

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Blindern

0-111/70
RESIPIENTVURDERINGER
AV
NEDRE SKIENSELVA, FRIERFJORDEN
OG TILLIGGENDE FJORDOMRÅDER

Rapport 3
Fremdriftsrapport fra de
sedimentgeokjemiske undersøkelserne
i juli 1975

Saksbehandler: cand.real. Jarle Molvær
Rapporten for-
fattet av : Jens Skei, Ph.D.

Stedfortredende
instituttetsjef: J. E. Samdal

Forord


Oppdragsgiver for denne undersøkelsen er Fylkesmannen i Telemark, ved Tilsynsutvalget for resipientundersøkelsen i Skiensvassdraget og Skiensvassdragets fjordområder.

Foreliggende rapport er en fremdriftsrapport hvor resultater fra sedimentundersøkelsen i juli 1975 er fremlagt og diskutert. Det materialet som fremlegges utgjør mere enn 90 % av det som er planlagt å samle inn, slik at de fleste konklusjoner må betraktes som endelige. Noen sedimentprøver vil bli tatt i Herrebukta, Voldsfjorden og trolig Gunnekleivfjorden sommeren 1976.

Verdifull assistanse under feltarbeidet ble ydet av Einar Andersen, Norman Green og Brage Rygg.

De kjemiske analysene ble utført ved Sentralinstitutt for industriell forskning (SI): (Saksbehandlere: Mette Stensrud for metallanalysene og Kari Martinsen for organiske forbindelser). Målinger av gløderest ble utført ved NIVA (Karin Balmér).

Blindern, den 19. mai 1976


Jens Skei

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side:
SAMMENDRAG	6
FORMÅL	10
FAGLIG INNLEDNING	11
PRØVETAKING OG ANALYSEMETODER	12
EN BESKRIVELSE AV OMRÅDETS GEOLOGI OG SEDIMENTER	14
ANALYSERESULTATER	20
DISKUSJON	28
Kvikksølv (Hg)	28
Sink (Zn)	34
Bly (Pb)	37
Kadmium (Cd)	39
Kopper (Cu) og Nikkel (Ni)	41
Jern (Fe) og Mangan (Mn)	43
Molybden (Mo)	44
Pentaklorbenzen (5CB), Hexaklorbenzen (HCB) og Oktaklorstyren (OCS)	46
Total organisk bundet persistent og ikke-persistent klor (Cl) og brom (Br)	48
KONSEKVENSER	49
REFERANSER	52

TABELLFORTEGNELSE

Tabell 1.	Metaller og karbon i sedimenter fra Frierfjord-området (alle verdier i ppm tørt sediment, bortsett fra jern og karbon som er gitt i prosent).	Side: 24
Tabell 2.	Klorerte hydrokarboner og total organisk bundet persistent og ikke-persistent (svovelsyreløslig) klor og brom (alle verdier i ppm tørt sediment).	25
Tabell 3.	Minimum-og maksimumskonsentrasjoner av metaller og karbon i sedimenter fra Frierfjordområdet. Referanseverdier fra andre områder er inkludert (alle verdier i ppm tørt sediment, bortsett fra jern og karbon som er gitt i prosent).	27
Tabell 4.	Bakgrunnsverdier (ppm) og beregnede konsentrasjonsfaktorer for metaller og karbon i sedimenter fra Frierfjordområdet.	27

FIGURFORTEGNELSE

Fig. 1.	Område for resipientundersøkelse av Skiensvassdragets fjordområder.	Side: 13
Fig. 2.	Korrelasjonen mellom kvikksølv (Hg) og karbon (C) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.	31
Fig. 3.	Den vertikale fordelingen av kvikksølv (Hg), bly (Pb) og jern (Fe) på stasjon Sl6, Frierfjorden.	32
Fig. 4.	Korrelasjon mellom sink (Zn) og bly (Pb) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.	36
Fig. 5.	Den vertikale fordelingen av molybden (Mo), sink (Zn) og karbon (C) på stasjon Sl6, Frierfjorden.	38
Fig. 6.	Korrelasjon mellom sink (Zn) og bly (Pb) i sedimentene fra undersøkelsesområdet.	40
Fig. 7.	Korrelasjon mellom kopper (Cu) og karbon (C) i sedimentene fra undersøkelsesområdet.	42
Fig. 8.	Den vertikale fordelingen av jern (Fe) og mangan (Mn) på stasjon Sl6, Frierfjorden.	45
Fig. 9.	Korrelasjonen mellom pentaklorbenzen (5CB), oktaklorstyren (OCS) og heksaklorbenzen (HCB) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.	47

SAMMENDRAG

Dette sammendraget er en sammenfattende vurdering av resultatene, skrevet spesielt med henblikk på å belyse forholdene omkring formålet med undersøkelsen (se s.10).

1. Sedimentkjerner for geokjemiske analyser ble tatt i nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder i tidsrommet 1.7 - 4.7.1975. To grabbprøver ble tatt i Gunnekleivfjorden i september 1975.
2. Prøvene ble analysert for metaller (kvikksølv, sink, molybden, bly, nikkel, kadmium, kopper, mangan og jern), organisk materiale, halogenerte hydrokarboner (pentaklorbenzen, heksaklorbenzen og oktaklorstyren) og total organisk bundet og persistent organisk bundet klor og brom.
3. En visuell bedømmelse av sedimentkjernene og dokumentasjon ved hjelp av fotografering, viste at det er tre hovedtyper av sedimenter i området. I fjordene utenfor Brevikterskelen er sedimentene siltige og leirige med en karakteristisk brun, oksydert overflate. I Frierfjorden er sedimentene meget organiske og inneholder hydrogensulfid fra like under overflaten til 25-30 cm nede i sedimentet.

Det er en skarp overgang mellom det sorte anoksiske, organiske sedimentet og den lyse leiren under. Hvis den estimerte sedimenteringshastigheten på 2 mm pr. år er riktig, tilsier dette at overgangen fra oksisk til anoksiske sediment i Frierfjorden inntraff på midten av 1800-tallet. NB

Den tredje hovedtypen sedimenter ble påtruffet i Skienselva. Her består sedimentene nesten utelukkende av fiber fra treforedlingsindustrien lenger oppe i elva. Disse sedimentene luktet også sterkt av hydrogensulfid.

4. Resultatene fra analysene av metaller i sedimentene viser at det er kvikksølv, bly, kadmium og sink som er mest anriket, hvorav de tre første er kjent for sine skadevirkninger i det marine miljø. NB
5. Konsentrasjonene av kvikksølv, bly, kadmium og sink varierer henholdsvis mellom 0.11 - 350 ppm, 8 - 704 ppm, <1.5 - 26.3 ppm og 65 - 870 ppm, alle konsentrasjoner oppgitt i tørrvekt. Den største konsentrasjonen

av kvikksølv (350 ppm) målt i Gunnekleivfjorden er mere enn dobbelt så høy som gjennomsnittskonsentrasjonen av 16 sedimentprøver fra Minimata Bay, Japan, målt i 1963. Maksimumkonsentrasjonene av de andre metallene ble målt i Frierfjorden.

6. Overflatesedimentene i hele undersøkelsesområdet er forurenset av de ovennevnte fire metaller. Men konsentrasjonene avtar tydelig fra Frierfjorden til ytre fjord, noe som antyder at disse metallene blir tilført resipienten i Frierfjorden. *an
L map.?*
7. Metallenes fordeling i sedimentet ser ut til å være bestemt av organisk materiale, dannelse av metallsulfid eller adsorpsjon til jernsulfid.
8. Vannsirkulasjonens innflytelse på akkumuleringen av metaller i området kan belyses ved to eksempler: Høye konsentrasjoner av metaller (og klorerte hydrokarboner) i området nær Herrebukta skyldes trolig en bakevjeeffekt. Forurensninger fra Herøya kan transporteres nordvestover mot Skienselvas munning hvoretter deler av elvestrømmen forgrener seg og transporterer vannmasser inn i Herrebukta. Det andre eksempel er Skienselva, hvor sedimentene i særlig grad er forurenset av kvikksølv (og klorerte hydrokarboner) som trolig skyldes transport via saltvannskilen oppover elva.
9. Den vertikale fordeling av metaller i sedimentet viser en betydelig overflateanrikning, bortsett fra i det sentrale Frierfjordbassenget, hvor de øvre 10 cm av sedimentet er influert av dumping av siltmasser høsten 1974 og våren 1975. Økningen i metallkonsentrasjonene starter ved overgangen mellom oksisk og anoksisk sediment (midten av 1800-tallet) og kan skyldes naturlig anrikning i anoksisk, organisk-rike sedimenter. | NS

Den største konsentrasjonsgradienten i metaller ble påvist 10-15 cm nede i sedimentet (like under det omtalte siltlaget) og kan tilskrives en økende tilførsel av metaller til resipienten fra industri de senere år. NS

10. Resultatene av analysene av pentaklorbenzen, heksaklorbenzen og oktaklorstyren viser at sedimentene i hele undersøkelsesområdet er påvirket. Høyest er konsentrasjonene nær Herøya og i Gunnekleivfjorden. Her ble det målt maksimalt 5.5 ppm pentaklorbenzen, 10.9 ppm heksaklorbenzen og

3.9 ppm oktaklorstyren. Bare gjennomsnittlig 14 % av den totale mengden organisk bundet persistent klor i sedimentene er knyttet til de ovennevnte hydrokarboner.

11. Det er ikke klarlagt hvordan disse halogenerte komponentene transporteres og sedimenteres. Målinger av deres tilstandsform (partikulært/løst) i vannmassene ville muligens belyse disse problemene bedre. Det er ikke kjent om det er foretatt analyser av pentaklorbenzen, heksaklorbenzen og oktaklorstyren i sedimenter fra andre områder, slik at det er ikke mulig å foreta sammenligninger.
12. Et viktig spørsmål i denne undersøkelsen er i hvilken grad de forurensede sedimentene påvirker vannkvaliteten og de organismer som lever i resipienten. Mengdene av organisk materiale i bunnsedimentene i Frierfjorden og Skienselva varierer mellom 1.6 og 33.4 % karbon. Dette innebærer at de store mengdene organisk materiale legger beslag på mye oksygen i bunnvannet. Som resultat av dette, samt nedbryting av organisk materiale i selve vannmassen, tappes bunnvannet i Frierfjorden og Skienselva relativt raskt for oksygen mellom hver dypvannsutsiftning.

Mengdene av kvikksølv, bly, kadmium og sink i sedimentene er såpass store at det er grunn til å anta at det bidrar til en økning av disse metallene i vannmassen og i organismer som lever i kontakt med sedimentet. NB

Det kan nevnes at kvikksølv og bly er de metaller som har vist seg å være mest oppkonsentrert i vannmassen i området. Videre bør det påpekes at det er funnet nivåer av kvikksølv i fisk og andre organismer i området som er høyere enn normalt.

Vurderingen av sedimentenes innhold av klorerte hydrokarboner er vanskelig, ettersom det er mangel på referansedata. Hva som skjer med disse komponentene i sedimentene under ulike redoksforhold og i assosiasjon med forskjellige typer og mengder organisk materiale er uvisst. Ettersom stoffene er løslige i fettvev, men ikke vannløslige, kan de oppkonsentreres i marine organismer. Det er verdt å merke seg det høye innholdet av klorerte hydrokarboner i børstemark (NIVA, 1976a, 0-111/70) fra sediment forurensset med disse forbindelsene.

Til slutt bør det påpekes at mere kunnskap omkring problemene knyttet til samspillet mellom sediment, vann og organismer er nødvendig, for å kunne forutsi hvilke konsekvenser forurensede sedimenter har for resipienten som helhet.

13

FORMÅL

Sedimentundersøkelsen i Frierfjorden og de tilstøtende fjorder hadde til formål å:

1. Kartlegge utbredelsen av metaller og organisk persistente og ikke-persistente forbindelser akkumulert i bunnsedimentene.
2. Vurdere om sedimentene er så forurenset at det er sannsynlig at de kan påvirke bunnlivet og bunnvannets sammensetning.
3. Forsøke å klarlegge hvilke prosesser som influerer sedimentering og akkumulering av forurensningsstoffer i fjordene.
4. Relatere forurensningsstoffenes fordeling i sedimentene til den generelle vannsirkulasjonen i området (transport).
5. Studere metallenes og de organiske forbindelsenes vertikale fordeling i sedimentene (sivilsatorisk påvirkning - historisk perspektiv).
6. Vurdere sedimentenes innhold av metaller og organiske miljøgifter på bakgrunn av forurensningstilførsler.

FAGLIG INNLEDNING

Før man gir seg i kast med å vurdere de sedimentgeokjemiske forhold i undersøkelsesområdet, kan det være nyttig å omtale de naturlige prosesser som er med og bestemmer sedimentenes sammensetning. Dette gjelder sedimentenes innhold av metaller og organisk materiale, ettersom organiske persistente forbindelser (klorerte hydrokarboner) er naturfremmede stoffer og ikke er produkter av naturlige prosesser i det marine miljø.

Sedimentenes metallinnhold er influert av en rekke faktorer. En av dem er opphavsmaterialets sammensetning. Sedimenter tilføres et fjordbasseng via elver, ved erodering av fjordens grunnere partier, ved sedimentering av organisk materiale produsert i vannmassen, ved transport via innstrømmende sjøvann (f.eks. tidevann), ved kjemisk felling i vannet og ved atmosfærisk nedfall. Fjordsedimenter består derfor av terrestrisk materiale (uorganisk og organisk) og marint materiale (dannet *in situ*).

I fjorder med stor ferskvannstilførsel, vil de elvetransporterte sedimentene ha en sammensetning som ligner sammensetningen av berggrunnen i elvas nedslagsfelt. Elver som drenerer områder med malmforekomster har en tendens til å transportere sedimenter med høyere metallinnhold (Slatt, 1975). Strøm og bølger kan erodere grunne partier i en fjord og det sediment som resuspenderes og transporteres til de dypere deler av fjorden vil ofte ha en kjemisk (og fysisk) sammensetning som er annerledes enn opphavsmaterialet (Price & Skei, 1975). Planktonalger er kjent for å oppkonsentrere metaller og når de døde planktonrestene synker til bunns, bidrar de med metaller (Boström et al., 1974) og organisk materiale (Steele & Baird, 1972) til sedimentene. Metaller bundet til partikler kan transporteres langveisfra med tidevann (Price & Calvert, 1973) og sporadiske strømmer, for så til slutt, når vannmassen mister sin transportevne, ende opp som fjordsedimenter. Fysiokjemiske prosesser som skjer i vannmassene kan også bidra med metaller og organisk materiale til sedimentene. Et eksempel er at vannmasser med stort innhold av hydrogenulfid, kan føre til dannelse av tungtløslige metallsulfider som sedimenteres (Spencer et al., 1972). Et annet eksempel er flokkulering og sedimentering av jernhumater ved blanding mellom elvevann og sjøvann (Sholkovitz, 1976). Mengdene av metaller som tilføres estuarer via atmosfærisk nedfall er betydelige i de fleste industrialiserte

områder (Topping, 1974).

Dette er ment som en illustrasjon på hvor uendelig mange faktorer som er med og avgjør sedimentenes sammensetning; faktorer som er knyttet til transport og sedimentering. I tillegg kommer de prosesser som skjer i selve sedimentet etter at materialet er avsatt, såkalt diagenese, og som med tiden forårsaker en omvandling av labile kjemiske stoffer og en redistribuering vertikalt i sedimentet (Price, 1973; Elderfield & Hepworth, 1975). Slike prosesser er ofte kontrollert av redoksforholdene og av mikrobiologisk aktivitet i sedimentet. Disse diagenetiske prosessene i bunnsedimentene foregår meget sakte i forhold til prosesser knyttet til vannmassene. Av den grunn gir sedimentundersøkelser et nokså godt inntrykk av utviklingen i resipienten over en tidsperiode.

