

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

0-111/70

RESIPIENTVURDERINGER

AV

NEDRE SKIENSELVA, FRIERFJORDEN

OG TILLIGGENDE FJORDOMRÅDER

Rapport 5

Frømdriftsrapport fra de
hydrokjemiske undersøkelzene

mars 1974 - desember 1975

Saksbehandler: cand.real. Jarle Molvær

Medarbeidere : cand.real. Lars Kirkerud

Jens Skei, Ph.D.

cand.real. Øivind Tryland

Instituttstjef: Kjell Baalsrud

Forord

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

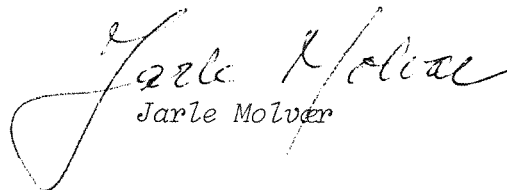
Undersøkelsene av fjordområdene og nedre del av Skienselva begynte i mars 1974 og skal avsluttes februar 1977. Foreliggende rapport er en fremdriftsrapport som presenterer resultater fra de hydrokjemiske undersøkelsene utført i tidsrommet mars 1974 - desember 1975. De vurderinger og konklusjoner som er gjort i denne rapporten må til en viss grad regnes som foreløpige inntil hele materialet fra 3-års undersøkelsen er behandlet og vurdert.

Denne rapporten er resultatet av et samarbeid hvor Lars kirkerud har hatt hovedansvaret for behandlingen av næringssalter og organisk materiale, Jens Skei for metaller og suspendert partikulært materiale, Øivind Tryland for forurensningstilførsler og Jarle Molvær for topografi, vannutskiftning og organiske miljøgifter foruten generell saksbehandling.

Porsgrunn Havnevesen og særlig havneassistent Leif Viken takkes for velvillighet med utlån av båt og annen hjelp ved gjennomføring av undersøkelsene. Takk rettes også til Næringsmiddelkontrollen i Porsgrunn og det tidligere luftkontrolllaboratoriet i Porsgrunn for verdifull hjelp ved feltarbeidet.

Dataene som denne rapporten bygger på foreligger trykt som eget vedlegg.

Blindern, 25. november 1976


Jarle Molvær

INNHALDSFORTEGNELSE

| | Side: |
|---|-------|
| FORORD | 2 |
| SAMMENDRAG | 12 |
| PRØVETAKING OG ANALYSEMETODER | 16 |
| 1. DEL I. GENERELL BESKRIVELSE AV TOPOGRAFI, VANNMASSER OG FORURENSNINGSTILFØRSLER | 20 |
| 1.1 Topografi og ferskvannstilførsel | 21 |
| 1.2 Vannutskiftningsprosesser | 24 |
| 1.2.1 Skienselva | 24 |
| 1.2.2 Fjordområdene | 26 |
| 1.3 Forurensningstilførsler | 29 |
| 1.3.1 Organisk stoff, nitrogen og fosfor | 29 |
| 1.3.2 Miljøgifter | 31 |
| 2. DEL II. NÆRINGSSALTER OG ORGANISK MATERIALE | 37 |
| 2.1 Innledning | 38 |
| 2.2 Resultater og diskusjon | 39 |
| 2.2.1 Næringssalter | 39 |
| 2.2.2 Oksygen | 77 |
| 2.2.3 Organisk stoff | 80 |
| 2.2.4 Siktedyp | 84 |
| 3. DEL III. METALLER OG SUSPENDERT PARTIKULÆRT MATERIALE | 86 |
| 3.1 Formål | 87 |
| 3.2 Innledning | 88 |
| 3.3 Resultater | 89 |
| 3.3.1 Kvikksølv (Hg) | 89 |
| 3.3.2 Bly (Pb) | 92 |
| 3.3.3 Kopper (Cu) | 93 |
| 3.3.4 Sink (Zn) | 94 |
| 3.3.5 Molybden (Mo) | 95 |
| 3.3.6 Fluor (F) | 95 |
| 3.3.7 Mangan (Mn) | 96 |
| 3.3.8 Jern (Fe) | 96 |
| 3.3.9 Kadmium (Cd), krom (Cr), kobolt (Co), nikkel (Ni) og vanadium (V) | 97 |

| | Side: |
|--|-------|
| 3.3.10 Partikulært aluminium (Al) | 98 |
| 3.3.11 Partikulært kalsium (Ca), kalium (K), titan (Ti) og magnesium (Mg) | 98 |
| 3.3.12 Partikulært silisium (Si) | 100 |
| 3.3.13 Partikulært fosfor (P) | 100 |
| 3.3.14 Partikulært svovel (S) | 100 |
| 3.4 Diskusjon | 102 |
| 4. DEL IV. ORGANISKE MILJØGIFTER | 121 |
| 4.1 Formål | 122 |
| 4.2 Innledning | 123 |
| 4.3 Resultater | 124 |
| 4.4 Vurdering av resultatene | 124 |
| 5. DEL V. HYDROKJEMISKE UNDERSØKELSER I SKIENSELVA | 130 |
| 5.1 Innledning | 131 |
| 5.2 Oksygenforhold | 131 |
| 5.3 Næringssalter | 132 |
| 5.4 Metaller og partikulært materiale | 134 |
| REFERANSER | 136 |

FIGURFORTEGNELSE

| | Side: |
|--|-------|
| Figur 1. Område for resipientundersøkelse av Skiensvassdragets fjordområder | 22 |
| Figur 2. Ukemidler av vannføring ved Skotfoss januar 1972 - desember 1975 | 23 |
| Figur 3. Vertikale saltholdighetsprofiler i Skienselva 18.12.1975. Vannføring ca. 250 m ³ /s | 25 |
| Figur 4. Generell vertikal inndeling av Frierfjordens vannmasser | 27 |
| Figur 5. Næringssalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. BB-1 | 41 |
| Figur 6. Næringssalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. BC-1 | 42 |
| Figur 7. Næringssalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. CD-1 | 43 |
| Figur 8. Næringssalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. EE-1 | 44 |
| Figur 9. Næringssalter i overflatevann fra Eidangerfjorden, st. DF-1 | 45 |
| Figur 10. Næringssalter i overflatevann fra Brevikfjorden, st. FG-1 | 46 |
| Figur 11. Næringssalter i overflatevann fra Langesundsfjorden, st. GH-1 | 47 |

| | |
|--|----|
| Figur 12. Næringssalter i overflatevann fra Langesundsbukta, st. JH-1 | 48 |
|--|----|

Langsgående dybdesnitt, ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$)

| | |
|---|----|
| Figur 13. Frierfjorden - Langesundsbukta, 12.-14.3.1974 | 53 |
| Figur 14. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 13.-14.3.1974 | 54 |
| Figur 15. Frierfjorden - Langesundsbukta, 19.-21.6.1974 | 55 |
| Figur 16. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 20.-21.6.1974 | 56 |
| Figur 17. Frierfjorden - Langesundsbukta, 24.-25.9.1974 | 57 |
| Figur 18. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 25.-26.9.1974 | 58 |
| Figur 19. Frierfjorden - Langesundsbukta, 10.-11.12.1974 | 59 |
| Figur 20. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 11.12.1974 | 60 |
| Figur 21. Frierfjorden - Langesundsbukta, 17.-18.3.1975 | 61 |
| Figur 22. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 17.-18.3.1975 | 62 |

| | Side: |
|---|-------|
| Figur 23. Frierfjorden - Langesundsbukta, 10.-11.6.1975 | 63 |
| Figur 24. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 11.6.1975 | 64 |
| Figur 25. Frierfjorden - Langesundsbukta, 16.-17.9.1975 | 65 |
| Figur 26. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 16.-17.9.1975 | 66 |
| Figur 27. Frierfjorden - Langesundsbukta, 16.-17.12.1975 | 67 |
| Figur 28. Eidangerfjorden - Langesundsbukta, 16.-17.12.1975 | 68 |
| Figur 29. Tidsisopleter for ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$), st. BC-1, 14.3.1974 - 16.12. 1975 | 69 |
| Figur 30. Tidsisopleter for ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) st. FG-1, 14.3.1974 - 16.12.1975 | 69 |
| Figur 31. Tidsisopleter for nitritt+nitrat ($\mu\text{g NO}_2\text{-N+NO}_3\text{-N/l}$), st. BC-1, 14.3.1974 - 16.12.1975 | 70 |
| Figur 32. Tidsisopleter for nitritt+nitrat ($\mu\text{g NO}_2\text{-N+NO}_3\text{-N/l}$), st. FG-1, 14.3.1974 - 16.12.1975 | 70 |
| Figur 33. Tidsisopleter for ammonium ($\mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$), st. BC-1, 14.3.1974 - 16.12.1975 | 71 |
| Figur 34. Tidsisopleter for ammonium ($\mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$), st. FG-1, 14.3.1974 - 16.12.1975 | 71 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figur 35. | Ortofosfat som funksjon av oksygenekvi- valenter i Frierfjordens dypvann, mars 1974 - desember 1975. Linjen tilpasset observasjonene under oksiske forhold | 75 |
| Figur 36. | Nitrogenforbindelser som funksjon av oksygen- ekvivalenter i Frierfjordens dypvann, mars 1974 - desember 1975 | 76 |
| Figur 37. | Frierfjorden st. BC-1. Oksygenvariasjoner mars 1974 - desember 1975 | 79 |
| Figur 38. | Eidangerfjorden st. DF-1. Oksygenvariasjoner mars 1974 - desember 1975 | 79 |
| Figur 39. | Organisk karbon i overflatelaget i Frierfjorden - Langesundsområdet | 81 |
| Figur 40. | Oksygen (O_2), bly (Pb), kopper (Cu) og sink (Zn) i bunnvannet (80-90 m) på st. BC-1 i Frierfjorden | 111 |
| Figur 41. | Konsentrasjonene av kopper ved intermediære dyp i Frierfjorden og Langesundsfjorden før (mars) og etter (juni) dypvannsutsiftningen i Frierfjorden 1974 | 112 |
| Figur 42. | Vertikalprofilene for Mn/Al-forholdet i partikulært materiale på stasjonene FG-1 og BC-1 | 115 |
| Figur 43. | Relasjon mellom partikulært aluminium (Al) og saltholdighet (S) i overflatevannet i Skienselva og fjordområdene | 117 |
| Figur 44. | Vertikalprofilene for partikulært aluminium (Al) og saltholdighet (S) på stasjon BC-1 i Frierfjorden | 118 |

Side:

- Figur 45. Vertikalprofilene for K/Al, Ca/Al, Si/Al og Mg/Al i partikulært materiale på st.BC-1 120
- Figur 46. Middel av HCB- og PCB-konsentrasjoner i overflatevann og sprangsjikt for mars 1974 - desember 1975 125
- Figur 47. Hydrokjemiske måleresultater fra overflatelaget ved Klosterforss og Porsgrunn bybro mai 1974 - mars 1976 133

TABELLFORTEGNELSE

| | Side: |
|---|-------|
| Tabell 1. Oversikt over parametre, analysemetoder, analyselaboratorier samt antatt presisjon og deteksjonsgrenser ved sjøvannsanalyser | 19 |
| Tabell 2. Oversikt over organisk stoff, nitrogen og fosfor tilført Skienselva mellom Norsjø og Frierfjorden, omregnet til personekvivalenter (etter NIVA 1973b) | 30 |
| Tabell 3. Oversikt over organisk stoff, nitrogen og fosfor tilført Frierfjorden før Brevik, omregnet til personekvivalenter (etter NIVA 1973b) | 30 |
| Tabell 4. Utslipp av avfallsstoffer til Frierfjorden (F) og Gunnekleivfjorden (G) fra Norsk Hydro A/S, Porsgrunn Fabrikker, siste halvår i 1974 og 1975 | 33 |
| Tabell 5. Utslipp med prosessavløpsvann fra Elkem-Spigerverket A/S, PEA, 1975 | 35 |
| Tabell 6. Antatt utslipp av tungmetaller fra galvaniske bedrifter | 36 |
| Tabell 7. Jonisasjonskonstantens temperaturavhengighet (etter EIFAC 1970) | 50 |
| Tabell 8. Klorofyll i overflatevann fra Frierfjorden og Langesundsbukta ($\mu\text{g klf a/l}$) | 83 |
| Tabell 9. Resultater av siktedypsmålinger (m) i Grenlandsfjordene for mars 1974 - desember 1975 | 85 |

| | | |
|------------|--|---------|
| Tabell 10. | Kjemisk sammensetning av suspendert partikulært materiale innsamlet desember 1975 ($\mu\text{g}/\text{l}$). S, Ca, K og Mg er korrigert for salt v.h.a. Cl-analyser | 90 |
| Tabell 11. | Element/aluminium-forhold i suspendert partikulært materiale innsamlet i desember 1975 | 99 |
| Tabell 12. | Innhold av halogenerte hydrokarboner i vannprøver fra Grenlandsfjordene mars 1974 - desember 1975 | 126-127 |

SAMMENDRAG

1. Frierfjorden og Skienselva mottar store utslipp av plantenæringsstoffer (fosfor- og nitrogenforbindelser) og nedbrytbart organisk stoff fra industrielle og kommunale utslipp. I tillegg tilføres vannmassene metaller og persistente organiske forbindelser i varierende omfang.
2. Vannprøver fra Frierfjorden, tilliggende fjordområder og Skienselva innsamlet over en to-årsperiode, er analysert for næringssalter, oksygen, saltholdighet, organisk stoff, metaller og suspendert partikulært materiale, samt halogenerte hydrokarboner.
3. Skienselva tilfører Frierfjorden og de tilliggende fjordområdene store mengder ferskvann. Etter den vertikale saltholdighetsprofilen kan vannmassene i fjordområdene generelt inndeles i tre lag: et overflatelag med saltholdighet fra 0.5-10⁰/oo, et mellomliggende (intermediært) sjøvannslag (ca. 25-33⁰/oo) og det periodevis stagnante dypvann med saltholdigheter på ca. 33-35⁰/oo.
4. I overflatelaget vil plantenæringsstoffer under gunstige lys- og temperaturforhold, kunne gi grunnlag for en intens vekst av organismer, først og fremst planteplankton. Dette medfører produksjon av organisk stoff. Sammen med de direkte utslipp av organisk stoff medfører dette periodevis råttent dypvann i Frierfjorden og dårlige oksygenforhold (mindre enn 3.5 ml O₂/l) opp til mellom 20 m og 8 m dyp.

Dårlige oksygenforhold er også registrert i Eidanger-, Brevik- og Langesundsfjordenes dypvann. Dette må en anta i stor grad skyldes at det utstrømmende brakkvann tilfører områdene nedbrytbart organisk stoff og plantenæringsstoffer.
5. Siktedypet i fjordområdene vil variere med planktonproduksjonen i overflatelaget samt mengden av partikulært materiale og fargestoffer i vannmassen. I Frierfjorden har siktedypet under måleperioden jevnt over vært mindre enn 3 m og ned til 1.2 m i sommerhalvåret. Overflatevannet vil således være estetisk mindre tilfredsstillende for bading og mindre tiltalende for mange andre rekreasjonsformål. Ved siden av planktonproduksjonen bestemmes overflatelagets utseende i stor grad

av tilførsler av partikulært materiale og oppløste stoffer fra kommunale og industrielle utslipp til fjorden og via Skienselva.

Utenfor Brevik er siktedypet jevnt over bedre, 4-4.5 m i middel over året og ned til ca. 2 m i sommerhalvåret.

Siktedypet øker mot Langesundsbukta og varierer med årstidene, noe som tyder på at siktedypet i fjordområdene utenfor Brevik i større grad bestemmes av lokal planteplanktonproduksjon.

6. Tilførslene av nedbrytbart organisk stoff og plantenæringsstoffer til Frierfjorden bør reduseres sterkt for å unngå misfarget overflatevann og forbedre oksygenforholdene i dypvannet både innenfor og utenfor Brevik.
7. Mer spesielt er det at en har funnet så høye ammoniumkonsentrasjoner i Frierfjordens overflatevann at de må antas å kunne påvirke vandringsmønsteret hos fisk, og muligens ha andre effekter på organismsamfunnet i området. Livsrommet for fisk og andre organismer i Frierfjorden synes betraktelig innskrenket når en tar hensyn til de høye ammoniumkonsentrasjonene i overflatelaget og de dårlige oksygenforholdene i dypvannet.

Også ut fra ovennevnte forhold er det sterkt ønskelig med en betydelig reduksjon av ammoniumtilførslene til Frierfjorden relativt til tilførslene i perioden 1974-75.

8. Hovedinntrykket er at metallforurensningen i vannmassene i området generelt sett er relativt moderat, men at det til tider opptrer metallkonsentrasjoner som overskrider konsentrasjoner målt i Østersjøen, Nordsjøen og en rekke estuarer i England. Dette gjelder i første rekke kvikksølv og bly og i noen grad sink. Mens kvikksølv viste spesielt høye konsentrasjoner i september og desember 1975 var konsentrasjonene av bly høye i mars og juni 1974 og tildels september 1975.
9. Det har ikke vært mulig å finne direkte årsaker til de store fluktasjonene i metallkonsentrasjonene i det øvre vannlag. Av influerende faktorer kan nevnes endringer i ferskvannstilførselen til fjorden og overflate-

vannets oppholdstid, variasjoner i mengde og sammensetning av partikulært materiale og variasjoner i tilførselen av metaller fra industriaktiviteter i området.

10. Mengdene av metaller ved intermediære dyp synes å være regulert av utstrømning av gammelt dypvann fra Frierfjorden hver gang det skjer en dypvannsfornyelse. Vannutskiftningen forårsaker oppvirvling av bunn-sediment med høyt metallinnhold og oksydering av metallsulfider som ble avsatt under stagnasjonsperioden. En blanding av nytt og gammelt vann strømmer ut i ytre fjordområder over Breviksterskelen.
11. Dypvannets metallinnhold i Frierfjorden ser ut til å være regulert av skiftningene fra anoksiske til oksiske forhold i forbindelse med utskiftning av dypvannet. Ved tilstedeværelse av hydrogensulfid i bunnvannet er denne vannmassen karakterisert ved spesielt lave metallverdier (bortsett fra mangan). Dette antas å skyldes utfelling av metallsulfider som synker til bunns. Ved en dypvannsutskiftning vil bunnvannet få tilført metaller slik som nevnt i punkt 10.
12. I september og desember 1975 ble det registrert meget høye konsentrasjoner av kvikksølv i hele fjordområdet og ved alle dyp. Spesielt høye konsentrasjoner ble målt på Langesundsbukta (maks. 8.48 µg/l). De andre metallene viste lave konsentrasjoner på dette tidspunkt. Flere alternative forklaringen på dette er blitt drøftet uten å komme fram til hva som mest sannsynlig forårsaket disse høye verdiene.
13. Fordelingen av suspendert partikulært materiale i fjordområdene viser høye partikkelkonsentrasjoner i overflatevannet og nær bunnen. Det første skyldes hovedsaklig en naturlig slamtransport i brakkvannsstrømmen og det siste en oppvirvling av bunnsedimenter på grunn av store vannbevegelser i dypvannet. De laveste konsentrasjonene av partikulært materiale ble målt under sprangsjiktet i den innadgående kompensasjonsstrømmen. Sammensetningen av partiklene indikerte her et vesentlig innslag av planktonalger.
14. Den kjemiske sammensetningen av det partikulære materialet i området viste størst variasjon i bunnvannet. I Frierfjordens bunnvann, som var anoksiske under prøvetakingen, var det lave konsentrasjoner av partikulært

RETTELSE:

Nederst på side 14 er følgende linje falt ut:

mangan og jern, men konsentrasjonene av partikulært

svovel var meget høye. Det motsatte var tilfelle i det oksygenholdige bunnvannet i Breviksfjorden. De nevnte forhold skyldes at jern, mangan og svovel veksler mellom å være partikær eller i løst form avhengig om oksygen er til stede eller ikke.

15. Analysene av polyklorerte bifenyler (PCB), hexaklorbenzen (HCB), pentaklorbenzen (5CB) og oktaklorstyren (OCS) viser stor spredning i konsentrasjoner. PCB opptrer i noenlunde samme konsentrasjoner som er målt i Atlanterhavet, med lavere verdier i 1975 enn i 1974.

De høyeste konsentrasjonene av de øvrige stoffene ble målt i overflatevannet og nær sprangsjiktet i selve Frierfjorden. Det er ikke usannsynlig at disse halogenerte forbindelsene her er assosiert med partikulært materiale. Måleresultater viser lavere konsentrasjoner etter at utslippene ble redusert sommeren 1975.

16. Skienselva er hardt belastet av organisk materiale, noe som periodevis fører til oksygensvikt i sjøvannslaget. Det er en markert kloakkvannspåvirkning over hele elvestrekningen fra Skien til Porsgrunn.

Konsentrasjonene av metaller og partikulært materiale i Skienselva var ikke særlig forskjellig fra andre elver hvor målinger er gjort. Høyeste metallkonsentrasjoner ble målt da vannføringen i elva var lav ($100 \text{ m}^3/\text{s}$) og partikkelmengden størst. På det tidspunkt besto partiklene hovedsaklig av organisk materiale.

PRØVETAKING OG ANALYSEMETODER

1. PRØVETAKING

Vannprøver er blitt innsamlet på 8 faste stasjoner i fjordområdene, hvorav 4 stasjoner innenfor Brevik (fig.1). Det bemerkes at i september 1975 ble st. BC-1 flyttet mere midtfjords og en ny stasjon, DD-1, ble opprettet utenfor Asdalstangen sør for Saltbua. St. CD-1 ble da sløyfet. Disse endringene ble gjort for å bedre knytte forbindelsen mellom stasjonene inne i fjorden og stasjonene ved terskelen.

I Skienselva har man hatt to faste stasjoner, nedenfor Klosterfossen (S1) og ved Porsgrunn bybro (S2) (fig. 1).

Toktene er inndelt i to typer, hovedtokt og hydrografisk tokt. På begge typer tokt er det blitt tatt vannprøver for bestemmelse av temperatur, saltholdighet og oksygeninnhold fra standarddypene 0, 4, 8, 12, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 150 og 200 m, hvor da nederste måledypet blir tilpasset bunndypet på hver stasjon.

Det er i alt avviklet 4 hovedtokt pr. år (mars, juni, september og desember) hvor vannprøver til analyser av salt, temperatur, oksygen, næringssalter, metaller og organiske miljøgifter er blitt innsamlet. I tillegg er overflateprøver for næringssaltanalyser blitt innsamlet på hvert hydrografisk tokt (8 pr. år fram til juli 1975, deretter 4 pr. år). Måledypene for næringssalter har vanligvis vært de forannevnte standarddyp.

Prøver til metallanalyser har vanligvis blitt innsamlet i 0 (eller 0-2), 4, 16, 30, 50, 60, 80, 90, 100 og 200 m. Disse måledypene har variert noe fra stasjon til stasjon og fra tokt til tokt. På desembertoktet 1975 ble dessuten vannprøver filtrert og elementanalyser ble utført på membranfiltre.

Vannprøver for analyser av klorerte hydrokarboner er blitt innsamlet på 6-7 av de faste stasjonene; i overflaten, sprangsjiktet og i dypvannet på i alt 5 tokt (4 i 1975).

Det er således blitt innsamlet vannprøver av størrelsesorden 550-650 for næringssaltanalyser, 230 for metallanalyser (+26 for partikkelanalyser) og ca. 110 for halogenerte hydrokarbonanalyser i 1974-75.

Vannprøvene for næringssalter og metaller er på de fleste toktene blitt innsamlet med 1.7 l Hydro-Bios vannhenter med vendetermometere. Vannhenteren er fri for metalleder.

5 l vannprøver for analyse av halogenerte hydrokarboner ble tatt med Hydro-Bios vannhenter fra dypvannet og i sprangsjiktet, mens overflateprøvene ble tatt ved å dyppe den 5 l store acetonvaskede glassflasken like under overflaten.

Under toktene i juni og desember 1975 tok man også prøver av overflatehinna på et antall stasjoner. Prøvene ble innsamlet med utstyr beskrevet av Larsson et al. (1974) og stilt til rådighet av Sentralinstitutt for industriell forskning (SI).

Analysene av halogenerte hydrokarboner har blitt utført ved Sentralinstitutt for industriell forskning (SI) som har utviklet analysemetodikken for denne type prøver, og som NIVA samarbeider med ved gjennomføringen av disse undersøkelser.

Vannprøver fra Skienselva ble innsamlet i mai, juli, september og desember i 1974 og i mars, juni, september og desember i 1975. Prøvene ble analysert for næringssalter, salt, oksygen, temperatur, metaller, suspendert tørrstoff og gløderest. Organiske miljøgifter ble ikke innlemmet i programmet før i 1976.

2. ANALYSEMETODER

En oversikt over analysemetodene for de forskjellige parametre, antatt presisjon og deteksjonsgrense er sammenstillt i tabell 1.

Det er brukt syrevaskede plastflasker for metallprøvene og disse ble tilsatt sapetersyre for å senke pH til 2-3. Prøver til analyser av ortofosfat, totalt fosfor og jern ble konservert på stedet med svovelsyre, mens prøver for analyser av total nitrogen og total organisk karbon ble konservert med kvikksølvklorid.

Analysene av jern i prøver innsamlet i 1974, er suspekter, og er ikke tatt med i denne rapporten. De meget høye og uforklarlige verdiene som den gang ble funnet, antas å skyldes kontaminering av prøvene ved konserveringsmidlet.

Analyser av tungmetaller i vannprøver før og etter filtrering gjennom Nuclepore membranfiltre (diameter: 37 mm, porediameter: 0.4 μ), viste tildels høyere verdier i de filtrerte prøvene. Det er grunn til å tro at dette skyldes kontaminering av filtratet fra noen plastflasker som ved en feiltagelse ikke var syrevasket på forhånd. Resultatene av analyser av partikulært materiale presentert i denne rapporten, omfatter kun analyser gjort direkte på filtrene, ved røntgenfluoresens. Dette er en metode som tidligere er blitt brukt med tilfredsstillende resultater (Price & Calvert, 1973; Skei et al., 1973; Price & Skei, 1975).

Analyser av kvikksølv i sjøvann er forbundet med en del problemer, og da særlig i forbindelse med lagring av prøver. Fitzgerald et al., (1974) påpeker at selv om vannprøvene er konserverte med syre slik at pH til prøven er senket til 1, kan opp til 57% av total kvikksølv adsorberes til veggene på prøveflaskene eller fordampe hvis analyseringen foretas 10 dager etter prøvetaking. Ettersom analysene av vannprøver fra Frierfjorden vanligvis er foretatt flere uker etter at de er blitt tatt, kan vi ikke se bort fra at de målte verdiene for kvikksølv er lavere enn hva de i virkeligheten er.

Tabell 1: Oversikt over parametre, analysemetoder, analyselaboratorier, samt antatt presisjon og deteksjonsgrenser ved sjøvannsanalyser

| Parameter | Metode | Laboratorium | Presisjon | Deteksjonsgrense |
|---------------------|---|--------------|------------------------------|------------------|
| PO ₄ -P | Kolorimetrisk.Auto-Analyzer | NIVA | + 0.5 µg/l | 2 µg/l |
| Tot-P | " U.V.-lys+H ₂ O ₂ " | | + 0.5 " | 2 " |
| NO ₃ -N | " NO ₃ red. NO ₂ Cd-Cu " | | + 10 " | 10 " |
| NH ₄ -N | Fotometrisk.Indol-metoden | | + 5 " | 10 " |
| Tot-N | U.V.lys.Ellers som NO ₃ -N | | + 10 " | 10 " |
| TOC | Persulfatoksydasjon,CO ₂ -bestemmelse | S.I. | + 0.05mg/l | 0.2 mg/l |
| Cu | MIBK-APDC ekstraksjon.Atomabsorpsjon | | + 10 % | 0.5 µg/l |
| Pb | " " " | | + 10 % | 1.0 " |
| Zn | " " " | | +10-15% | 1.0 " |
| Hg | H ₂ SO ₄ +KMnO ₄ .Flammeløs A.A. | | + 10 % | 0.05 " |
| Cd | MIBK-APDC ekstraksjon A.A. | | + 10 % | 0.1 " |
| Cr ⁶⁺ | " " " | | + 10 % | 1.0 " |
| V | " " " | | + 10 % | 50.0 " |
| Ni | " " " | | + 10 % | 0.5 " |
| Co | " " " | | + 10 % | 0.5 " |
| Mo | " " " | | + 15 % | 20.0 " |
| Fe | " " " | | + 10 % | 0.5 " |
| Mn | Direkte atomabsorpsjon | | + 10 % | 0.05 " |
| F | Spektrofotometri | | + 10 % | 0.05 mg/l |
| Part.S ¹ | Røntgenfluoresens.Tynnfilmteknikk | | University of Edinburgh | + 2 % |
| " Ca ¹ | " " " | + 2 % | | 0.1 " |
| " K ¹ | " " " | + 2 % | | 0.1 " |
| " Fe | " " " | + 1 % | | 0.1 " |
| " Ti ¹ | " " " | + 5 % | | 0.01 " |
| " Si ¹ | " " " | + 5 % | | 1.0 " |
| " Al | " " " | + 2 % | | 0.5 " |
| " P | " " " | + 4 % | | 0.2 " |
| " Mg ¹ | " " " | + 3 % | | 1.0 " |
| " Mn | " " " | + 4 % | | 0.01 " |
| " Zn | " " " | + 9 % | 0.1 " | |
| HCB | Hexanekstraksjon.Gasskromatografi | S.I. | Varierer fra prøve til prøve | |
| 5CB | " " " | | | |
| OCS | " " " | | | |
| PCB | " " " | | | |
| Sus.tørrstoff | Glassfiberfiltre.Gravimetrisk | NIVA | + 0.1 mg/l | 0.5 mg/l |
| Gløderest | " " Glødning ved 550°C | | + 0.1 mg/l | 0.5 mg/l |

¹ Analysene av disse elementene er ikke finansiert av oppdragsgiver.

DEL I

GENERELL BESKRIVELSE AV TOPOGRAFI,
VANNMASSER OG FORURENSNINGSTILFØRSLER

1.1 Topografi og ferskvannstilførsel

Et oversiktskart over Skienselva og Grenlandsfjordene er vist på figur 1. Skienselva på strekningen Skien-Frierfjorden er ca. 10 km lang. På elvestrekningen fins flere dype bassenger, med 32 m dyp ved Porsgrunn bybro som det dypeste. Minste dyp er ca. 7 m. Skiensvassdraget er sterkt regulert, og det aritmetriske middel av vannføringen i Skienselva for tidsrommet 1937-67 var ca. $270 \text{ m}^3/\text{s}$, ifølge opplysninger fra Norges Vassdrags- og Elektrisitetsvesen. Vannføringen er karakterisert av en vårflom i tidsrommet april-juni (opptil ca. $800 \text{ m}^3/\text{s}$) og vanligvis minimum vannføring i tidsrommet juli-august (ned til ca. $45 \text{ m}^3/\text{s}$). Ukemidler av vannføringen målt ved Skotfoss i tidsrommet januar 1972-desember 1975 er vist i figur 2.

