiliad ffforensig amgylcheddol atodol hwn yn seiliedig ar ddata a gynhyrchwyd gan Fugro ERT (2012), o dan gontract i Grŵp Goruchwylio Amgylcheddol Dyfrffordd Aberdaugleddau (MHWESG), o'r samplu a wnaed gan aelodau'r Grŵp yn ystod 2010. Mae'r astudiaeth yn dehongli ac yn cymharu canfyddiadau â data cemeg cynharach a diweddarach o Ddyfrffordd Aberdaugleddau. Yn gyfredol ac yn hanesyddol, mae gweithgareddau ynglŷn â phetrolewm yn yr aber wedi cyfrannu at yr halogion hydrocarbon mewn gwaddodion arwynebol yn ardal yr astudiaeth. Mae ffawd y mewnbynnau halogion hyn yn gysylltiedig â thrawsgludiad gwaddodion gronynnol mân dros gyfnodau hir o amser. Dengys yr astudiaeth ffforensig fod tair prif gydran yn yr hydrocarbonau sydd yn y gwaddod:

- Hydrocarbonau aliffatig (n-alkanau), o natur fiogenig yn bennaf, sy'n cynrychioli tua 5- 15% o'r cyfanswm hydrocarbonau (CHC) yn y gwaddodion.
- Cyfansoddion hydrocarbon aromatig polysyclig (HAP), sy'n tarddu o gymysgedd o ffynonellau petrogenig cymharol ddiweddar a ffynonellau pyrogenig hŷn, yw oddeutu 2-6% o'r CHC. Petrogenig yw tua hanner y rhain, gan gynnwys y cyfraniad presennol mewn dŵr gwastraff o burfeydd a hefyd, yn fwy o olewau crai Affricanaidd.
- Cymysgedd cymhlyg anghydranedig (CCA) a briodolir yn bennaf i ffynonellau petrogenig hindreuliedig hynafol; dichon mai halogi hanesyddol gan orlifiadau sy'n cyfrif am gymaint â 70-85% o'r CHC yng ngwaddodion y Ddyfrffordd.

Er mor fawr oedd y gorlifiad o'r *Sea Empress* ym 1996 (72,000 t), nid oedd modd canfod yn ffforensig arwyddion penodol o'r cargo hwnnw o olew crai 'Forties Blend'. Fodd bynnag, canfuwyd mewnbynnau o olew tanwydd trwm (OTT) o fynceri'r *Sea Empress* (gorlifodd 480 t ohono) 2 km yn uwch i fyny'r aber nag unrhyw adroddiadau ar y pryd. Mae arwyddion geocemegol o fewnbynnau o ddŵr gwastraff o'r purfeydd i'w canfod yn gyffredinol mewn crynodiadau isel (<2% o'r CHC). Tybir hefyd y gellir dirnad arwyddion o'r olew crai Iranaid a ollyngwyd gan *El Omar* ym 1988, ac olew tanwydd o'r storfa danwydd yn Llanreath a fomiwyd yn ystod yr Ail Ryfel Byd. Mae'r gwerthusiad o gymarebau'r ffynonellau HAP yn dangos bod y cyfansoddion HAP pyrogenig hŷn sydd yn y gwaddodion arwynebol yn tarddu'n bennaf o losgi biomas (glaswellt a choed) a glo. Mae'r HAP pyrogenig a ganfyddir yn y rhan fwyaf o'r gorsafoedd yn lled debyg, ac yn debyg hefyd i'r hyn a geid mewn deunydd a dreilliwyd o'r Ddyfrffordd yn ystod gwaith cynhaliol cyn 2006. Mewn rhai gorsafoedd, mae'n ymddangos bod yr HAPau mewn gwaddodion wedi mynd yn fwy pyrogenig ers 1996, fel pe bai'r gwaddodion yn dal i 'wella' o'u cyflwr mwy petrogenig yn dilyn digwyddiad y *Sea Empress*. Mewn data diweddar gan CEFAS ar gyfer 2008-2012, roedd gwasgariad y cymarebau'n ehangach. Er bod hynny i'w briodoli'n rhannol i'r ystod ehangach o safleoedd treillio o fewn y Ddyfrffordd, roedd y cymarebau hefyd yn gorgyffwrdd â chymarebau 1993 cyn digwyddiad y *Sea Empress*, a chymarebau 1996 ar gyfer HAPau heblaw'r petrogenig ar ôl y digwyddiad, sy'n awgrymu bod gweithgareddau adeiladu wedi achosi ail ddaliant o ddeunydd hŷn. Roedd y prif ganfyddiadau HAP a drafodir yn yr adroddiad hwn yn rhesymol o'u cymharu ag arolygon HAP eraill: (1) cyn ac ar ôl gorlifiad y *Sea Empress* ym 1996, (2) gan CEFAS ar gyfer trwyddedu treillio cynhaliol, (3) arolygon allanol blynyddol ers 1999 o'r HAP mewn gwaddod ger Cosheton Point ar gyfer y Rhaglen Fonitro Amgylcheddol Moroedd Glân (CSEMP), (4) arolygon ansawdd aer gan DEFRA yn

Ne Cymru ers 1999 a (5) data biogroniad ar gyfer cregyn gleision ac abwyd melys yn Dale, Angle a Phennar yn 2010.

Mae'r argymhellion yn cynnwys gwneud dadansoddiadau o ddŵr daear o safle'r hen storfa danwydd yn Llanreath ac o fan cyfagos i Angle Bay, a dadansoddiad o'r glo o lofa Hook. Dylid ymdrechu ymhellach i gydgysylltu'r dulliau monitro o fewn ac ar draws y cyfryngau, gwella'r dull o archifo samplau a gwella ansawdd y dadansoddiadau fforensig. Argymhellir hefyd y dylai MHWESG gynnal astudiaeth graidd sydd â chanolbwynt penodol iddi, gan defnyddio technegau megis dyddio radioniwclidau ac adnabod 'olion bysedd' cemegol, fel yr awgrymwyd gan Little (2009).