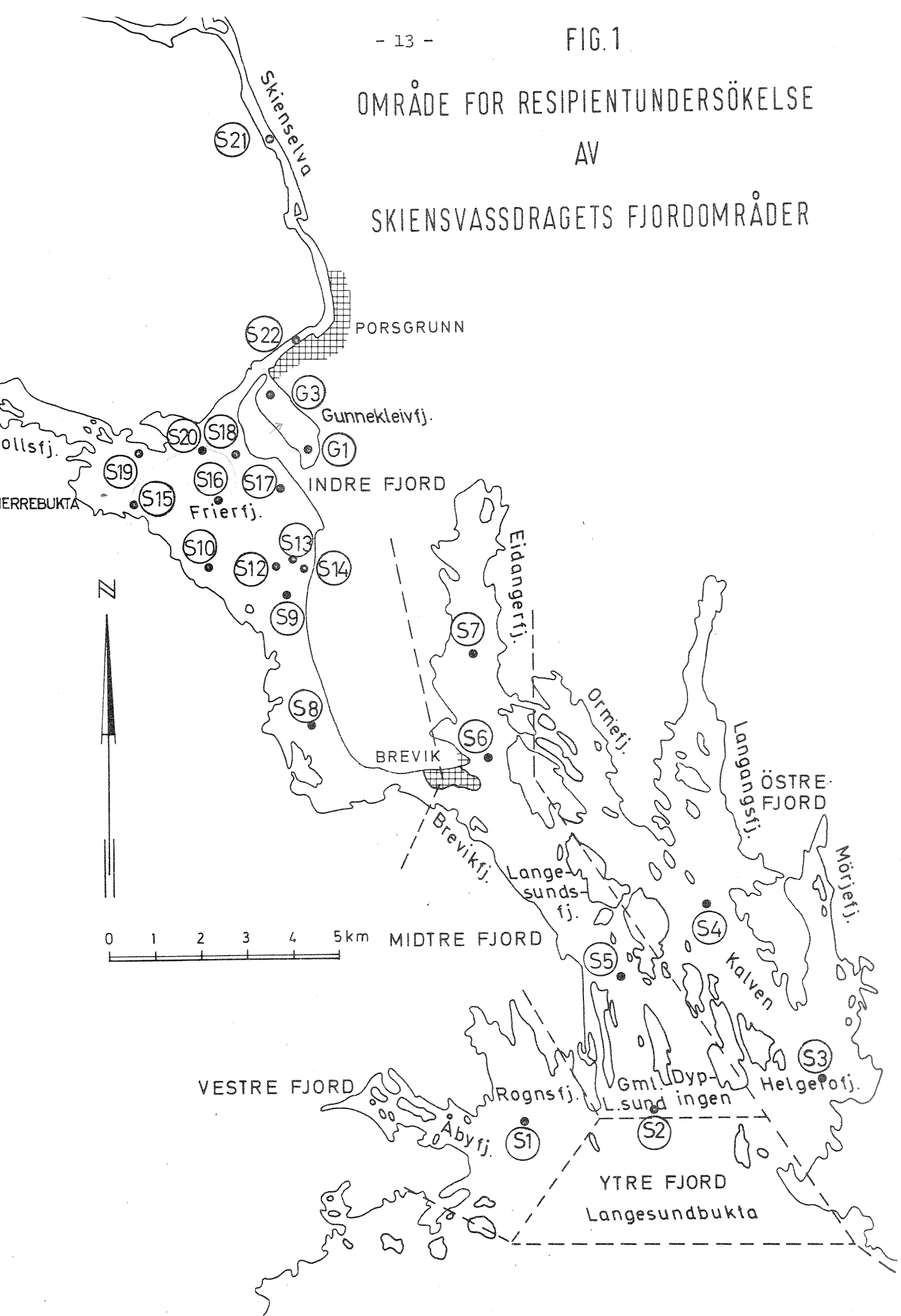
Sedimentene representerer altså fra naturens side et meget komplisert system. Når man skal vurdere en forurensningssituasjon, er man nødt til å ta lett på de mest perifere prosessene og heller konsentrere seg om de mekanismer som har størst innflytelse på det kjemiske miljøet i sedimentet.

PRØVETAKING OG ANALYSEMETODER

Sedimentkjerner ble tatt (1.7-4.7.1975) ved hjelp av en 5 cm diameter, rustfritt stål Niemistø "gravity corer" (Niemistø, 1974). Prøvetakeren har innvendig et rør av plexiglass og på toppen er det en belastning på maksimum 48 kg.

Det ble i alt tatt sedimentkjerner på 22 stasjoner (Fig.1) og lengden av prøvene varierte mellom noen få cm til vel 70 cm. Kjerner for metallanalyser ble umiddelbart snittet i 2 cm skiver og oppbevart i våt tilstand i petri-skåler. En del sedimentkjerner ble fotografert før snitting. På laboratoriet ble prøvene tørket i tørkeskap ved 80°C i 24 timer. De tørre prøvene ble knust og homogenisert i morter. 500 mg tørt sediment ble innveid, to paralleller av hver, og overført til rundkolber. Det ble benyttet en syreblanding bestående av 5 ml HNO₃ og 0.5 ml HBr. Etter 1½ times oppvarming med reflux ble prøven fortynnet til 50 ml. Alle metallanalysene (kvikksølv, sink, molybden, bly, nikkel, kadmium, kopper, mangan, jern) ble gjort ved atomabsorpsjon.

OMRÅDE FOR RESIPIENTUNDERSÖKELSE
AV
SKIENSVASSDRAGETS FJORDOMRÅDER



I de samme sedimentprøvene ble det også målt gløderest, etter gløding ved 550^o i 2 timer, og mengden organisk materiale ble estimert ut fra differensen mellom tørrvekt og gløderest. En omregningsfaktor på 0.58 ble brukt for å regne om verdiene fra organisk materiale til organisk karbon (Loring, 1975). Dette gir kun en omtrentlig riktig verdi for organisk karbon.

Sedimentkjerner for analyser av heksaklorbenzen (HCB), pentaklorbenzen (5CB), oktaklorstyren (OCS) og total mengde persistent, organisk bundet klor og brom ble snittet i 5 cm skiver. For analyser av klorerte hydrokarboner (HCB, 5CB og OCS) foregikk ekstraksjonen i glassflasker tilsatt isopropanol (hindrer emulsjoner). Hexanfasen ble skilt fra og ekstraktet ble behandlet med kons. H₂SO₄ for å fjerne ikke-persistente forbindelser. Hexanfasen ble deretter analysert i gasskromatograf med electron capture detector. 5CB, HCB og OCS ble identifisert og kvantifisert ved å sammenligne med de respektive standarder. Metoden er utviklet ved Sentralinstitutt for industriell forskning (SI).

Bestemmelse av total mengde persistent og ikke-persistent (svovelsyreløslig), organisk bundet klor og brom er utført ved hjelp av aktiveringsanalyse. Analysene ble utført ved Institutt for atomenergi (IFA).

To sedimentprøver ble tatt med grabb i september 1975 i Gunnekleivfjorden (fig.1) og disse ble i tørr tilstand analysert for de samme metallene som de øvrige prøvene, bortsett fra molybden og organisk karbon.

EN BESKRIVELSE AV OMRÅDETS GEOLOGI OG SEDIMENTER

Frierfjorden ligger i en forkastningssone som strekker seg langs østsiden av fjorden og fortsetter oppover langs Skienselva. Ordovisiske kalksteinsbergarter stuper bratt ned mot sjøen på østsiden, mens terrenget på vestsiden består av svakt undulerende, pre-kambriske syenittbergarter.

Intrusivbergarter, enten de er sure (syenittiske) eller ultrabasiske, inneholder ofte malmbforekomster. Dette er også tilfelle når det gjelder bergartene på vestsiden av Frierfjorden og Langesundsfjorden. Registrering av malmbforekomster utført av Norges Geologiske Undersøkelser, viser at i området Herre-Tråk er det betydelige forekomster av jern, sink, bly og

kopper. I den forbindelse ble det drevet jernverk ved Herre-elva fra 1662-1860. Også i Bamble-området er det mineralforekomster, særlig jern, sink og bly og i det ytterste fjordområdet er det påvist forekomster av det relativt sjeldne mineralet thorit (ThSiO_4). Av gruvevirksomhet i dette området, kan nevnes Bamble apatittgruver som var i virksomhet i tidsrommet 1874-1910.

Ettersom området i sin helhet er såpass mineralisert, ville man vente noe høyere bakgrunnsnivåer for metaller i ellevannet som tilføres fjorden. Målinger i Herreelva og Strandaelva viste imidlertid forholdsvis normalt metallinnhold (NIVA, 1976c, 0-111/70).

Seismisk profilering tvers over Frierfjorden fra Rafnes til Herøya, utført av Norsk Geoteknisk Institutt, viser mektigheten av sedimentene i Frierfjordbassenget. Sedimenttykkelsen varierer mellom 12 og 20 m, fra strandlinjen til 650 m utenfor Rafnes. Midt i fjorden er det en klar refleksjon i sedimentet som skiller de øverste 13 til 15 m av sedimentet fra det underliggende. Det er grunn til å tro at det øverste sedimentlaget (13-15 m) er postglasiale sedimenter, d.v.s. materiale som er avsatt de siste 10 000 år. I så fall skulle dette gi en gjennomsnittlig postglasial sedimenteringshastighet på 1.3-1.5 mm pr. år. Under de postglasiale sedimentene ligger 60-90 m med hardpakket sediment, trolig fra siste istid. Den totale sedimenttykkelsen midt i Frierfjordbassenget er således vel 100 m. Til sammenligning kan nevnes at sedimenttykkelsen i Hardangerfjorden er av størrelsesorden 85-140 m (Cone et al., 1963).

De kjemiske analysene av sedimentene omfatter bare de øverste 50 cm, og hvis vi antar at den siste tids sedimenteringshastighet har vært 2 mm pr. år, representerer dette sedimentlaget materiale avsatt de siste 250 år. I denne sammenheng kan nevnes at treforedlingsindustrien i området ble etablert rundt 1870-80, d.v.s. for ca. 100 år siden.

Sedimentprøver tatt i de ytre fjorddeler (S1, S2, fig.1) på henholdsvis 80 og 140 m dyp besto av grå-grønn, siltig leire med 1-3 cm brunt topplag. På stasjon S3 i Helgerofjorden (42 m dyp) var sedimentet svært likt det på stasjonene S1 og S2, bortsett fra at de øverste 4-5 cm av sedimentet

besto nesten utelukkende av brunfargede bunndyrekskremitter. Stasjon S4 ble anlagt i det dypeste bassenget (200 m) i Håøyfjorden. Her var sedimentene betydelig mere leirige og organiske og dessuten var de øverste 5 cm meget sterkt brunfarget. Stasjon S5 i Langesundsfjorden (112 m dyp) viste noe mere sandige sedimenter og det ble også observert betydelige mengder trefliser. I Eidangerfjorden (~100 m dyp) var sedimentene siltige med markert brunt, løst overflatelag som er typisk for oksiske sedimenter. Sedimentprøvene fra Eidangerfjorden (S6 og S7) ble fotografert (se foto) og disse fotografiene viser tydelig hvor lett det brune overflatelaget bringes i suspensjon.

Innenfor Brevikterskelen (S8, 44 m dyp) var sedimentet betydelig rikere på organisk materiale. Øverst besto sedimentet av et 4 cm brunt lag, som indikerer oksiske forhold i overflaten. Det brune laget gikk over til et 15 cm sort, organisk-rikt lag og under dette laget besto sedimentet av fin leire (se foto). Det ble ikke registrert H_2S -lukt fra noen del av sedimentet. Det er verdt å merke seg at topplaget her er vesentlig forskjellig fra topplaget på stasjon S6 og S7 (se foto). Dette skyldes trolig et større innslag av organisk materiale som binder sedimentet bedre sammen på stasjon S8.

Stasjonene S9, S12 og S16 ligger alle i det sentrale Frierfjordbassenget, hvor vanddybden varierer mellom 90 og 98 m. De karakteristiske trekk for disse tre prøvene var et lysegrått siltlag i overflaten. På stasjonene S12 og S16 var siltlaget 5-10 cm tykt, mens på S9 var overflatesedimentet mere sammenrotet (se foto). Dette siltlaget ble trolig dannet i forbindelse med dumpingen av løsmasse som ble foretatt fra lekter midt i Frierfjorden høsten 1974 og våren 1975. Under siltlaget ble det observert sorte, organiske og sterkt H_2S -luktede sedimenter ned til 44 cm på stasjon S9, 35 cm på stasjon S12 og ca. 30 cm på stasjon S16. Overgangen til lys leire under var meget skarp, og hvis vi ser bort fra det "unaturlige" siltlaget tilsier dette at overgangen mellom sterkt anoksisk sediment og underliggende lys leire ligger mellom 25-30 cm under overflaten. Sedimentkjerner tatt av K.M. Strøm i 30-årene viste at overgangen dengang lå på 21 cm dyp (Strøm, 1936). Dette stemmer godt overens med antydningen om at dagens sedimenteringshastighet i Frierfjorden er ca. 2 mm pr. år. Dette skulle tilsi at



S 6



S 7



S 8



S 8



S 16



S 12



S 9

skiftningen fra oksiske sedimenter til anoksiske sedimenter skjedde på midten av 1800-tallet, forutsatt at den antydede sedimenteringshastigheten er noenlunde riktig. Skiftningen i redoksforholdene kan muligens skyldes en økning i den organiske belastningen på fjorden, ikke minst i forbindelse med treforedlingsindustriens aktiviteter på slutten av 1800-tallet.

På sidene av Frierfjordbassenget (S10 og S13) var sedimentene noe mindre påvirket av organisk materiale. På stasjon S10 (49 m dyp) var et 4 cm tykt siltlag på toppen synlig, mens sedimentet under var sort og H_2S -stinkende ned til ca. 35 cm. Til sammenligning ble sedimentet på S13 tatt på mye grunnere vann (15 m) og overflaten av sedimentet var oksisk og brunfarget (se foto). Det ble ikke konstatert H_2S -lukt fra noen del av sedimentkjernen. En sedimentkjerne tatt inne på Frierflaket (S17, 22 m dyp) var heller ikke anoksiske og viste et brunt toppsjikt og mye børstemarkrør. To sedimentprøver tatt utenfor Herøya (S18 og S20) viste at her er sedimentene fullstendig dominert av industriutslipp (se foto). På stasjon S20 besto prøven av et kullsort, oljeaktig materiale. Det er tydelig at vi her befinner oss nær utslippspunktene for to forskjellige typer avløpsvann.

Ved Herrebukta ble det tatt en prøve utenfor Lundsodden (S15, 25 m dyp) og en inne ved Balsøya (S19, 27 m dyp). Begge disse sedimentprøvene var karakterisert ved et oransjegult materiale på toppen og mye børstemarkrør (se foto). Det gule materialet er trolig organisk av opprinnelse. Det sorte laget under overflaten var ikke tykkere enn 10 cm.

To sedimentprøver ble tatt i Skienselva; 2,5 km nedenfor Klosterfossen (S21) og nedenfor Porsgrunn bro (S22). Begge prøvene var preget av store mengder fiber (se foto). Den vesentligste forskjellen mellom disse to prøvene var at på stasjon S22 var materialet betydelig mere mørkfarget. Begge prøvene stinket sterkt av H_2S .