Frierfjorden består av et relativt vidt og dypt (maks. dyp ca. 98 m) fjordbasseng som i sør smalner av og har forbindelse med de ytre fjordområder gjennom Brevikstrømmen.

Innerst inne i fjorden ligger Herrebukta med et største dyp på ca. 58 m. Mellom Herrebukta og selve Frierfjorden ligger et grunt område (25-40 m) som er gjennomskåret av en smal renne med største dyp 53 m.

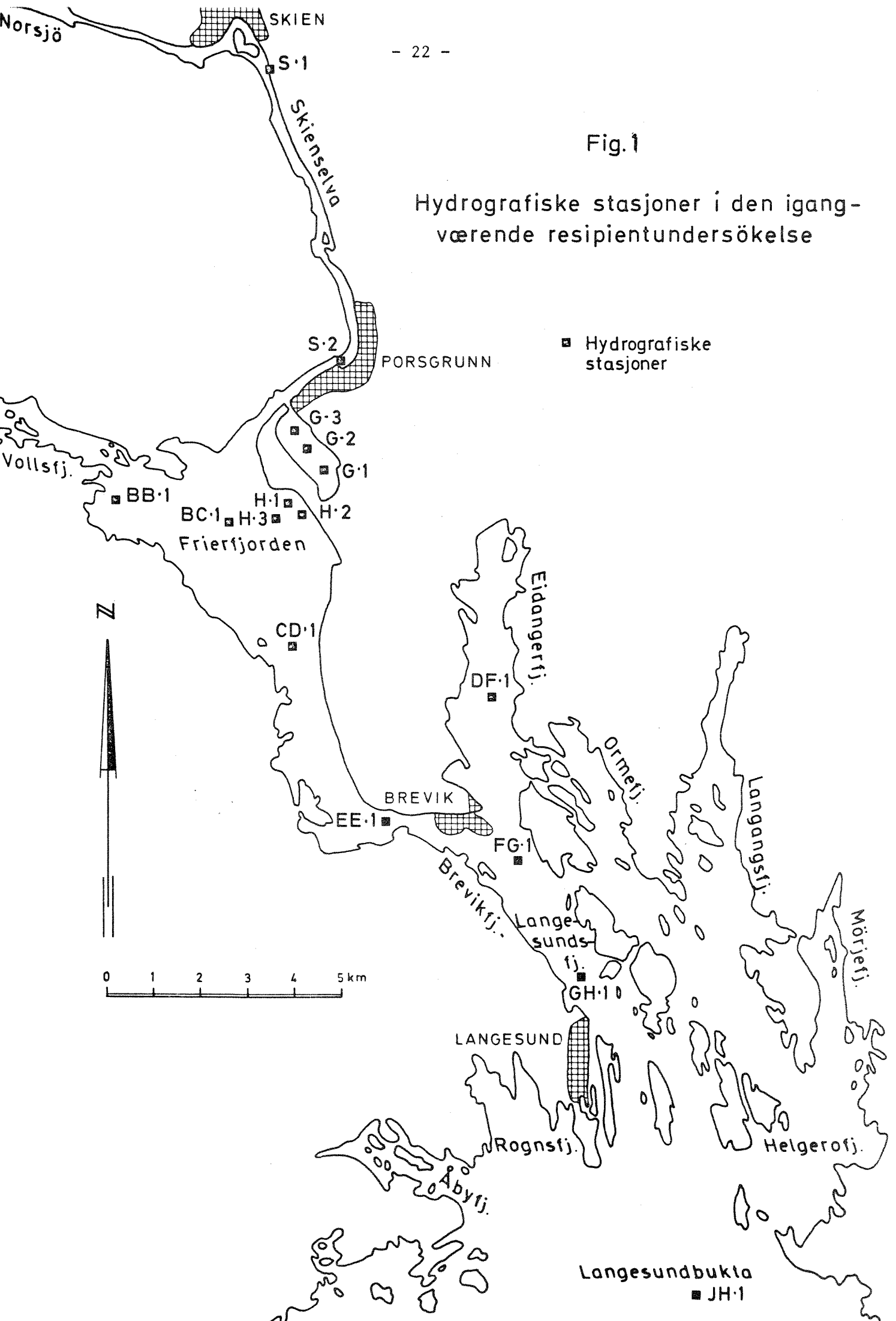
I den smale Brevikstrømmen ligger terskelen til Frierfjorden. Terskelen har et største dyp på ca. 23 m, men er i dette dyp så smal at den effektive gjennomstrømmingen trolig skjer fra ca. 20 m og høyere.

Frierfjorden får det alt vesentlige av sin ferskvannstilførsel fra Skienselva.

Eidangerfjorden, Brevikfjorden og Langesundsfjorden er alle relativt smale, med bredd 0.7-1.5 km. Innerst i Eidangerfjorden øker dypet raskt ned til ca. 70 m for så å øke gradvis til ca. 123 m i søndre del av Langesundsfjorden. Her innsnevres fjorden, og dypet avtar til en terskel med største dyp ca. 50 m. På Langesundsbukta øker dypet raskt til over 200 m.

Fig. 1

Hydrografiske stasjoner i den igangværende resipientundersøkelse



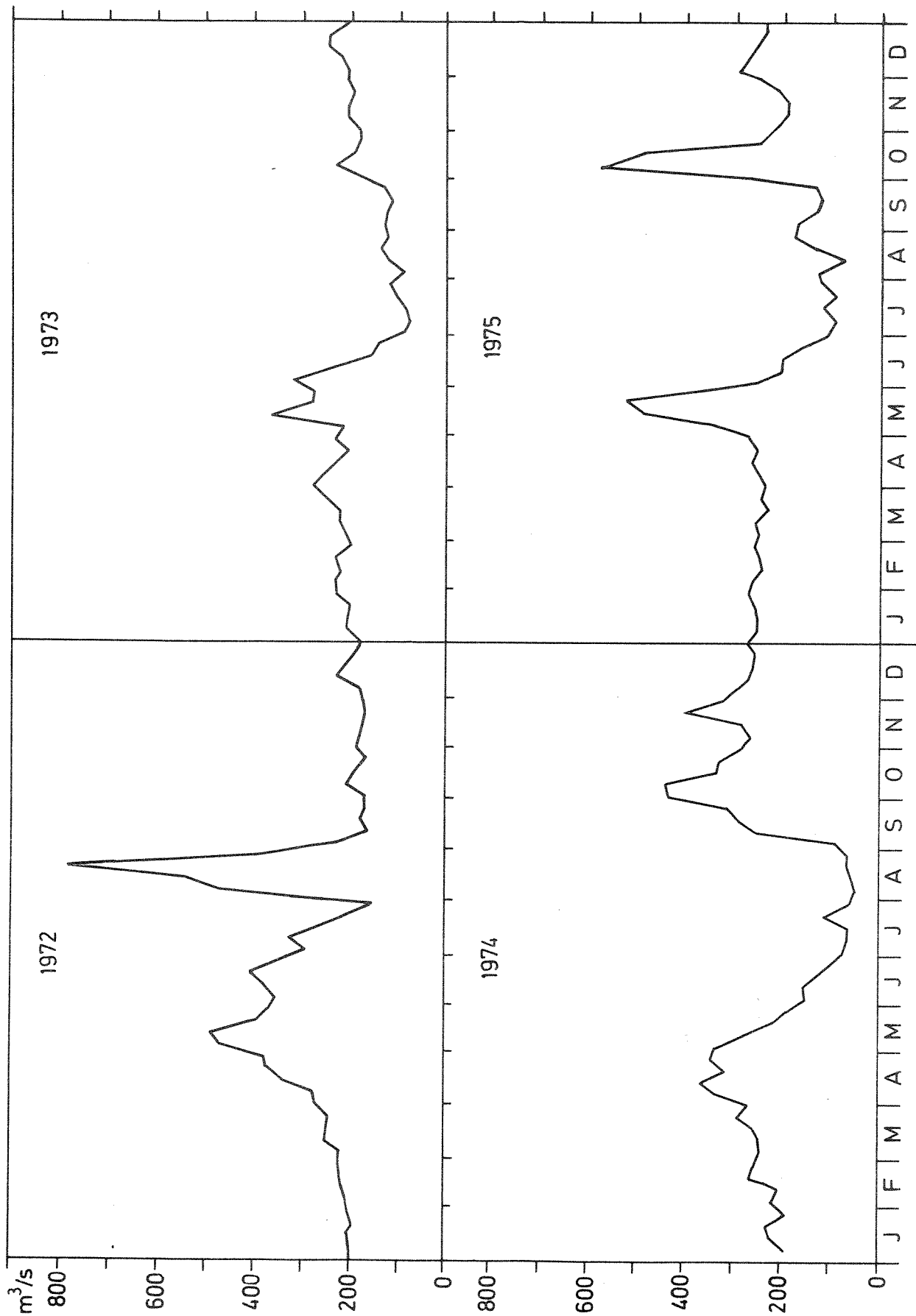


Fig. 2 Ukemidler av vannføring ved Skotfoss januar 1972 - desember 1975.

1.2 Vannutskiftningsprosesser

1.2.1 Skienselva

Skienselva mellom Skien og Frierfjorden er karakterisert av et hurtig strømmende ferskvannslag og et underliggende sjøvannslag. Dette sjøvannslaget beveger seg langsomt opp elva for å erstatte det sjøvann som rives med av ferskvannslaget, innblandes i dette og dermed transporteres ut i fjordområdene. Et eksempel på denne lagdelingen er vist i figur 3.

Tykkelsen av ferskvannslaget avtar fra Klosterfoss ned mot Frierfjorden og vil også variere med vannføringen i Skienselva.

Midlere strømhastighet i overflatelaget vil variere med vannføringen, trolig fra ca. 0.1-1 m/s. Dette tilsvarer at overflatelaget på strekningen Klosterfoss-Frierfjorden kan ha en midlere oppholdstid på ca. 3-30 timer.

Saltholdigheten fra området ved Porsgrunn bybro og nedenfor Klosterfoss tyder på at det innblandes 10-30 m³/s sjøvann i overflatelaget på denne strekningen. Et tilsvarende volum sjøvann transporteres da vanligvis oppover elva. Denne inngående sjøvannsstrømmen vil være sterkest i øvre del av sjøvannslaget.

I bassengene med dyp på 20-30 m fornyes vannmassene trolig bare når sjøvannsstrømmen iblant transporterer særlig tungt vann (salt og kaldt) opp elva.

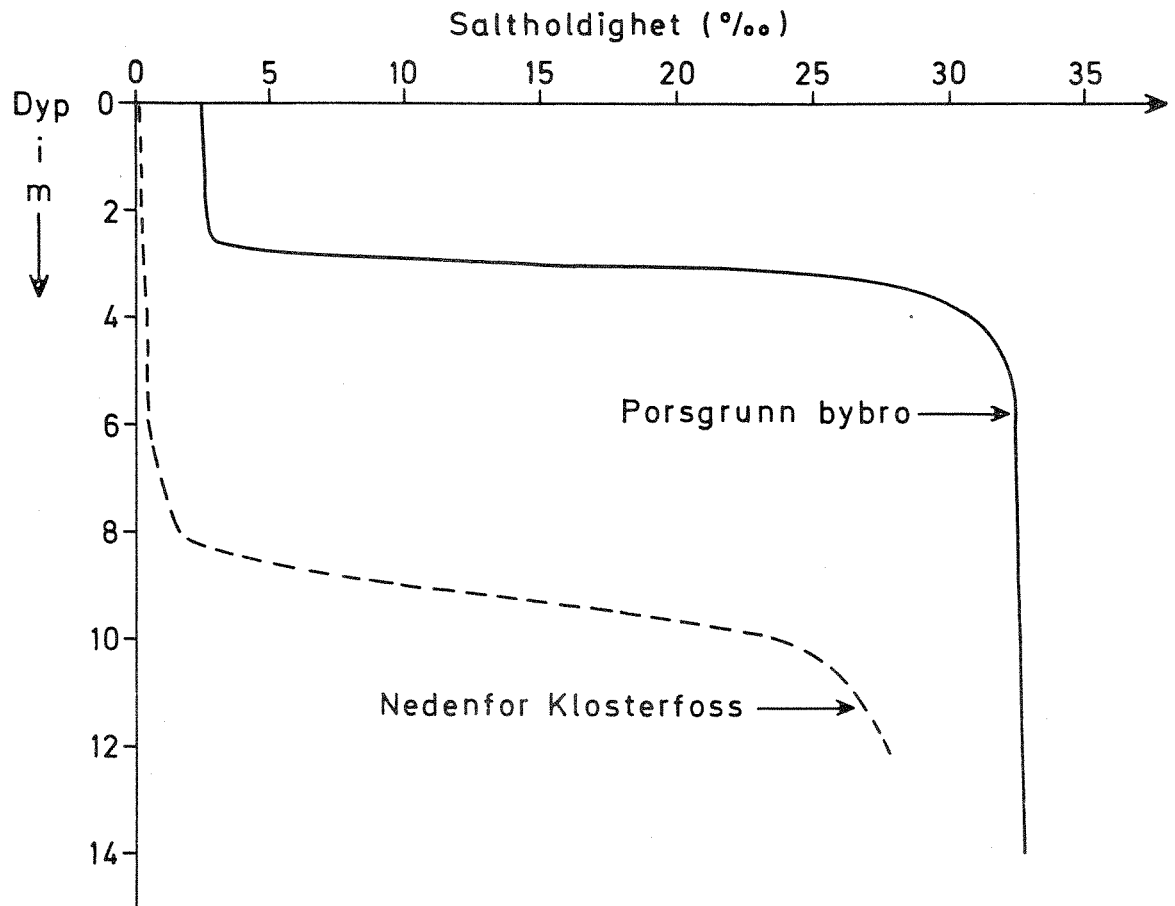


Fig. 3 Vertikale saltholdighetsprofiler i Skienselva
18. 12. 1975. Vannføring ca. 250m³/s

1.2.2 Fjordområdene

I NIVA (1975) og NIVA (1976b) er redegjort for resultatene av de undersøkelser av vannutskiftningsforholdene som til nå er utført i Frierfjorden. Her vil en helt kort gjengi noen av resultatene.

Vannmassene i fjordområdene kan generelt inndeles i tre lag (figur 4) et overflatelag, et underliggende intermediært sjøvannslag og dypvannet. Overgangen fra overflatelag til sjøvannslag er markert av en sterk økning i saltholdigheten, og det omtales oftest som et sprangsjikt.

Tykkelsen av overflatelaget i Frierfjorden og de utenforliggende fjordområder varierer mellom ca. 1 og 7 m, avhengig av ferskvannstilførselen. Saltholdighet varierer innenfor området ca. $0.5-10^0/00$.

Denne brakkvannsmassen strømmer raskt ut gjennom fjordområdene. For Frierfjorden som helhet vil teoretisk oppholdstid for overflatelaget være i området 1.5-5 døgn, avhengig av ferskvannstilførselen. For selve hovedstrømmen vil oppholdstiden være betydelig kortere enn dette, trolig 8-20 timer, og dermed betydelig lengre i områdene med svakest strøm (Herrebukta og østsiden av Frierfjorden).

For strekningen Brevik-Langesundsbukta er oppholdstiden beregnet til mellom 5 og 20 timer, avhengig av ferskvannstilførselen.

I Frierfjorden begynner det intermediære vannlag oftest i 6-8 m dyp og når ned til 25-35 m. I fjordområdene utenfor Brevik opptrer vanligvis et intermediært vannlag mellom 6-8 m og ca. 50 m dyp.

Utskiftningen av det intermediære vannlag i fjordområdene er i hovedsaken resultat av tidevann, den estuarine kompensasjonsstrøm og mer sporadiske innstrømninger av nytt vann over terskelen ved Kjørtingen og Brevik.

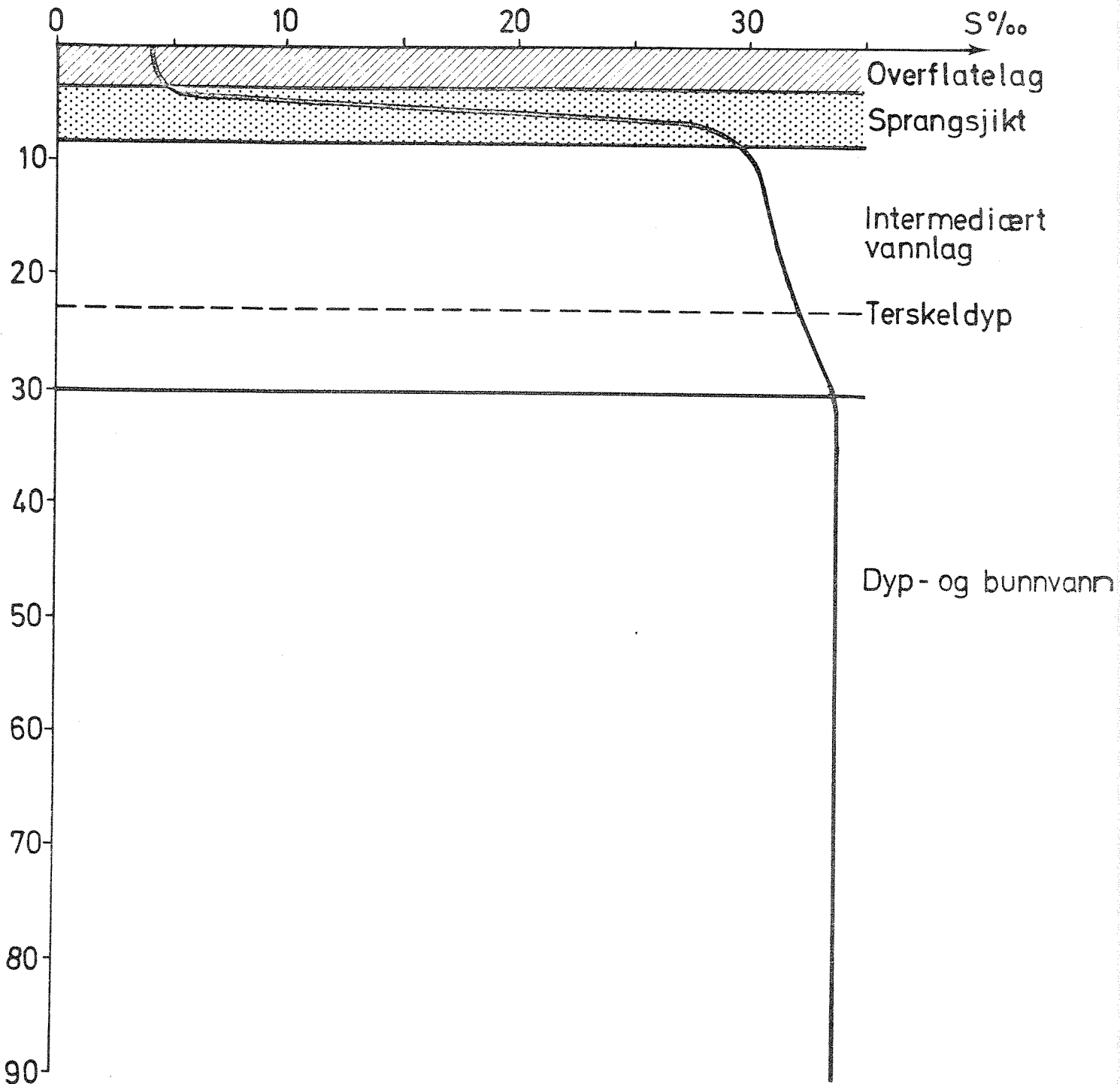


Fig.4 Generell vertikal inndeling av Frierfjordens vannmasser.

Vannutskiftningen ved tidevannsstrømmer kan vanskelig beregnes, men antas en midlere tidevannsvariasjon på 0.25 m og et fjordareal på ca. 20 km², vil et vannvolum på ca. 5·10⁶ m³ bli transportert ut og inn gjennom Brevikstrømmen to ganger i døgnet.

Antas videre at ca. 30% av dette vannvolumet fornyes ved hver tidevannssyklus, medgår ca. 100 døgn før hele vannmassen mellom ca. 6 m og 25 m dyp i Frierfjorden er utskiftet gjennom ren tidevannsfornyning.

Beregninger av volumtransporten ved den estuarine kompensasjonsstrømmen viser at dennes bidrag til vannutskiftningen trolig kan være betydelig større enn tidevannsutskiftningen, sannsynligvis i området 5-40 · 10⁶ m³/døgn. Det må presiseres at beregningene er beheftet med store usikkerheter.

Imidlertid gir resultatene en pekepinn på størrelsen av disse transportene.

Det er videre viktig å være oppmerksom på at den estuarine kompensasjonsstrømmen trolig er konsentrert om de områder hvor brakkvannsstrømmen er sterkest og ventelig bidrar forholdsvis mindre til utskiftningen i Herrebukta og på Frierfjordens østside.

Større innstrømninger av nytt vann fra Skagerrak til de ytre fjordområdene medfører vanligvis en innstrømning over Brevikterskelen og dermed til delvise fornyelser av det intermediære vannlag i Frierfjorden. Dette synes å foregå tre-fem ganger pr. år.

Dypvannet i Frierfjorden ligger vanligvis mellom ca. 30 m og bunn. Det skiller seg fra det overliggende intermediære vannlag ved at det oftest er nokså homogent hva temperatur og salt- holdighet angår, og periodevis er helt stagnant.

Dypvannet i Eidanger-, Brevik- og Langesundsfjorden ligger oftest mellom 60-70 m og bunn. Det er imidlertid mindre homogent og fornyes oftere enn Frierfjordens dypvann.

Dypvannet i fjordområdene fornyes under større innstrømninger av tungt vann fra Skagerrak.

De foreliggende resultatene tyder på at dypvannsfornyelser i Frierfjorden foregår med ett til tre års mellomrom.

Graden av fornyelse vil imidlertid variere fra gang til gang, med 70-75% fornyelse som maksimum og kanskje 10-15% som minimum.

1.3 Forurensningstilførsler

1.3.1 Organisk stoff, nitrogen og fosfor

I NIVA(1973b) er gitt en oversikt over organisk stoff, nitrogen og fosfor tilført Skienselva mellom Norsjø og Frierfjorden, samt til Frierfjorden innenfor Brevik. Utslippene er omregnet til person-ekvivalenter (p.e) under antakelse om at 1 p.e. tilsvarer:

| | | | |
|---------------------------|-------|---|-------------|
| Biokjemisk oksygenforbruk | BOF | : | 75 g O/døgn |
| Total nitrogen | Tot-N | : | 12 g N/døgn |
| Total fosfor | Tot-P | : | 3 g P/døgn |

Resultatene er gjengitt i tabellene 2 og 3. Med unntak av utslippene fra Norsk Hydro, som refererer seg til 1975, stammer tallene fra tidsrommet 1972-73. Man antar imidlertid at de øvrige utslippene totalt sett ikke har endret seg vesentlig siden den tid.

Tabell 2. Oversikt over organisk stoff, nitrogen og fosfor tilført Skienselva mellom Norsjø og Frierfjorden, omregnet til personekvivalenter etter NIVA(1973b)

| Kilde | Organisk stoff omregnet til p.e. | Total nitrogen omregnet til p.e. | Total fosfor omregnet til p.e. |
|---|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Befolkning | 64 900 | 64 900 | 64 900 |
| Fyllplass i Porsgrunn | 1 407 | 238 | 192 |
| Union Bruk | 231 480 | 14 467 | 722 |
| Skotfoss Bruk | 25 920 | 1 620 | 11 250 |
| Myren Tresliperi | 5 920 | 370 | 2 667 |
| Div. annen industri | 7 683 | 785 | 2 351 |
| Avrenning fra jord, skog og annet areal | - | 22 300 | 1 900 |
| Siloer og halmluting | 3 180 | 400 | 400 |
| Sum | 340 490 | 105 080 | 84 380 |

Tabell 3. Oversikt over organisk stoff, nitrogen og fosfor tilført Frierfjorden før Brevik, omregnet til personekvivalenter etter NIVA(1973b)

| Kilde | Organisk stoff omregnet til p.e. | Total nitrogen omregnet til p.e. | Total fosfor omregnet til p.e. |
|---|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Skienselva fra tabell 1 | 340 490 | 105 080 | 84 380 |
| Befolkning | 1 360 | 1 360 | 1 360 |
| Bamble Cellulose | 48 146 | 3 010 | 6 940 |
| Norsk Hydro A/S ^{x)} | - | 1 395 800 | 123 300 |
| Avrenning fra jord, skog og annet areal | - | 15 720 | 1 570 |
| Siloer | 187 | 40 | 40 |
| Sum | 390 183 | 1 521 010 | 217 590 |

x)

Midlere utslipp i 1975

Spesielt kan nevnes at treforedlingsindustrien nedenfor Norsjø i 1972 hadde et utslipp på i alt 3400 tonn bark og 5400 tonn fiber pr. år til Skienselva. Fra Bamble Cellulose ble sluppet ut henholdsvis 200 tonn bark og 700 tonn fiber pr. år til Herreelva. En vesentlig del av dette må en anta ble ført ut i Frierfjorden. Siden 1972 er utslippene ventelig blitt noe redusert.

1.3.2 Miljøgifter

I det etterfølgende er gitt en oversikt over utslippene av avløpsvann fra Norsk Hydro A/S, Elkem-Spigerverket A/S, (PEA) og fra bedrifter som foretar overflatebehandling av metallvarer. Målsettingen har vært å få tall for utslippene av miljøgifter fra industrien i området, og utslippene fra Norsk Hydro og PEA er antatt å være de dominerende i fjordområdet. Det ble ikke samlet inn opplysninger om utslipp fra andre bedrifter, da man antok at bidragene fra annen industri utgjør en forholdsvis liten del av miljøgiftene som tilføres resipienten.

Det er i stor grad et skjønsspørsmål hvorvidt en forbindelse skal betegnes som miljøgift. Et stoffs giftvirkning avhenger av faktorer som f.eks. konsentrasjon og belastningens varighet. Ytre miljøforhold som total mengde, resipientforhold, kjemisk sammensetning og temperatur kan også ha betydning. Stoffer som ved lave konsentrasjoner i vannet kan være smaksframkallende, akutt giftige eller skadelige ved lang eksponeringstid er her betegnet som miljøgifter.

De angitte utslippsmengder gir neppe eksakte uttrykk for bedriftenes utslippsmengder, og prosessforandringer kan føre til betydelige endringer i utslippene. Det er derfor behov for en stadig å jourføring av opplysningene og å utvide kartleggingen til å omfatte flere bedrifter og annen virksomhet med utslipp av avfallsstoffer i avløpsvann.

Utslippene av avløpsvann fra Hydro og PEA er gitt enkeltvis. Først er bedriftenes totale utslippmengder angitt, og det er foretatt en utvelgelse av de stoffer i utslippene som antas å tilhøre gruppens miljøgifter. Deretter følger en oversikt over de antatte maksimale utslipp av tungmetaller fra galvanoteknisk industri.

Norsk Hydro - Porsgrunn Fabrikker

Utslippstallene som er angitt i tabell 4 er basert på tre kilder:

- A. Kopi av brev fra Hydro og SFT datert 14.2.75: "Utslipp av industrielt og sanitært avløpsvann fra Porsgrunn Fabrikker. Generelt vilkår 314, årsoversikt." Utslippstallene er en oversikt for perioden 1.7.74 til 12.1.75.
- B. Brev fra Norsk Hydro til NIVA datert 17.7.75: "Tjærestoffer fra Magnesiumfabrikken." Sammen med brevet ble det oversendt 17 rapporter/notater vedrørende utslippene fra Magnesiumfabrikken. Utslippene av organiske forbindelser er hentet fra disse rapportene med angivelse av rapportnummer.
- C. Opplysninger fra SFT vedrørende utslipp fra Norsk Hydro - Porsgrunn Fabrikker for tidsrommet 1.1.1975-31.12.1975.

Utslippene med avløpsvann er angitt som døgnutslipp og årsutslipp for 1974 og 1975 på grunnlag av Norsk Hydros utredninger (tab.1). For å beregne årsutslipp er det antatt at utslippene foregår i 350 døgn pr. år. PVC-fabrikken stanset 24.10.74, og årsutslippene fra PVC-produksjon er korrigert for denne driftsstansen. Fabrikken ble startet i mars 1975 og en har regnet 250 driftsdøgn i 1975.

Tabell 4. Utslipp av avfallsstoffer til Frierfjorden (F) og Gunnekleivfjorden (G) fra Norsk Hydro, Porsgrunn, for fabrikk siste halvår 1974 og 1975

| Stoff | Utslipp | | | | Resipient F/G | Referanse | Fabrikk |
|-----------------------------|-----------|-------------------|---------|---------------------|------------------|-----------|---|
| | tonn/døgn | | tonn/år | | | | |
| | 1974 | 1975 | 1974 | 1975 | | | |
| Ammonium-N | 11.97 | 9.16 | 4189.5 | 3206 | F+G | A.C | |
| Nitrat-N | 6.89 | 5.01 | 2411.5 | 1753.5 | F | A.C | |
| Urea-N | 3.08 | 2.58 | 1078 | 903 | F | A.C | |
| Fosfat-P | 0.55 | 0.37 | 192.5 | 129.5 | F | A.C | |
| Kalium | 0.29 | 0.15 | 101.5 | 52.5 | F | A.C | |
| Fluorid-F | 0.72 | 0.55 | 252 | 192.5 | F | A.C | Fullgjødselfab. |
| Maursyre | 0.15 | 0.14 | 52.5 | 49 | F | A.C | Maursyrefab. |
| Sot | 11.50 | 9.50 | 4025 | 3325 | F | A.C | NH ₃ -fabrikk NI |
| Saltsyre | 5.00 | 4.86 | 1750 | 1701 | F | A.C | Mg-fabrikk |
| Svovelsyre | 0.84 | 0.95 | 294 | 332.5 | G | A.C | Klorfabrikk |
| Kullstøv | 1.12 | 0.83 | 392 | 290.5 | F | A.C | Mg-fabrikk |
| Kalsiumhypokloritt | 19.20 | 16.30 | 6720 | 5705 | F | A.C | - " - |
| Natriumhypokloritt | 1.53 | 0.46 | 535.5 | 161 | G | A.C | Klorfabrikk |
| Svovel | 0.01 | 0.02 | 3.5 | 7 | G | A.C | NH ₃ -fabrikk NI |
| Natriumhydroksyd | 0.35 | 0.28 | 122.5 | 98 | F+G | A.C | PVC-fabrikk |
| Natriumkarbonat | 4.97 | 4.13 ^x | 1739.5 | 1030 | F+G | A.C | NH ₃ -fabrikk NII PVC-fabrikk ^{x)} |
| Natriumkarbonat | 5.0 | 2.48 | 1750 | 868 | F | A.C | NH ₃ -fabrikk NI Klorfabrikk |
| Kalsiumklorid | 1.0 | 6.28 | 530 | 2198 | F | A.C | Sodafabrikk |
| Kalsiumhydroksyd | 50.3 | 50.61 | 17605 | 17713 | F | A.C | Soda-veisaltfab |
| Magnesiumhydroksyd | 6.6 | 5.98 | 2310 | 2093 | F | A.C | Mg-fabrikk |
| Slimbekjempings- middel | 0.03 | 0.025 | 10.5 | 8.7 | G | A.C | NH ₃ -fabrikk NII |
| Vinylklorid | 0.15 | 0.022 | 52.5 | 7.7 | F | A.C | PVC-fabrikk |
| PVC | 1.5 | 0.629 | 597 | 229 | F | A.C | - " - x) |
| Overflateaktive stoffer | 0.03 | 0.015 | 10.5 | 3.75 | F | A.C | - " - x) |
| Katalysator og inhibitor | 0.003 | 0.0004 | 1.05 | 0.1 | F | A.C | - " - x) |
| Fuselolje | 0.30 | - | 0.072 | - | G | A | NH ₃ -fabrikk NI |
| Metanol | 0.42 | 0.355 | 147 | 124.3 | G | A.C | NH ₃ -fabrikk |
| Grus og slam | 35.7 | 31.1 | 12495 | 10885 | F | A.C | |
| Tjærestoffer | 0.250 | - | 87.5 | - | F | B.C | Mg-fabrikk |
| Fenol | 0.170 | - | 59.5 | - | F | B.C | - " - |
| Kvikksølv | 0.0015 | - | 0.525 | 0.380 ^{xx} | F+G | A.C | Klorfabrikk Mg-fabrikk |
| Heksaklorbenzen | - | - | 5.2 | 2.9 ^{xx} | F | B.C | - " - |
| Pentaklorbenzen | - | - | 1.3 | 0.9 ^{xx} | F | B.C | - " - |
| Tribromfenol | 0.017 | - | 5.95 | 0.55 ^{xx} | F | B.C | - " - |
| Triklorfenol | - | - | - | 0.48 ^{xx} | F | C | - " - |
| Diklorfenol | - | - | - | 0.22 ^{xx} | F | C | - " - |

^x fra mars 1975

^{xx}

Fra 1.7.1975 ble utslippene redusert med ca. 80-90% relativt til 1974-nivået

Oppfattet i vid forstand kan følgende stoffer i tabell 4 antas å tilhøre gruppen miljøgifter:

| | |
|-----------------------|------------------------------|
| Tjærestoffer | Fluorid |
| Heksaklorbenzen | Natriumhypokloritt |
| Pentaklorbenzen | Kvikksølv |
| Fenol | Katalysatorer og inhibitorer |
| Diklorfenol | Tungmetaller i sot |
| Triklorfenol | Ammoniakk (ammonium) |
| Tribromfenol | Kalsiumhypokloritt |
| Vinylklorid | |
| Slimbekjempingsmiddel | |

I utslippene av sot vil det finnes tungmetaller. Mengden av tungmetaller som tilføres resipienten med disse avfallsstoffene er ukjent. Det vil også forekomme utslipp av andre organiske forbindelser enn de som er angitt i tabell 4. Polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og klorerte alifatiske forbindelser er komponenter som antakelig finnes i avløpsvann fra en eller flere prosesser.

Elkem-Spigerverket A/S

Bedriften har oversendt NIVA data for utslipp av avfallsstoffer med prosessavløpsvann. Utslippstallene refererer til representative døgnprøver av avløpsvann tatt av bedriften den 6.5.1975 og 26.5.1975, og prøvene er analysert ved NIVA. Utslippsmengder pr. døgn er beregnet av bedriften på grunnlag av anslåttevannmengder og de analyserte prøvene. Årsutslipp er beregnet ved NIVA ved å anta at utslippene foregår 350 døgn pr. år.

Analysene av tungmetaller i prosessavløpsvann er foretatt på ufiltrert og filtrert prøve. Tabell 5 gir derfor et inntrykk av mengden tungmetaller som foreligger partikulært og oppløst i avløpsvannet.

Tabell 5. Utslipp med prosessavløpsvann fra Elkem-Spigerverket A/S, PEA, 1975

| Stoff | Utslipp | | |
|--|---------|---------|---|
| | kg/døgn | tonn/år | |
| Mangan-Mn | 386 | 135 | |
| Sink-Zn | 63 | 22 | Utslippsmengde er sum av partikulært og oppløst materiale (analysert på ufiltrerte prøver). |
| Bly-Pb | 25,5 | 9 | |
| Cyanid, total CN | 103 | 36 | |
| Organisk karbon-C | 241 | 84 | |
| Fenoler-C ₆ H ₅ OH | 1,7 | 0,6 | |
| Polycykliske aromatiske hydrokarboner | 10,4 | 3,6 | |
| Suspendert tørrstoff | 1753 | 614 | |
| Mangan-Mn | 18 | 6,3 | Oppløst materiale (analyser på filtrerte prøver). |
| Sink-Zn | 49,3 | 17,3 | |
| Bly-Pb | 0,3 | 0,1 | |

Mangan og bly foreligger særlig partikulært, mens sink i stor grad er oppløst i avløpsvannet.

Følgende komponenter i tabell 5 beregnes til gruppen miljøgifter:

| | |
|--------|---------------------------------------|
| Sink | Fenoler |
| Bly | Polycykliske aromatiske hydrokarboner |
| Cyanid | |

Prosessavløpsvannet vil antakelig også innehold en del jern og noe kobber.

Galvaniske bedrifter og fotolaboratorier

Bedriftene som foretar overflatebehandling av metaller har enkeltvis små utslipp av de miljøgiftige tungmetallene i avløpsvannet. Ved uhell og rengjøring kan det fra denne type virksomhet forekomme utslipp av oljer og andre hjelpestoffer som i visse tilfeller kan betegnes som miljøgifter. Det er ikke gjort noe forsøk på å angi størrelsen av slike tilfeldige bidrag.

I samråd med saksbehandlere i Statens Forurensningstilsyn ble det anslått at maksimalutslippene pr. døgn av tungmetaller fra all galvanisk industri i området er som angitt i tabell 6. Årsutslippene er beregnet ved å anta 250 produksjonsdøgn pr. år.

Tabell 6. Antatt utslipp av tungmetaller fra galvaniske bedrifter

| Tungmetall | Utslipp | |
|------------|---------|---------|
| | kg/døgn | tonn/år |
| Krom | <10 | < 2.5 |
| Jern | 50 | <12.5 |
| Nikkel | <10 | < 2.5 |
| Kobber | <10 | < 2.5 |
| Sink | <10 | < 2.5 |
| Bly | < 1 | < 0.25 |
| Kadmium | < 1 | < 0.25 |

Utslipppet av sølv fra fotolaboratorier er antatt å være mindre enn 0.1 kg/døgn og mindre enn 0.03 tonn/år.

DEL II

NÆRINGSSALTER OG ORGANISK

MATERIALE

2.1 Innledning

Næringssaltene (særlig nitrat, nitritt, ammonium og ortofosfat) har interesse som forurensningskomponenter i fjorder først og fremst fordi de kan gi opphav til økt vekst av planteplankton i de øvre vannlag. Økt planteplanktonproduksjon kan føre til at vannet får en rødbrun, gulbrun eller grønn farge og øker innholdet av organisk materiale i vannmassen.

Dette kommer i tillegg til de direkte tilførsler av organisk materiale fra skog og utmark, jordbruk, befolkning og industri.

I motsetning til planteplanktonet, som produserer organisk materiale og fritt oksygen i det øvre vannlag, vil bakterier og dyreplankton bryte ned organisk materiale med oksygenforbruk.

I dypvannet dominerer nedbrytningsprosessene siden lysforholdene der er utilstrekkelig for planteplanktonvekst, og det vil derfor i dypvannet kunne oppstå oksygensvikt. Graden av oksygensvikt avhenger særlig av mengden av organisk materiale som tilføres fra overflate- laget og dypvannets oppholdstid i bassenget. Det er således en sammenheng mellom forurensningstilførsler, kvaliteten av overflatelaget, vannutskiftningen og oksygenforholdene i dypet.

For Frierfjorden er det to hovedspørsmål som melder seg angående årsakene til de dårlige oksygenforholdene i dypvannet og den dårlige sikten i overflatevannet:

1. Hvilken betydning har næringssaltene for planteplanktonproduksjonen i området?
2. Hvilken betydning for oksygenforbruket i dypvannet har produksjonen av organisk materiale gjennom planteplanktonproduksjonen?

Svar på disse spørsmål vil gi grunnlag for å bedømme den forventede effekt av planlagte forurensningsiltak i området.

2.2 Resultater og diskusjon

Resultatene fra undersøkelsene i 1974-1975 er her framstilt i figurer og tabeller. Dessuten vil de foreligge i eget datavedlegg.

2.2.1 Næringssalter

I sørnorske kystfarvann er bestanden av planteplankton normalt størst om våren, men også høsten kan være karakterisert av mer ujevne oppblomsringer. Den relativt lave bestanden om sommeren tilskrives næringssaltbegrensning og beiting av dyreplankton. Om vinteren er det praktisk talt ingen planteplanktonproduksjon på grunn av lite lys og mer ustabile vannmasser.

Undersøkelser fra 1971-72 viser at en i Frierfjorden ikke hadde noen markert nedgang i planteplanktonproduksjonen om sommeren (NIVA 1973a). Det konkluderes med at planteplanktonet med de daværende store næringssalttilførsler selv ikke midtsommers greide å ta opp alt tilført plantenæringsstoff. Fjorden var, med andre ord, overgjødset, og vekstpotensialmålinger viste at gjødslingspåvirkningen kunne gjøre seg gjeldende helt til Langesund.

Vekstpotensialmålinger og vannanalyser fra 1972-undersøkelsen indikerte også at innholdet av fosfat var bestemmende for vannets evne til å underholde en høy planteplanktonbestand.

I tillegg til planteplankton vil også bakterier ta opp nitrogen og fosforforbindelser fra vannet. Faust & Correll (1976) fant at bakterier i et estuarint miljø med $4.7-12^0/00$ salt hadde et høyere fosfatopptak enn planktonalger, spesielt om vinteren, men også om sommeren. Dette må ventes å gjøre seg gjeldende også i Frierfjorden, som er et estuarint område sterkt belastet

med organisk stoff og derfor skulle ha relativt gode vekstbetingelser for bakterier.

I det følgende skal en presentere målinger av næringssaltkonsentrasjoner i Frierfjorden i perioden 1974-75 fordelt på de tre hovedsjikt:

Overflatelaget

Tykkelsen på overflatelaget i Frierfjorden varierte i 1974-75 mellom ca. 1 m og 7 m. Siktedyptet varierte stort sett i området 2-3 m. På grunn av dårlige lysforhold må en derfor anta at planteplanktonproduksjonen vesentlig foregikk over sprangsjiktet.

Overflateprøvene kan da betraktes som representative for hoveddelen av planteplanktonets kjemiske miljø i Frierfjorden.

Konsentrasjonen av næringssalter i overflateprøvene er presentert som funksjon av tiden på de enkelte stasjoner (fig. 5-12).

Siden næringssaltene i vannmassene tas opp av planteplanktonet og bakterier, skulle en vente lavere verdier om sommeren enn om vinteren, da produksjonsforholdene for alger (lys) og bakterier (varme) er de gunstigste.

Stasjonen i Langesundsbukta (fig. 12) viste i store trekk samsvar med dette, både for ortofosfat, nitrat+nitritt og ammonium. En finner tydelig maksimum om vinteren og gjennomgående lave verdier i perioden april-oktober.

I Eidangerfjorden/Langesundsfjorden (Fig. 9, 10 og 11) var det bare ortofosfat som viste tendens til en slik sesongvariasjon. Dette, sammen med de høye konsentrasjonene av nitrat+nitritt og spesielt ammonium, viser at nitrogenforbindelser i dette området foreligger i overskudd i forhold til fosfat, når en tar utgangspunkt i planktonalgenes og bakterienes næringsbehov. Dersom planteplanktonproduksjonen i dette

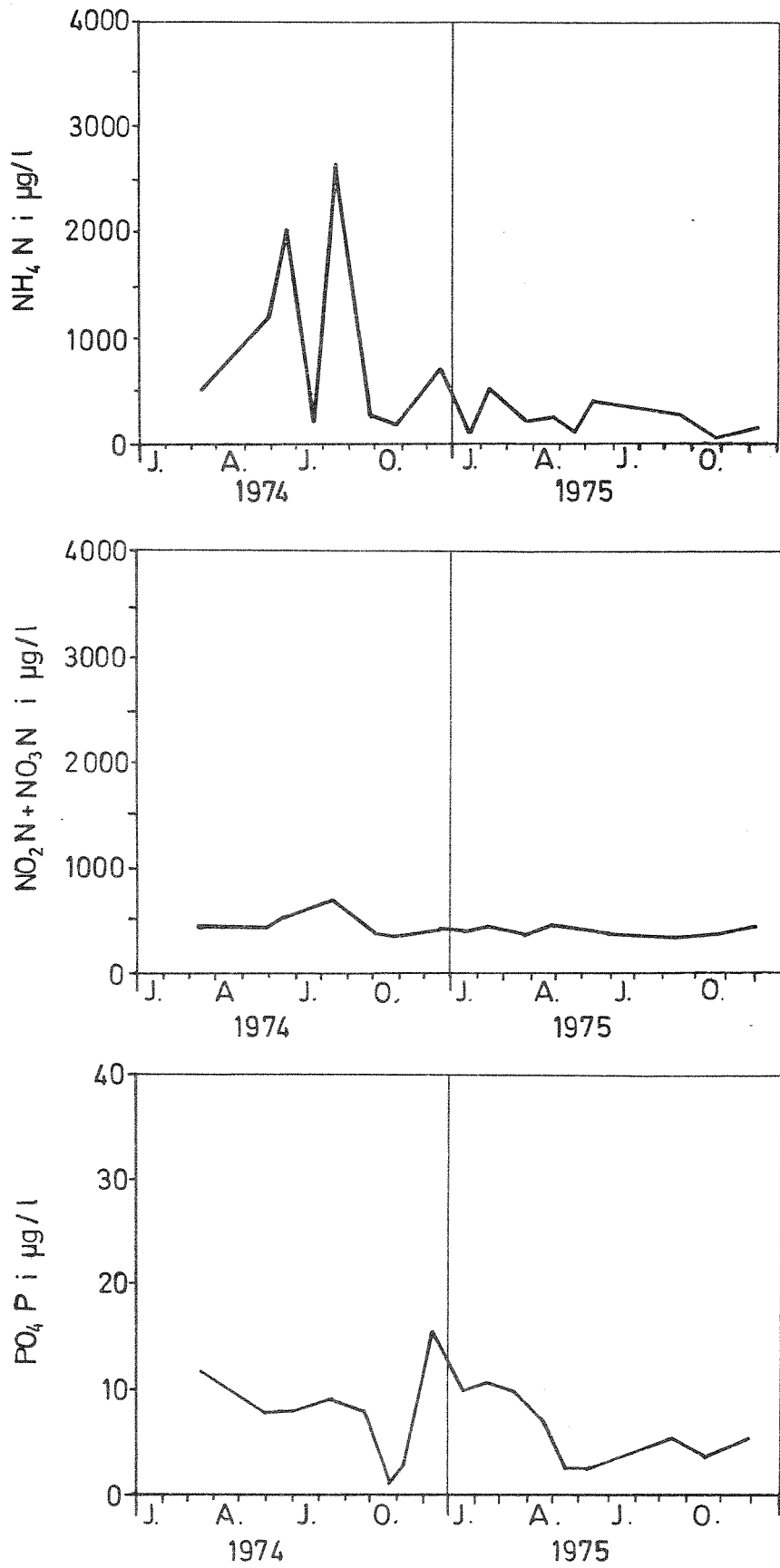


Fig. 5 Næringsalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. BB - 1.

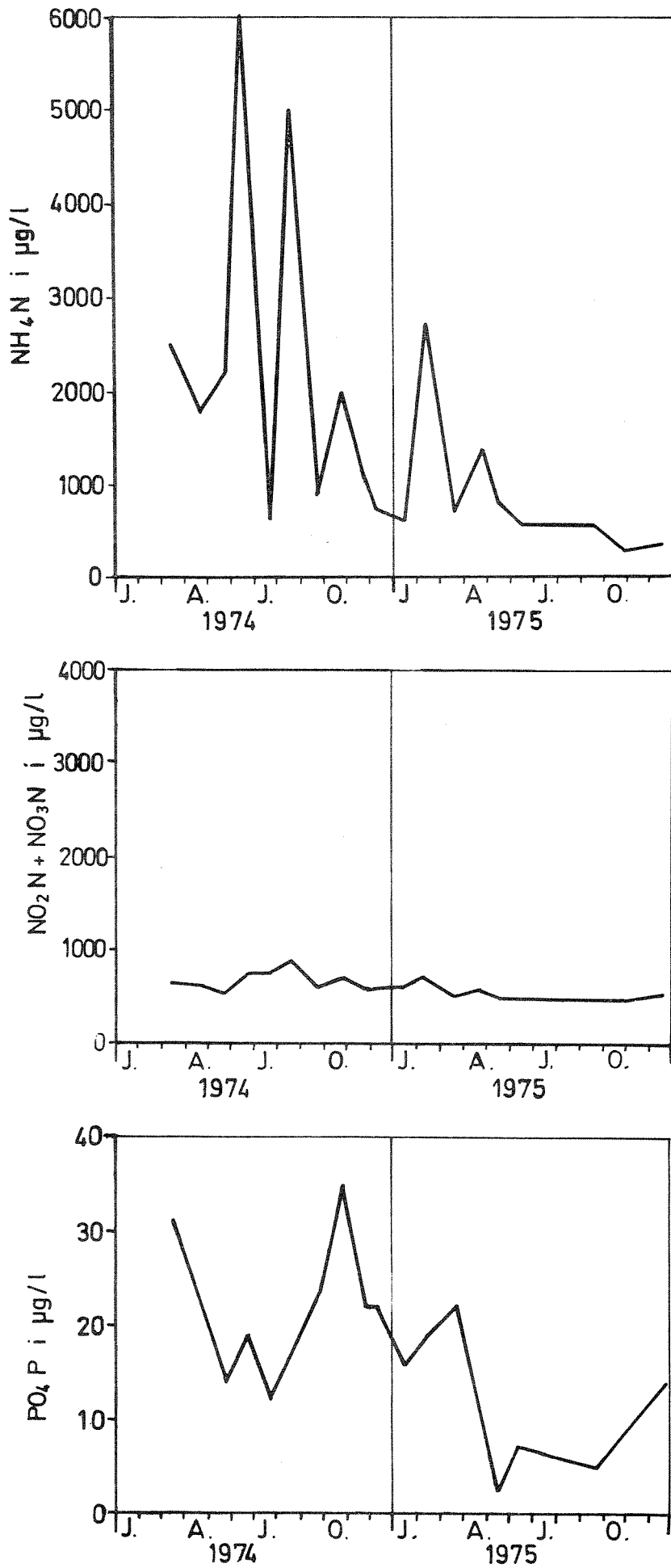


Fig.6 Næringsalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. BC-1.

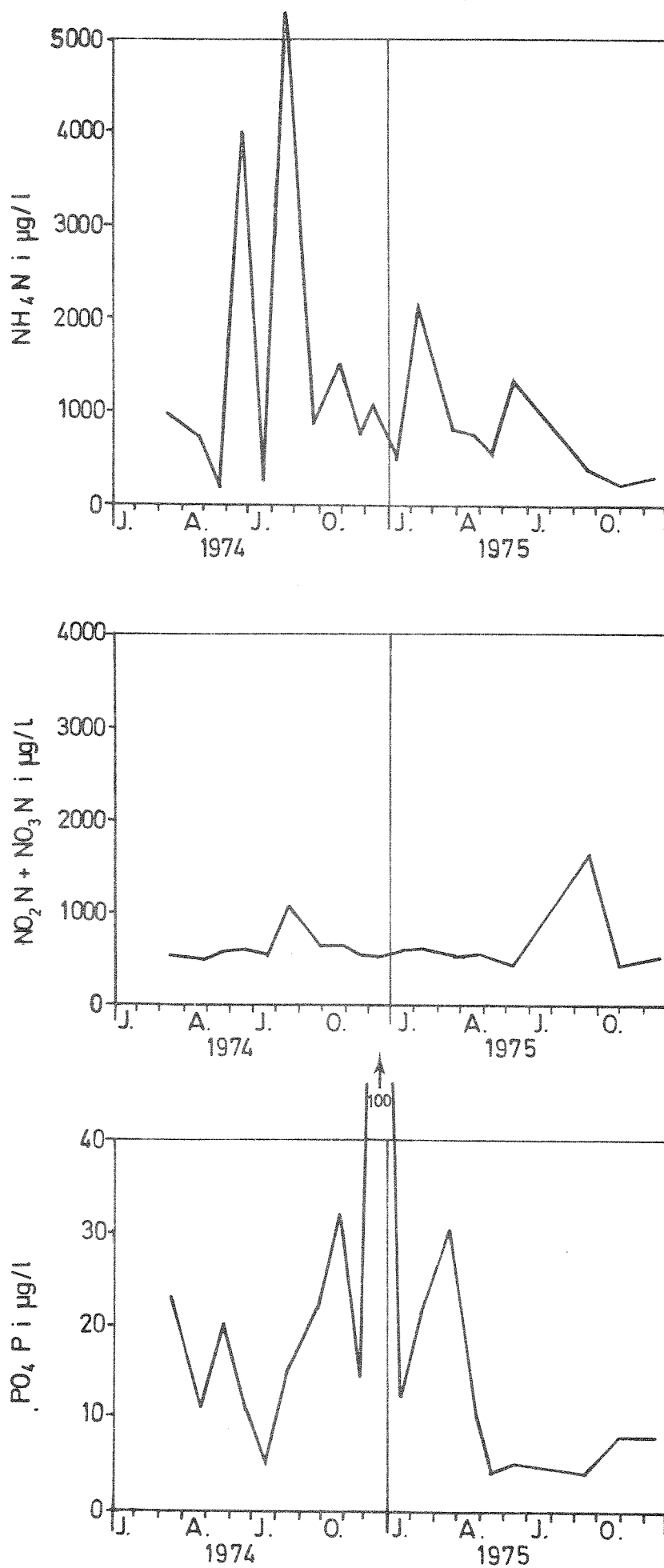


Fig.7 Næringsalter i overflatevann fra Frierfjorden, st CD-1.

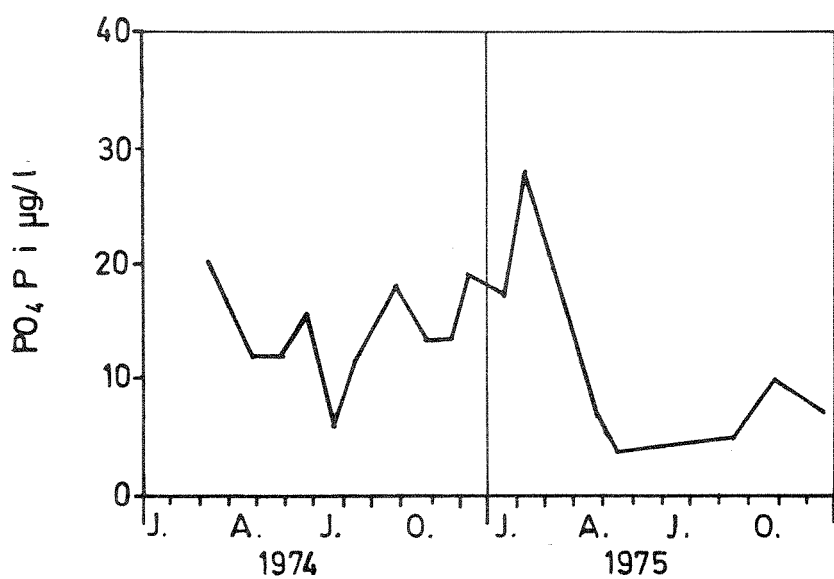
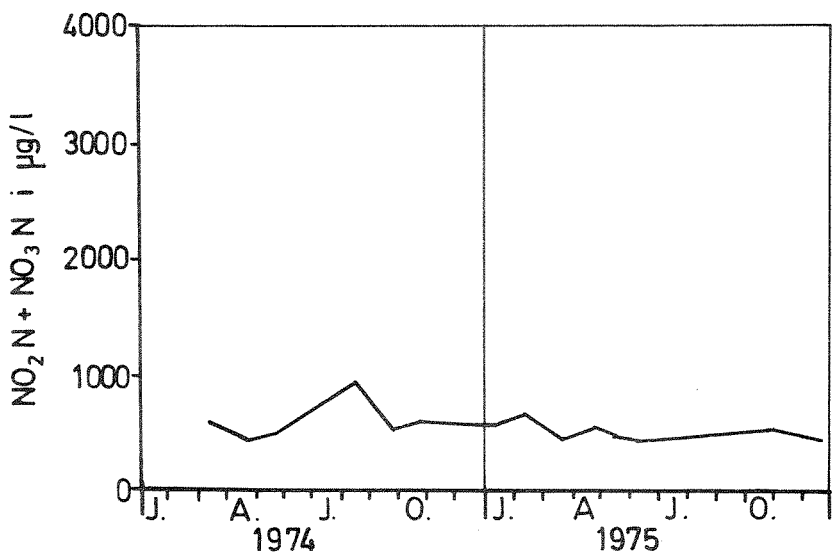
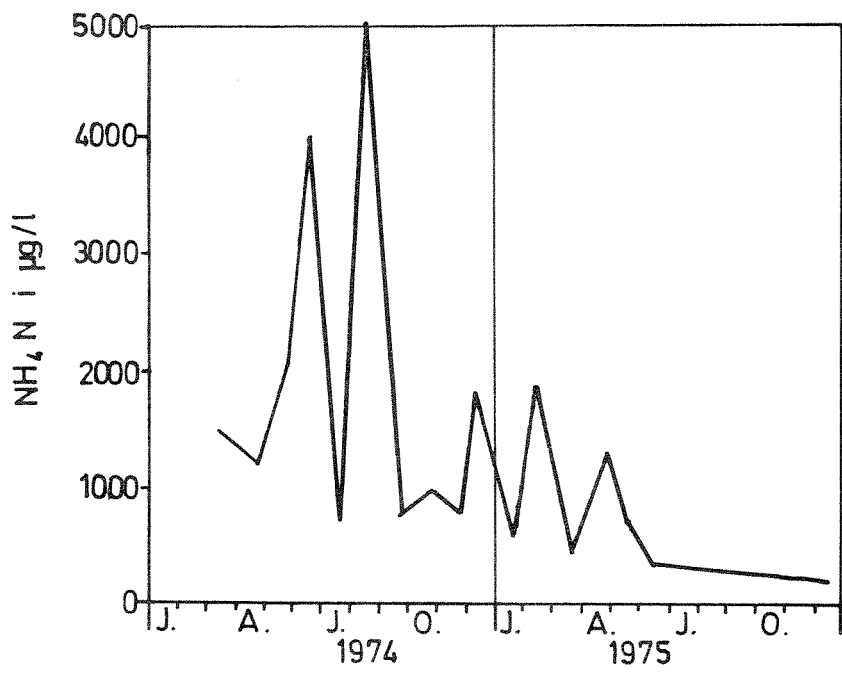


Fig. 8 Næringsalter i overflatevann fra Frierfjorden, st. EE-1.

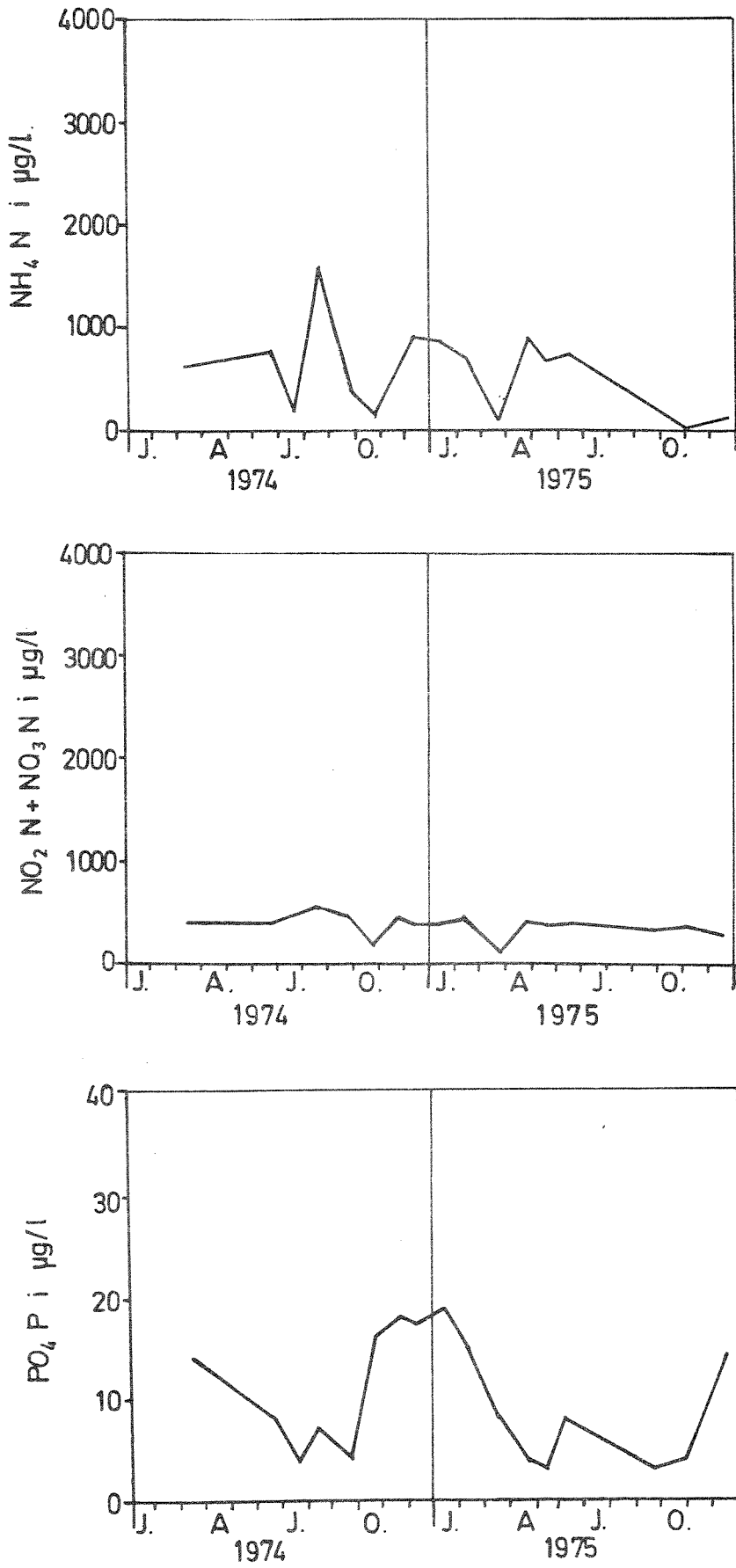


Fig.9 Næringsalter i overflatevann fra Eidangerfjorden, st.DF-1.