ANALYSERESULTATER

Resultatene av metallanalysene og organisk karbon (C) er gitt i tabell 1. Verdiene for kvikksølv (Hg), sink (Zn), molybden (Mo), bly (Pb), nikkel (Ni), kadmium (Cd), kopper (Cu) og mangan (Mn) er uttrykt i ppm (mg/kg) tørt sediment. I tabell 2 er konsentrasjonene av pentaklorbenzen (5CB)



S 13

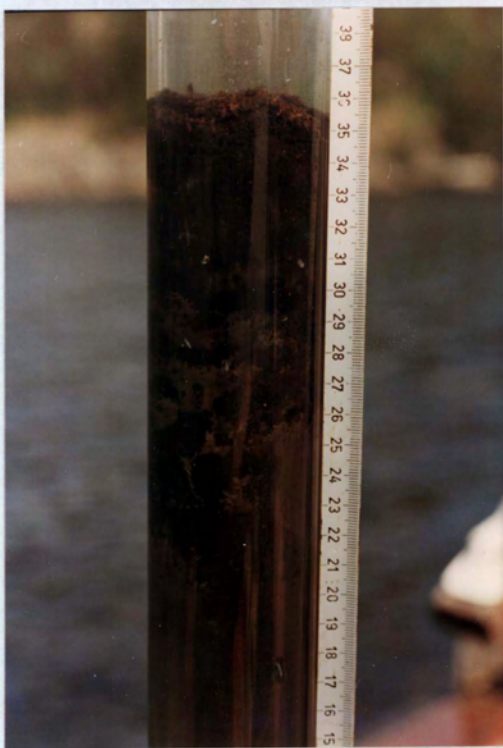


S 18

S 20



S 15



S 19



S 21



S 22

Tabell 1. Metaller og karbon i sedimenter fra Frierfjord-området (alle verdier i ppm tørt sediment, bortsett fra jern og karbon som er gitt i prosent).

Stasjon no	Dyp (cm)	Hg	Zn	Mn	Pb	Ni	Cd	Cu	Mn	Fe	C
S1	0-2	0.70	80	<20	40	16	<1.5	16	590	1.75	4.3
S2	0-2	0.59	95	<20	47	41	2.2	15	290	2.65	5.9
	2-4	0.43	99	<10	69	33	<1.5	23	300	2.25	5.8
	4-6	0.56	93	<10	55	32	<1.5	24	273	2.20	5.5
	10-15	0.33	90	<10	45	32	<1.5	21	227	2.05	5.3
S3	0-2	1.04	107	<20	55	28	<1.5	24	3400	2.30	5.5
S4	0-2	1.39	186	<20	70	42	<1.5	31	24000	4.50	8.7
S5	0-2	2.13	155	<20	98	29	4.0	37	4700	2.20	5.8
S6	0-2	2.69	163	<20	112	28	<1.5	34	2600	2.90	6.6
S7	0-2	1.93	585	<20	126	28	<1.5	41	2800	3.90	8.1
S8	0-2	7.63	457	<20	284	43	8.6	78	1100	3.10	14.8
	2-4	11.85	460	36	570	60	5.5	98	4700	4.00	10.1
	4-6	7.95	294	<10	509	54	2.0	78	3750	3.85	8.1
	10-15	1.00	160	11	92	28	1.8	40	473	2.10	5.2
	25-30	0.12	68	<10	20	24	<1.5	15	307	2.10	2.2
S9	0-2	1.66	154	<20	49	22	1.5	17	2000	2.30	4.9
	2-4	5.03	385	52	207	36	5.5	55	12000	2.30	8.3
	4-6	7.40	473	40	222	35	10.5	55	72000	1.90	13.7
	10-15	8.71	264	25	312	59	<1.5	76	21000	3.95	9.4
	45-50	0.11	70	<10	17	25	1.8	14	1300	2.25	2.2
S10	0-2	2.98	228	14	60	23	4.0	25	675	1.85	4.9
S12	0-2	0.93	203	<20	49	22	1.5	17	2000	2.30	2.3
	2-4	1.13	117	<20	66	49	2.2	21	1400	2.30	2.4
	4-6	0.18	149	<20	47	21	2.5	12	750	2.30	1.4
	10-15	2.09	176	<20	120	27	2.5	38	3350	3.50	4.4
	20-25	6.50	272	<20	316	58	1.5	85	22100	6.55	9.9
	45-50	0.12	65	<20	8	20	-	-	2750	2.70	2.7
S13	0-2	8.08	451	11	329	40	5.5	60	4650	2.45	7.0
S15	0-2	5.50	541	<20	290	19	-	77	1900	2.25	21.6
	2-4	12.30	715	27	473	48	18.5	103	1000	1.90	12.7
	4-6	11.75	385	13	483	49	8.0	97	567	1.70	10.8
	10-15	1.04	87	<10	43	20	2.5	26	169	1.10	3.0
S16	0-2	0.38	201	<20	72	17	2.1	13	590	2.00	2.3
	2-4	0.73	126	<20	35	31	1.5	17	580	2.00	1.6
	4-6	0.99	90	<20	51	45	1.5	17	1200	1.90	2.2
	6-8	2.79	218	17	157	37	8.7	50	1600	2.80	5.6
	8-10	10.10	870	53	417	67	26.3	110	29500	3.15	14.0
	10-15	12.80	500	21	704	107	8.6	129	12000	5.45	11.6
	15-20	2.33	168	25	79	62	4.4	66	2450	4.00	7.6
	20-25	0.86	153	46	75	41	<1.5	43	1400	3.30	9.1
	25-30	0.26	76	17	27	34	<1.5	16	2600	3.80	3.3
	30-35	0.19	71	<20	15	23	-	14	930	3.65	2.9
S17	0-2	4.85	398	<20	191	35	4.2	65	3450	2.25	14.1
S18	overfl.	3.75	100	<10	37	31	3.0	21	924	0.38	15.9
S19	0-2	10.45	660	22	316	41	12.5	87	1350	2.20	12.3
	2-4	10.59	528	15	417	49	13.0	85	192	2.30	9.0
	4-6	4.43	167	<10	168	37	3.0	47	344	1.90	5.4
	10-15	0.47	82	<10	30	19	2.8	20	214	1.60	3.2
S20	overfl.	1.81	134	<20	51	91	1.5	51	1700	7.45	20.1
S21	0-2	5.00	86	<20	25	9	3.2	16	140	2.55	-
	2-4	3.83	97	<10	37	14	2.0	30	93	0.27	23.0
	4-6	3.01	120	<10	39	15	2.3	33	77	0.34	26.3
	6-8	0.71	145	27	43	14	3.0	37	69	0.36	31.3
	8-10	0.78	153	13	43	14	2.0	33	104	0.35	32.7
	10-15	0.47	173	13	57	16	3.0	37	130	0.35	32.2
	15-20	0.46	166	13	55	17	2.5	37	93	0.41	33.4
	30-35	0.77	205	26	64	16	4.0	47	105	0.42	29.1
	40-45	0.89	157	11	43	16	2.0	54	83	0.58	26.1
S22	0-2	3.10	757	<20	229	17	8.3	44	4000	0.80	26.4
G1	overfl.	350	303	-	87	40	-	129	1490	-	-
G3	overfl.	90	162	-	40	19	-	50	1815	-	-

10

20

30

40

50

59

Tabell 2. Klorerte hydrokarboner og total organisk bundet persistent og ikke-persistent (svovelsyreløselig) klor og brom (alle verdier i ppm tørt sediment).

Stasjon no	Dyp (cm)	5CB	HCB	OCS	Tot. org. bundet		Pers. org. bundet	
					Cl	Br	Cl	Br
G3	0-5	2.100	3.800	0.700	-	-	-	-
G1	0-5	5.500	9.400	3.900	-	-	-	-
S3	0-5	0.002	0.006	0.003	1.6	0.3	0.1	0.2
S4	0-5	0.003	0.040	0.006	0.9	-	<0.1	<0.1
S7	0-5	0.003	0.200	0.050	4.9	4.7	<0.1	0.4
S9	0-5	0.170	0.830	0.320	11.1	1.0	7.1	1.0
S10	0-5	0.080	0.480	0.220	8.1	1.7	4.7	0.9
	5-10	0.005	0.020	<0.001	21.5	2.4	13.4	1.8
S14	0-5	0.090	0.590	<0.01	10.0	0.7	4.4	0.6
S15	0-5	0.360	1.680	0.790	31.4	3.7	21.8	2.9
S16	0-5	0.050	0.270	0.080	1.8	-	1.2	-
	6-11	0.710	2.290	1.300	54.0	7.4	29.8	4.7
S17	0-5	1.130	6.290	1.130	39.2	2.5	18.7	2.1
S18	overfl.	2.230	10.910	1.630	263	4.8	206	5.0
S19	0-5	0.350	1.870	0.510	36.6	2.8	16.6	1.9
S20	overfl.	0.040	0.230	1.470	16.8	-	9.6	1.2
S22	0-5	0.060	0.640	0.100	-	-	2.9	0.4

, heksaklorbenzen (HCB), oktaklorstyren (OCS) og organisk bundet persistent og ikke-persistent klor (Cl) og brom (Br) angitt i ppm tørt sediment.

I tabell 3 er minimums- og maksimumskonsentrasjoner for metaller og karbon i sedimentene i Skienselva, Frierfjorden og øvrige fjordområder sammenstilt med gjennomsnittsverdier funnet i andre marine sedimenter; forurensede og uforurensede. Denne tabellen viser at sedimenter både i Skienselva, Frierfjorden og ytre fjordområder inneholder konsentrasjoner av Hg, Zn, Pb og Cd som er betydelig høyere enn i uforurensede sedimenter. Når det gjelder Ni og Cu er konsentrasjonene høyere enn normalt bare i Frierfjorden. Konsentrasjonene av Mo, Mn, Fe og C viser vanligvis stor variasjonsbredde i normale sedimenter, da de ofte er kontrollert av redoksforhold. Imidlertid bør det påpekes at konsentrasjonsnivåer på 7.2% Mn, 7.45% Fe og 20-30% C tyder på at disse komponentene tilføres fjorden via forurensningstilførsler.

Hvis vi antar at det lysegrå, leirholdige sediment som befinner seg 40-50 cm under sedimentoverflaten, ikke er forurenset, får vi et begrep om bakgrunnsverdiene for metallene. I tabell 4 er disse gitt sammen med en konsentrasjonsfaktor som viser hvor mange ganger maksimumskonsentrasjonene for de enkelte metaller ligger over bakgrunnsverdiene. Det er åpenbart metallene Hg og Pb som dominerer i forurensningssammenheng i sedimentene i hele det undersøkte området.

Mens den horisontale fordelingen av metaller generelt viser følgende konsentrasjonsrekkefølge: Frierfjorden >Skienselva >Ytre fjordområder, viser de vertikale gradientene for de enkelte metaller noe mer varierende bilde. I selve Frierfjordbassenget er overflatesedimentene influert av dumping av silt, slik at metallkonsentrasjonene i overflaten av disse sedimentene (S9, S12 og S16) er lave. I stedet ble det observert et markert maksimum 10-15 cm nede i sedimentet. Sedimenter som ikke var influert av siltdumping (S21, S19, S15, S8 og S2) viste maksimum metallkonsentrasjoner nær sedimentoverflaten.

I en særstilling står Mo som viste de høyeste konsentrasjonene i sterkt anoksiske sedimenter.

Tabell 3. Minimum og maksimumkonsentrasjoner av metaller og karbon i sedimenter fra Frierfjordområdet. Referanseverdier fra andre områder er inkludert (alle verdier i pp m tørt sediment, bortsett fra jern og karbon som er gitt i prosent).

Lokalitet		Hg	Zn	Mo	Pb	Ni	Cd	Cu	Mn	Fe	C
Skienselva	max.	5.00	757	27	229	17	8.3	54	4000	2.55	33.4
	min.	0.46	86	<10	25	9	2.0	16	69	0.27	23.0
Frierfjorden	max.	12.80	870	53	704	107	26.3	129	72000	7.45	20.1
	min.	0.11	65	<10	8	17	<1.5	12	169	0.38	1.6
Ytre fjord- område	max.	2.69	585	-	126	42	4.0	41	24000	4.50	8.7
	min.	0.33	80	<10	40	16	<1.5	15	227	1.75	4.3
Hood Canal, Canada ¹		0.02-	-	-	-	-	-	-	-	2.5-	0.4-
		0.08	-	-	-	-	-	-	-	6.3	4.0
Gulf of St. Lawrence ²		0.15-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.86	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Saguenay fjord, ² Canada		0.16-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(forurenset)	12.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Severn Estuary ³		-	420-	-	150-	-	1.6-	-	-	-	-
			590	-	200	-	4.7	-	-	-	-
Sanich Inlet, British Columbia ⁴	a) oxic sediments	-	88	-	20	33	-	38	370	-	-
	b) anoxic sediments	-	80	-	-	26	-	45	400	-	-
	Baltic Sea ⁵	-	110	-	25	43	-	78	4030	-	-
Framvaren ⁶		-	70-250	-	-	20-65	-	4-60	250-	3-5	0.1-
		-		-	-		-		1500		14.0
Tor Bay, England ⁷		0.02	11-	-	23-	-	0.2-	-	-	-	-
		-0.33	42	-	65	4-37	0.7	3-7	80-265	-	-

¹ Crecelius et al., 1975 (uforurenset)

² Loring, 1975 (forurenset)

³ Butterworth et al., 1972 (forurenset)

⁴ Gross, 1967 (uforurenset)

⁵ Manheim, 1961 (forurenset)

⁶ Piper, 1971 (uforurenset)

⁷ Taylor, 1974 (uforurenset, mye silt)

Tabell 4. Bakgrunnsverdier (ppm) og beregnede konsentrasjonsfaktorer for metaller og karbon i sedimenter fra Frierfjordområdet.

	Hg	Zn	Mo	Pb	Ni	Cd	Cu	Mn	Fe	C
Bakgrunnsverdi	0.12	70	-	12	22	<1.5	15	-	-	2.2
Konsentrasjonsfaktor	107	12	-	59	5	>18	9	-	-	15

for alle verdier i grunnleggende...

I den forutgående omtalen av resultatene fra metallanalysene av sedimenter, er resultatene fra analyser av to sedimentprøver fra Gunnekleivfjorden ikke drøftet. Det oppsiktsvekkende med disse analysene er det høye innholdet av Hg (90 og 350 ppm). Dette tilsvarer en konsentrasjonsfaktor på 3000 over bakgrunnsverdien for Hg. Selv om det her dreier seg om kun to prøver (analysert to ganger) er verdiene så høye at det vil være hensiktsmessig å få bekreftet disse resultatene ved å ta flere sedimentprøver fra Gunnekleivfjorden i 1976.

Resultatene fra analysene av klorerte hydrokarboner (tabell 2) viser betydelige horisontal- og vertikalgradienter i sedimentene. Alle sedimentene (15 prøver) var forurenset med samtlige tre søkte komponenter (5CB, HCB og OCS). Det ble observert en betydelig konsentrasjonsforskjell mellom Frierfjorden og Ytre Langesundsfjord. Konsentrasjonene av 5CB, HCB og OCS var redusert med en faktor på henholdsvis ~1100, ~1800, ~540 mellom S18 og S3 (fig.1). De høye konsentrasjonene av de klorerte forbindelsene på S18, hvor forøvrig sedimentet besto av grått slam, antyder at vi her er nær kilden, for disse komponentene (NIVA, 1976a, 0-111/70).

DISKUSJON

Ettersom de enkelte analysekomponentene (enten det er metaller eller organiske forbindelser) oppfører seg ulikt i det marine miljø og har forskjellig innvirkning på marine organismer, kan det være hensiktsmessig å diskutere hver komponent for seg.

Kvikksølv (Hg).