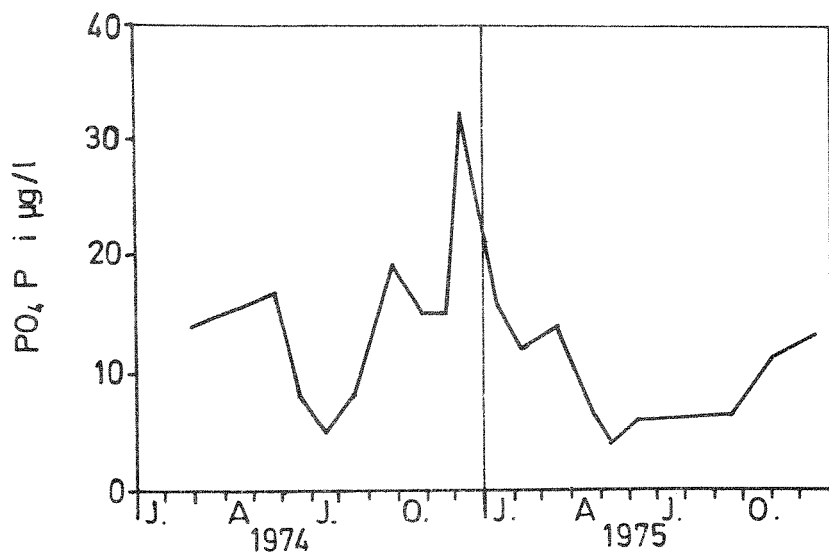
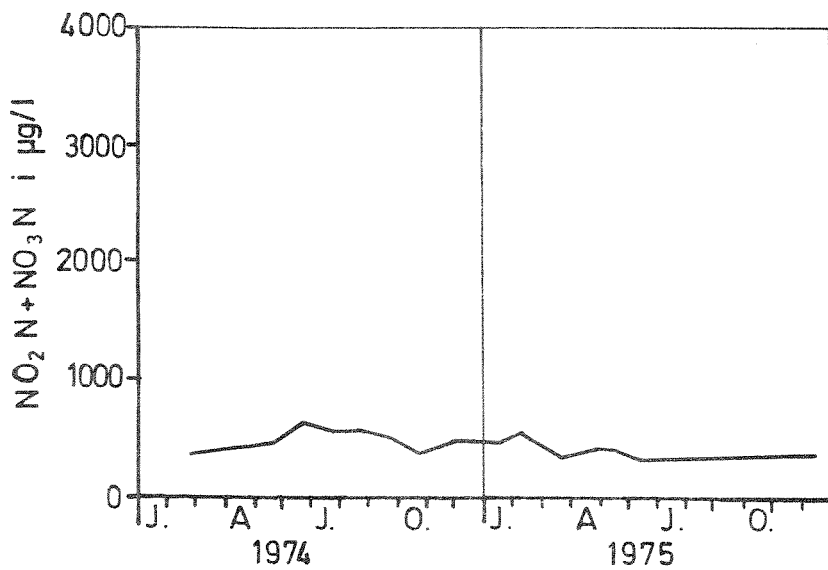
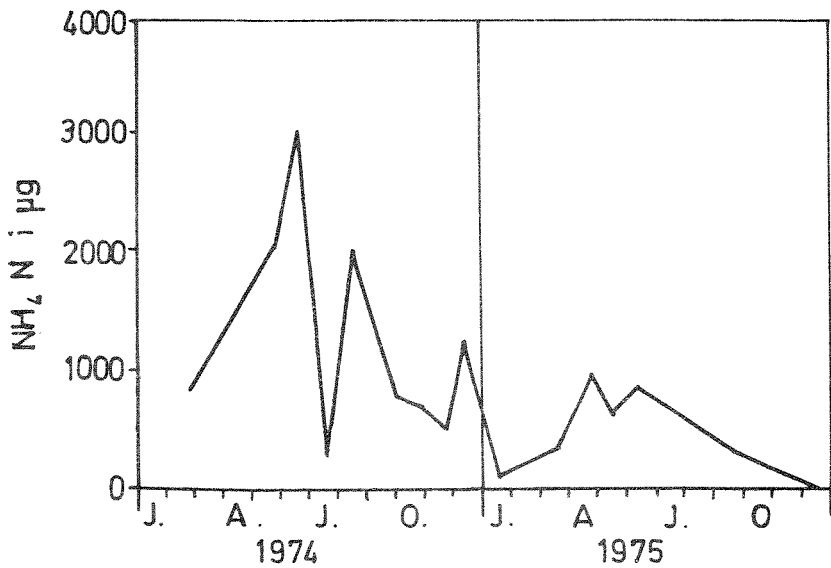


Fig.10 Næringsalter i overflatevann fra Brevikfjorden, st FG-1.

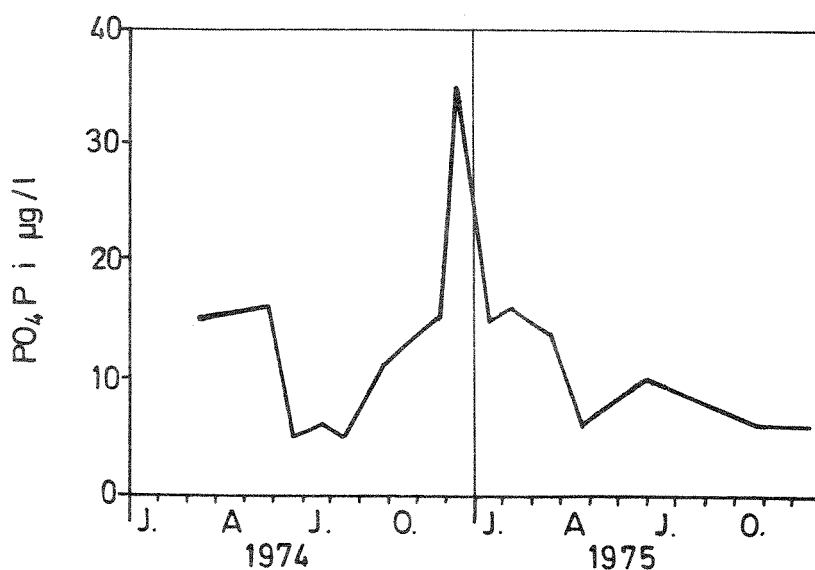
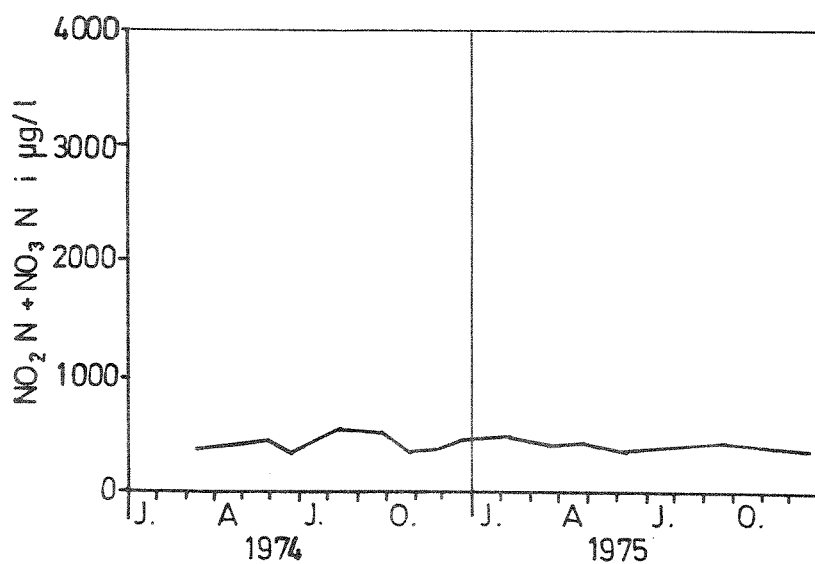
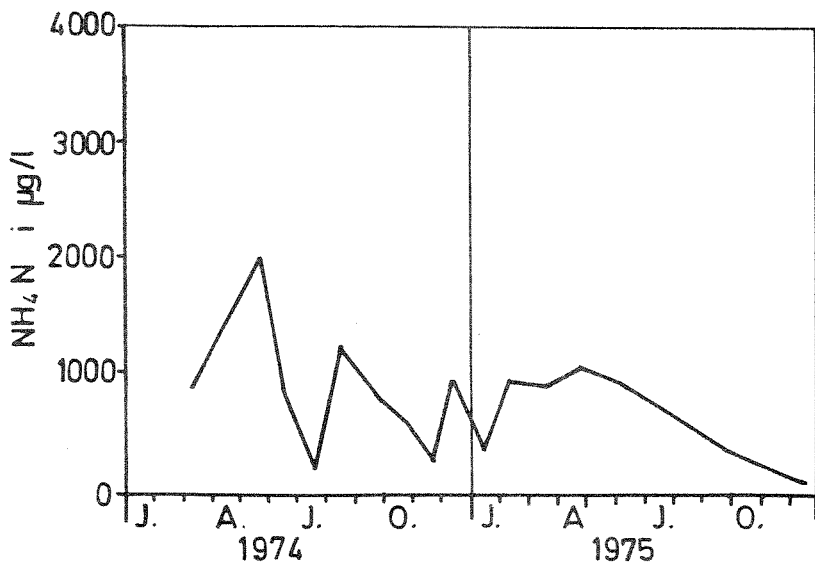


Fig.11 Næringsalter i overflatevann fra Langesundsfjorden, st. GH-1

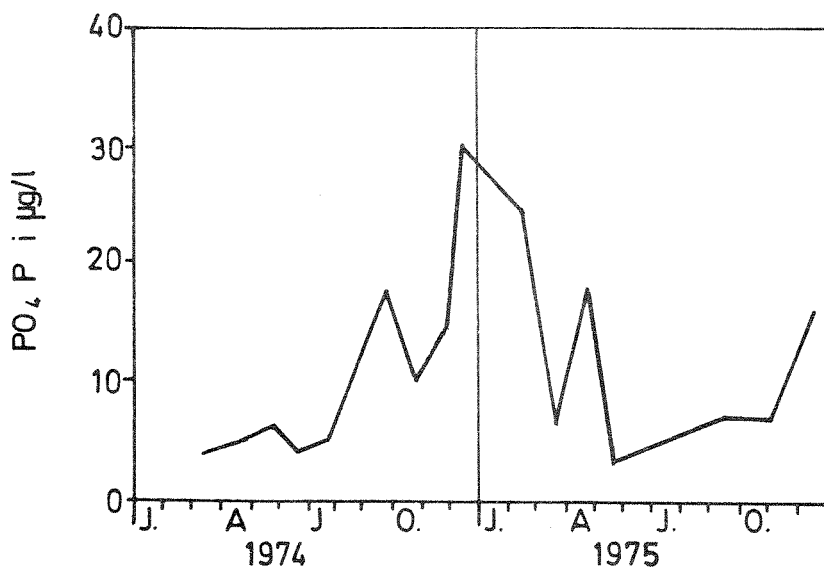
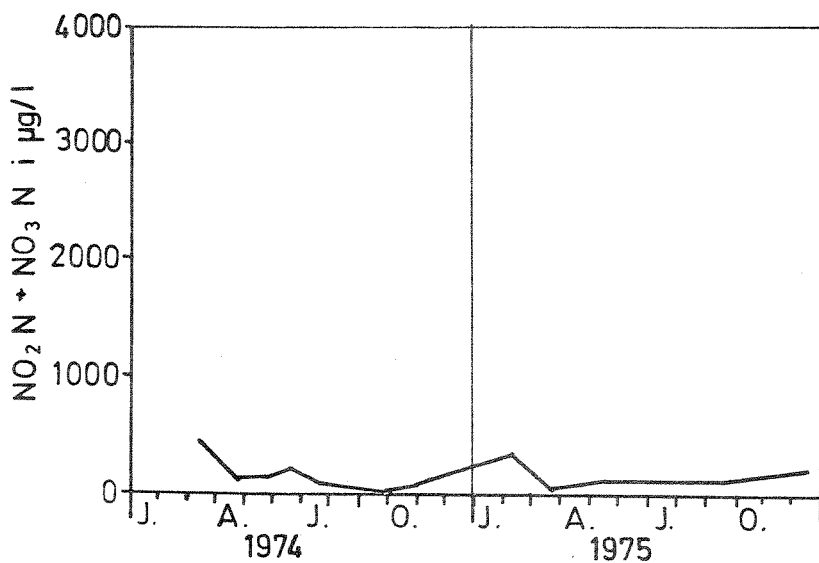
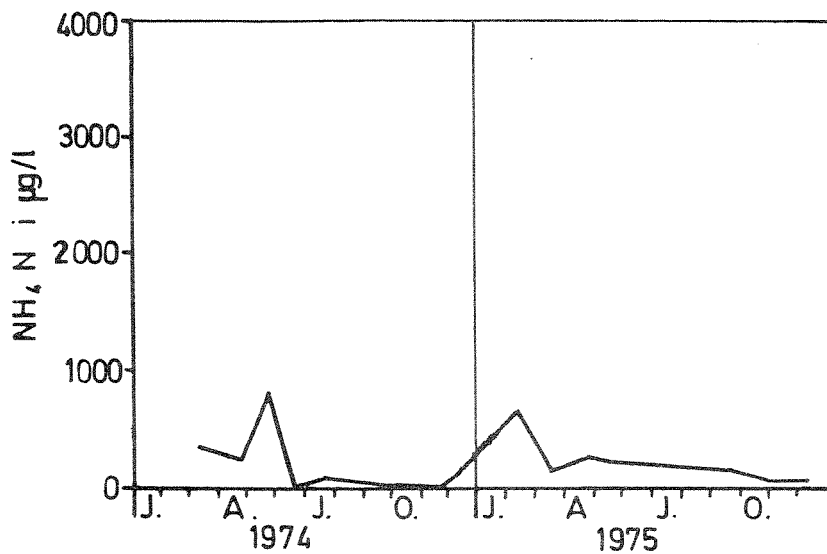


Fig.12 Næringsalter i overflatevann fra Langesundbukta, st. JH·1

området i det hele tatt er begrenset av næringssalter om sommeren, er det derfor bare fosfat - av de undersøkte næringssalter - som kan være begrensende faktor. Sommerverdiene for ortofosfat i Eidangerfjorden-Langesundsfjorden var ikke markert høyere enn i Langesundsbukta, unntatt for stasjon FG-1, som ligger nær Brevik og sundet inn til Frierfjorden.

Innen Frierfjorden (fig. 5-8) viste stasjon BC-1 (nærmest utløpet av Skienselva) stort sett høyest konsentrasjon av ortofosfat og ammonium, noe som tyder på at vi her er nærmest hovedkilden. Konsentrasjonen av alle de analyserte nærings-salter var i undersøkelsesperioden jevnt over høyere i Frierfjorden enn i de utenforliggende områder (fig.9-12). Ortofosfat var det eneste som viste en sesongvariasjon i samsvar med opptak i organismer, altså med et minimum om sommeren.

Også her ligger ortofosfat best an til å bli begrensende næringsfaktor, men sommeren 1974 viste Frierfjorden betydelig høyere fosfatkonsentrasjon enn stasjonen i Langesundsbukta, og periodene med fosfatminimum kortere. Det er derfor tvilsomt om planteplanktonproduksjonen i Frierfjorden da var næringssaltbegrenset.

Sommeren 1975 var imidlertid konsentrasjonene nede på samme nivå som i Eidangerfjorden/Langesundsfjorden og Langesundsbukta.

Det går frem av fig. 48 i rapporten om vannutskiftninger (NIVA 1976b) at sprangsjiktet i Frierfjorden lå høyere i juni, juli og august 1974 enn samme periode i 1975. Dette skyldtes mindre ferskvannstilførsel sommeren 1974 og kan ha medvirket til høyere næringssaltkonsentrasjon i overflaten denne perioden. Imidlertid går det frem av tabell 4 at gjennomsnittlig fosfatutslipp fra Norsk Hydro var redusert fra 0.55 tonn P/døgn siste halvår 1974 til 0.37 tonn P/døgn i 1975. Denne nedgangen er muligens tilstrekkelig stor til å forklare de reduserte overflateverdiene for ortofosfat i Frierfjorden sommeren 1975.

Konsentrasjonsnivåene tyder videre på at planteplanktonet og bakteriene sommeren 1975 stort sett absorberte det tilførte fosfat i Frierfjordens overflatelag, mens det ikke greide det i 1974. En syntes i 1975 å være kommet til en grense der ytterligere reduksjon av fosfattilførselen ville gitt en reduksjon av planteplanktonproduksjonen i Frierfjorden.

De meget høye ammoniumverdiene i Frierfjordens overflatevann (fig. 5-8) fortjener spesiell oppmerksomhet, idet ammonium er vist å kunne ha skadevirkninger på fisk og andre akvatiske organismer. Ifølge EPA (1972) vil konsentrasjoner av ikke-jonisk ammoniakk på 0.4 mg/l eller høyere bety en fare for marine organismer, mens verdier lavere enn 0.01 mg/l betyr minimal risiko for skadeeffekter. Siden saltholdigheten i Frierfjordens overflatevann oftest er svært lav, er det også aktuelt å se på EPAs anbefaling for ferskvann. Her anbefales at ikke-jonisk ammoniakk ikke overskrider 0.02 mg/l noen tid eller sted. Både i ferskvann og sjøvann kan biotester vise at det er ønskelig med lavere grenser i det enkelte tilfelle.

Ikke-jonisk ammoniakk (NH_3) som er den giftige formen, står i likevekt med ammoniumjoner, NH_4^+ , i vannet. Denne likevekten er sterkt pH-avhengig. I følge EIFAC (1970) gjelder sammenhengen:

$$\text{Prosent ikke-jonisk ammoniakk} = \frac{100}{1 + \text{antilog}(pka - pH)}$$

der pka = den negative logaritmen til jonasjonskonstanten. Jonisasjonskonstanten er temperaturavhengig.

Tabell 7. Jonisasjonskonstantens temperaturavhengighet (Etter EIFAC 1970)

| Temperatur °C | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---------------|------|------|------|------|------|
| pka | 9.90 | 9.73 | 9.56 | 9.40 | 9.25 |

Tar en som utgangspunkt en pH på 8.0 og en temperatur på 20°C, som representerer de ugunstigste forhold, vil en altså ha 3.8% ikke-jonisk ammoniakk av den totale ammonium-konsentrasjonen. Med de målte ammoniumverdier på opptil 6 mg/l sommeren 1974, gir dette opptil 0.2 mg/l ikke-jonisk ammoniakk. En må imidlertid ta forbehold om nøyaktigheten av dette tallet, både fordi den anvendte analysemetode kan gi feil ved så høye verdier, og fordi dissosiasjonen av ammonium kan være noe annerledes i brakkvann enn i ferskvann. Når en sammenlikner med EPAs anbefalinger, er imidlertid verdiene så høye at faren for skade-effekter er til stede. Spotte (1970) refererer forsøk med lakseyngel der mindre enn 0.02 mg/l ikke-jonisk ammoniakk ga skader på gjellefilamentenes hudlag. Ved pH 7.5-8 og 20°C svarer dette til en total ammoniumkonsentrasjon på ca. 0.5 mg/l. Ammoniumkonsentrasjonene en har målt i Frierfjordens overflatelag (fig. 5-8) lå i en stor del av undersøkelsesperioden høyere enn dette. Oktober- og desemberverdiene for 1975 ligger imidlertid lavere enn 0.4 mg/l på alle Frierfjordstasjonene. En må anta at de høyeste konsentrasjonene en har målt kan ha medført endringer i vandringsmønsteret hos fisk.

Ut fra hensynet til fisk og sannsynligvis også andre dyr viser de utførte målinger at det er ønskelig med en reduksjon av ammoniumtilførslene til Frierfjorden i forhold til utslippsmengdene i undersøkelsesperioden. En er kjent med at det er planlagt betydelig reduksjon av Norsk Hydros utslipp fram til 1980. Men det er usikkert om dette vil være tilstrekkelig. En kan antyde at det ville være ønskelig med en reduksjon av utslippene i forhold til utslippene i undersøkelsesperioden slik at ammoniumkonsentrasjon i Frierfjordens brakkvann holder seg under 0.5 µg/l. For en sikrere fastsettelse av grenseverdiene bør det gjøres biotester med f.eks. laksefisk i brakkvann.

Det intermediære vannlag

I Frierfjorden begynner det intermediære vannlag oftest i 6-8 m dyp, og når ned til ca. 25-35 m. I fjordområdene utenfor Brevik opptrer vanligvis et intermediært vannlag mellom 6-8 m og ca. 50 m dyp.

Mens Frierfjordens brakke overflatelag viser en netto-transport utover, påvirkes den intermediære vannmassen særlig av den i gjennomsnitt innadgående kompensasjonsstrømmen, tidevannsstrømmer, vinddrevne strømmer og mer sporadiske terskeloverskyllinger (NIVA 1976b).

I det intermediære vannlag og dypvannet er fosfatkonsentrasjonene framstilt som langsgående dybdesnitt for de enkelte tokt (fig. 13-28) og delvis som tidsisopleter (fig. 29 og 30). Tidsisopletdiagrammet viser hvordan fosfatkonsentrasjonen på en enkelt stasjon varierer med dyp (loddrett) og tid (vannrett) ved at det er trukket linjer gjennom punkter med samme konsentrasjon.

Nitrogenforbindelsene er viet noe mindre oppmerksomhet som næringssalter, da de forelå i stort overskudd i forhold til ortofosfat i overflatelaget. Eventuelle tilførsler av nitrogenforbindelser fra det intermediære vannlag til overflatelaget kan neppe spille noen rolle for planteplanktonproduksjonen. Nitrogenforbindelsene er derfor bare framstilt som tidsisopleter for to utvalgte stasjoner, en i Frierfjorden og en i Breviksfjorden (fig.31-34).

På vertikalsnittene for ortofosfat (fig.13-28) framtrer kompensasjonsstrømmen ofte ved et fosfat-minimum fra sprangsjiktet og ned til ca. 15 m dyp i ytre del av Frierfjorden. Dette var mer eller mindre utpreget for toktene i mars, juni og september, men ikke for desembertoktene, da ortofosfat var mer jevnt fordelt i de øvre og intermediære vannlag.

Langsgående dybdesnitt Frierfjorden - Langesundsbukta

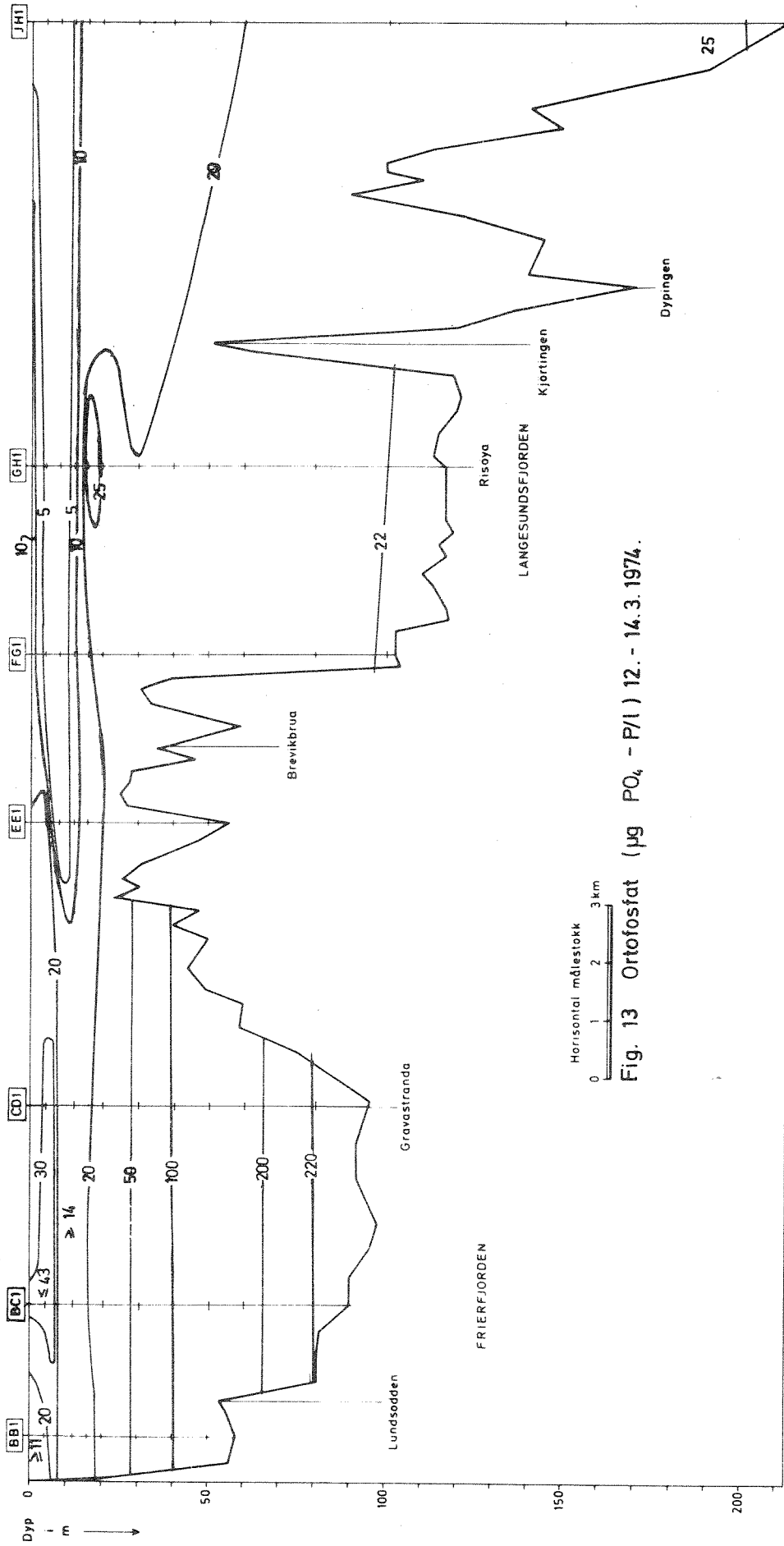


Fig. 13 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4 - \text{P/I}$) 12. - 14.3.1974.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

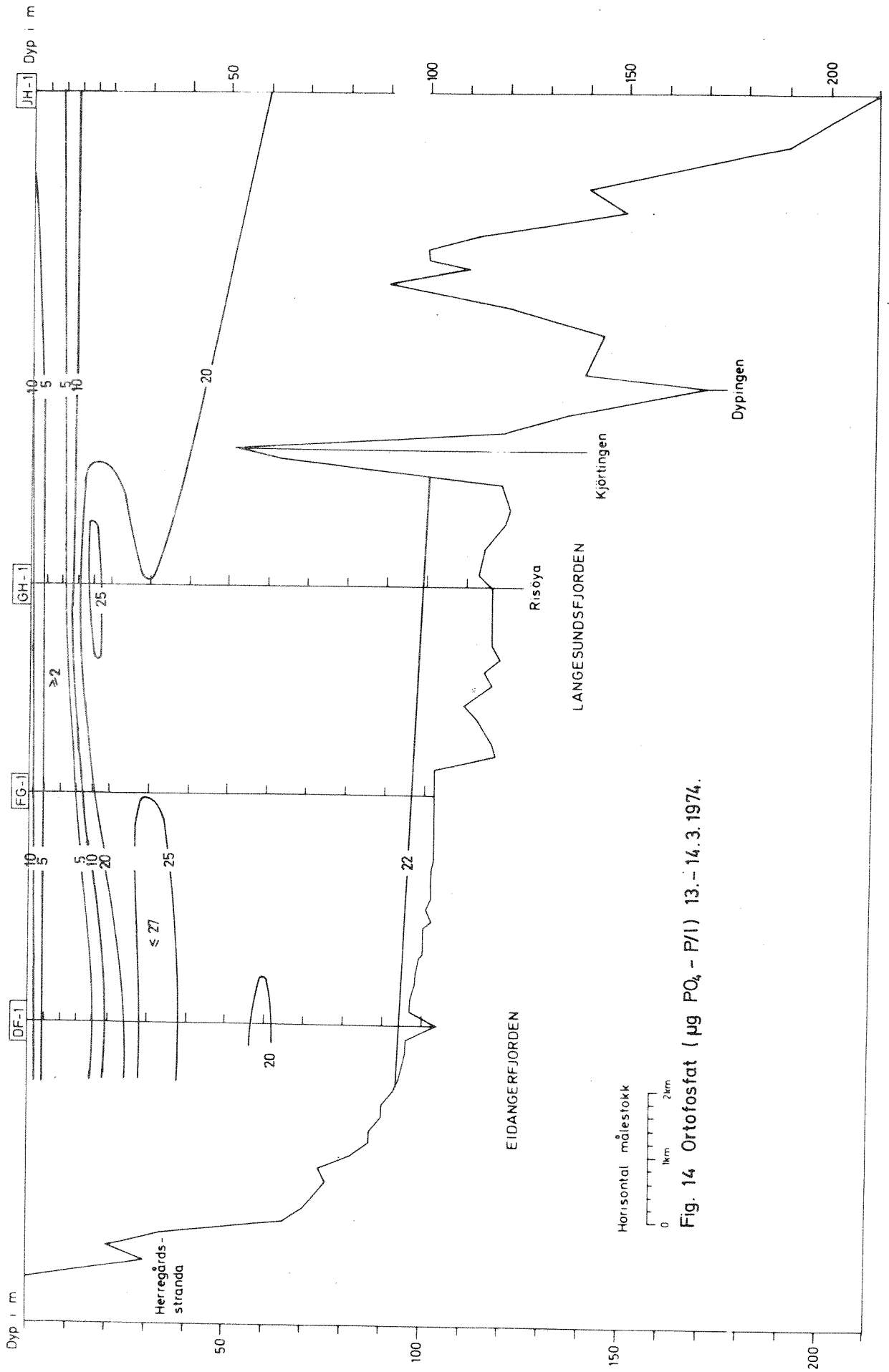


Fig. 14 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4 - \text{P}/\text{l}$) 13.-14.3.1974.