Kvikksølv er kanskje det metallet som er blitt viet størst oppmerksomhet i marin forurensningssammenheng. Dette skyldes ikke minst de store skadevirkningene som ble påvist ved kvikksølv-forgiftning i Japan i slutten av 50-årene (Fujiki, 1973). Kvikksølv er en akkumulerende gift som kan føre til irreversible nevrologiske forstyrrelser. Det som gjør kvikksølv så problematisk er dets egenskap til å omdannes fra mindre toksiske forbindelser (kvikksølv-salter) til meget skadelige stoffer (metyll-kvikksølv). Undersøkelser har vist at slik omdanning kan skje uansett hvilken form kvikksølv

introduseres i det marine miljø. Teoretisk kan derfor alt kvikksølv som tilføres en marin resipient ende opp som den mest skadelige kvikksølvforbindelse. Imidlertid skjer ikke metylleringen av kvikksølv like raskt under alle forhold. Metyllering av kvikksølv-sulfid under anaerobe (oksygenfrie) forhold foregår meget sakte (Gillespie & Scott, 1971). Ved tilstedeværelse av ligninforbindelser (avfallsstoffer fra treforedlingsindustrien) skjer omdanningen av kvikksølv-sulfid til metyll-kvikksølv noe raskere. Kloakkslam virker også fremmede på prosessen som forvandler uorganisk kvikksølv til vannløslig metyll-kvikksølv (Wood, 1971). Selve metylleringsprosessen er styrt av mikroorganismer (f.eks. bakterier), hvor enzymene spiller en vesentlig rolle. Den kjemiske metylleringen er antatt å være av mindre betydning. Metyll-kvikksølv er vannløslig og tas lett opp av marine organismer, med mulighet for videre oppkonsentrering i næringskjeder. Dette tilsier at kvikksølv-forurensning bør unngås for enhver pris, selv om det gjelder konsentrasjonsnivåer som ikke er avskrekkende høye. NB

De sedimentgeokjemiske aspektene ved kvikksølv er blitt behandlet i en rekke arbeider de siste 5 årene (Jonasson, 1970; Fleischer, 1970; Jonasson & Boyle, 1971; Gavis & Ferguson, 1972; Thomas, 1972; Lindberg & Hariss, 1974; Loring, 1975; Crecelius et al., 1975). Det er blitt påpekt at kvikksølv er hovedsaklig assosiert med organisk materiale, adsorbent til jern-oksyder eller opptrer som sulfider i sedimentene.

Fordelingen av kvikksølv i sedimentene fra Frierfjorden og tilstøtende fjorder antyder en lokal forurensningskilde i Frierfjorden. Konsentrasjonene av kvikksølv er således høyest i selve Frierfjorden, dernest i Skienselva og lavest i de ytre fjordområder (tabell 3). Bakgrunnsverdien for kvikksølv i sedimentene i undersøkelsesområdet, basert på målinger 40-50 cm nede i sedimentet, viser 0.12 ppm. Dette er i godt samsvar med målinger gjort i andre upåvirkede fjordsedimenter (Creelius et al., 1975). Frierfjorden er som tidligere nevnt (s.14) omgitt av ordovisisk kalkstein og intrusive, syenittiske bergarter. Slike bergarter er kjent for å inneholde henholdsvis 0.04 og 0.03 ppm kvikksølv (Jonasson & Boyle, 1971). Det uorganiske opphavsmaterialet til sedimentene i Frierfjorden skulle således inneholde små mengder kvikksølv, dersom sedimentene hovedsaklig stammer fra erodering i nedslagsfeltet. Når bakgrunnsnivået for kvikksølv likevel er 3-4 ganger

høyere enn bergartenes kvikksølvinnhold, skyldes dette sannsynligvis kvikksølv bundet til organisk materiale i sedimentene.

Korrelasjonen mellom kvikksølv og karbon (C) er fremstillt i fig. 2. Figuren viser at de høyeste kvikksølv-konsentrasjonene ble funnet i sedimenter som inneholdt mellom 8 og 14% karbon, og at økningen i kvikksølv-konsentrasjonene nærmest må betraktes som eksponentiell m.h.t. karbon. En eksponentiell økning i kvikksølv for karbon-verdier over 4-6% ble også påvist i Saguenay Fjord, Canada (Loring, 1975). Det ble forklart med at kvikksølv er bundet til spesifikke organiske forbindelser. Loring (1975) fant f.eks. lineær korrelasjon mellom kvikksølv og C/N forholdet i sedimentet og mellom kvikksølv og lignin. Det er derfor rimelig å tro at det er bestemte organiske komponenter som kvikksølv binder seg bedre til enn andre. Et illustrerende eksempel på dette er fig. 2 som viser at det ikke er total-konsentrasjonen av karbon som er avgjørende for hvor mye kvikksølv som er bundet i sedimentet. Sedimentprøver fra Skienselva som inneholdt 23-33% karbon p.g.a. stort innslag av fiber, viste betydelig lavere kvikksølv-konsentrasjoner enn sedimenter med 8-14% karbon.

Ser vi bort fra det øvre siltlaget i de sentrale deler av Frierfjordbassenget som skyldes dumping, inneholder overflatesedimentene i Frierfjorden 10-15 ppm kvikksølv. Dette er ca. 100 ganger mer enn bakgrunnskonsentrasjonen. Til sammenligning kan nevnes at kvikksølv-innholdet i sedimenter fra Rhinen er gjennomsnittlig 8 ppm (De Groot et al., 1971). I Langesundsfjorden og Eidangerfjorden ble konsentrasjonene i sedimentoverflaten målt til 1.4-2.7 ppm kvikksølv, mens ytterst i Helgerofjorden og Rognsfjorden ble de målt til 0.6-1.0 ppm kvikksølv. Kvikksølvinnholdet avtar således tydelig fra Frierfjorden til kystområdet utenfor; en avstand på ca. 20 km.

Den vertikale fordelingen av kvikksølv i sedimentene viser en betydelig klar overflateanriking når vi ser bort fra dumpemassene i Frierfjorden. På stasjon Sl6, som ligger midt i Frierfjordbassenget, starter økningen i kvikksølv-mengdene 20-25 cm under sedimentoverflaten (fig.3). Ser vi bort fra de øverste 10 cm av sedimentet som skyldes dumping, tilsier dette at oppkonsentreringen av kvikksølv i sedimentet startet for ca. 50-75 år siden, hvis vi antar at sedimenteringshastigheten er 2 mm pr. år (s.l6). M.a.o. økningen av kvikksølv begynte like etter århundreskiftet.

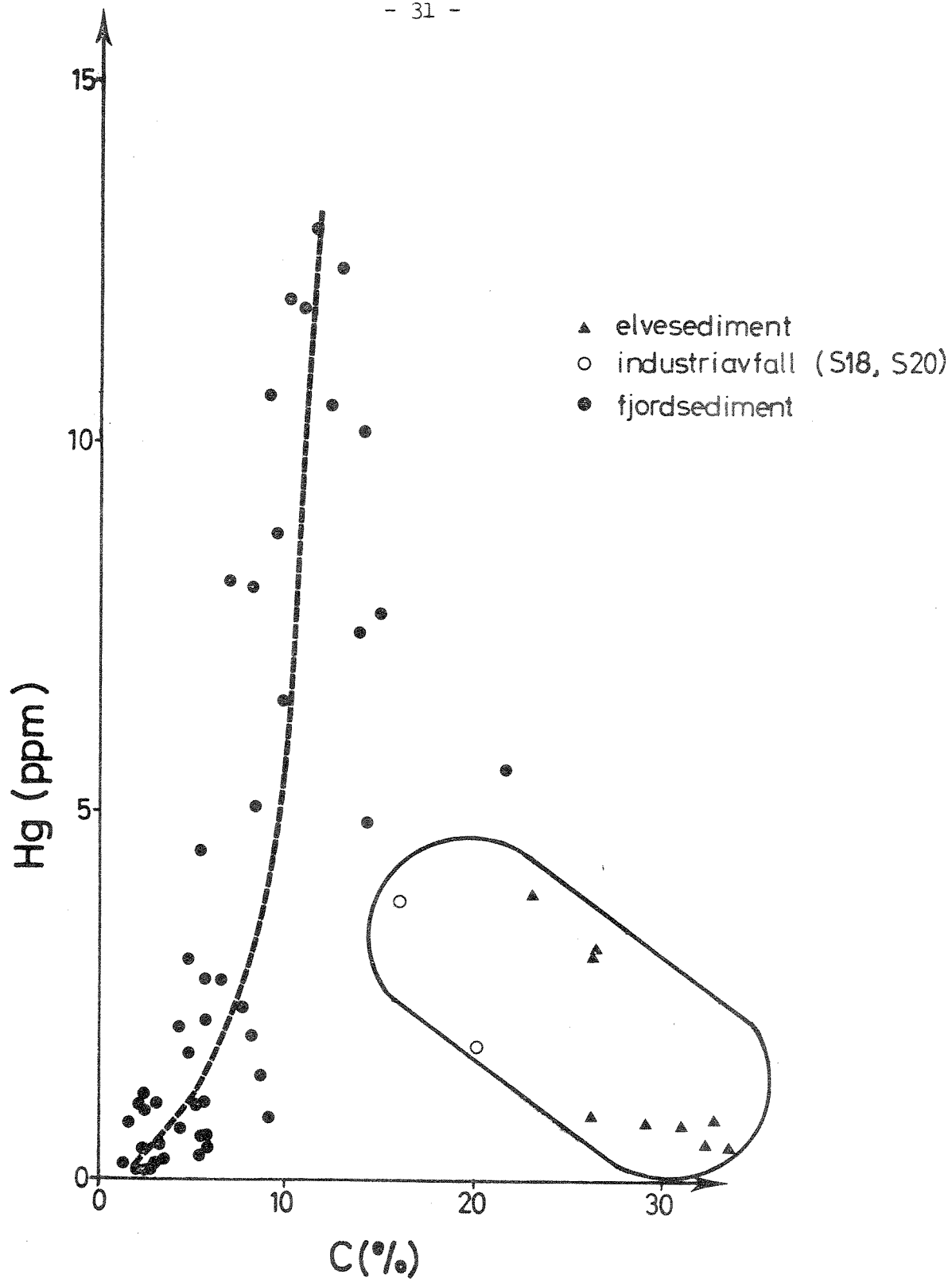


Fig. 2. Korrelasjonen mellom kvikksölv (Hg) og karbon (C) i sedimenter fra undersökelsesområdet.

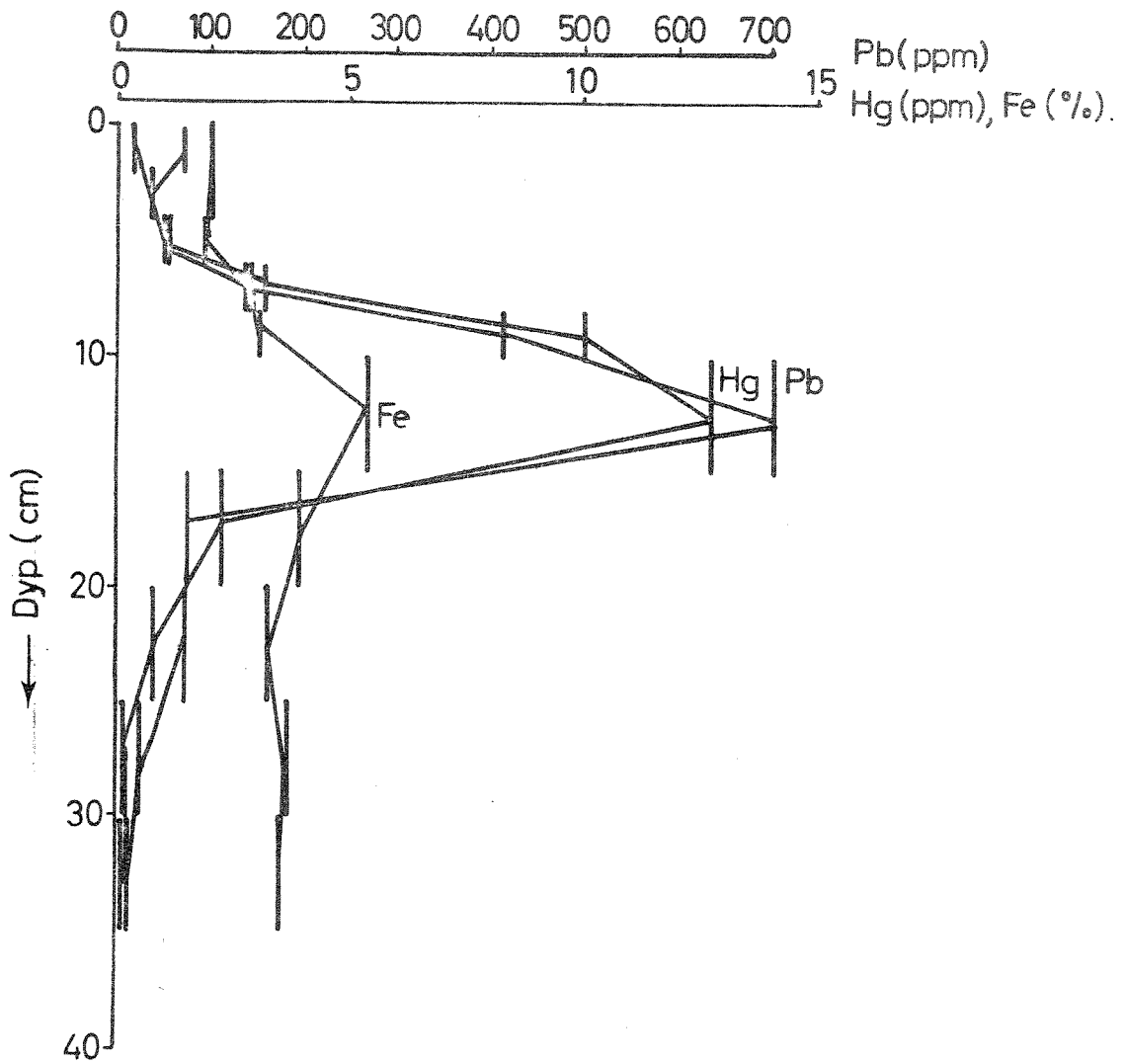


Fig. 3. Den vertikale fordelingen av kvikksölv (Hg), bly (Pb) og jern (Fe) på stasjon S16, Frierfjorden.

I følge cand.real K. Johnsen, Papirindustriens forskningsinstitutt, ble kvikksølv tatt i bruk av treforedlingsindustrien først på 1950-tallet, mens kvikksølv ble avskaffet ca. 1970. De høye konsentrasjonene av kvikksølv i de øvre sedimentlag må sees i sammenheng med den totale tilførsel av kvikksølv fra klor- og magnesiumfabrikken på Herøya, treforedlingsindustrien i området og eventuelle andre kilder. Når kvikksølv likevel øker i sedimenter som er avsatt før kvikksølv ble sluppet ut i resipienten fra industrien, kan dette skyldes "vandring" av kvikksølv i sedimentet. Leatherland & Burton (1974) gir et utmerket eksempel på dette. De hevder at kvikksølv i porevannet i oksyderte overflatesedimenter kan transporteres ned i den anoksiske sonen hvor kvikksølv fikseres som kvikksølv-sulfid. Dette fører til at anoksiske sedimenter generelt er noe anrikt m.h.t. kvikksølv.

(Dette tilfellet gjelder det faktisk jernsulfid, men anoksisiteten gjør det en vedligeholdning vedtatt i sedimentet)

Høye konsentrasjoner av kvikksølv (og andre metaller) nær Herrebukta tyder på at dette området fungerer som akkumuleringssted for forurensninger i Frierfjorden. Dette må sees i sammenheng med den generelle vannsirkulasjonene i området som viser en tydelig bakevjeeffekt i Herrebukta (NIVA, 1976b, 0-111/70). Det bør påpekes at stoffer som tilføres vannmassene ved Herøya også kan ende opp i sedimentene i Herrebukta. Det ble også målt høye kvikksølvkonsentrasjoner i sedimenter fra Skienselva, med maksimumskonsentrasjoner nær overflaten. Etersom treforedlingsindustrien ikke lenger anvender kvikksølv i sin produksjon, er det grunn til å tro at overflateanrikningen skyldes transport oppover elva i saltvannskilen av kvikksølv bundet til partikler. I den forbindelse kan vannmassene i Gunnekleivfjorden trolig bidra med kvikksølv til saltvannskilen.

Målinger av kvikksølv i to overflateprøver av sedimenter fra Gunnekleivfjorden, viste henholdsvis 90 og 350 ppm. Til sammenligning kan nevnes at det gjennomsnittlige kvikksølvinnehold i 16 sedimentprøver fra Minimata Bay, Japan, i 1963 ble målt til 146 ppm (29-713 ppm) (Fujiki, 1973). Da det også er målt høye konsentrasjoner av kvikksølv i vannmassene i Gunnekleivfjorden (1-3 ppb, Norsk Hydro, 1971) er det all grunn til å betrakte kvikksølvforurensningen her som et alvorlig problem, trass i reduksjon i kvikksølvutslippene fra Norsk Hydro sommeren 1975. Supplerende sedimentanalyser vil kunne bekrefte den urovekkende grad av kvikksølvforurensning i Gunnekleivfjorden.