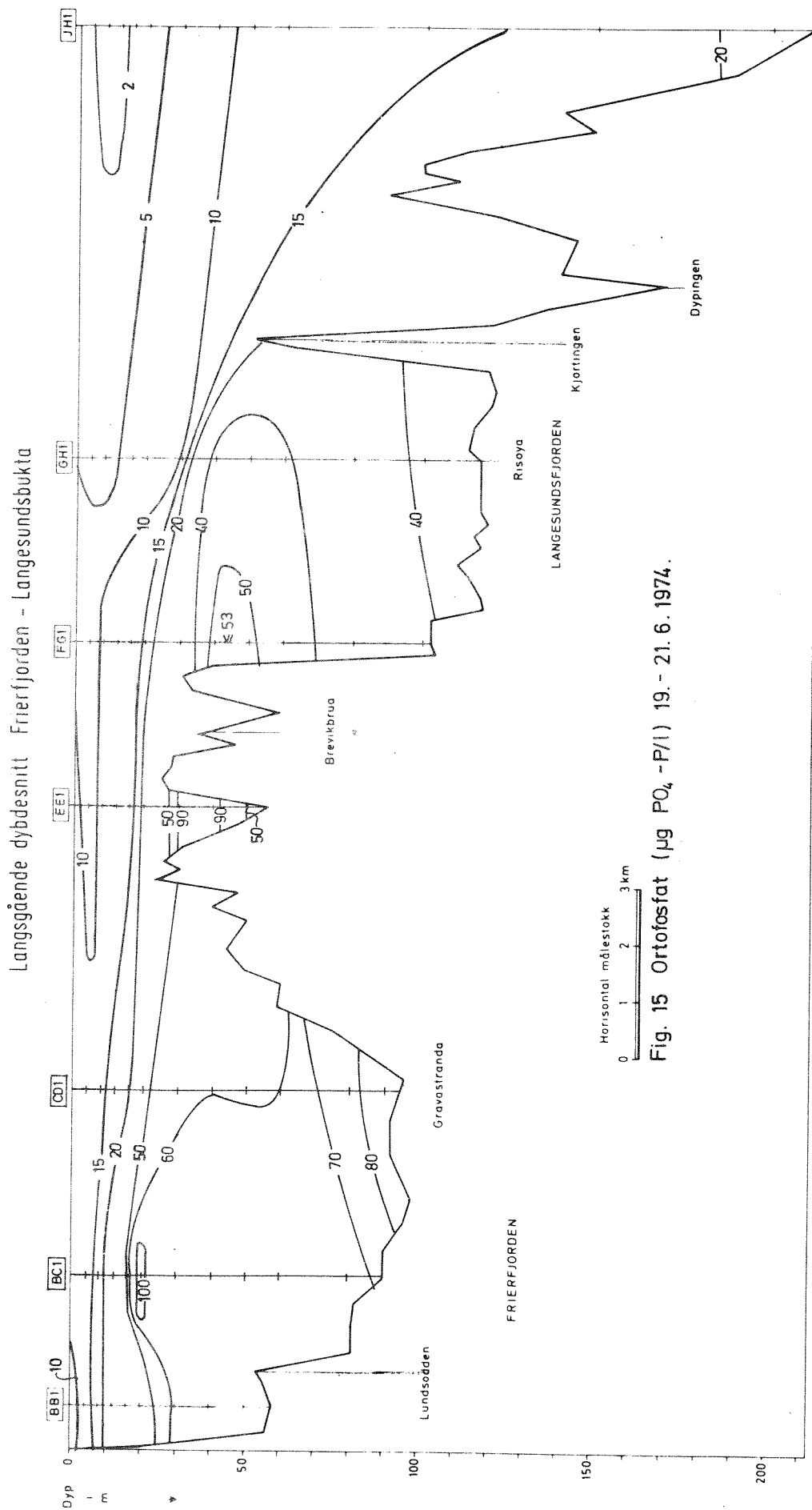


Fig. 15 Ortfofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 19. - 21. 6. 1974.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

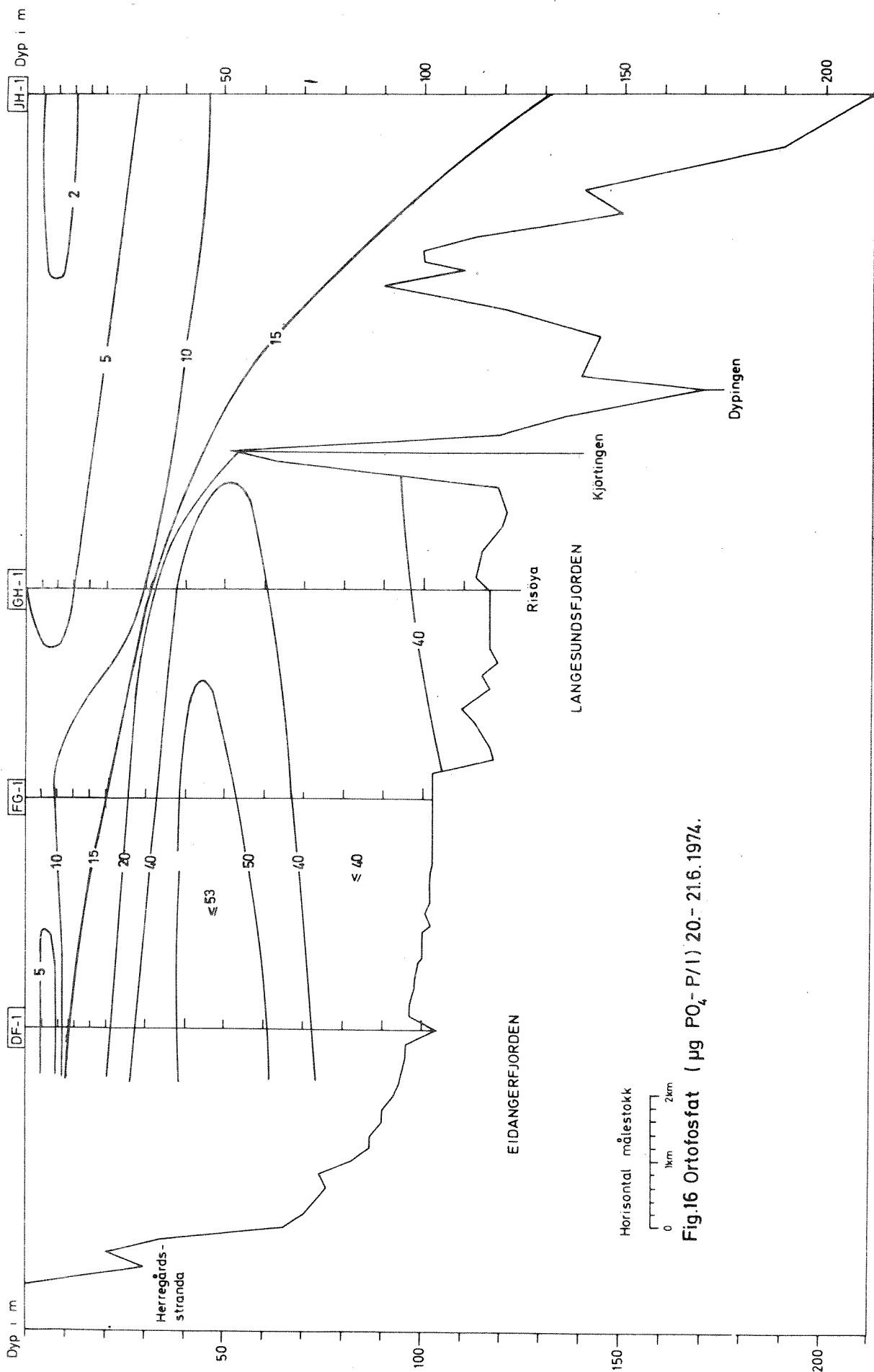


Fig.16 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 20.- 21.6.1974.

Langsgående dybdesnitt Frierfjorden - Langesundsbukta

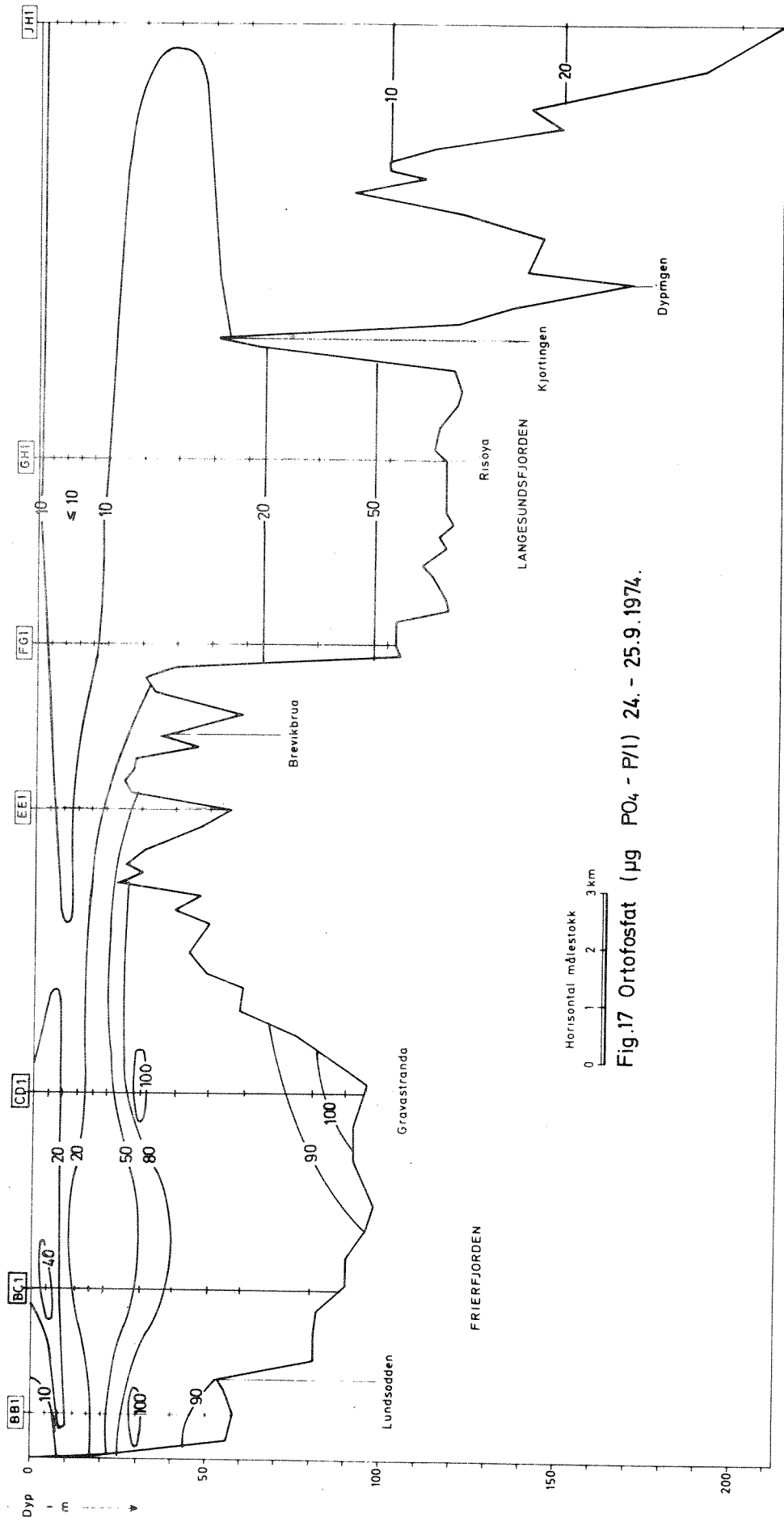


Fig.17 Orttofostat ($\mu\text{g PO}_4 - \text{P}/\text{l}$) 24. - 25.9.1974.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

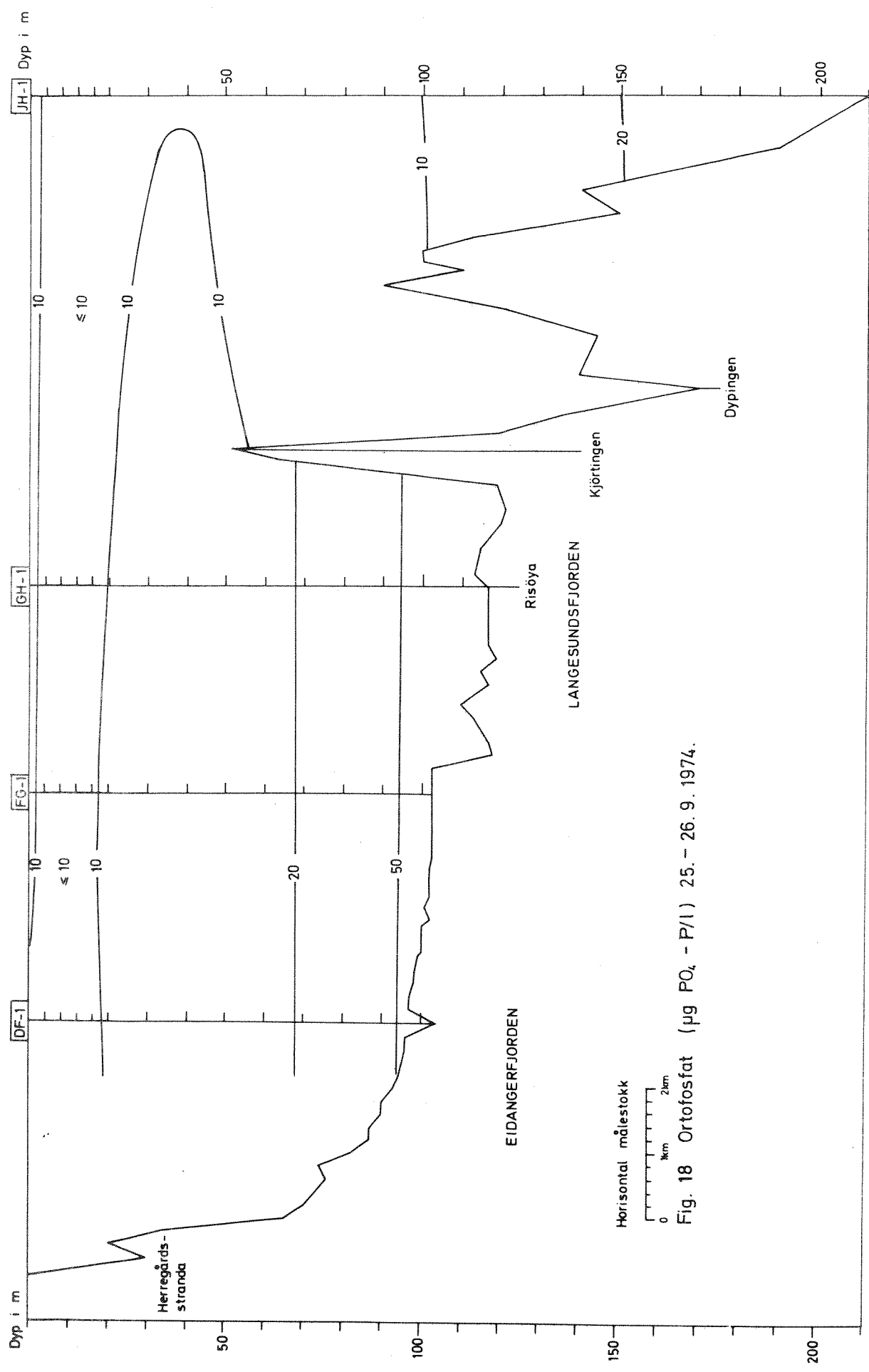


Fig. 18 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4 - \text{P}/\text{l}$) 25. - 26. 9. 1974.

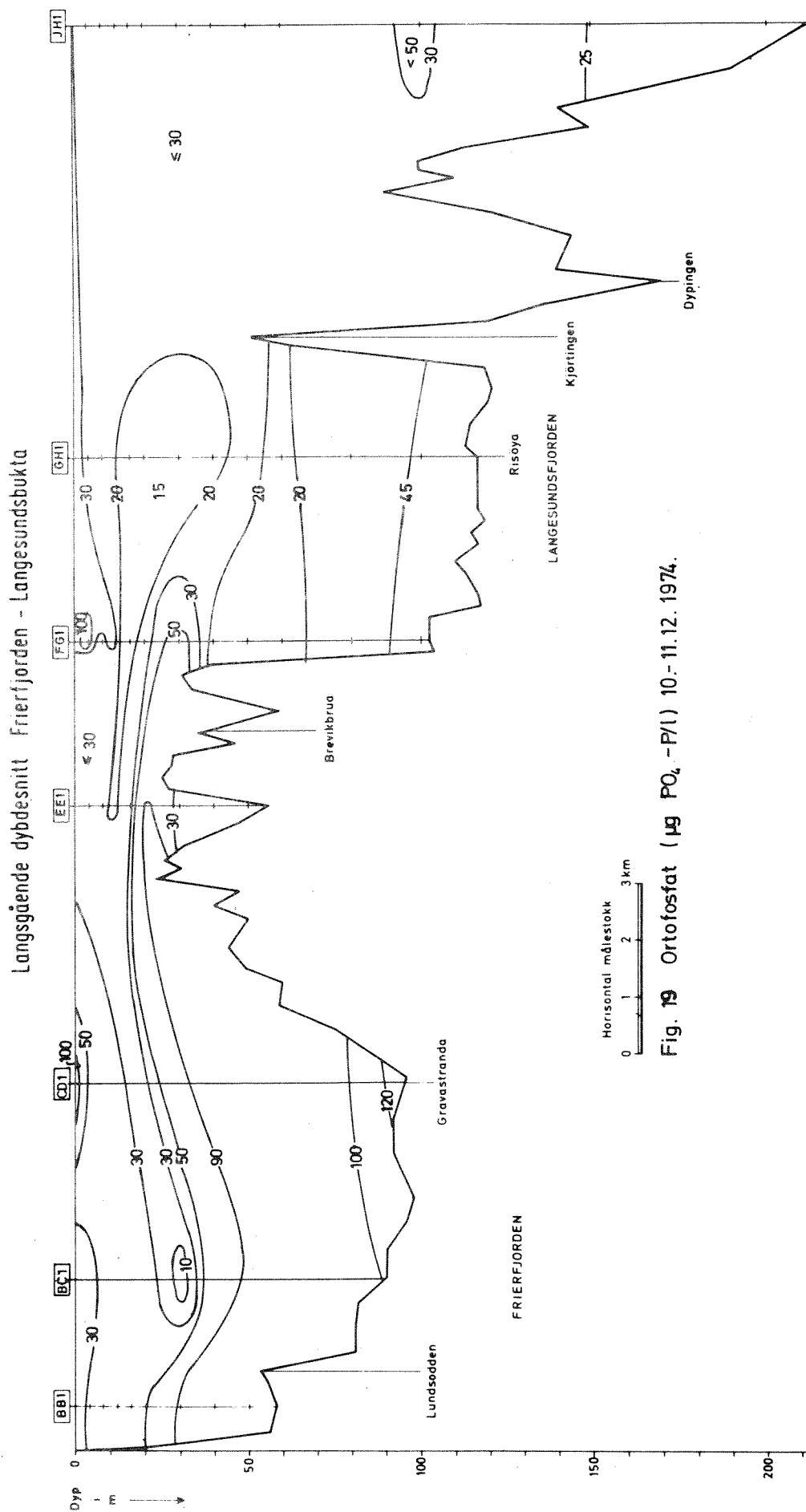


Fig. 19 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 10.-11.12. 1974.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

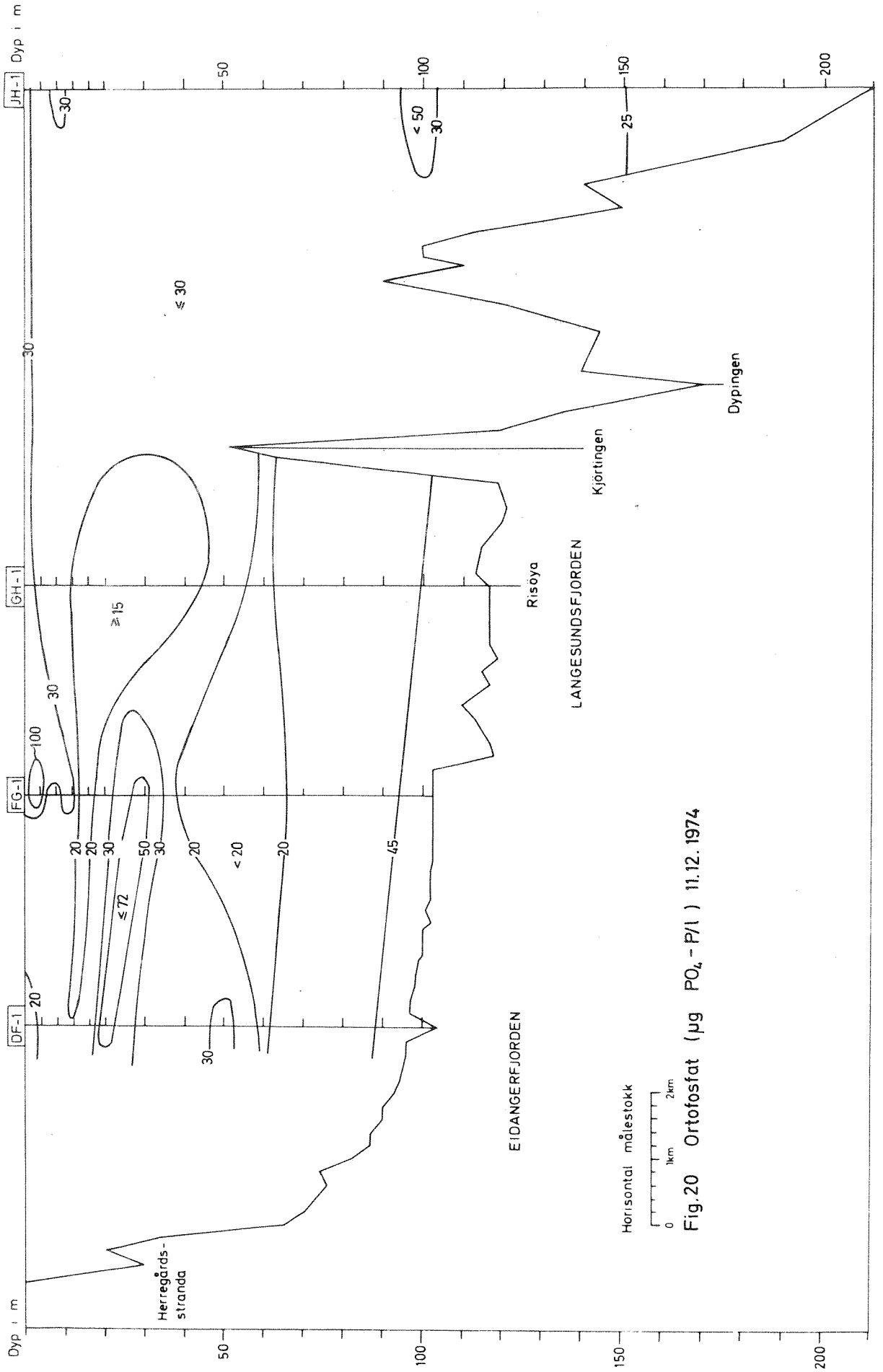


Fig.20 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4 - \text{P/l}$) 11.12.1974

Horisontal målestokk
0 1km 2km

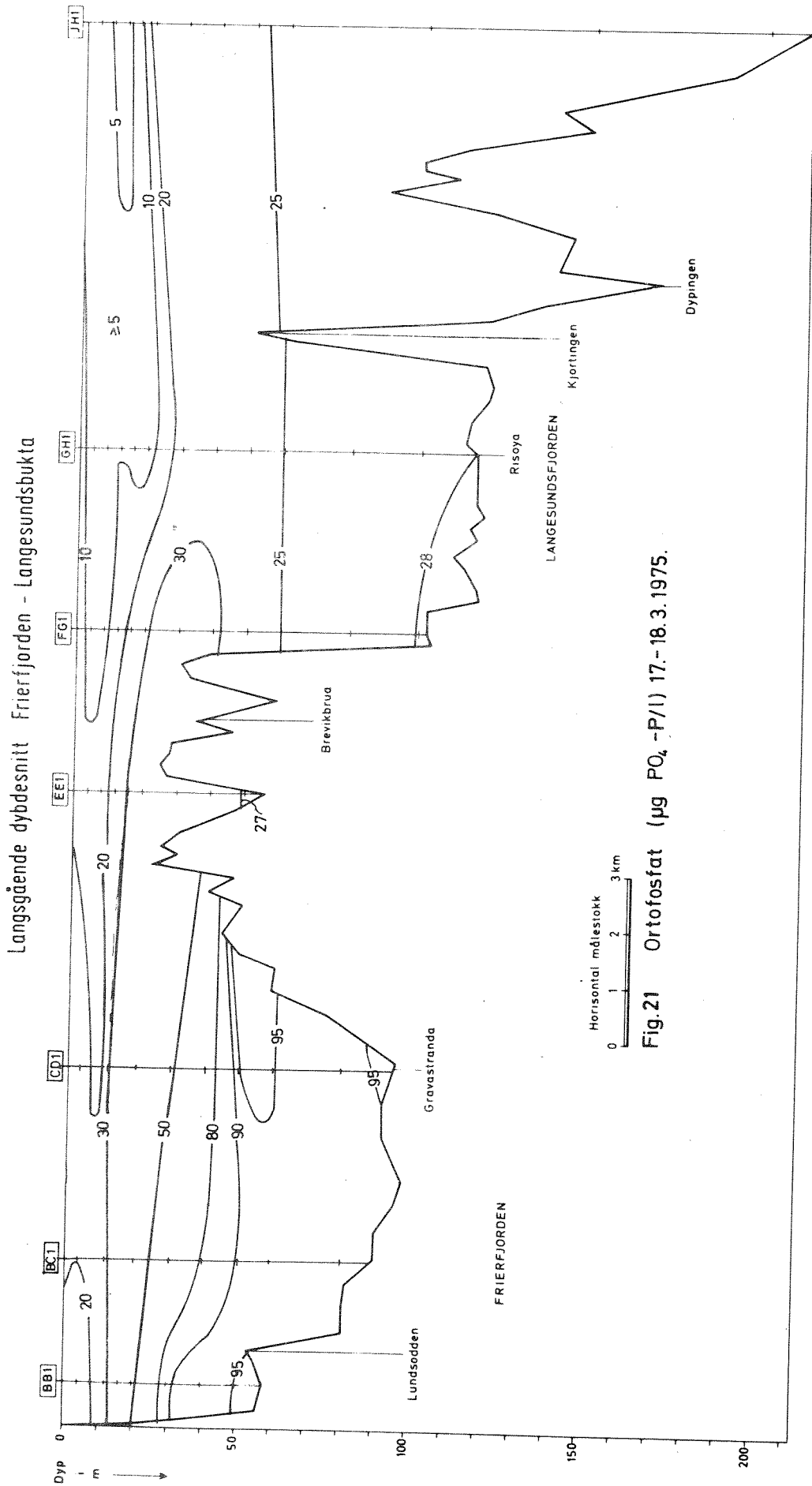


Fig.21 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 17.-18.3.1975.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

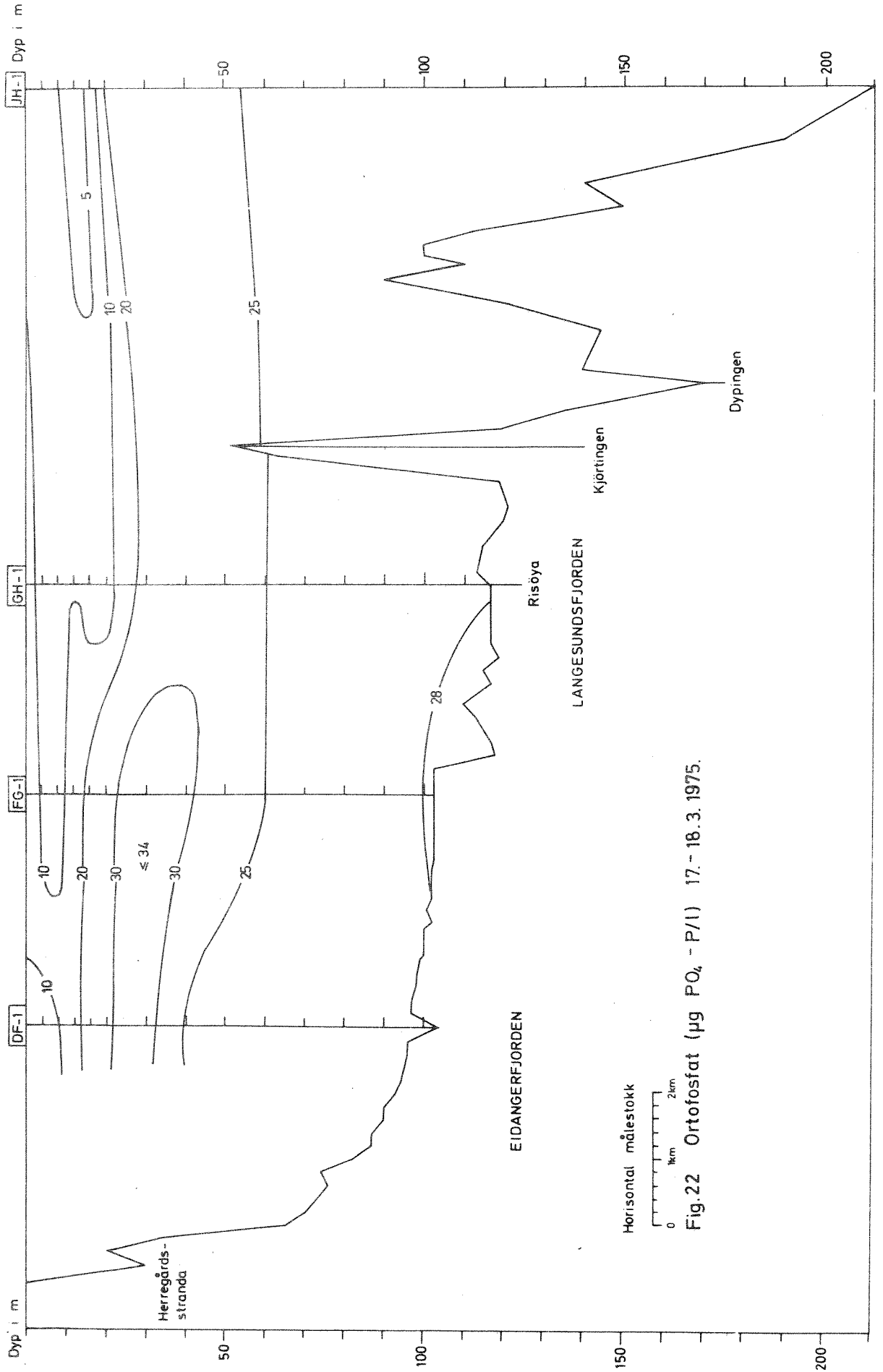


Fig.22 Ortfofosfat ($\mu\text{g PO}_4 - \text{P}/\text{l}$) 17.-18.3.1975.