Sink (Zn).

Sink er på langt nær så toksisk metall som kvikksølv i det marine miljø. Sink er nødvendig som mikro-næringssalt hos marine organismer, hvor sink er særlig knyttet til enzymsystemet (Zirino & Healy, 1970). Det er lite sannsynlig at sink noensinne kan betraktes som en begrensende faktor for planktonvekst (Riley & Chester, 1971), selvom det er blitt hevdet at f.eks. kopper i visse tilfelle kan være et begrensende næringssalt (Boyle & Edmond, 1975). Ved høye sink-konsentrasjoner i sjøvann er det påvist skadevirkninger på fisk (Pettyjohn, 1972), mens sink ser ikke ut til å oppkonsentreres i marine næringskjeder (IDOE, 1972).

Sedimenter kontaminert av sink er påvist nær utslippssteder for kloakk (Helz et al., 1974) og utenfor industristeder (Skei et al., 1972). Spørsmålet er hvorvidt sink er stabil i den faste fasen i sedimentet eller om sink kan omvandles til løselige forbindelser og dermed diffundere inn i vannmassen over sedimentet. Hvis det siste er tilfelle, vil konsekvensene av sink-forurensning av sedimenter være større. Måling av sink i porevann i sedimenter fra to estuarer i England viste konsentrasjoner som var 4-30 ganger høyere enn i vannmassen over sedimentet (Elderfield & Hepworth, 1975). På grunn av den store konsentrasjonsgradienten mellom porevannet og vannet over sedimentflaten, vil dette føre til en betydelig frigivelse av sink fra sedimentene. Denne frigivelsen er i stor grad avhengig av redoksforholdene i overflatesedimentet, ettersom sink felles som sink-sulfid ved tilstedeværelse av hydrogensulfid. Dette er blitt illustrert ved et studium i Corpus Christi Bay, Texas, hvor sedimentet er sterkt forurenset av sink (maksimum 11 000 ppm Zn) og hvor bunnvannet periodevis skifter fra oksisk til anoksisk (Holmes et al., 1974). Dette innebærer at sterkt metallforurensede sedimenter kan være en potensiell forurensningskilde, selv etter at tilførselen av metaller er stoppet. (Dette er spesielt viktig i fjorder hvor det skjer velting i redoksforholdene)

Den horisontale fordelingen av sink i sedimenter fra Frierfjordområdet viser unormalt høye konsentrasjoner i selve Frierfjorden, nedre delen av Skienselva og i Eidangerfjorden. I de ytterste fjordområdene må konsentrasjonene av sink betraktes som normale. Det er en ting som tyder på at vi har minst to forurensningskilder som tilfører resipienten sink.

Selv om kons. her varierer mellom 80-180 ppm

Den ene ligger i nedre delen av Skienselva, nær Porsgrunn. Mens sedimentene lenger oppe i elva (S21) viser tilnærmedesvis normale konsentrasjoner, inneholder overflatesedimentene på stasjon S22 ved Porsgrunn 757 ppm sink. Det er nærliggende å tro at de høye konsentrasjonene her skyldes utslipp fra Elkem-Spigerverket A/S, PEA. I følge bedriften slippes det fra denne daglig ut ca. 60 kg sink til Skienselva. Hvis det antas at vannet i Skienselva inneholder 10 ppb sink, som naturlig bakgrunnsnivå, og den gjennomsnittlige vannføringen er $240 \text{ m}^3/\text{s}$, tilsvarer dette en daglig transport av $\sim 200 \text{ kg}$ "naturlig" sink. Sett i relasjon til den naturlige sink-transporten i elva er ikke utslippet fra PEA særlig stort. Imidlertid er det sannsynlig at mesteparten av den naturlige sink-mengden ikke sedimenteres, i motsetning til sink i avløpsvannet. (som kanskje felles ut i sjøvannet eller adsorberes ved f.eks. materiale)

19.9
organiske
Zn-komplekser

Det andre området som ser ut til å være sterkt påvirket av sink, er Eidangerfjorden. Her er det også til sine tider funnet høye konsentrasjoner av sink i vannet. Mens sedimenter på stasjon S6 ved Brevik inneholdt 163 ppm sink, var konsentrasjonene av sink utenfor Heistadbukta (S7) 585 ppm i sedimentoverflaten. Dette forholdet kan enten skyldes at forurensede vannmasser fra Frierfjorden samler seg opp i Eidangerfjorden, hvor det skjer sedimentering av partikler. Det andre alternativet er at det eksisterer lokale forurensningstilførsler i Eidangerfjorden.

Trosser vi?

Bakgrunnsverdien for sink i sedimenter fra undersøkelsesområdet, basert på verdier funnet 40-50 cm under sedimentoverflaten, er 70 ppm (tabell 4). Dette tilsier at det ble målt sink-konsentrasjoner som var 12 ganger høyere enn bakgrunnsverdien. Til sammenligning kan nevnes at sedimentene fra Severn Estuary i England, som er forurenset, inneholdt 420-590 ppm sink (Butterworth et al., 1972).

Det eksisterer relativt god korrelasjon mellom sink og karbon (fig.4) i sedimentene. De høyeste sink-konsentrasjonene ble funnet i sedimenter som inneholdt 8 - 14 % karbon, på samme måte som kvikksølv. Det kan tyde på at sink er knyttet til samme type organisk materiale som kvikksølv i sedimentene. Men det betyr ikke nødvendigvis at sink og kvikksølv har felles opprinnelse. En annen faktor som er med og bestemmer fordelingen av sink og kvikksølv er tilgangen på hydrogensulfid, ettersom begge

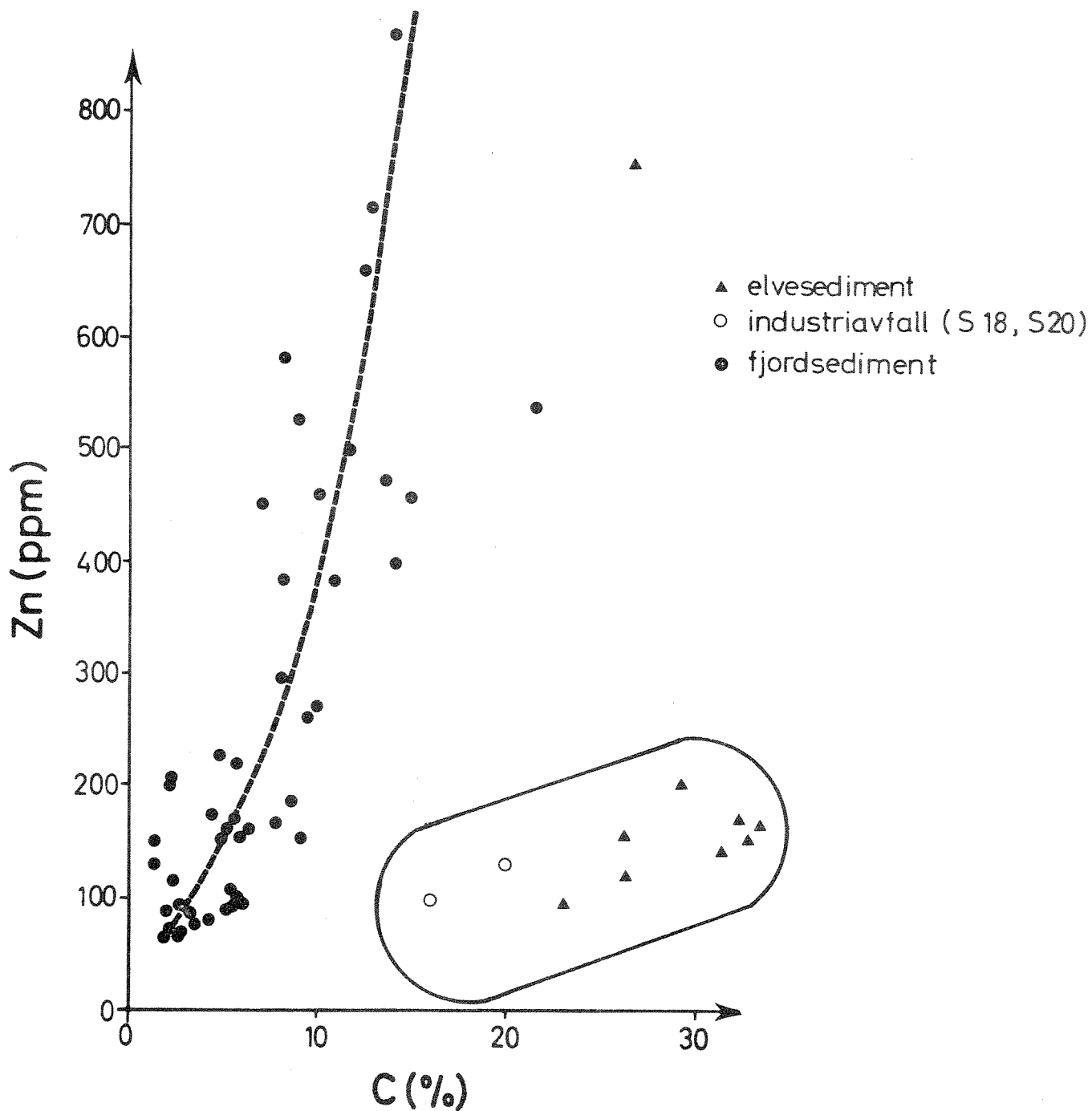


Fig. 4. Korrelasjonen mellom sink (Zn) og karbon (C) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.

metaller danner metallsulfider. Da sterkt anoksiske sedimenter oftest har høyt innhold av organisk materiale, er det vanskelig å fastslå hvilken faktor som er viktigst (Reimers & Krenkel, 1975). 13

Den vertikale gradienten for sink i sedimentene viser betydelig overflateanrikning, på samme måte som kvikksølv (fig.5). Denne oppkonsentreringen mot overflaten skyldes enten tiltagende tilførsel av sink til resipienten (se f.eks. Erlenheuser et al., 1974) eller mobilisering av sink i dypere sedimentlag og fiksering av sink i overflaten (Elderfield & Hepworth, 1975). Det er mest sannsynlig at begge disse mekanismene bidrar til oppkonsentrering av metaller i overflaten av marine sedimenter.

Bly (Pb).

Det knytter seg en viss usikkerhet til de mekanismer som bestemmer fordelingen av bly i det marine miljø og virkningen av bly på marine organismer. Dette skyldes delvis at det kun de siste årene har vært mulig å analysere bly i marine prøver med stor nøyaktighet.

I motsetning til sink er ikke bly kjent for å ha noen biologiske funksjoner. Bly akkumuleres i marine organismer (Bryan, 1971) og den biologiske halveringstiden f.eks. i blåskjell er lang (~300 dager, Miettinen, 1973). Det er en viss uenighet når det gjelder muligheten for omvandling av uorganisk bly til f.eks. metyll-bly, på samme måte som for kvikksølv. Wood (1974) mener at metyllering av bly, kadmium og sink ikke er mulig p.g.a. at disse alkylmetallene er ustabile i akvatiske systemer. I 1975 ble det for første gang påvist at uorganiske bly-forbindelser i innsjøsedimenter ved hjelp av mikroorganismer kan bli omvandlet til tetrametyll-bly (Wong et al., 1975). Denne forbindelsen er riktignok flyktig og ikke vannløselig, men den viste seg å være giftig overfor alger. Dette er et godt eksempel på hvor lite man kjenner til metallenes oppførsel og virkning i det marine miljø, noe som berettiger bekymringen over en stadig økning i metallkonsentrasjonene i miljøet. 113

Analyser av bly i innsjøsedimenter (Creelius & Piper, 1973) og marine kystsedimenter (Chow et al., 1973) har klart vist at den sivilisatoriske påvirkning begynte å gjøre seg gjeldende mot slutten av 1800-tallet.

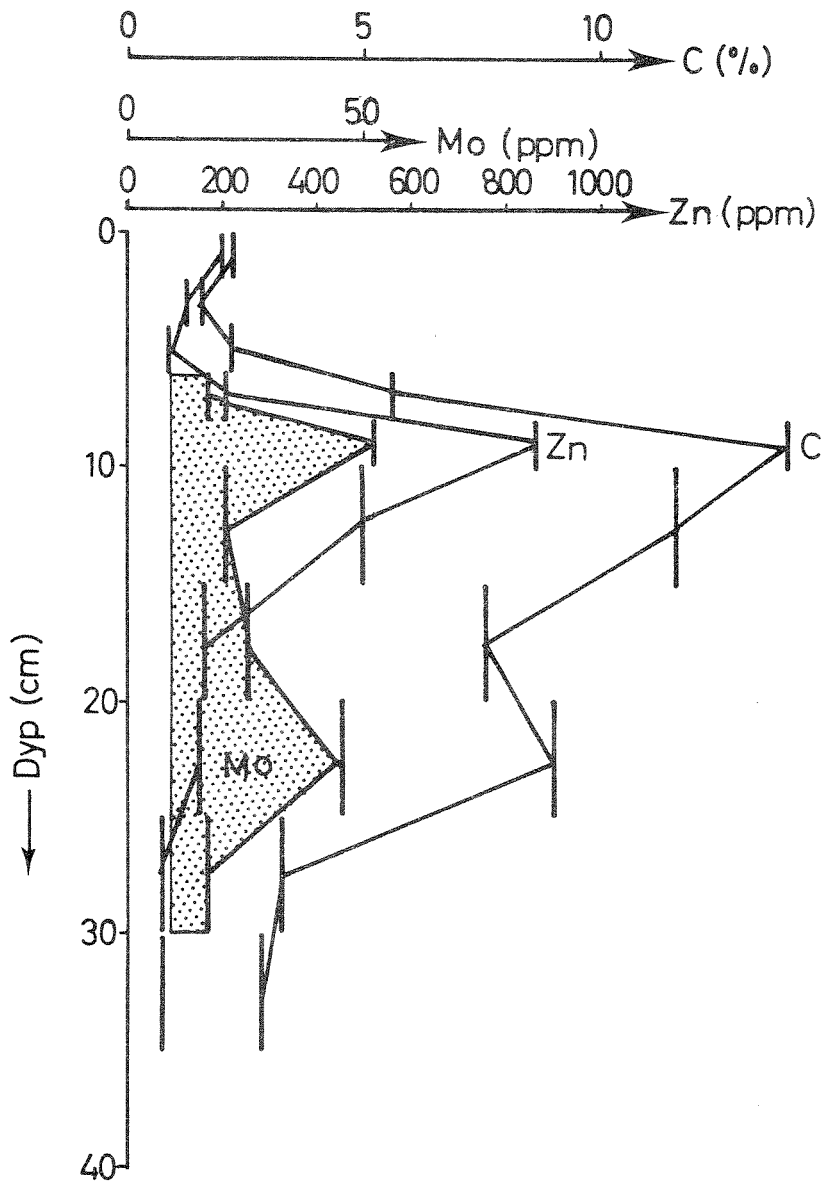


Fig. 5. Den vertikale fordelingen av molybden (Mo), sink (Zn) og karbon (C) på stasjonen S16, Friarfjorden.

Sterkt industrialiserte områder har vist høye konsentrasjoner av bly i marine sedimenter. I Severn Estuary, England, ble det funnet 150-200 ppm bly (Butterworth et al., 1972), mens i Sørfjorden i Hardanger ble det målt bly-konsentrasjoner i overflatesedimentene på 720-70 000 ppm (Skei et al., 1972). I Frierfjorden ble det målt maksimalt 704 ppm bly eller 59 ganger bakgrunnskonsentrasjonen (12 ppm) (fig.3). Også i Skienselva og i de øvrige fjordområder ble det målt unormalt høye bly-konsentrasjoner. Det er tydelig positiv korrelasjon mellom sink og bly (fig.6), særlig ved lave konsentrasjoner. Ved høye konsentrasjoner (>150 ppm bly) er det mye større spredning. Dette kan tyde på at sink og bly er assosiert i relativt upåvirkede sedimenter, mens i sterkt forurensete sedimenter opptrer sink og bly separat. Krauskopf (1956) påpekte at både sink og bly er sterkt adsorbent til leirmineraler og jernoksyder, noe som kan forklare deres assosiasjon i normale sedimenter.

Kadmium (Cd).

Kadmium er et metall som særlig i de siste årene er blitt viet stor oppmerksomhet som miljøgift. Dette skyldes ikke minst utbruddene av kadmium-forgiftning (itai-itai-syke) i Japan, hvor en rekke mennesker pådro seg skader på beinsubstansen og andre fysiologiske forstyrrelser.

Det har vært relativt få studier av kadmium i det marine miljø. I Nord-sjøen har det vært påvist 0.41 ppb kadmium i vannet (Preston et al., 1972), mens den gjennomsnittlige konsentrasjonen i fem sjøvannsprøver fra Oslofjorden viste 0.19 ppb (Rojahn, 1972). I Frierfjorden er det blitt målt kadmium-konsentrasjoner mellom <0.2 og 1.15 µg/l (NIVA, 1976c, 0-111/70). Det er blitt påpekt at kadmium lett adsorberes til partikler, slik at kadmium har en tilbøyelighet til å akkuleres i sedimenter (Yamagata & Shigematsu, 1970).

Målinger av kadmium i sedimenter fra Severn Estuary, England, (forurenset), viste 1.6-4.7 ppm (Butterworth et al., 1972), mens målinger i Tor Bay, England (uforurenset), viste 0.2-0.7 ppm (Taylor, 1974).

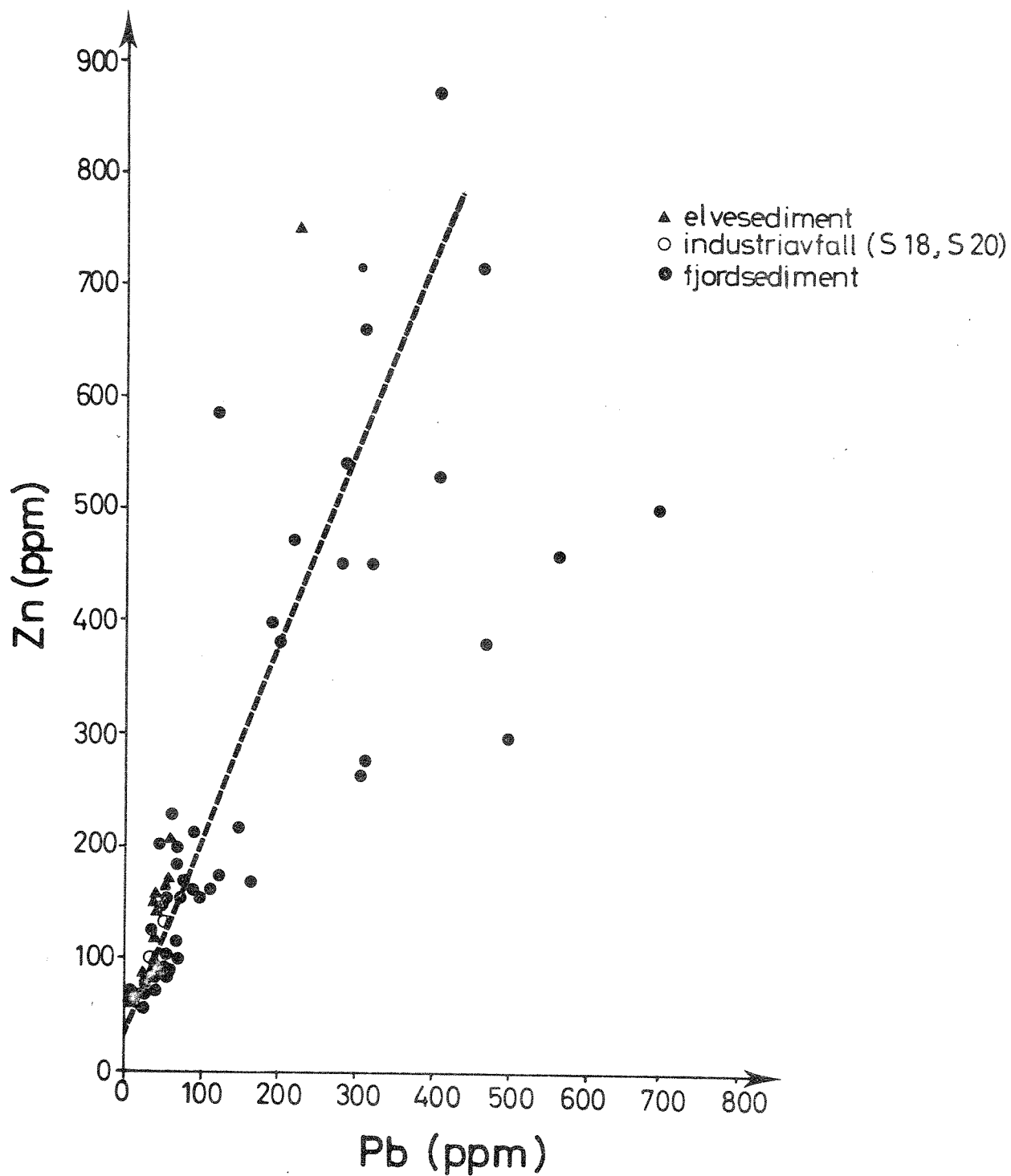


Fig. 6. Korrelasjonen mellom sink (Zn) og bly (Pb) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.

Deteksjonsgrensen for kadmium ved analysene av prøvene fra Frierfjordområdet er noe høy (1.5 ppm), slik at det er uvisst hvilke bakgrunns-konsentrasjoner vi har her. Likevel viser tabell 3 at både sedimenter i Skienselva, Frierfjorden og de øvrige fjordområder er forurenset av kadmium, hvor de høyeste konsentrasjonene ble målt i Frierfjorden (26.3 ppm) og i Skienselva (8.3 ppm). De høyeste kadmium-verdiene ble målt i prøver som hadde de høyeste Zn-konsentrasjonene, slik at sink og kadmium trolig kommer fra en og samme kilde. I Eidangerfjorden (S7) hvor det ble påvist høyt sink-innhold, ble det imidlertid funnet lavt kadmiuminnhold. Dette kan tyde på at sink tilføres lokalt i dette området, mens det ikke er noen tilførsel av kadmium. Utenfor Langesund (S5 og S2) var sedimentene tydelig påvirket av kadmium, men ikke av sink. Årsaken til dette er ikke kjent, men det er verdt å merke seg at krabbe innsamlet like nord for S5 også inneholdt mye kadmium (NIVA, 1976, unpubl.).

Kopper (Cu) og Nikkel (Ni).

Begge disse metallene viser relativt lave og normale verdier i sedimentene i undersøkelsesområdet. Det var bare i Frierfjorden det ble påvist enkelte verdier som tyder på forurensning av disse to metallene. I følge Doff (1969) er nikkelt ofte knyttet til den uorganiske leirfraksjonen i sedimenter, hvor nikkelt erstatter magnesium i kloritt. Forurensning av nikkelt i Frierfjorden kan delvis skyldes nikkelt i det sorte, oljeaktige slammet utenfor Herøya (S20), men andre kilder kan ikke utelukkes.

Kopper viser ofte god korrelasjon med sink og bly i sedimenter (Doff, 1969; Skei et al., 1972), da disse metallene ser ut til å oppføre seg nokså likt i det marine miljø. Assosiasjonen metall-sulfid er ofte svakere enn assosiasjonen metall-organisk materiale, slik at kopper, bly og sink ofte er bestemt av mengden organisk materiale tilstede (Doff, 1969). Men det bør påpekes at sedimenter med høyt organisk innhold ofte er anoksiske, slik at det er vanskelig å utpeke hvilken mekanisme som er den dominerende. Fig. 7 viser at kopper øker lineært med karbon, mens sink økte mere eksponensielt med karbon-konsentrasjonen. Dette er trolig et resultat av at sink og bly er langt mere dominerende som forurensningsstoffer i sedimentene enn kopper. Det lineære forholdet mellom kopper og karbon illustrerer derfor bedre assosiasjonen mellom kopper og organisk materiale i naturlige sedimenter. Ved karbon-konsen-

ikke
godt

kan også være et resultat av at innblanding til Pb og Zn
er sterkt assosiert med organisk.

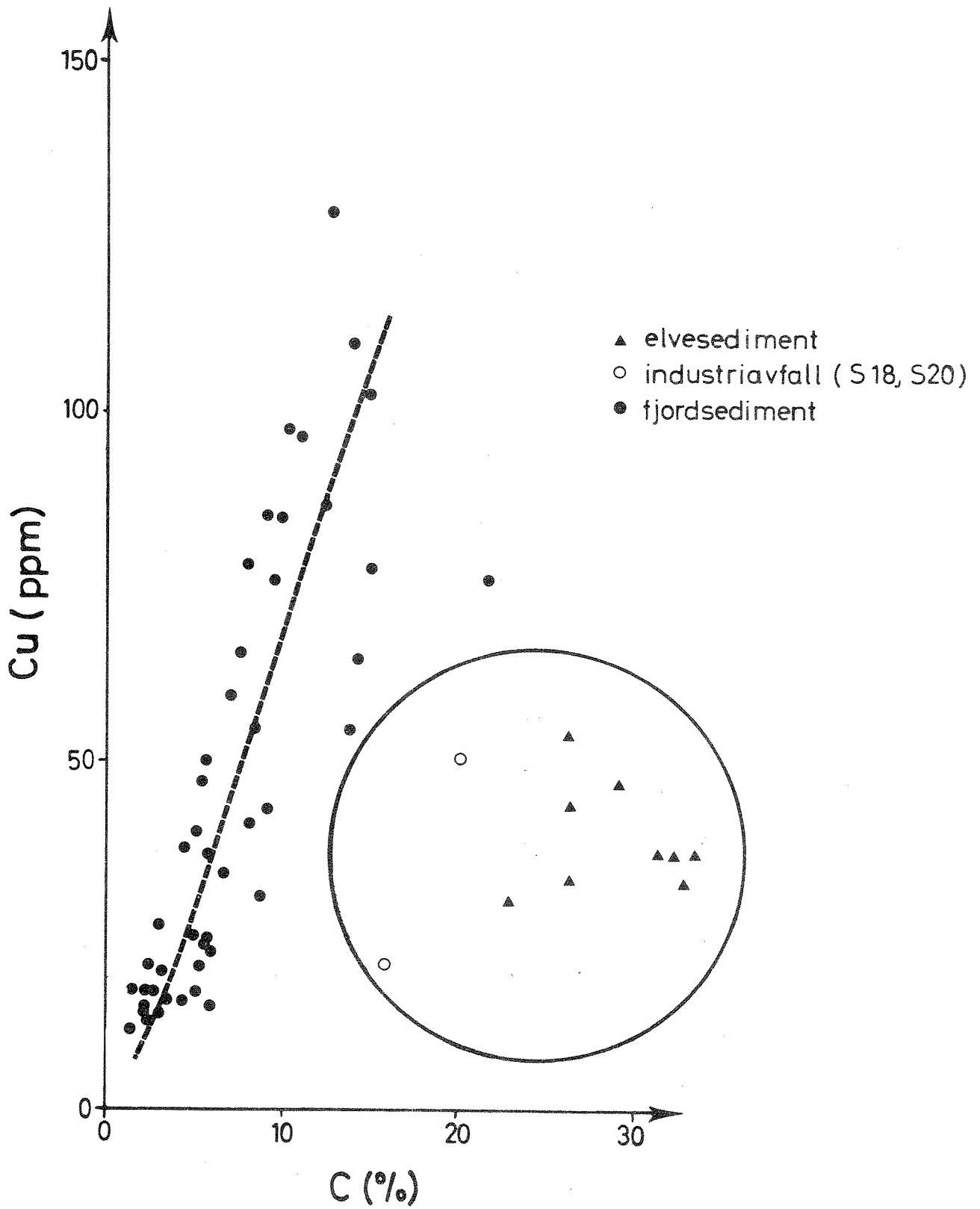


Fig. 7. Korrelasjonen mellom kopper (Cu) og karbon (C) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.

trasjoner høyere enn 16 % er imidlertid koppar-konsentrasjonene betydelig lavere, p.g.a. høyst unaturlige sedimenter (fiber etc.).

Jern (Fe) og Mangan (Mn).

Jern og mangan blir sjelden betraktet som forurensningskomponenter i sedimenter, delvis p.g.a. at disse metallene her opptrer opprinnelig i høye konsentrasjoner. Både jern og mangan inngår i leir-mineraler, men eksisterer også som selvstendige oksyder, ofte som belegg på silt- og sandkorn. På grunn av den måten sedimentprøvene er oppsluttet på (s.12), vil en del jern og mangan som er knyttet til krystallgitteret i leirmineraler, ikke bli løst. Derfor representerer verdiene for jern og mangan ikke totalverdier. Etersom jern og mangan kan opptre med forskjellige valenser, vil deres fordeling i sedimenter være avhengig av redoksforholdene. Toverdig jern (Fe^{2+}) er løselig, mens treverdig (Fe^{3+}) opptrer i fast form som hydrerte oksyder. Derfor vil anoksiske sedimenter ofte inneholde lave jern-konsentrasjoner, hvis det ikke er nok sulfid til stede til at det dannes jern-sulfid. Den reduserte formen av mangan (Mn^{2+}) er også løselig, mens den oksyderte formen (Mn^{4+}) ofte er tilstede i mangan-oksyd. Det er heller ikke ukjent at mangan kan anrikes i anoksiske sedimenter i form av mangan-karbonat (Price, 1973). Dette skyldes det store overskuddet av karbonsyre i anoksiske sedimenter som følge av aneorob nedbrytning av organisk materiale.

Som resultat av disse metallenes fysio-kjemiske egenskaper inneholder oksyderte overflatesedimenter store mengder jern og mangan (Price, 1967; Skei, 1975). Reduserende miljø dypt i sedimentet forårsaker diffusjon av Fe^{2+} og Mn^{2+} opp til sedimentoverflaten, hvor utfelling av deres respektive oksyder skjer. Konsentrasjonene av jern og mangan i oksyderte overflatesedimenter avhenger av i hvilken grad sedimentene tilføres terrestrisk uorganisk materiale, som i denne sammenheng vil fortynne jern og mangan.

De høyeste konsentrasjonene ble funnet i Frierfjorden og i de ytre fjordområder. Konsentrasjoner på 7.45 % jern og 7.2 % mangan er uvanlig høye verdier, uten at de nødvendigvis behøver å skyldes forurensning. Den høyeste jern-verdien ble imidlertid funnet i det sorte slammet utenfor Herøya (S20)

og må antas å stamme fra utslipp. De øvrige jern-verdiene er ikke høyere enn at de kan forklares ved naturlig overflateanrikning. Overflate-sedimentene på S4 var sterkt brunfarget og de viste også et høyt innhold av jern (4.50 %) og mangan (2.4 %). Denne stasjonen ligger i et oksygenert dypbasseng (≈200 m dyp). I Skienselva (S21 og S22) er derimot sedimentene sterkt anoksiske, ihvertfall under overflaten. Disse sedimentene viste meget lave jern- og mangan-konsentrasjoner.

Den vertikale fordelingen av jern og mangan i sedimentene i Frierfjorden viser at deres maksimumskonsentrasjoner opptrer i den anoksiske delen av sedimentene (fig. 8). Dette skyldes trolig felling av jern-monosulfid og mangan-karbonat.

Videre ser det ut til at kvikksølv, bly, nikkel og kopper øker noe mer hvor maksimumskonsentrasjonen av jern opptrer (10-15 cm dyp i sedimentet). Dette skyldes trolig at disse spormetallene er adsorbent til jern-sulfider i noen grad. Jern-sulfider har som kjent stor affinitet overfor spormetaller (Spencer & Brewer, 1971). Det bør påpekes at sink og kadmium derimot ser ut til å være sterkere assosiert med karbon i sedimentene på stasjon S9 og S16, ettersom høyeste konsentrasjon av disse metallene faller sammen med maksimum organisk innhold.