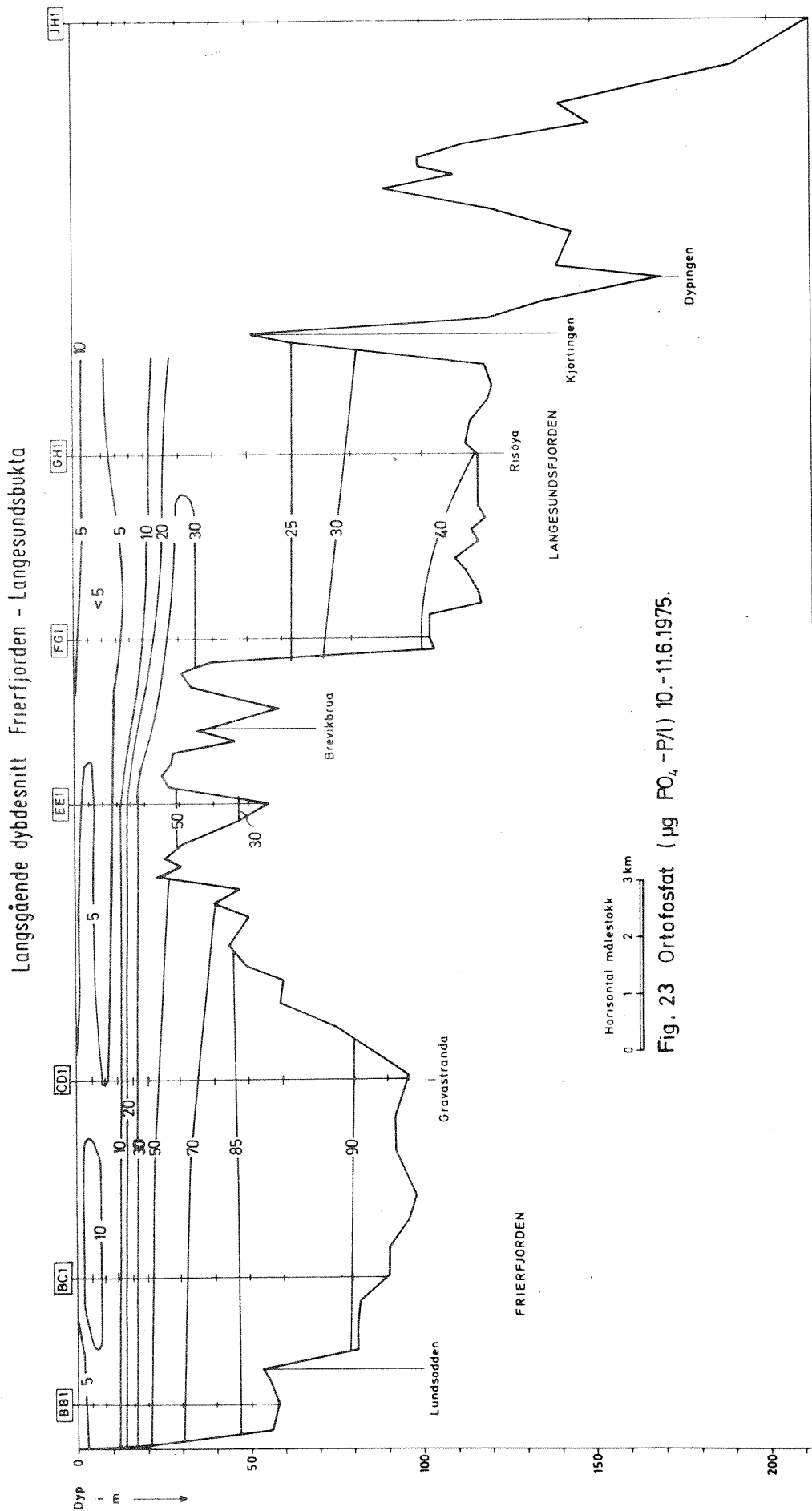
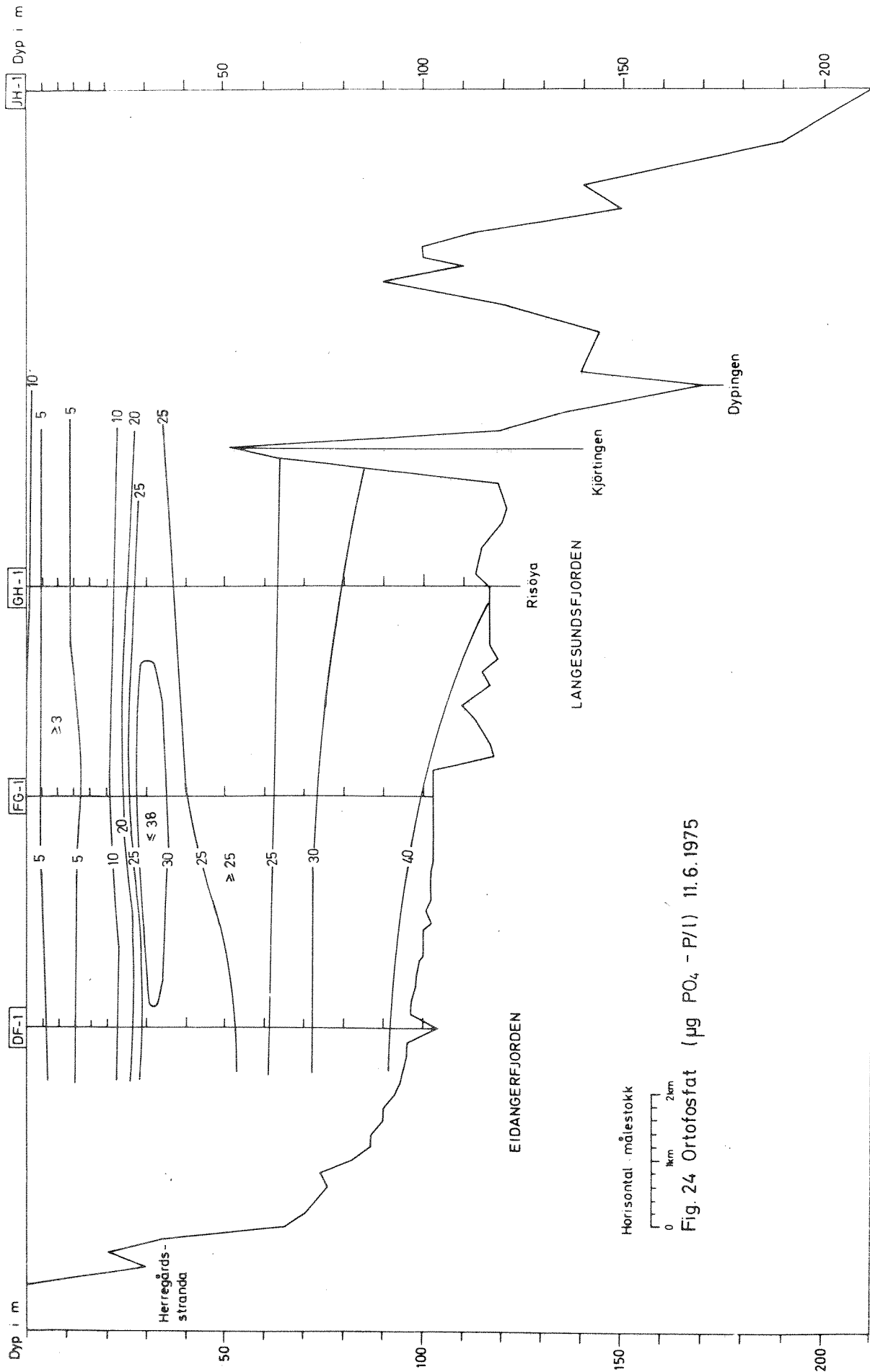


Fig. 23 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 10.-11.6.1975.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta



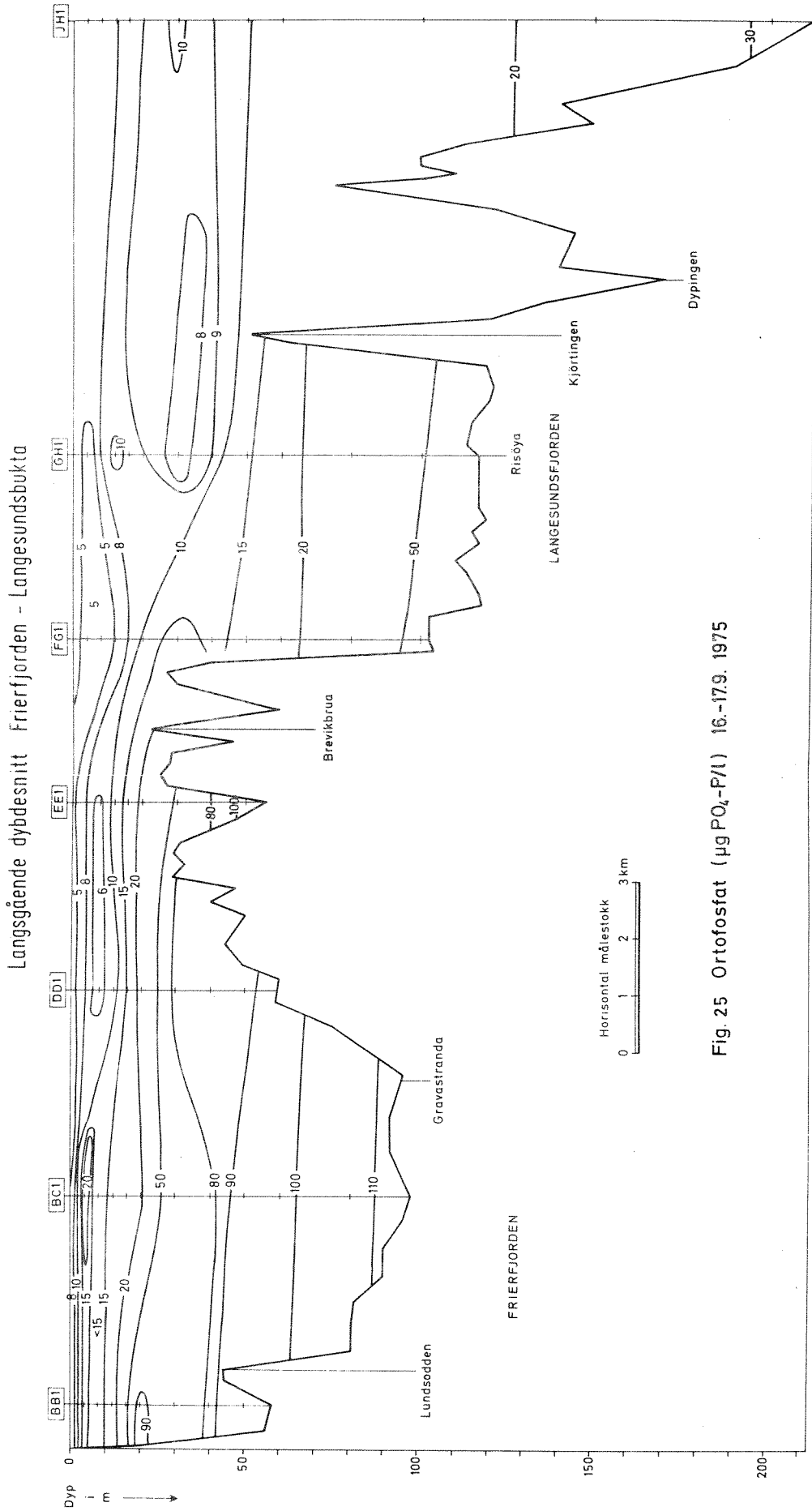


Fig. 25 Orttofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 16.-17.9. 1975

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

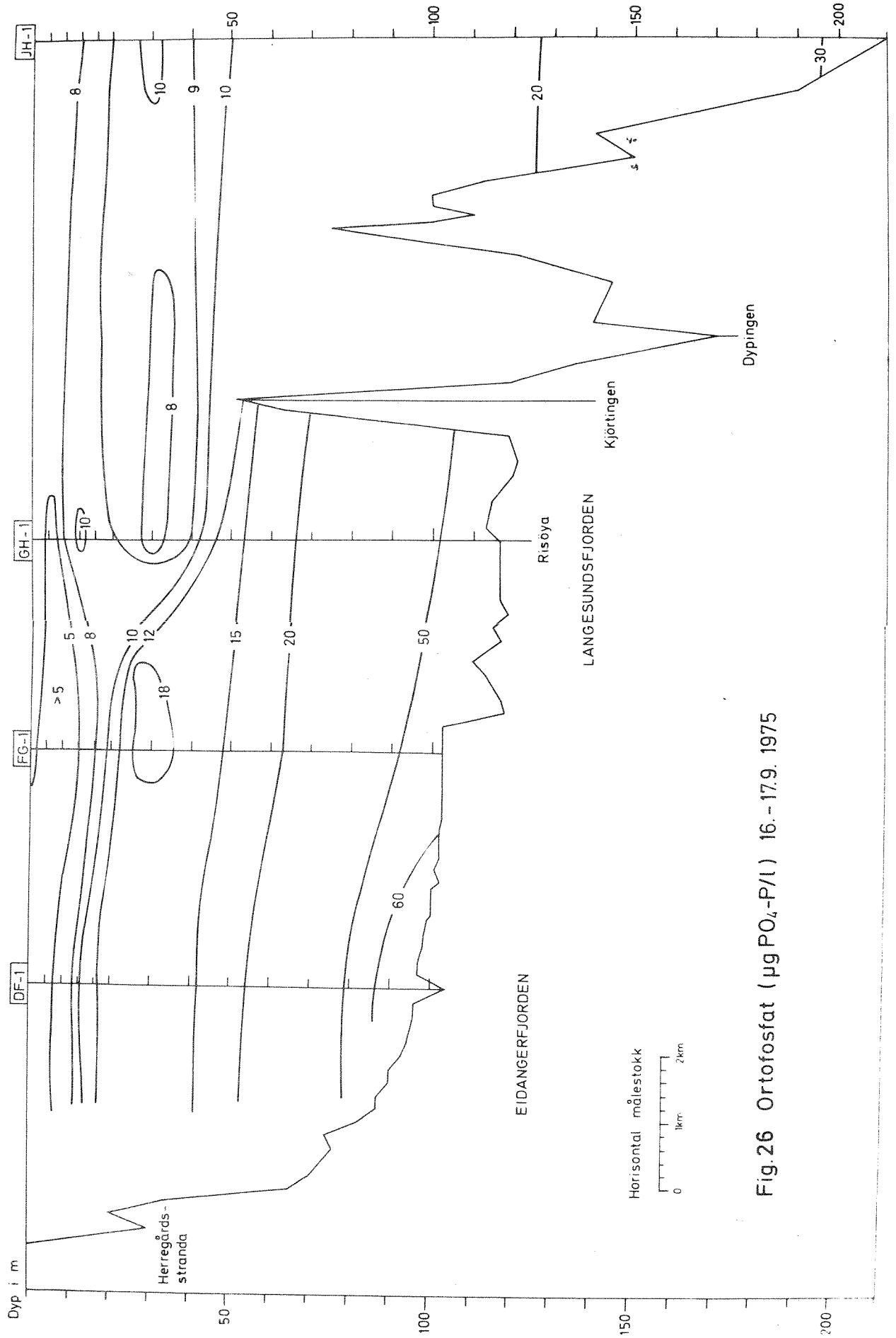


Fig.26 Ortosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 16.-17.9. 1975

Langsgående dybdesnitt Frierfjorden - Langesundsbukta

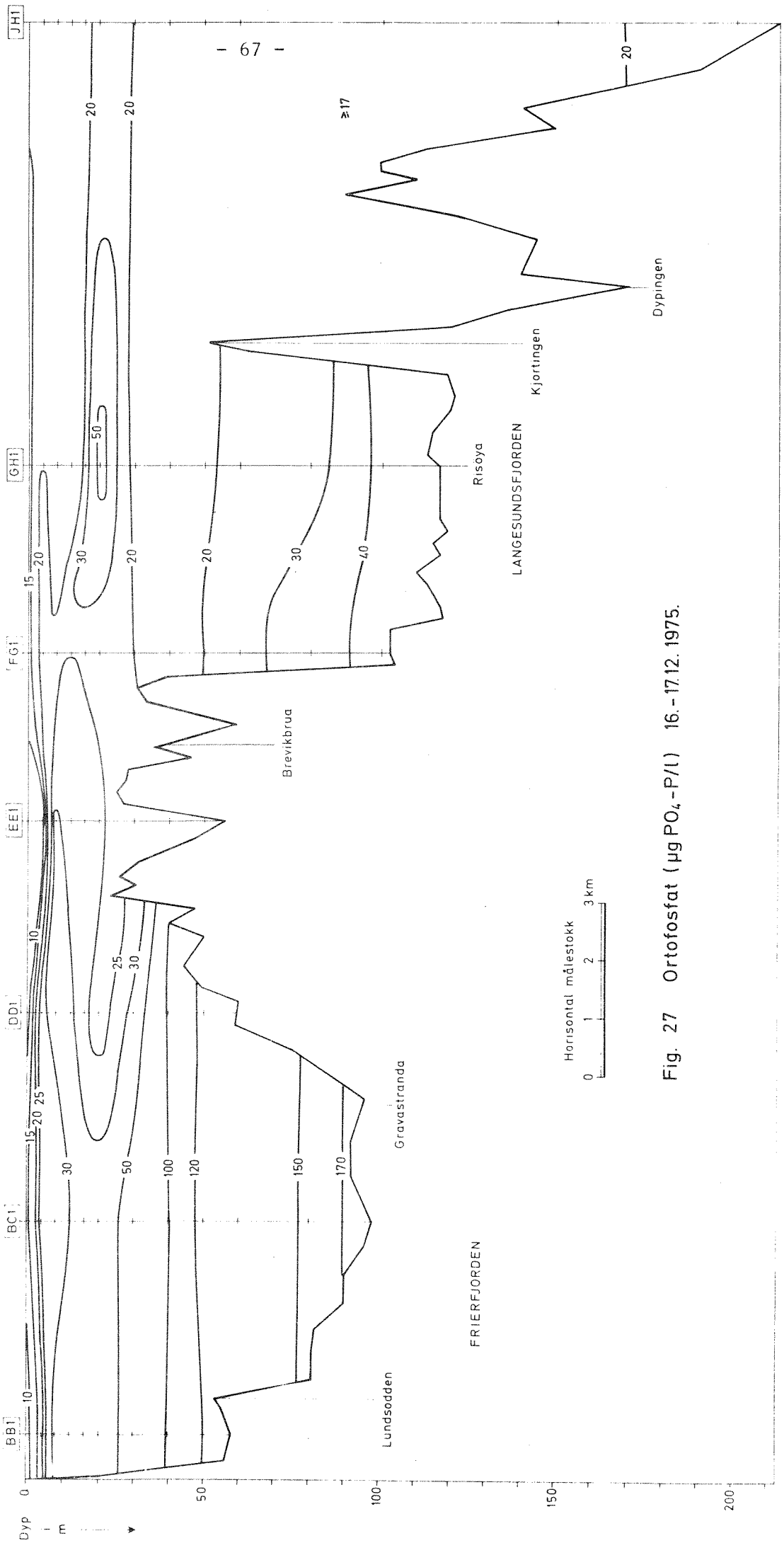


Fig. 27 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 16.-17.12.1975.

Langsgående dybdesnitt Eidangerfjorden - Langesundsbukta

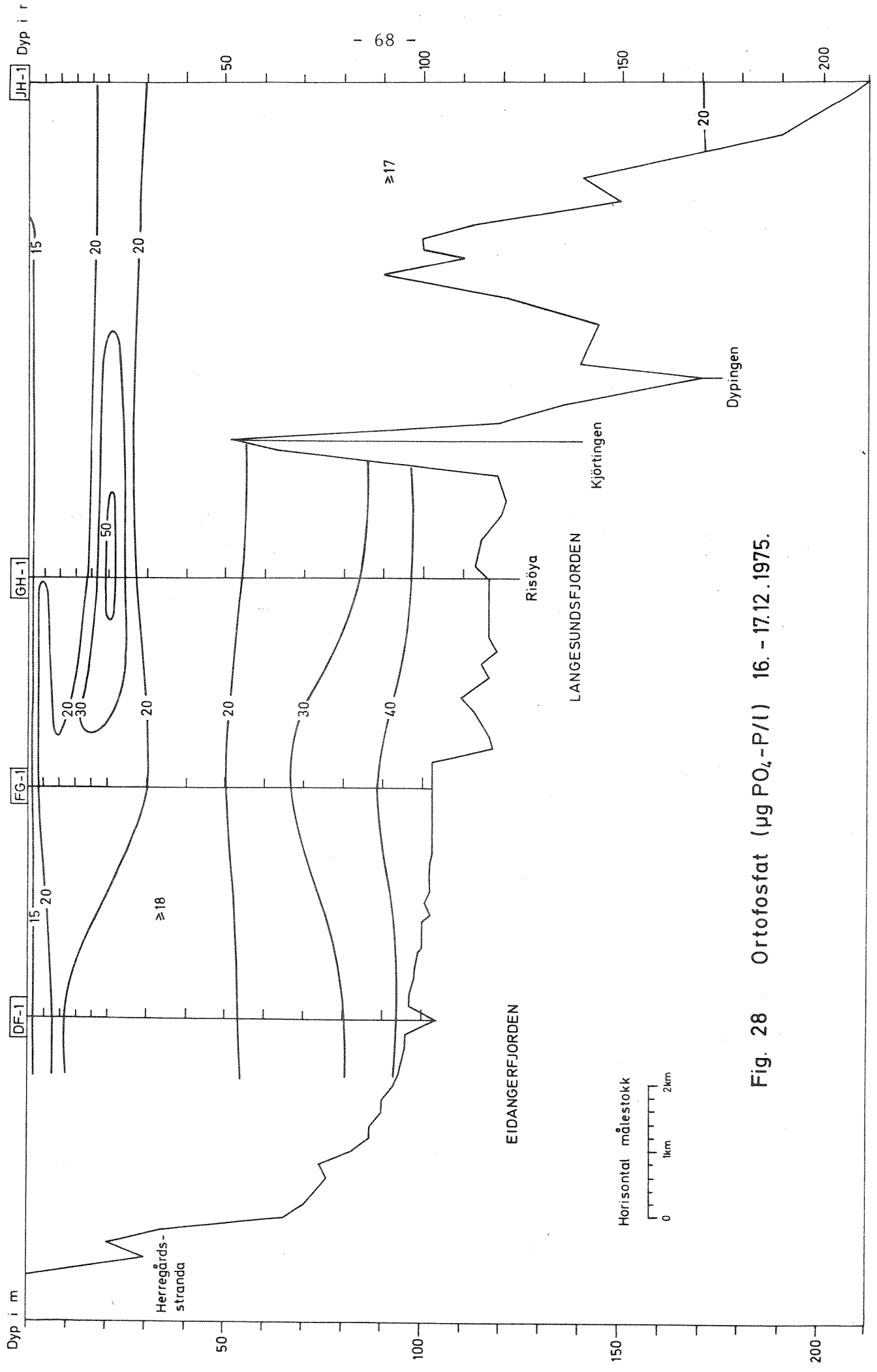


Fig. 28 Ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$) 16. - 17.12.1975.

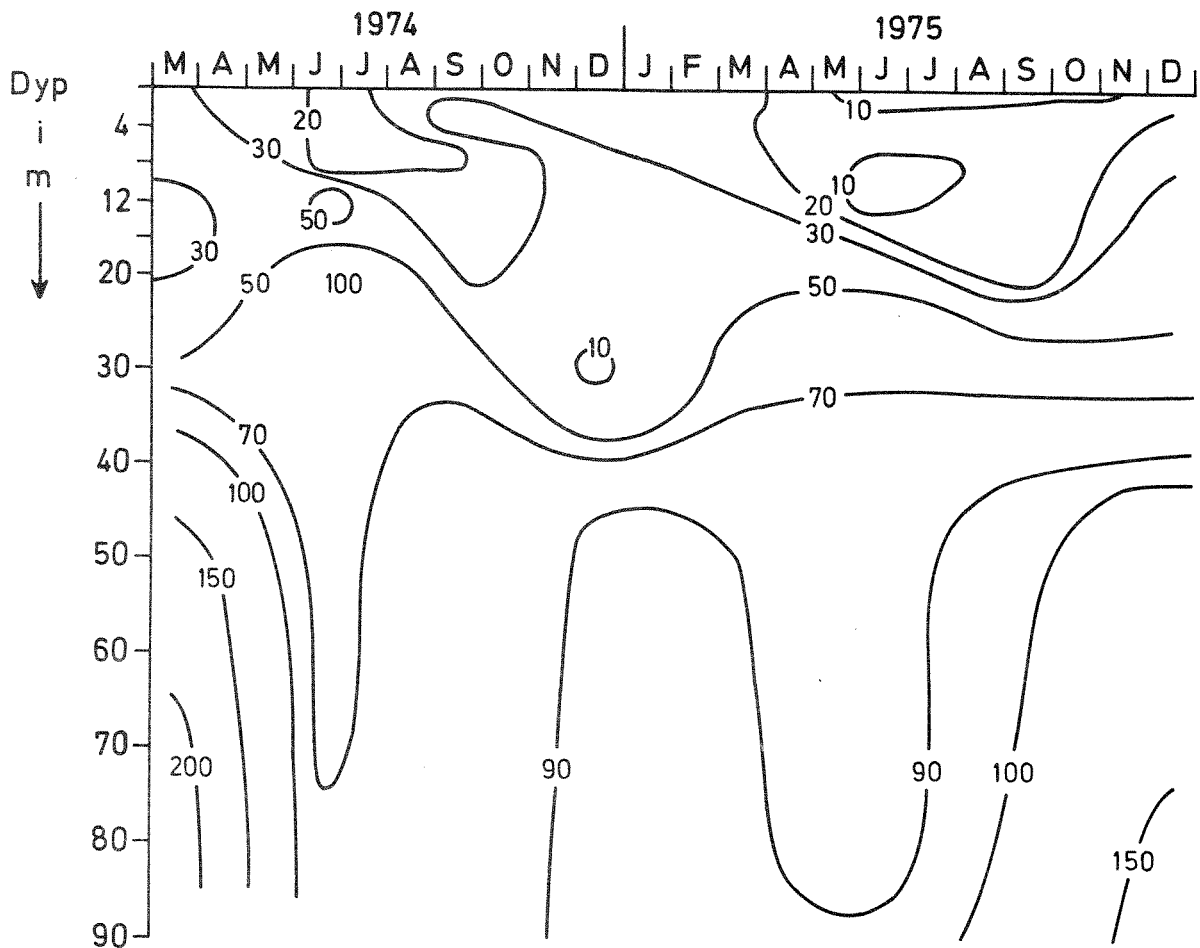


Fig.29 Tidssisopleter for ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$),
st. BC-1, 14/3 1974 - 16/12 1975

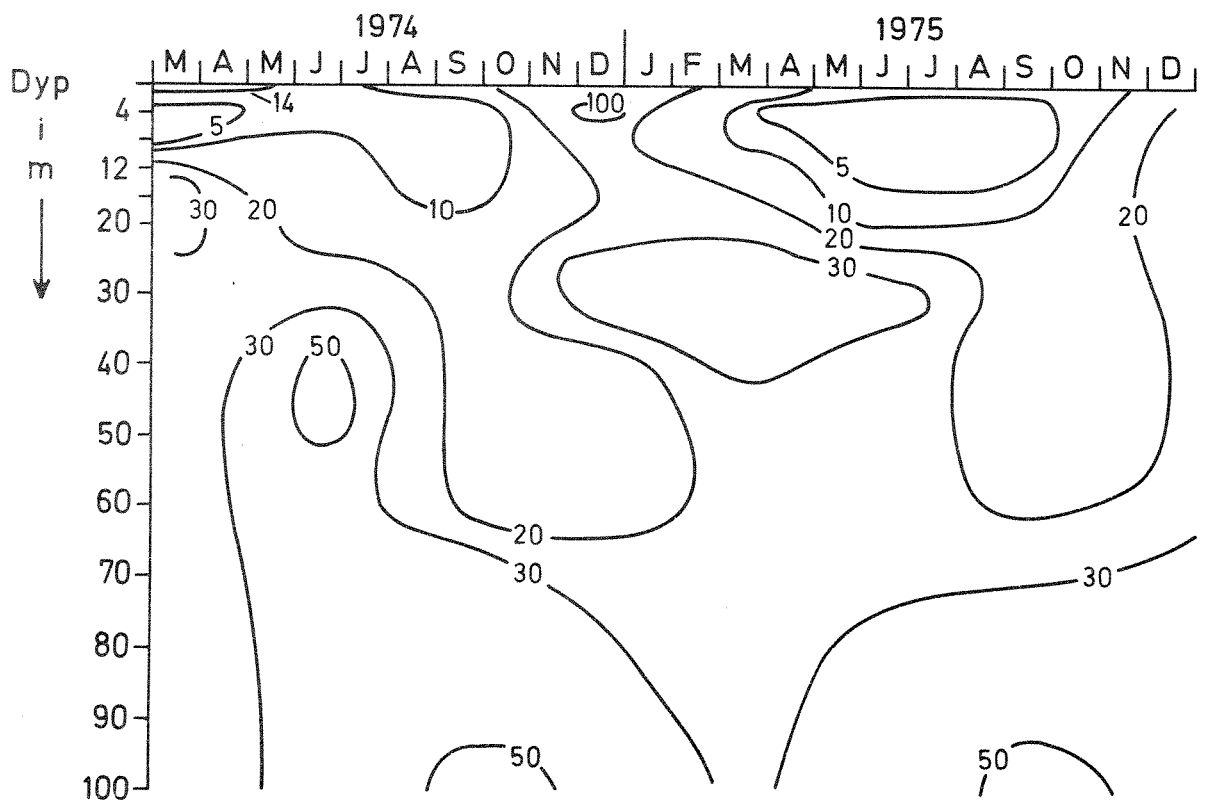


Fig.30 Tidssisopleter for ortofosfat ($\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$),
st. FG-1, 14/3 1974 - 16/12 1975

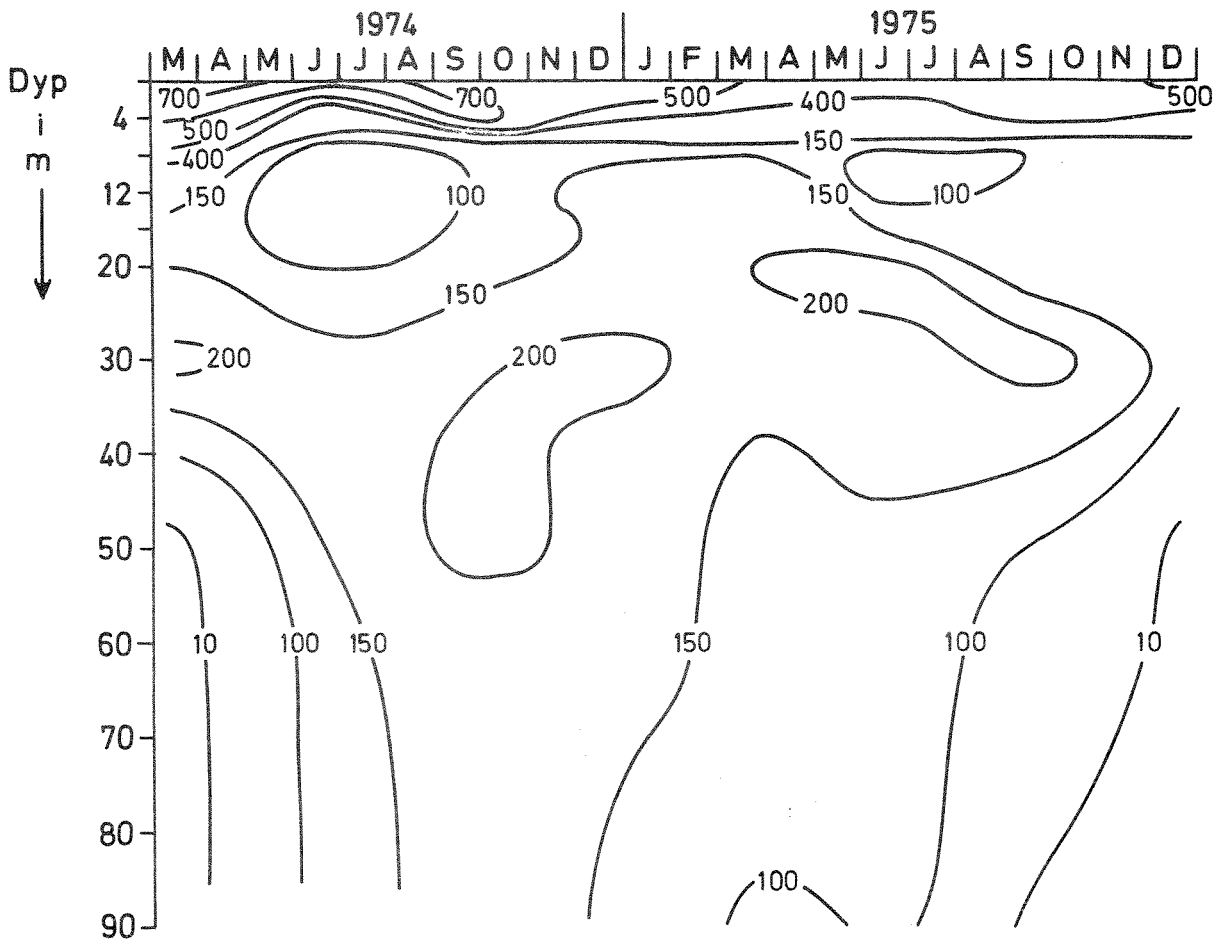


Fig.31 Tidsisopleter for nitritt + nitrat ($\mu\text{g NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N/l}$), st. BC-1, 14/3 1974 - 16/12 1975

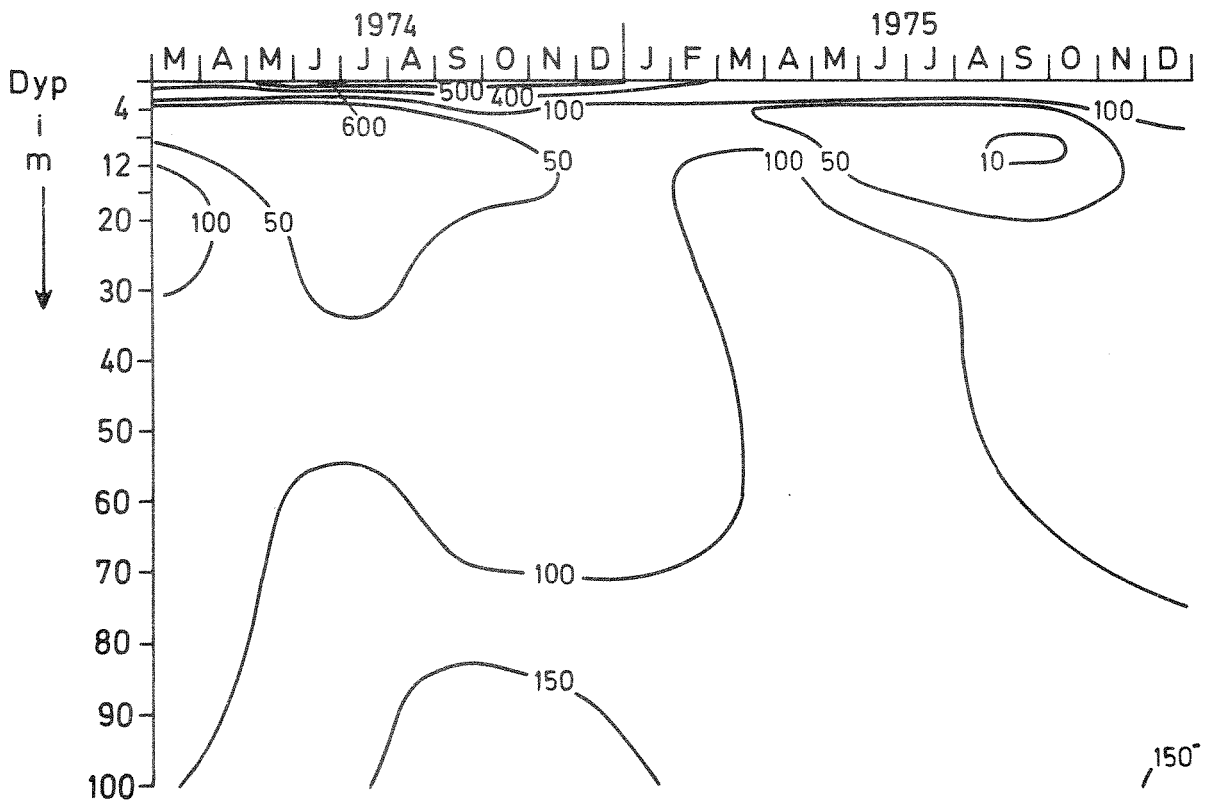


Fig.32 Tidsisopleter for nitritt + nitrat ($\mu\text{g NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N/l}$), st. FG-1, 14/3 1974 - 16/12 1975

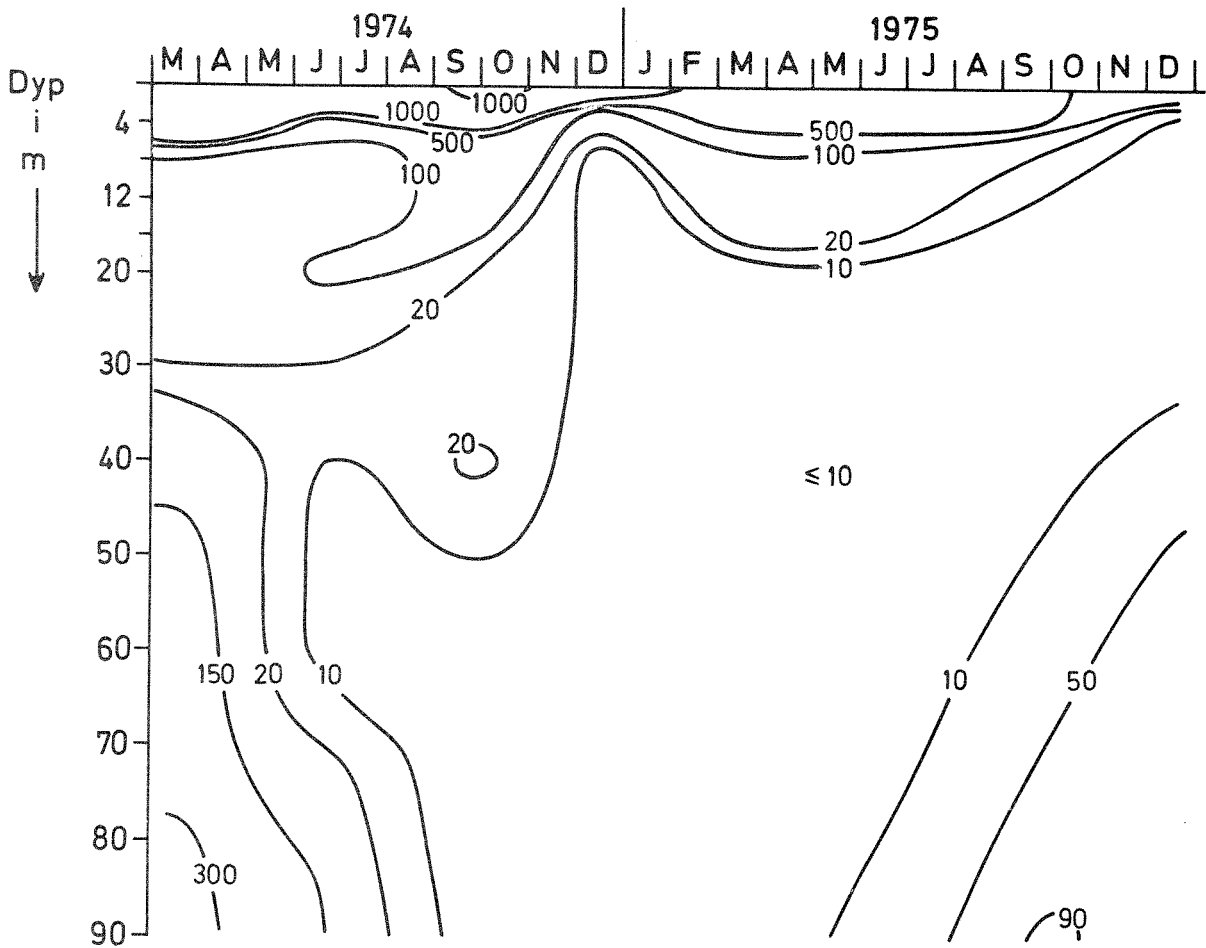


Fig.33 Tidssopleter for ammonium ($\mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$),
st. BC-1, 14/3 1974 - 16/12 1975

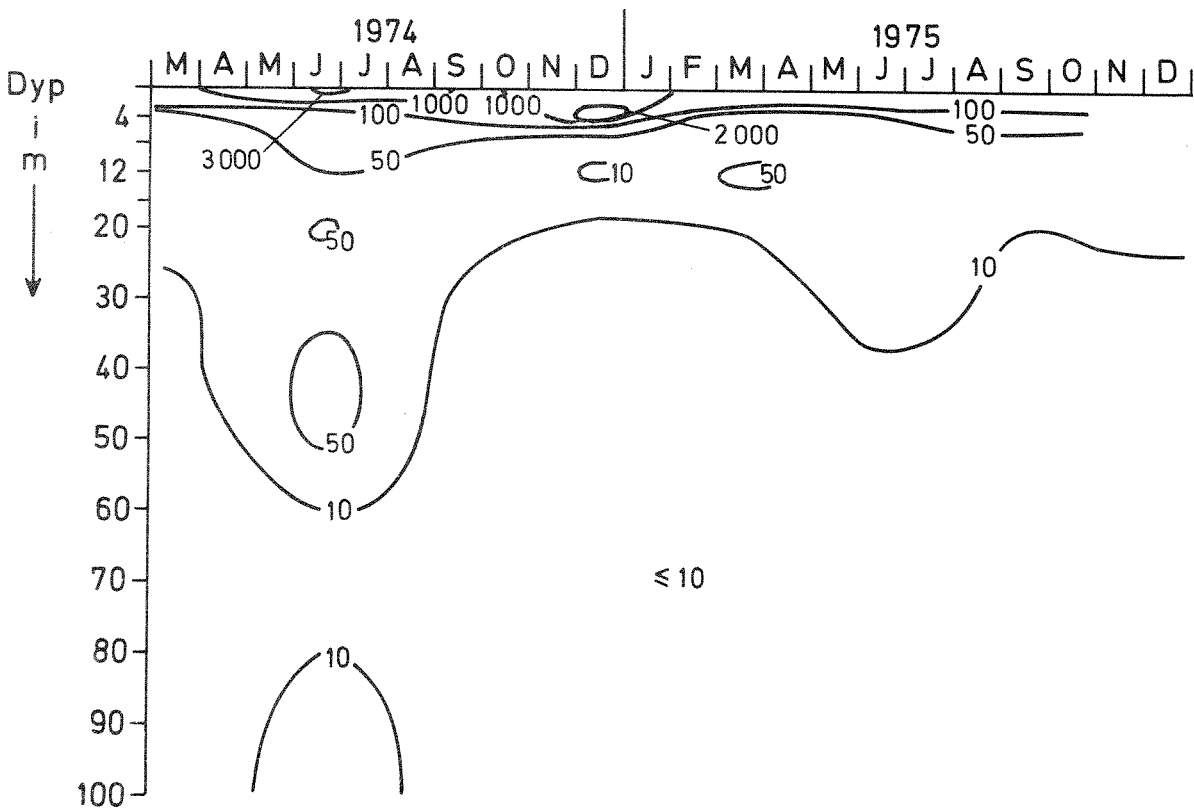


Fig.34 Tidssopleter for ammonium ($\mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$),
st. FG-1, 14/3 1974 - 16/12 1975

De lavere verdiene i mars, juni og september skyldes sannsynligvis opptak av ortofosfat i planteplankton og mikroorganismer i Eidangerfjorden/Langesundsfjorden og ytre områder. Her var vannet noe klarere og planteplanktonproduksjonen vil da strekke seg dypere ned.

På tidsisoplet-diagrammet for stasjon BC-1 (fig. 31) viser også nitrat et tydelig minimum i dyp mellom 6 m og 20 m om sommeren. Dette skyldes sannsynligvis hovedsaklig transport av nitratfattigere vann utenfra. Ammonium (fig. 33) viser derimot ikke noe tilsvarende minimum i det intermediære vannlag om sommeren. I stedet er konsentrasjonen høy, noe som kan skyldes innblanding fra det sterkt belastede overflatelaget samt sedimentering og nedbryting av organisk materiale. Fra 8 m dyp og dypere er allikevel ikke ammoniumkonsentrasjonen så høy at den betyr noen fare for marine organismer.

Dypvannet

Dypvannet i Friierfjorden ligger vanligvis mellom 25-35 m og bunnen. Det skiller seg fra det overliggende intermediære vannlag ved at det oftest er nokså homogent hva temperatur og saltholdighet angår, og periodevis er helt stagnant (NIVA 1976b).

Når planteplankton og annet organisk materiale nedbrytes i en vannmasse, vil en i tillegg til oksygenforbruk få frigjort blant annet uorganiske nitrogenforbindelser (ammonium, nitrat og nitritt) og ortofosfat, som akkumuleres i vannmassen. Når det gjelder nitrogenforbindelsene er det sannsynlig at noe også overføres til nitrogen-gass ved bakteriell denitrifikasjon.

Dypvannsutskiftningen i perioden mars-mai 1974 førte til at ortofosfatkonsentrasjonen sank fra 220 til ca. 70 $\mu\text{g PO}_4\text{-P/l}$ i 80 meters dyp fra mars til juni. Store mengder opplagret fosfat forsvant dermed ut av fjorden. Nedgangen i innholdet av uorganiske nitrogenforbindelser var imidlertid forholdsvis liten. Dette kan skyldes fortsatt frigivelse av ammonium fra forråtnelsesprosesser i sedimentenemens frigivelsen av fosfat minket på grunn av det oksygenholdige vannet. Den sterke økningen i nitrogenforbindelser mot bunnen på stasjonene BC-1 og CD-1 i juni støtter en slik forklaring.

Under den etterfølgende stagnante perioden skjedde det en gradvis økning av ortofosfatkonsentrasjonen samtidig som oksygeninnholdet avtok fram til desember 1974. Fra juni til september skjedde også en økning i innholdet av uorganiske nitrogenforbindelser, mens innholdet holdt seg relativt stabilt fra september til desember.

Fra desember 1974 til mars 1975 minket ortofosfatinnholdet i dypvannet noe, mens målinger av salt, temperatur og oksygen viste at en fortsatt hadde stagnerende vann belastet med organisk materiale (jfr. NIVA 1976b). Det er mulig at dypvannet i denne perioden overveiende ble belastet med direkte tilført organisk materiale som inneholdt lite fosfor, mens oppløst fosfat ble fjernet fra vannmassen ved opptak i bakterier og adsorpsjon til synkende partikler. Størstedelen av planteplanktonet - som inneholder relativt mye fosfor - er antakelig nedbrutt innen desember, mens tilførslene av f.eks. fosforfattig trefiber og barkavfall antas å være mer konstant. Dette støtter den forklaringen som er gitt ovenfor.

Også innholdet av uorganiske nitrogenforbindelser er gått ned fra ca. 190 µg N/l i desember 1974 til 130 µg N/l i mars 1975. Dette kan skyldes dentrifisering i det oksygenfattige vannet (cf. Vaccaro, 1965) kombinert med nedbryting av nitrogenfattig organisk materiale. Ved denitrifisering overføres nitrat via nitritt til nitrogengass ved hjelp av bakterier.

Fra mars til juni 1975 skjedde ingen merkbar forandring av fosfatinholdet i dypvannet til tross for en viss innblanding av "nytt" vann i april. Dette kan tyde på belastning med relativt fosforrikt organisk materiale (planteplankton).

Fra juni til desember 1975 var dypvannet i Frierfjorden stagnant og oksygeninnholdet avtok inntil en i oktober fikk råttent (hydrogensulfidholdig) vann. I løpet av denne perioden økte innholdet av ortofosfat, mens mengden av uorganiske nitrogenforbindelser totalt sett gikk tilbake. Økningen av ortofosfat var sterkest fra september til desember da en også fant en økning av ammoniumkonsentrasjonen.

Figur 35 viser at ortofosfatakkumuleringen i dypvannet i forhold til oksydasjonen av organisk materiale er tydelig større i råttent enn i oksygenholdig vann. Dette henger sannsynligvis sammen med at det skjer en utløsning av fosfat fra sedimentet under anoksiske forhold (se f.eks. Hallberg et al., 1973). Samtidig er sannsynligvis sedimenteringen av fosfor mindre effektiv under slike forhold, idet aggregater av jernhydroksyd oppløses. I oksisk vann foreligger nemlig jern som treverdig og danner stabile hydroksyder og jernfosfat eller kombinasjoner av disse. Når oksygenverdien synker mot null, reduseres jernet til toverdig og danner ikke lenger slike stabile hydroksyder og fosfatforbindelser. Langsommere oksydasjon av det organiske materialet i forhold til frigivelse av fosfat under anoksiske forhold kan også være en del av forklaringen.

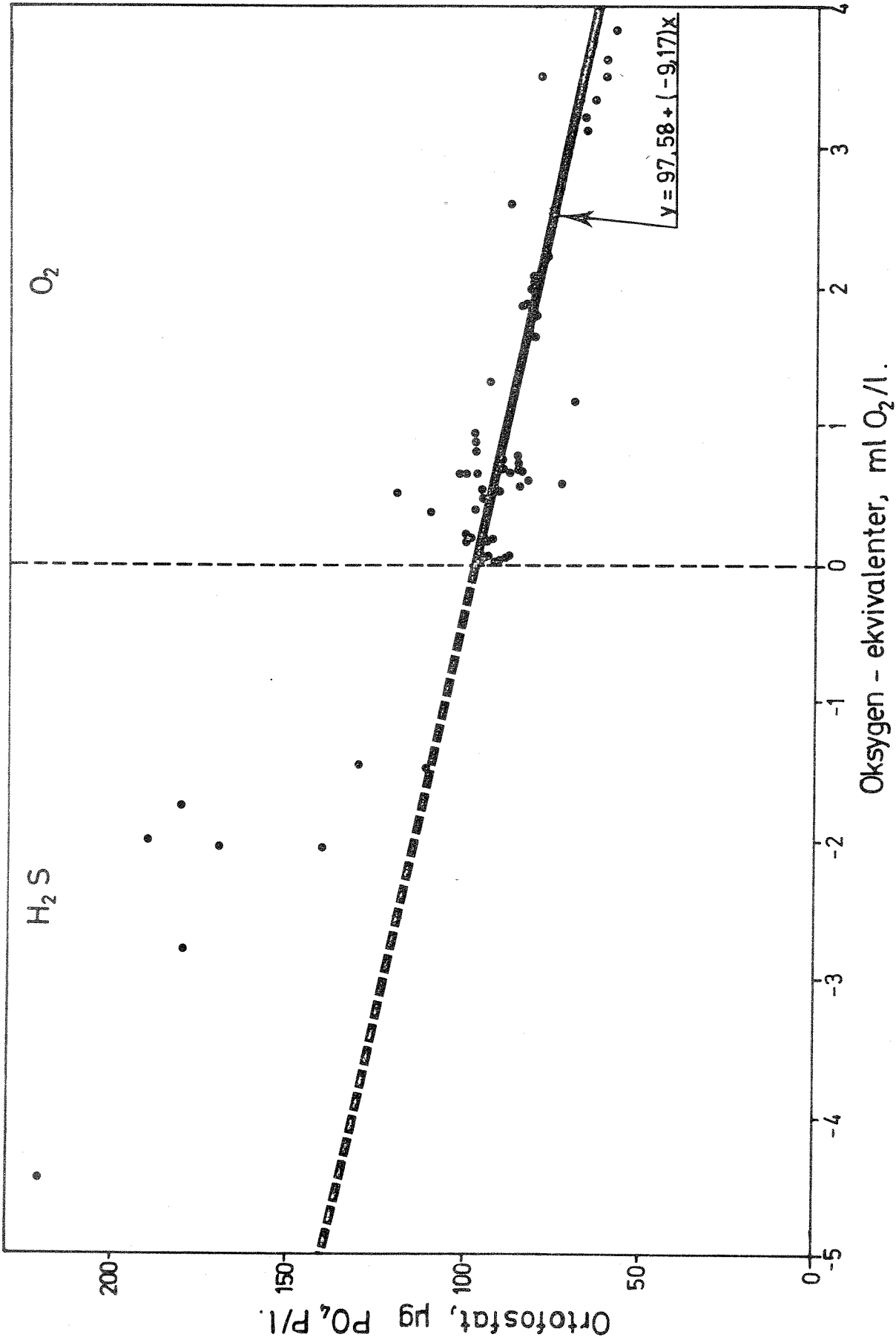


Fig. 35 Orthofosfat som funksjon av oksygen - ekvivalenter i Frierfjordens dypvann, mars 1974 - desember 1975. Linjen er tilpasset observasjoner under oksiske forhold

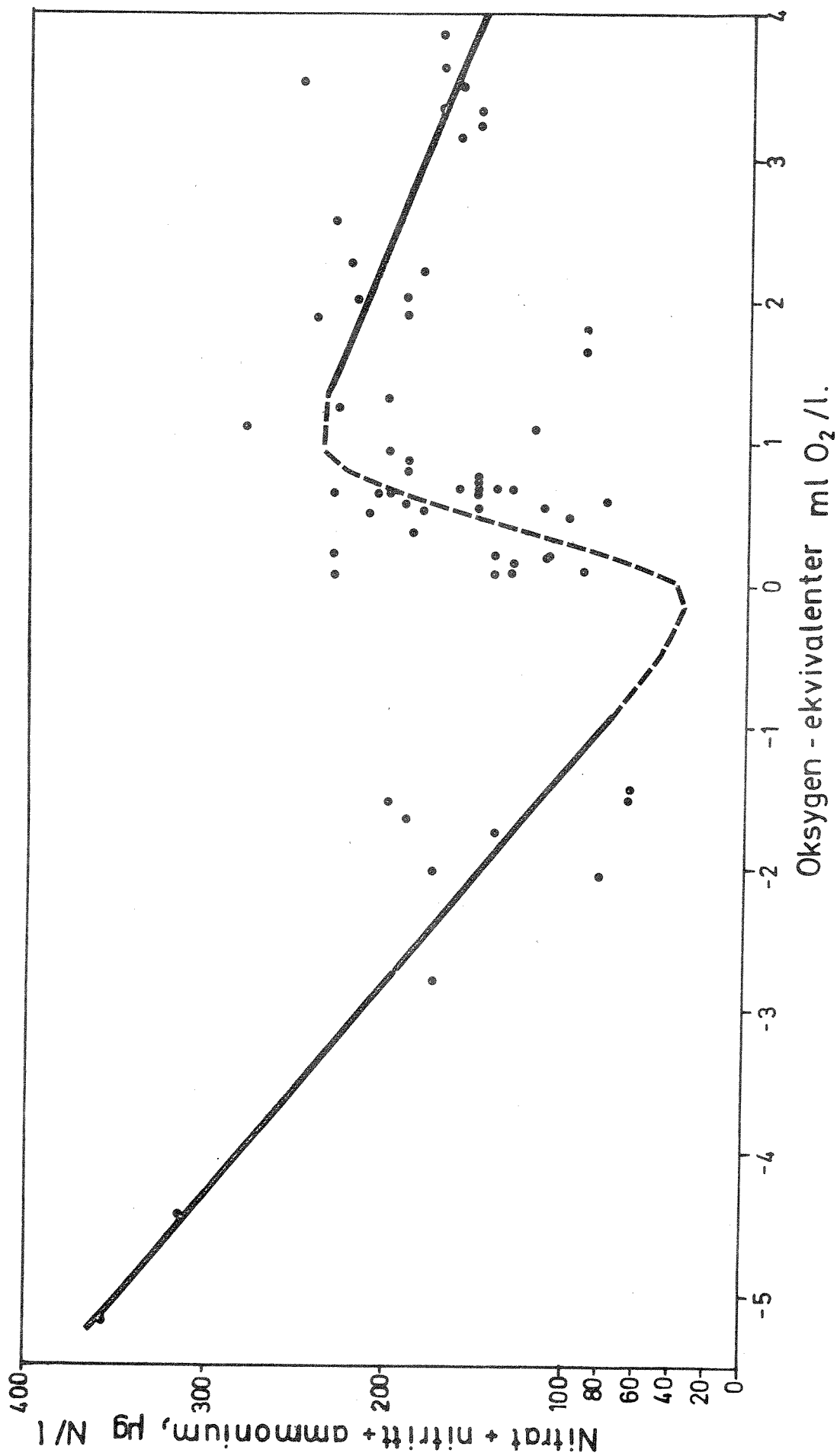


Fig. 36 Nitrogenforbindelser som funksjon av oksygen - ekvivalenter i Frierfjordens dypvann, mars 1974 - desember 1975.

Akkumuleringen av uorganisk bundet nitrogen (fig. 36) viser et mer komplisert forhold til oksydasjonsforholdene i dypvannet enn ortofosfat. Under oksygenfrie forhold var det en tydelig positiv sammenheng mellom akkumuleringen av ammonium og sulfid. Likeledes var det under gode oksygenforhold en tendens til akkumulering av uorganisk bundet nitrogen etterhvert som oksygen ble oppbrukt. Ved riktig lave oksygenverdier (mindre enn 1 ml O_2 /l) gikk imidlertid nitratkonsentrasjonen tydelig tilbake. Den mest sannsynlige forklaring på dette er denitrifisering ved lave oksygenverdier.

2.2.2 Oksygen

Ifølge FAO (1969) overlever ikke de fleste marine organismer oksygenverdier lavere enn 0.8 ml/l. Hos fisk inntreffer visse forandringer bl.a. i blodet mellom 1.7 og 2.1 ml/l. Verdier omkring 3.5-5.6 ml/l anses tilfredsstillende for de fleste arter av fisk og vekster i saltvann. En vil dog påpeke at visse arter er mer ømfindtlige enn andre, og at disse grenseverdier varierer for de ulike arter.

Av praktiske grunner har vi valgt følgende modifiserte skala:

| Karakter | O_2 , ml/l |
|------------------------|--------------|
| Råtten | 0 |
| Kritisk | 0-2 |
| Dårlig | 2-3.5 |
| Tilfredsstillende | >3.5 |
| Metning ved 6°C (35‰) | 6.7 |
| Metning ved 20°C (35‰) | 5.0 |

Figurene 37 og 38 viser oksygenforholdene i henholdsvis Frierfjorden og Eidangerfjorden i tiden mars 1974 til desember 1975.

Det øvre og intermediære vannlag i Frierfjorden var oksygenholdig hele perioden, men i dypvannet (under ca. 40 m) vekslet det mellom råttent og oksygenholdig vann.

Situasjonen i dypvannet var ellers kritisk størstedelen av perioden, med tilfredsstillende oksygenforhold bare en kort periode etter dypvannsskiftningen i mars-april 1974. I 30 m dyp vekslet oksygensituasjonen mellom dårlig og kritisk, i 20 m dyp mellom tilfredsstillende og kritisk. Fra 8 meters dyp til overflaten var oksygenforholdene under alle tokt tilfredsstillende.

I Eidangerfjorden var oksygenforholdene stort sett tilfredsstillende, men på 90 meters dyp (st. DF-1) ble det registrert mindre enn 4 ml O_2 /l under flere av toktene. Laveste verdi, 2.6 ml O_2 , ble målt i oktober 1974.

Samtidig ble det målt 2.7 ml O_2 /l på 100 meters dyp i Breviksfjorden og 3.4 ml O_2 /l på 105 meters dyp i Langesundsfjorden.

I oktober 1975 ble det også registrert lave oksygenverdier i dypet av Eidanger-, Breviks- og Langesundsfjorden. De tilsvarende tall var da 2.9, 3.2 og 3.4 ml O_2 /l.

Resultatene viser at det er ønskelig å overvåke oksygensituasjonen ikke bare i Frierfjorden, men også i Eidanger-, Breviks- og Langesundsfjorden.

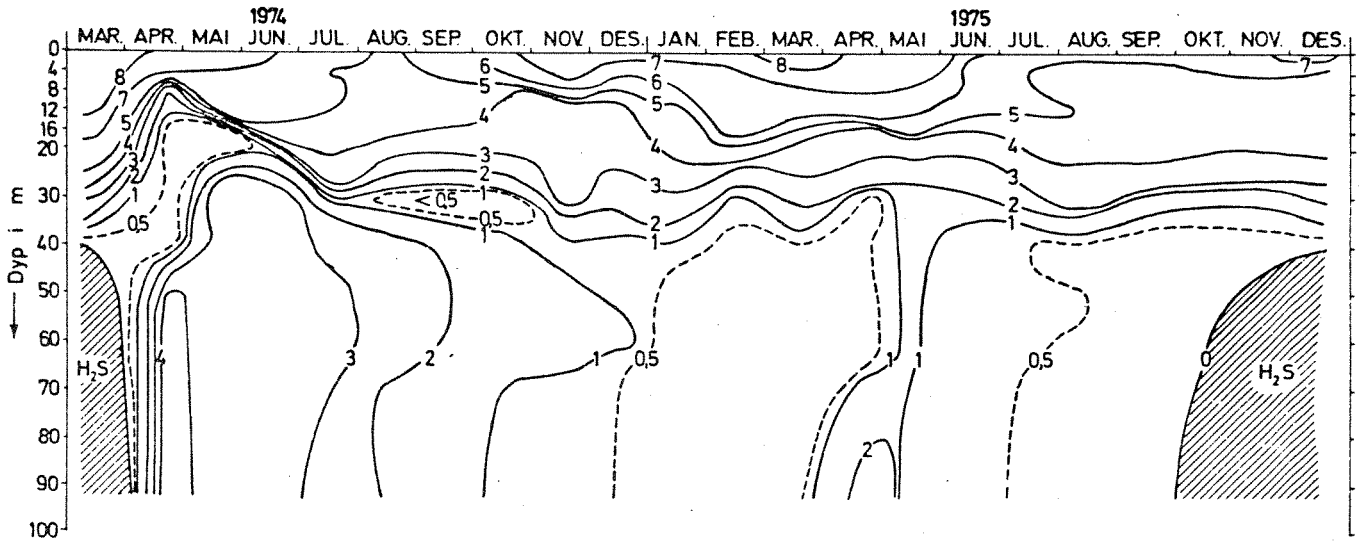


Fig.37 Frierfjorden. St.BC-1. Oksygenvariasjoner mars 1974 - desember 1975

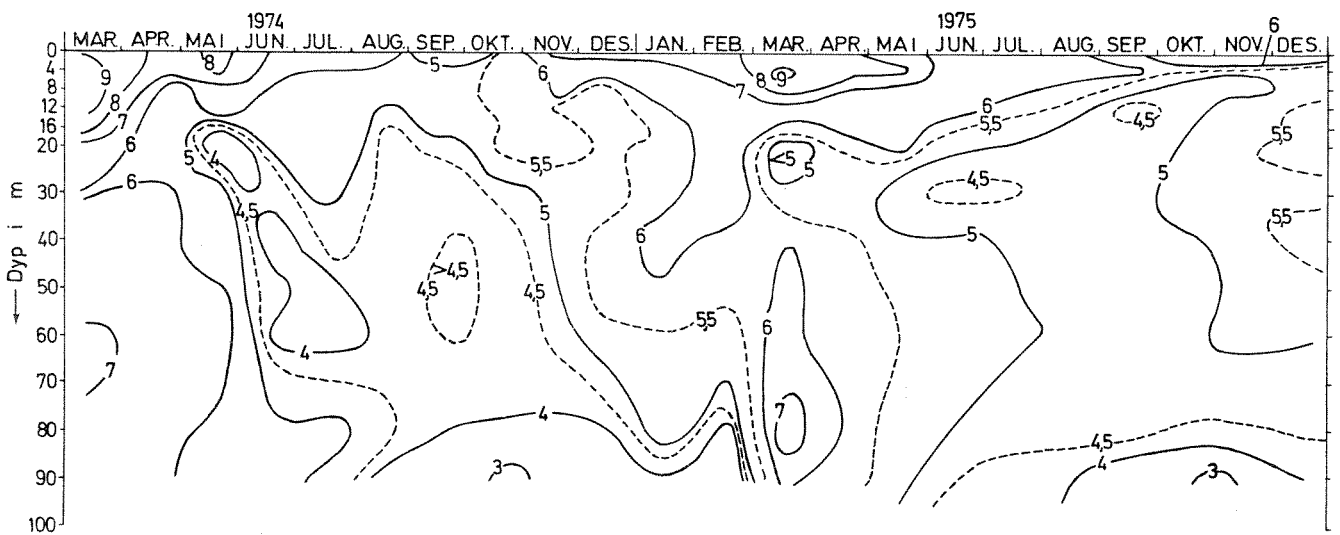


Fig.38 Eidangerfjorden. St.DF-1. Oksygenvariasjoner mars 1974 - desember 1975

2.2.3 Organisk stoff

Dette foreligger som oppløst og som partikulært materiale, der oppløst stoff dominerer i oseanisk sjøvann. I kyst- og fjordstrøk med høy sesongmessig planteproduksjon vil denne kunne utgjøre en stor del av totalinnholdet av organisk karbon.