Molybden (Mo).

Molybden ble analysert utelukkende fordi dette metallet er en god indikator på anoksiske sedimenter (Crecelius, pers. komm.). Dette skyldes direkte utfelling av molybden-sulfid, medfelling med andre sulfider (f.eks. jern-sulfid) eller adsorpsjon til organisk materiale. Molybden har således blitt funnet anrikt i anoksiske basseng i Østersjøen (Manheim, 1961) og i Saanich Inlet (Gross, 1967). I oksyderte sedimenter er molybden-konsentrasjonene vanligvis lavere enn 10 ppm. Analysene av molybden ga en deteksjonsgrense på 20 ppm for en del analyser og etter en forbedring av metoden ble den senket til 10 ppm. Det kommer klart frem i tabell 1 at det er kun enkelte sedimenter som er anoksiske nok til å vise en anrikning av molybden. Med unntak av S19, som viser svak anrikning også i overflate-sedimentet, er det tydelig bare de dypere deler av sedimentene i Frierfjorden som er anoksiske nok til at anrikning av molybden skjer. I det sentrale Frierfjordbassenget er det kun det sorte organiske sedimentlaget,

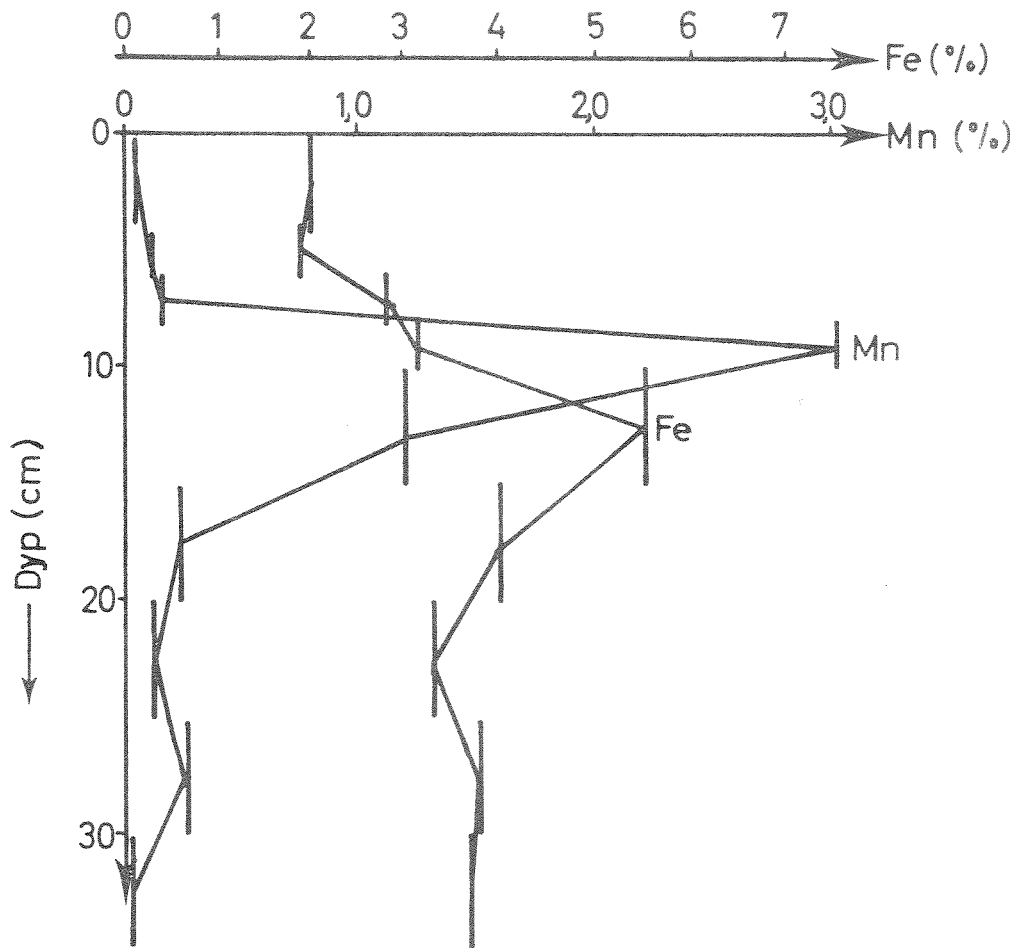


Fig. 8. Den vertikale fordelingen av jern (Fe) og mangan (Mn) på stasjon S16, Frierfjorden.

som strekker seg fra like under overflaten til 20-30 cm nede i sedimentet, som er sterkt anoksisk (fig. 5). Her ble det målt maksimalt 53 ppm molybden. I Skienselva (S21) ble det påvist molybden under 6 cm dyp i sedimentet.

Pentaklorbenzen (5CB), hexaklorbenzen (HCB) og oktaklorstyren (OCS).

Resultatene av analysene av disse halogenerte hydrokarbonene er blitt referert i en tidligere rapport (NIVA, 1976a, 0-111/70) og i Rygg & Bokn (1976). Det vil her bli gjort forsøk på å forstå disse komponentenes fordeling i sedimentene og dessuten relatere dette til metallene og organisk materiale.

Resultatene i tabell 2 viser klart at alle sedimentprøvene som ble tatt var forurenset med 5CB, HCB og OCS. Etersom disse stoffene er naturfremmede skulle naturlige sedimenter være fri for disse. Da alle tre stoffene også avtar betydelig i konsentrasjon fra Frierfjorden til ytre deler av Langesundsfjorden, er det lite tvil om stoffenes opprinnelse. De høyeste konsentrasjonene ble målt utenfor Herøya (S17 og S18). Ellers viser sedimentene ved Balsøya (S19) og Lundsodden (S15) høye konsentrasjoner av klorerte hydrokarboner, noe som styrker troen på at dette området er et akkumuleringssted for forurensninger i Frierfjorden.

Figur 9 viser hvordan disse komponentene forholder seg til hverandre innbyrdes. Det er en klar lineæritet mellom dem, noe som tyder på at de oppfører seg noenlunde likt i resipienten og viser samme grad av spredning. Figuren viser også at mens HCB og 5CB kommer fra en og samme kilde, ser det ut til at OCS er representert i to forskjellige utslipp. Det sorte slammet (S20) inneholder 1.47 ppm OCS, mens konsentrasjonene av HCB og 5CB er forholdsvis lave i dette avfallet. Høyere OCS-konsentrasjoner på stasjonene S16 og S15 i forhold til HCB (fig.9), kan tyde på at disse sedimentene er influert av det sorte slammet som slippes ut fra Norsk Hydro. Det er mulig at dette slammet har mye mer lokal innflytelse enn det grå slammet som ble observert på stasjon S18, ettersom det innbyrdes forholdet mellom de tre komponentene lenger ute i fjorden og i biologiske prøver (NIVA, 1976a, 0-111/70) er tilnærmet lik i forholdet i det grå slammet (S18) som Norsk Hydro slipper ut.

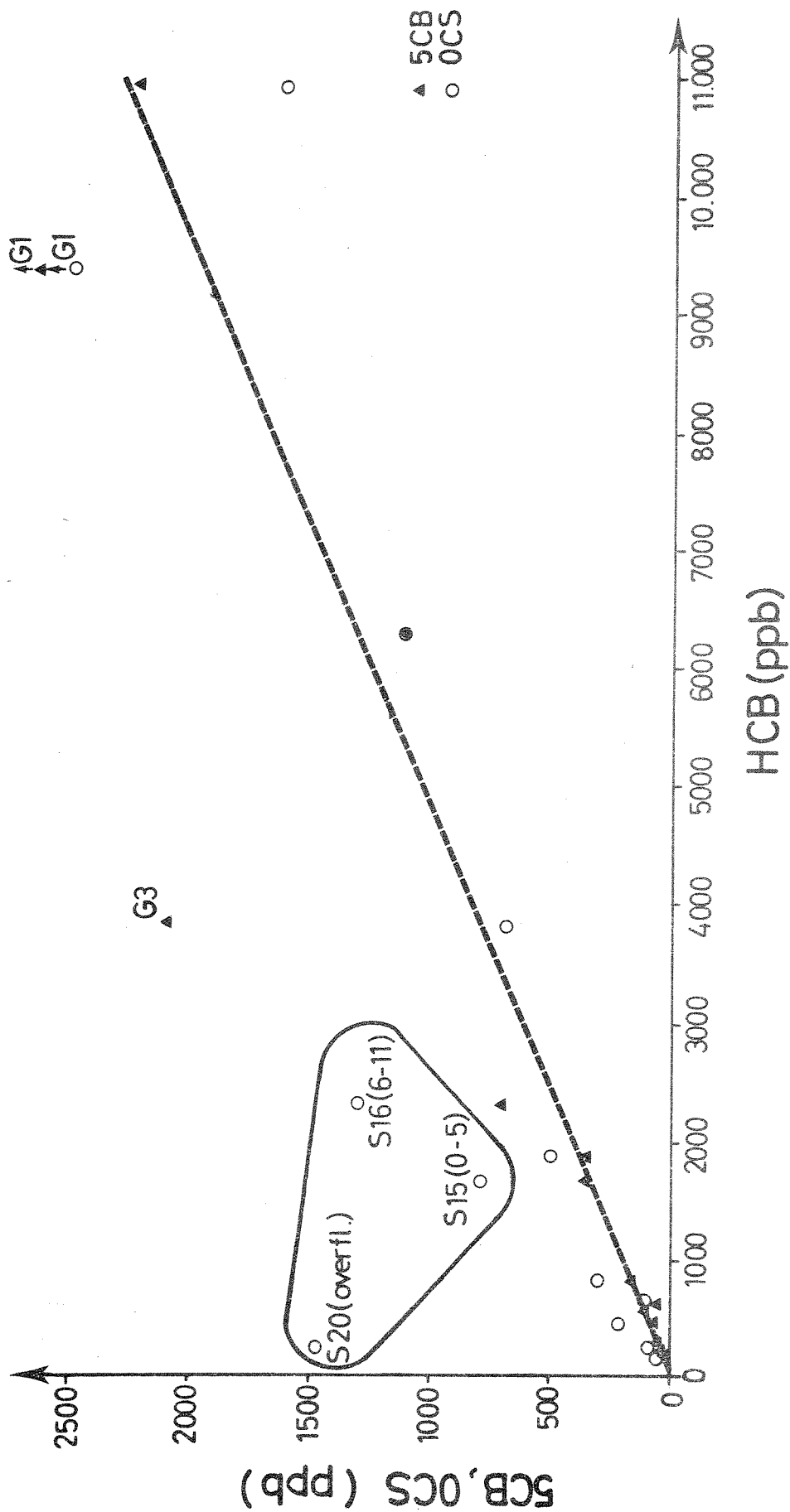


Fig. 9. Korrelasjonen mellom pentaklorbenzen (5CB), oktaklorstyren (OCS) og heksaklorbenzen (HCB) i sedimenter fra undersøkelsesområdet.

Forholdet mellom de klorerte hydrokarbonene og organisk materiale og metaller er ikke særlig klart, ettersom konsentrasjonene av hydrokarboner varierer med flere størrelsesordener mens de øvrige parametre varierer innen en størrelsesorden. Dette er rimelig med tanke på at klorerte hydrokarboner er utelukkende et resultat av forurensning, mens organisk materiale og metaller har visse bakgrunnsnivåer i sedimenter. Fra de data som foreligger ser det ut til at metallene og de klorerte hydrokarbonene ikke stammer fra samme utslipp. Nikkel er riktig nok noe høy i det sorte slammet (S20) og dessuten er konsentrasjonene av kvikksølv nokså høy i det grå avfallet (S18). De øvrige metallene opptrer i små konsentrasjoner på disse to lokalitetene.

Sedimentprøver fra Gunnekleivfjorden ble også analysert for 5CB, HCB og OCS. (Tabell 2). Resultatene fra disse analysene viser meget høye konsentrasjoner av alle tre komponenter. De høyeste konsentrasjonene ble målt på stasjon G1, hvor også de største kvikksølv-konsentrasjonene ble målt (tabell 1). Figur 9 viser ellers at sedimentene i Gunnekleivfjorden inneholder forholdsvis mere 5CB og OCS enn HCB, sammenlignet med Frierfjorden.

Mengdene av 5CB og OCS var $\sim 2,5$ ganger større på stasjon G1 enn på stasjon S18 i Frierfjorden, mens konsentrasjonene av HCB var noe lavere. Disse resultatene bekrefter at det foregår eller har foregått betydelige utslipp av 5CB, HCB og OCS til Gunnekleivfjorden.

Til slutt kan det nevnes at det ikke, så vidt man vet, eksisterer andre publiserte undersøkelser om disse halogenerte komponentene i sedimenter, slik at det ikke finnes noe sammenligningsgrunnlag.

Total organisk bundet persistent og ikke-persistent klor (Cl) og brom (Br).

Tabell 2 viser at gjennomsnittlig 59 % av total organisk bundet klor og 79 % av total organisk bundet brom er persistent. De høyeste konsentrasjonene av persistent klor og brom ble påvist i sedimentene på stasjon S18, utenfor Herøya, hvor også høyeste konsentrasjon av HCB ble påvist.

Ved å beregne mengden av klor bundet til 5CB, HCB og OCS i prøvene ble det funnet at gjennomsnittlig 86 % av all persistent klor i sedimentene foreligger i andre klorerte forbindelser. Dette forteller noe om hvor kompleks den organiske forurensningen av sedimentene i Frierfjordområdet egentlig er. Store mengder halogenerte persistente forbindelser er akkumulert i sedimentene, forbindelser som ikke er identifisert og som man følgelig ikke kjenner effektene av i det marine miljø. Det er påvist skadelige effekter av polyklorerte bifenylter (PCB) på marine organismer (NIVA, 1976a, 0-111/70), mens giftvirkningen av andre klorerte hydrokarboner er mindre kjent, bortsett fra enkelte pesticider.

Resultatene av analysene av persistent klor (Tabell 2) viser en interessant detalj, ved at det er økning vertikalt i sedimentet (Sl0). Mens HCB minsket fra 0.48 til 0.02 ppm fra de øverste 5 cm til de neste 5 cm, økte persistent klor fra 8.1 til 21.5 ppm. Det samme gjentar seg også på stasjon Sl6, men her er forholdene noe forstyrret p.g.a. dumpingene av siltmasse. Årsaken til økningen i persistent klor vertikalt i sedimentet, kan ha to forklaringer:

- 1) Det ble tidligere sluppet ut lite 5CB, HCB og OCS i forhold til andre halogenerte hydrokarboner.
- 2) Det har skjedd en større omdannelse (nedbrytning) av 5CB, HCB og OCS enn av de øvrige halogenerte komponentene.

Hvilken av disse forklaringene som er mest sannsynlig kan ikke fastslås utfra det foreliggende datamateriell.

KONSEKVENSER

Etter at det er blitt påpekt at sedimentene i undersøkelsesområdet inneholder nivåer av kvikksølv, sink, bly, kadmium og halogenerte hydrokarboner som NB må tilskrives forurensning, er det naturlig å spørre seg hvilke miljøkonsekvenser dette kan ha. Mange vil kanskje resonnerer slik at sjøbunnen er et gunstig sted å deponere avfallet på, ettersom brukerinteressene som knytter seg til bunnen er heller små. Imidlertid er sjøbunnen en del av et integrert system hvor vann og organismer inngår i et biogeokjemisk samspill. Kjemiske stoffer inngår ofte i et sluttet kretsløp, slik at det spiller liten rolle hvor i kretsløpet belastningen inntreffer. Akkumu-

lering av forurensningsstoffer på bunnen kan skje ved direkte sedimentering av partikler fra avløpsvann eller indirekte via fysiokjemiske prosesser i vannmassen. I begge tilfeller vil materialet som sedimenteres kunne omdannes kjemisk og biokjemisk og inngå i kretsløpet igjen.

Det er relativt få undersøkelser som viser hvilke effekter metallforuren-
sede sedimenter har på marint liv. De organismene som i første rekke blir eksponert for metallene er de som lever i selve sedimentet (infauna), f.eks. børstemark (polychaeter) og gravende muslinger. Disse kommer i kontakt med metallene ved opptak av føde (partikler) og gjennom sedimentenes porevann, som vanligvis inneholder høye metallkonsentrasjoner. Målinger av kopper, sink og kadmium i børstemark fra forurensete sedimenter har vist at konsentrasjonen av kopper og kadmium øker tilnærmedesvis lineært med konsentrasjonen i sedimentet. Sink-konsentrasjonene i børstemark viser derimot liten forskjell ved høye og lave sink-konsentrasjoner i sedimentene (Bryan & Hummerstone, 1973).

ikke god selving
Målinger av opptak av kopper, sink, kadmium og bly i østers fra sedimenter med høyt metallinnhold, har vist hvilke konsekvenser det kan ha å forurense sedimenter (Ayling, 1974). Det ble påpekt at 1 ppm kadmium i sedimentet ga opphav til 25 ppm kadmium (tørrvekt) i østers. Selv om forholdene ikke er direkte overførbare på forholdene i Frierfjorden, viser dette at metallforurensete sedimenter kan føre til akkumulering av metaller i de organismer som brukes direkte som menneskeføde (f.eks. blåskjell), mens i andre tilfeller kan det være snakk om organismer på et lavt trinn i næringskjeden (f.eks. børstemark).

Se også for alvor i England 1973.
Konsekvensene av kvikksølv-forurensning av sedimenter er blitt påpekt i en rekke sammenhenger. Jerneløv (1970) dokumenterte at kvikksølv i sedimentet ga opphav til høyt kvikksølv-innhold i fisk. Fisk fra Minimata Bay, Japan, inneholdt metyll-kvikksølv, ~~delvis~~ *delvis* p.g.a. direkte utslipp av metyll-kvikksølv, men også som et resultat av bakterienes omdanning av uorganiske kvikksølv-forbindelser i sedimentene (Irukayama, 1967). Forsøk i laboratoriet er også blitt utført for å finne i hvilken grad kvikksølv frigis fra sedimenter. Under oksygenerte forhold ble det påvist liten mobilisering av kvikksølv fra sedimenter som inneholdt kvikksølv-klorid eller kvikksølv-sulfid, mens kvikksølv-konsentrasjonen i fisk økte raskt når sedimentene

inneholdt metallisk kvikksølv. (Gillespie, 1972.) I oksygenfrie sedimenter (anoksiske) var mobiliseringen av kvikksølv lav og bare kvikksølvklorid ble metyllert og ga opphav til metyll-kvikksølv i fisk. Men det må tilføyes at det er blitt hevdet at uansett tilstandsform, må sedimenter som inneholder mere enn 0.3 ppm kvikksølv betraktes som en mulig kilde for metyll-kvikksølv (Wood, 1971).

Jerneløv (1969) har foreslått at hvis kvikksølv-forurensede sedimenter ble tildekket av et 10 cm tykt "naturlig" sediment, ville mobiliseringsprosessen av kvikksølv stoppe. Dette er senere dratt sterkt i tvil (Gillespie, 1972). Å begrave et sediment med høyt organisk innhold vil bare føre til en økende anaerob metabolisme, hvor metan-bakterier vil spille en stor rolle i metylleringen av kvikksølv.

Konsekvensene av belastningen av klorerte hydrokarboner i sedimentene er vanskelig å forutsi. Det vil i stor utstrekning være avhengig av i hvilken grad disse stoffene nedbrytes i sedimentene og om hvor lett tilgjengelig de vil være for marine organismer. Dessuten er det ikke kjent hva som skjer med disse forbindelsene under ulike redoksforhold og bakteriell aktivitet i sedimentet. Det er påvist at visse bakterier kan bryte ned PCB, og at de metabolittene man får ikke inneholder klor (Kaiser & Wong, 1974). Om dette gjelder andre klorerte hydrokarboner er uvisst.

R E F E R A N S E R

Ayling, G. M., 1974:

Uptake of cadmium, zinc, copper, lead and chromium in the Pacific oyster, *Crassostrea Gigas*, grown in the Tamar river, Tasmania. *Water Res.*, 8, 729-738.

Boström, K., O. Joensuu & J. Brohm, 1974:

Plankton: Its chemical composition and its significance as a source of pelagic sediments. *Chem. Geol.*, 14, 255 - 271.

Boyle, E. & J. Edmond, 1975:

Copper in surface waters south of New Zealand. *Nature*, 253, 107 - 109.

Bryan, G.W., 1971:

The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms. *Proc. Roy. Soc. Lond., B*, 177, 389 - 410.

Bryan, G.W. & Hummerstone, L.G., 1973:

Adaption of the polychaete *Nereis diversicolor* to manganese in estuarine sediments. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 53, 859 - 872.

Butterworth, J., P. Lester & G. Nichless, 1972:

Distribution of heavy metals in the Severn Estuary. *Mar. Poll. Bull.*, 3, 72 - 74.

Chow, T.J., K.W. Bruland, K. Bertine, A. Soutar, M. Koide & E.D. Goldberg, 1973:

Lead pollution: Records in Southern California coastal sediments. *Science*, 181, 551 - 552.

Cone, R.A., Neidell, N.S. & Kenyon, K.E., 1963:

Studies of the deep-water sediments with the continuous seismic profiler. The natural history of Hardangerfjord. *Sarsia*, 14, 61 - 78.

Crecelius, E.A. & D. Z. Piper, 1973:

Particulate lead contamination recorded in sedimentary cores from
Lake Washington, Seattle.

Environ. Sci. Tech., 7, 1053 - 1055.

Crecelius, E.A., Bothner, M.H. & R. Carpenter, 1975:

Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in
sediments of Puget Sound.

Environ. Sci. Tech., 9, 325 - 333.

De Groot, A.J., De Goeij, J.J.M. & C. Zegers, 1971:

Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals
in sediments from the rivers Rhine and Ems.

Geol. en Mijnbouw, 50, 393 - 398.

Doff, D.H., 1969:

The geochemistry of recent oxic and anoxic sediments of Oslo fjord,
Norway.

U publ., Ph. D. Thesis,

Univ. of Edinburgh, pp. 212.

Elderfield, H. & A. Hepworth, 1975:

Diagenesis, metals and pollution in estuaries.

Mar. Poll. Bull., 6, 85 - 87.

Erlenheuser, H., E. Suess & H. Willkorn, 1974:

Industrialization affects heavy metal and carbon isotope concentrations
in recent Baltic sediments.

Geochim. Cosmochim. Acta., 38, 823 - 842.

Fleischer, M., 1970:

Summary of the literature on the inorganic geochemistry of mercury.

In: Mercury in the environment.

U.S. Geol. Surv. Pap. 713, pp. 1 - 5.

Fujiki, M., 1973:

The transitional condition of Minimata Bay and the neighbouring
sea polluted by factory waste containing mercury.

Adv. in Water Poll. Res.

J. H. Jenkins (ed.), Pergamon, 905 - 920.

Gavis, J. & J.J. Ferguson, 1972:

The cycling of mercury through the environment.

Water Res., 6, 989 - 1008.

Gillespie, D.C., 1972:

Mobilization of mercury from sediments into Guppies (*Poecilia reticulata*)

J. Fish. Res. Bd. Can., 29, 1035 - 1041.

Gillespie, D.C. & D. P. Scott, 1971:

Mobilization of mercuric sulphide from sediment into fish under aerobic conditions.

J. Fish. Res. Bd. Can., 28, 1807 - 1808.

Gross, M.G., 1967:

Concentrations of minor elements in diatomaceous sediments of a stagnant fjord.

In: Estuaries (Lauff, G.H. (ed.) Am. Ass. Adv. Sci. Publ. 83, Washington, D.C. pp. 273 - 282.

Helz, G.R., Huggett, R.J. & I.M. Hill, 1975:

Behaviour of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb discharged from a wastewater treatment plant into an estuarine environment.

Water Res., 9, 631 - 636.

Holmes, C.W., E.A. Slade & C. J. Mc Lerran, 1974:

Migration and redistribution of zinc and cadmium in marine estuarine system.

Environ. Sci. Tech., 8, 255 - 259

IDOE, 1972:

Baseline studies of pollutants in the marine environment and research recommendations.

International Decade of Ocean Exploration Baseline Conf., May 24 - 26, New York, N.Y.

Irukayama, K., 1967:

The pollution of Minimata Bay and Minimata disease.

Proc. Third International Conf. on Adv. in Water Poll. Res., 3, 153.

Jernelöv, A., 1970:

Release of methyl mercury from sediments with layers containing inorganic mercury at different depths.

Limnol. Oceanogr. 15, 958 - 960.

Jonasson, I.R. 1970:

Mercury in the environment: A review of recent work.

Geol. Surv. Can., Pap. 70 - 57, 39 p.

Jonasson, I.R. & Boyle, .W., 1971:

Geochemistry of mercury.

In: Royal Soc. Can. Symp.: Mercury in man's environment, Ottawa, Feb. 15 - 16, 17 p.

Kaiser, K.L.E. & P.T.S. Wong, 1974.

Bacterial degradation of polychlorinated biphenyls, I. Identification of some metabolic products from Aroclor 1242.

Bull. Env. Cont. & Toxicology, 11, 291 - 296.

Krauskopf, K.B., 1956:

Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta., 12, 61 - 84.

Leatherland, T.M. & J. D. Burton, 1974.

The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region.

Mar. Biol. Ass. United Kingdom, 54, 457 - 468.

Lindberg, S.P. & Harriss, R.C., 1974:

Mercury - organic matter associations in estuarine sediments and interstitial waters.

Environ. Sci. Tech., 8, 453 - 462.

Loring, D.H., 1975:

Mercury in the sediments of the Gulf of St. Lawrence.

Can. J. Earth Sci., 12, 1219 - 1237.

Manheim, F.T., 1961:

A geochemical profile in the Baltic Sea.

Geochim. Cosmochim. Acta, 25, 52 - 70.

Miettinen, J. K., 1973:

The accumulation and excretion of heavy metals in organisms.

In: "Heavy metals in the aquatic environment" (ed. P.A. Krenkel)

Proceed. Int. Conf. Nashville, Tennessee, Dec. 1973, p. 155 - 162.

Niemistö, L., 1974:

A gravity corer for studies of soft sediments.

Havforskningsinst. Skr. 238, 33 - 38.

NIVA, 1976, a, 0-111/70:

Resipientvurderinger av nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder.

Klorerte hydrokarboner i sedimenter og biologisk materiale.

Foreløpig rapport om heksaklorbenzen, pentaklorbenzen og oktaklorstyren.

Forfatter: B. Rygg. (stensilert 20 s.)

NIVA, 1976, b, 0-111/70:

Resipientvurderinger av Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder. Rapport 4.

Fremdriftsrapport fra undersøkelser av vannutskiftningen i fjordområdene mars 1974 - desember 1975.

Saksbehandler: J. Molvær (stensilert 49 s.)

NIVA, 1976, c, 0-111/70:

Resipientvurderinger av Nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder.

Rapport 5.

Fremdriftsrapport fra de hydrokjemiske undersøkelsene (under bearbeidelse)

Norsk Hydro, 1971:

Kvikksølvanalyser i Porsgrunnselv, Gunneklev - og Frierfjorden, ultimo april 1971.

(W. Bjerke, stensilert 4 s.)

Pettyjohn, W., 1972:

Water quality in a stressed environment.

Burgers, Pub., Minneapolis, Minn.

Preston, A., D.F. Jefferies, J.W.R. Dutton, B.R. Harvey & A.K. Steele, 1972:

British Isles coastal waters: The concentrations of selected heavy metals in seawater, suspended matter and biological indicators - a pilot survey.

Environ. Poll., 3, 69 - 82.

Price, N.B., 1967:

Some geochemical observations on manganese - iron oxide nodules from different depth environments.

Mar. Geol., 5, 511 - 538.

Price, N.B. 1973:

Chemical diagenesis in sediments.

Woods Hole Oceanographic Inst.

Technical Report, 73 pp.

Price, N.B. & S.E. Calvert, 1973:

A study of the geochemistry of suspended particulate matter in coastal waters.

Mar. Chem., 1, 169 - 189.

Price, N.B. & J. M. Skei, 1975:

Areal and seasonal variations in the chemistry of suspended particulate matter in a deep fjord.

Estuar. Coast. Mar. Sci., 3, 349 - 369.

Reimers, R.S. & P.A. Krenkel, 1975:

Sorption phenomenon in the organics of bottom sediments.

In: "Heavy metals in the aquatic environment" (ed. P.A. Krenkel)

Pergamon Press.

Proc. Int.-Conf. Nashville, Tennessee.

December 1973., p. 117 - 129.

Riley, J.P. & R. Chester, 1971:

Introduction to marine chemistry.

Academic Press, London, New York, 465 pp.

Rojahn, T., 1972:

Determination of copper, lead, cadmium and zinc in estuarine water by anodic-stripping alternating current voltammetry on the hanging mercury drop electrode.

Anal. Chem. Acta, 62, 438.

Rygg, B. & T. Bokn, 1976:

Klorerte hydrokarboner i vann, sedimenter og organismer i Frierfjord-området.

I: Organiske miljøgifter i vatten.

Tolftte nordiska symposiet om vattenforskning, Visby 11 - 13 maj 1976.
19. sider.

Sholkovitz, E., 1976:

Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater.

Geochim. Cosmochim. Acta, in press.

Skei, J. M., 1975:

The marine chemistry of Sjørfjorden, West Norway.

Upubl. Ph. D. Thesis, Univ. of Edinburgh, 207 pp.

Skei, J.M., N.B. Price, S.E. Calvert & H. Holtedahl, 1972:

The distribution of heavy metals in sediments of Sjørfjord, West Norway.
Water, Air & Soil Pollut., 1, 452 - 461.

Slatt, R.M., 1975:

Disposal and geochemistry of surface sediments in Halls Bay, North-Central Newfoundland: Application to mineral exploration.

Can. J. Earth, Sci, 12, 1346 - 1361.

Spencer, D.W. & P.G. Brewer, 1971:

Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea.

J. Geophys. Res., 76, 5877 - 5892.

Spencer, D.W., Brewer, P.G. & P.L. Sachs, 1972:

Aspects of the distributions and trace element composition of suspended matter in the Black Sea.

Geochim. Cosmochim. Acta., 36, 71 - 86.

Steele, J.H. & I.E. Baird, 1972:

Sedimentation of organic matter in a Scottish sea loch.
Mem. Ist. Ital. Idrobiol, 29 suppl., 73 - 88.

Strøm, K.M., 1936:

Land-locked waters. Hydrography and bottom deposits in badly -
ventilated Norwegian fjords, with remarks upon sedimentation under
anaerobic conditions.

Skr. norske Vidensk. Akad. I.
Mat.-Naturv.: Kl. 1936 (7), 1 - 85.

Taylor, D., 1974:

Natural distribution of trace metals in sediments from a coastal
environment, Tor Bay, England.
Estuar. Coast. Mar. Sci., 2, 417 - 424.

Thomas, R.L., 1972:

The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario.
Can. J. Earth Sci., 9, 636 - 651.

Topping, G., 1974:

The atmospheric input of some heavy metals to the Firth of Clyde
and its relation to other inputs.
Int. Council for the Explor. og the Sea.
Fisheries Improvement Comm., 7 pp.

Wong, P.T.S, Y. K. Chau & P.L. Luxon, 1975:

Methylation of lead in the environment.
Nature, 253, 263 - 264.

Wood, J.M., 1971:

Environmental pollution by mercury.
Adv. in Environ. Sci. and Tech., J.N. Pitts jr. & R.L. Metcalf (eds.)
Wiley - Interscience. 39 - 51.

Wood, J.M., 1974:

Biological cycles for toxic elements in the environment.
Science, 183, 1049 - 1052.

Yamagata, N. & Shigematsu, I., 1970:

Cadmium pollution in perspective.

Bull, Inst. Public Health (Tokyo), 19, 1.

Zirino, A. & M.L. Healy, 1970:

Inorganic zinc complexes in seawater.

Limnol. Oceanog., 6, 956 - 958.