Sammenlikner en resultatene fra overflaten i de 3 områdene (fig. 39) går det fram at innholdet av organisk karbon jevnt over er høyest i Frierfjorden. 90% av verdiene ligger her mellom 2.5 og 7 mg/l. I Eidanger-, Breviks- og Langesundsfjorden ligger 90% av verdiene mellom ca. 1.8 og 4.2 mg/l, mens Langesundsbukta viser en variasjon på ca. 1.2-4.5 mg/l.

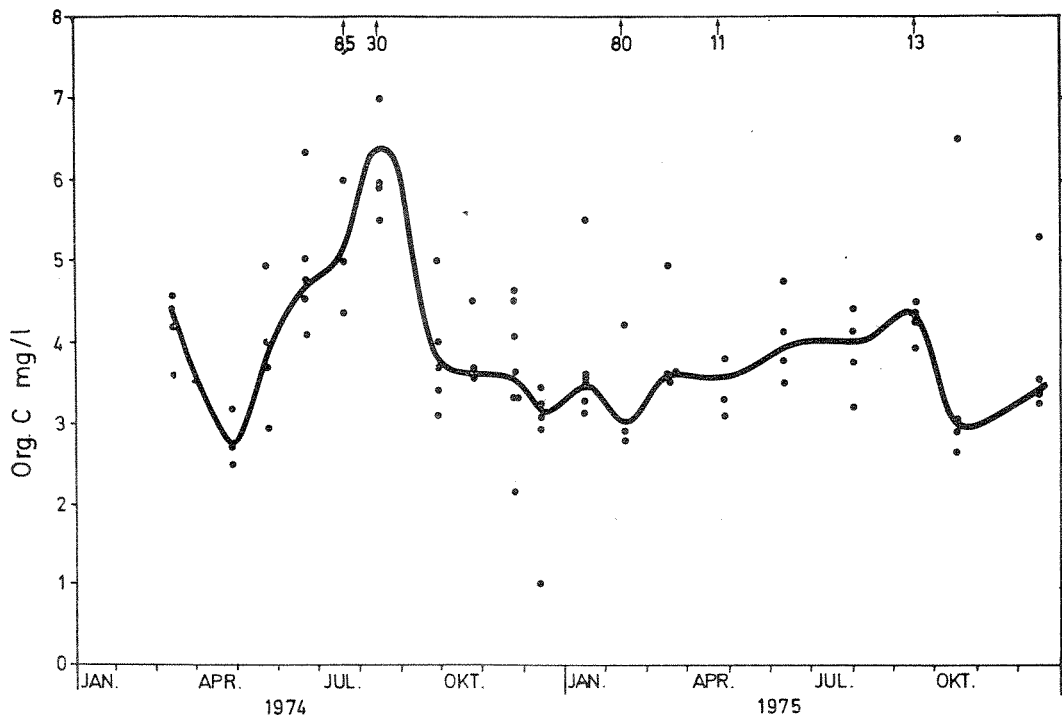
Til sammenlikning kan nevnes at månedsmiddelverdiene for overflatelaget på to stasjoner i ytre Oslofjord, januar til juni 1974, varierte mellom 1.8 og 3.5 mg/l (NIVA 1974).

De jevnt over høyere verdiene i Frierfjorden må skrive seg fra direkte tilførsler inkludert det som kommer med elva. Dersom planteplanktonet dominerte skulle en ha fått lavere karbonverdier om vinteren enn det som ble målt.

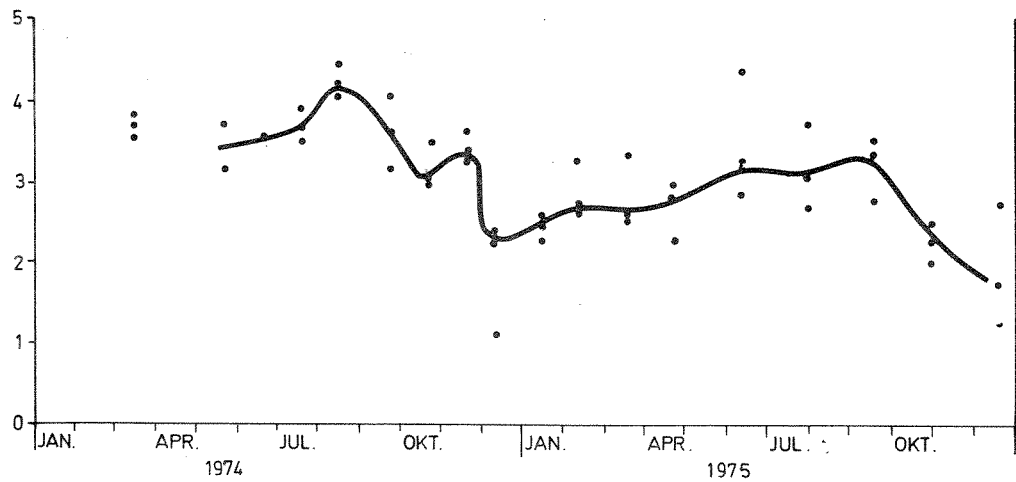
Variasjonen i organisk karboninnhold med tiden viser et interessant forløp.

I Langesundsbukta hadde en i 1974 et vår- og høstmaksimum, mens konsentrasjonen var relativt lav om sommeren. Lav konsentrasjon ble også målt i desember, mens en fra og med februar til og med august 1975 fant en jevn økning i organisk karboninnhold.

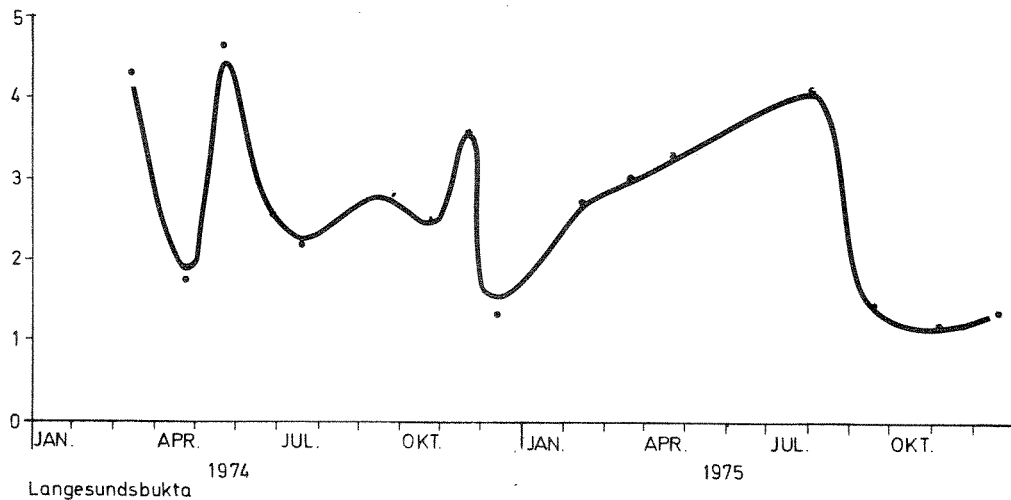
I Eidanger-, Breviks- og Langesundsfjorden fant en et liknende bilde, men med mindre sesongvariasjon. I Frierfjorden var det påfallende høyt karboninnhold i august 1974. Ellers varierte forholdene der noenlunde i takt med de øvrige fjordområder.



Frierfjorden



Eidanger - Breviks - og Langesundsfjorden.



Langesundbukta

Fig. 39 Organisk karbon i overflatelaget i Frierfjorden - Langesundsområdet.

Organisk karboninnhold i overflatelaget vil variere med tilførsler og vannutskiftningsforhold, samt produksjon, nedbrytnings- og sedimenteringsforhold i vannmassen. Spesielt synes konsentrasjonen i Frierfjorden å variere i takt med brakkvannets oppholdstid i fjorden (cf. NIVA 1976b).

Dette indikerer at tilførsler fra land totalt sett spiller relativt stor rolle sammenliknet med planteplanktonproduksjonen i området.

Klorofyllmålingene, tabell 8, viser at en hadde spesielt høyt klorofyllinnhold på Frierfjordstasjonene i august 1974. Om en tar gjennomsnittet av resultatene fra stasjon BC-1 og CD-1 og bruker samme omregningsfaktor som Jensen & Sakshaug (1973) tilsvarer dette et organisk karboninnhold i form av alger på ca. 1.6-3.2 mg/l i august. For de øvrige sommermånedene blir tallene mai: 0.15-0.3, juni: 0.5-1.0, juli: 0.5-1.0 og september: 0.05-0.1.

Dette viser at det spesielt høye innholdet av organisk karbon i august 1974 kan tilskrives planteplanktonet.

For å kunne belaste dypvannet må det organiske materiale fraktes ned på en eller annen måte. Dette kan skje ved synking av organiske partikler eller partikkel-aggregater av kombinert mineralsk og organisk sammensetning, eller ved at partikler spises av zooplankton og fraktes ned ved planktonets vertikale vandring. Partikulært organisk karbon blir derfor en sentral størrelse i denne prosessen. Karbon bundet til planteplankton må derfor tillegges relativt større betydning enn total organisk karbon. Det til tross for at også oppløste/kolloidale organiske forbindelser kan flokkuleres og synke (cf. Kalinish et al., 1972).

Direkte tilført organisk materiale må antas å bety mest for totalt organisk karbon i overflatelaget. Men for belastningen

av dypvannets oksygenforråd må tilførte næringssalter og resulterende planteplanktonproduksjon antas å gi et betydelig bidrag. For om mulig å unngå råttent dypvann bør derfor tilførslene både av organisk materiale og plantenæringsstoffer (fosfat) reduseres sterkt.

Tabell 8. Klorofyll i overflatevann fra Frierfjorden og Langesundsbukta ($\mu\text{g klf a/l}$)

| Stasjon Tid | | Stasjon | | | |
|----------------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| | | BC-1 | CD-1 | EE-1 | JH-1 |
| 1974 | mars | 0,32 | 0,30 | 0,37 | 4,82 |
| | april | 1,36 | 2,28 | 1,31 | 3,28 |
| | mai | 4,61 | 4,1 | 3,67 | 11,15 |
| | juni | 19,16 | 8,33 | 22,11 | 0,74 |
| | juli | 12,90 | 16,75 | 23,71 | 2,45 |
| | august | 33,63 | 60,04 | 68,07 | |
| | september | 1,26 | 1,56 | 3,36 | 7,58 |
| | oktober | 1,26 | 1,37 | 1,24 | 4,50 |
| | november | 0 | 0 | 0 | 1 |
| | desember | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1975 | jan | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | april | 1,4 | 0,78 | 1,14 | 2,27 |
| | mai | 0,98 | 0,59 | 0,78 | 1,49 |

2.2.4 Siktedyp

Siktedypet måles ved å senke en hvit sirkulær skive ned i sjøen til den akkurat forsvinner for synet. Dybden i meter ned til skiven i denne posisjon angis som resultat. Planteplanktonproduksjonen i overflatelaget kan bidra til å nedsette siktedypet. Siktedypet vil også variere med mengden av partikulært materiale og oppløste stoffer i vannmassen. Resultater av siktedypmålingene fra mars 1974 til desember 1975 er vist i tabell 9.

Siktedypet på de fire stasjonene innenfor Brevik var for begge år betydelig mindre enn i fjordområdene utenfor Brevik. Et siktedyp som gjennomgående er under 3 m må betegnes som dårlig. At variasjonene for stasjonene innenfor Brevik er så små, viser at ved siden av planktonproduksjonen bestemmes overflatelagets utseende i Frierfjorden i stor grad av en relativt konstant tilførsel av partikulært materiale og oppløste stoffer fra kommunale og industrielle utslipp til fjorden og via Skienselva.

En kan nevne at vinterstid, under minimal planktonproduksjon, måles siktedypet vanligvis til mellom 2 m og 4 m.

Forøvrig har de laveste siktedyp i Frierfjorden blitt målt sommerstid ved lav vannføring i Skienselva, med stor tilførsel av organisk materiale (se s. 134) og ellers ved høy planteplanktonproduksjon.

I områdene utenfor Brevik øker siktedypet jevnt over mot Langesundsbukta. Variasjonene er store, noe som skyldes at siktedypet her i større grad bestemmes av lokal planktonproduksjon enn tilfellet er for Frierfjorden samt at vannutskiftningsforholdene i overflatelaget er mer vekslende.

Det er verdt å merke seg at Eidangerfjorden (st. DF-1) har klarere vann enn Brevikfjorden, noe som skyldes at Eidangerfjorden er mindre påvirket av Frierfjordvann enn Brevikfjorden. At standarvavviket er såpass høyt for st. DF-1 kommer av at siktedypet i Eidangerfjorden i stor grad varierer med vindens retning og styrke, samt vannføringen i Skienselva. Vind fra nord vil drive overflatelaget ut fjorden, mens vind fra sør øker tilstrømmingen av Frierfjordvann.

Tabell 9 . Resultater av siktedypmålinger (m) i Grenlandsfjordene
for mars 1974 - desember 1975

| | | Stasjoner | | | | | | | | |
|------|---------------|-----------|------|------|------------------|------|------|------|------|------|
| | | BB-1 | BC-1 | CD-1 | EE-1 | DF-1 | FG-1 | GH-1 | JH-1 | |
| 1974 | Minimum | m | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 2.0 | 1.8 | 2.3 | 2.0 |
| | Maksimum | " | 3.5 | 3.5 | 4.5 | 3.0 | 11.0 | 7.5 | 7.5 | 20.0 |
| | Middelverdi | " | 2.4 | 2.7 | 2.8 | 2.4 | 4.8 | 3.6 | 4.1 | 7.9 |
| | Standardavvik | " | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.6 | 2.8 | 1.7 | 2.3 | 5.5 |
| 1975 | Minimum | m | 1.5 | 2.0 | 2.0 ^x | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 3.5 |
| | Maksimum | " | 3.0 | 5.3 | 4.5 ^x | 3.8 | 11.0 | 8.5 | 8.5 | 12.0 |
| | Middelverdi | " | 2.4 | 2.8 | 2.8 ^x | 2.8 | 4.6 | 4.2 | 4.4 | 7.4 |
| | Standardavvik | " | 0.5 | 1.0 | 0.7 ^x | 0.6 | 2.9 | 2.3 | 2.0 | 3.7 |

X I juli, september, oktober og desember 1975 ble målingene utført på st. DD-1

DEL III
METALLER OG SUSPENDERT PARTIKULÆRT
MATERIALE

3.1 Formål

Undersøkelsene av metaller og partikulært materiale i vannmassene i nedre Skienselva og de tilliggende fjordområdene har følgende formål:

1. Kartlegge den horisontale og vertikale fordeling av metaller og partikulært materiale i vannmassene.
2. Vurdere spredning og transport av løste og partikulære metaller i vannet i relasjon til den generelle vannsirkulasjonen.
3. Vurdere konsentrasjonsnivåer på bakgrunn av kjente nivåer fra andre farvann, for å få et begrep om belastningen av metaller i området.
4. Øke kunnskapsnivået om de prosesser som er med og bestemmer fordelingen av løst og partikulært materiale i Frierfjorden spesielt og i oksiske og anoksiske fjordresipienter generelt.

3.2 Innledning

Det er sterke indikasjoner på at konsentrasjonene av de fleste metaller i det marine miljø har økt etter siste verdenskrig. Dette gjelder i særlig grad kystområder og delvis innelukkede fjordarmer, hvor effektene av direkte utslipp fra industri og befolkning er størst. Goldberg (1970) hevder at "Man, a land organism, is influencing the chemical composition of sea water more than any of the species that live within the marine environment". Den kjemiske balansen i sjøvann er følsom, og en unaturlig tilførsel av en kjemisk komponent vil føre til at likevekt vil bli forsøkt opprettet igjen. Imidlertid er ikke sjøvannets bufferegenskaper overfor metaller særlig god, sammenliknet med f.eks. overfor syre- og basepåvirkning. Dette medfører at en økende tilførsel av metaller til en marin resipient forårsaker en oppkonsentrering i vannmassen. Dette kan igjen føre til at de organismer som lever i vannmassen, akkumulerer metaller.

En viss form for selvrensing av metaller foregår imidlertid i sjøvannet. Metaller kan adsorberes til leirmineraler og kolloidale jern/mangan-forbindelser, tas opp av organisk materiale (dødt eller levende) eller felles som tungtløselige forbindelser for deretter å sedimentere. Men oppholdet i bunnsedimentene kan være av kort varighet, slik at metallene igjen finner veien tilbake til vannmassene, hvor de vil gjennomgå en ny syklus. Metallene er ikke nedbrytbare i seg selv. Er de tilført miljøet, vil de alltid bli der. Men det som skjer, er at de kan gjennomgå en rekke forskjellige fysiokjemiske omdannelser, slik at de kan opptre i ulike kjemiske forbindelser, hvorav kanskje bare et mindre antall er direkte tilgjengelige for marine organismer. Det er derfor viktig å få greie på hvilke former de forskjellige elementene opptre i, om de er partikulære eller løste, bundet til organisk materiale eller adsorbent til leire. For å forstå dette er det vesentlig å studere et rikt utvalg av parametre. Imidlertid er dette sterkt begrenset av analytiske problemer, ettersom metallene opptre i konsentrasjoner nederst på mikrogramskalaen.

Ufiltrerte sjøvannsprøver er ved denne undersøkelsen blitt analysert på total kvikksølv (Hg), kadmium (Cd), kopper (Cu), jern (Fe), bly (Pb), sink (Zn), mangan (Mn) og noen få prøver på molybden (Mo), nikkel (Ni), krom (Cr), vanadium (V) og fluor (F). I tillegg ble enkelte prøver filtrert og den partikulære fraksjonen analysert på svovel (S), kalsium (Ca), kalium (K), jern (Fe), titan (Ti), silisium (Si), aluminium (Al), fosfor (P), magnesium (Mg), mangan (Mn) og sink (Zn). Analyser av partikulært materiale ble utelukkende gjort på prøver innsamlet på desember-toktet i 1975.

Suspendert partikulært materiale er her definert som partikler som vakuumfiltreres fra en sjøvannsprøve vha. et Nucleopore membranfilter (porediameter: 0.4 μ m).

De fleste studier av partikulært materiale har begrenset seg til gravimetrisk analyse (Bassin et al., 1972) og optiske målinger (Jerlov, 1955; Jacobs et al., 1973). Ellers er det gjort noen studier av fordelingen av partiklenes størrelse (Sheldon et al., 1972) og deres mineralogiske sammensetning (Beer & Gorsline, 1971; Tucholke, 1974). I den senere tiden er oppmerksomheten mer rettet mot partiklenes kjemiske sammensetning (Spencer & Sacks, 1970; Price & Calvert, 1973; Skei et al., 1973; Feely, 1975; Price & Skei, 1975). Dette er viktig for å forstå problemer som er knyttet til sedimentering, fysio-kjemiske prosesser i vannmassene, sirkulasjon og transport av naturlige partikler og forurensningsstoffer i det marine miljø.

3.3 Resultater

Resultatene av analysene av metaller (løst+partikulært) er gjengitt i tabeller (se vedlegg). Resultater fra analyser av suspendert partikulært materiale innsamlet i desember 1975, er vist i tabell 10.

3.3.1 Kvikksølv (Hg)

Konsentrasjonene av total Hg (løst+partikulært) varierer

Tabell 10. Kjemisk sammensetning av suspendert partikulært materiale innsamlet desember 1975. (µg/l)
(S, Ca, K og Mg er korrigert for salt v.h.a. Cl-analyser)

| Stasjon | Dybde (m) | S | Ca | K | Fe | Ti | Si | Al | P | Mg | Mn | Zn |
|---------|-----------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|
| BC-1 | 0-2 | 11.9 | 24.5 | 36.5 | 90.2 | 3.70 | 193.4 | 82.6 | 23.3 | 69.4 | 127.6 | 3.08 |
| | 4 | 9.2 | 19.6 | 23.9 | 83.6 | 2.46 | 135.0 | 57.2 | 16.3 | 34.6 | 63.8 | 3.18 |
| | 20 | 8.9 | 12.5 | 9.7 | 12.5 | 0.59 | 34.9 | 10.4 | 1.04 | 30.5 | 6.89 | 0.14 |
| | 30 | 12.7 | 19.2 | 14.6 | 20.2 | 1.08 | 64.2 | 19.8 | 1.8 | 38.4 | 9.65 | 0.65 |
| | 50 | 57.4 | 10.6 | 13.1 | 21.1 | 1.43 | 76.9 | 27.9 | 3.4 | 19.4 | 2.01 | 2.55 |
| | 60 | 118.1 | 8.2 | 11.4 | 19.5 | 1.21 | 72.8 | 25.6 | 3.4 | 6.6 | 0.78 | 2.51 |
| | 80 ^x | 83.3 | 14.1 | 20.8 | 26.1 | 2.29 | 133.6 | 51.1 | 2.7 | 23.9 | 1.07 | 2.27 |
| | 90 | 145.4 | 14.5 | 31.0 | 37.9 | 3.44 | 208.7 | 76.7 | 3.5 | 26.5 | 1.20 | 1.97 |
| BB-1 | 50 | 18.7 | 8.2 | 11.3 | 10.7 | 0.99 | 33.0 | 13.3 | 2.6 | 38.0 | 1.34 | 2.98 |
| FG-1 | 0-2 | 8.1 | 18.5 | 25.1 | 55.3 | 2.33 | 130.4 | 54.6 | 15.6 | 29.3 | 29.7 | 1.24 |
| | 4 | 4.2 | 13.9 | 13.1 | 31.8 | 1.36 | 83.4 | 30.7 | 6.6 | 17.9 | 16.7 | 0.58 |
| | 12 | 10.7 | 29.5 | 15.7 | 20.4 | 1.59 | 91.8 | 29.2 | 1.6 | 38.6 | 4.47 | 0.29 |
| | 20 | 11.3 | 31.5 | 16.7 | 20.4 | 1.53 | 95.2 | 32.8 | 1.4 | 40.7 | 3.12 | 0.18 |
| | 30 | 2.9 | 24.0 | 11.8 | 19.8 | 1.59 | 95.3 | 33.2 | 1.2 | 8.7 | 3.91 | 0.29 |
| | 50 | 9.5 | 32.1 | 17.2 | 22.9 | 1.85 | 110.4 | 38.5 | 1.4 | 36.8 | 4.83 | 0.19 |
| | 60 | 1.3 | 21.5 | 11.6 | 21.4 | 1.58 | 90.7 | 33.0 | 1.3 | 13.9 | 7.68 | 0.27 |
| | 80 | 8.6 | 24.1 | 14.8 | 22.9 | 1.36 | 85.9 | 29.4 | 1.2 | 32.3 | 14.3 | 0.25 |
| | 100 | 1.3 | 30.7 | 17.3 | 46.7 | 2.11 | 129.8 | 43.7 | 3.4 | 19.5 | 73.3 | 0.45 |
| GH-1 | 40-60 | 1.7 | 27.4 | 13.9 | 20.9 | 1.80 | 102.6 | 36.9 | 1.3 | 16.3 | 4.82 | 0.34 |
| | 80 | 4.3 | 32.4 | 17.2 | 30.9 | 2.18 | 127.1 | 44.6 | 1.6 | 24.4 | 16.4 | 0.32 |
| | 100 | 1.1 | 45.0 | 24.5 | 69.4 | 3.39 | 196.7 | 66.2 | 3.5 | 22.1 | 88.6 | 0.42 |
| JH-1 | 40-60 | 1.8 | 67.4 | 28.0 | 48.1 | 4.21 | 235.7 | 79.7 | 2.1 | 24.3 | 3.13 | 0.20 |
| | 200 | 3.7 | 68.5 | 34.1 | 74.2 | 5.59 | 249.5 | 95.6 | 2.1 | 37.1 | 2.65 | 0.31 |
| S1 | 0-2 | 12.3 | 16.7 | 30.6 | 63.0 | 4.02 | 226.3 | 95.5 | 5.7 | 29.0 | 4.53 | 0.48 |
| | 12 | 18.8 | 10.2 | 23.6 | 50.5 | 1.44 | 77.0 | 28.3 | 19.8 | 20.2 | 8.15 | 0.58 |
| S2 | 0-2 | 8.1 | 11.5 | 25.6 | 60.2 | 3.91 | 220.2 | 90.4 | 5.7 | 25.3 | 6.83 | 0.53 |

x
 et lite stykke av filteret ødelagt

betraktelig i kystvann (Klein & Goldberg, 1970). De store naturlige variasjonene skyldes delvis at Hg adsorberes sterkt til partikler. Derfor reflekterer ofte variasjoner i total Hg varierende partikkelmengder i prøvene (Granston & Buckley, 1972). Mens Burton & Leatherland (1971) angir variasjonene av Hg i den Engelske Kanal til 0.015-0.021 $\mu\text{g}/\text{l}$, oppgir Thompson & McComas (1973) at Hg opptrer naturlig i konsentrasjonsområdet 0.099-0.262 $\mu\text{g}/\text{l}$ i Howe Sound, British Columbia. Man kan derfor gå ut fra at Hg-konsentrasjoner som ikke overskrider 0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ representerer normale verdier (Dyrssen et al., 1972). Ved høyere konsentrasjoner er det grunn til å tro at Hg tilføres området sivilisatorisk.

Total Hg i vannprøver fra Frierfjordområdet varierte mellom <0.05 og 8.48 $\mu\text{g}/\text{l}$. Mesteparten av analyseresultatene lå i konsentrasjonsområdet <0.05 og 0.010. Til sammenlikning kan nevnes at analyser av total Hg i Iddefjorden sommeren 1975 viste verdier mellom 0.05 og 0.46 $\mu\text{g}/\text{l}$ (NIVA 1976 a).

Under marstoktet i 1974 var Hg-konsentrasjonene jevnt over lave. Noe høyere konsentrasjoner ble påvist i sprangsjiktet og i dypvannet i Frierfjorden, som inneholdt hydrogensulfid (H_2S). Konsentrasjonene av Hg i september var noe høyere enn i mars i selve Frierfjorden. Dette var tilfelle både i overflatevannet og dypvannet. Det bør tilføyes at det siden mars-toktet hadde skjedd en fornying av bunnvannet i Frierfjorden, og at det nå var oksygen i hele vannmassen. Ved desember-toktet 1974 ble det påvist ytterligere høyere konsentrasjoner av Hg i dypvannet i Frierfjorden. Konsentrasjonene var nå ca. 0.3 $\mu\text{g}/\text{l}$. Ellers ble det tildels påvist høye konsentrasjoner i sprangsjiktet i de ytre fjordområder.

Ved mars-toktet 1975 var konsentrasjonene av Hg i dypvannet i

i Frierfjorden fortsatt forholdsvis høye. Mengdene av oksygen i bunnvannet på dette tidspunkt nærmet seg null. Ellers viste oksygenmålingene at det nettopp var skjedd en dypvannsutskiftning i Langesunds-, Brevik- og Eidangerfjorden (NIVA 1976b). Det er verdt å merke seg de høye konsentrasjoner av Hg på 30 og 50 m dyp (1.03 og 0.49 $\mu\text{g}/\text{l}$) på stasjon EE-1 ved Brevik. Ved neste tokt (juni 1975) var konsentrasjonene av Hg jevnt over lave, også i dypvannet i Frierfjorden. Forut for dette toktet hadde det skjedd en liten utskiftning av dypvann i Frierfjordbassenget.

Toktet i september 1975 viste unormalt høye konsentrasjoner av Hg i hele undersøkelsesområdet. Høyeste konsentrasjon ble målt på ytterste stasjon (JH-1) på 50 m dyp (8.78 $\mu\text{g}/\text{l}$). For å konstatere at dette ikke var en feilanalyse, ble denne prøven pluss noen andre reanalysert med samme resultater. Ellers var konsentrasjonene av Hg høye i dypvannet i Frierfjorden, hvor oksygenmengdene nærmet seg null.

I desember 1975 var det atter H_2S i bunnvannet i Frierfjorden, etter en periode på 18 måneder med oksygenerete forhold. Hg-konsentrasjonene var fortsatt høye i hele området, men betraktelig lavere enn i september. Minkingen var størst i dypvannet i Frierfjorden. Mengdene av Hg i de ytre fjordområder var fortsatt ganske høye. Under dette toktet ble det gjort forsøk på å måle Hg i filtrerte og ufiltrerte prøver. Av ukjent grunn viste enkelte filtrerte prøver høyere Hg-innhold enn ufiltrerte (se ellers s. 19).

3.3.2 Bly (Pb)

Total Pb varierer mellom < 0.05 og 0.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ i Nordsjøen (Preston et al., 1972). I områder belastet med avløpsvann fra industri og tettsteder er det funnet betydelige konsentrasjoner av Pb i sjøvann (f.eks. i Iddefjorden; $< 0.5-23$ $\mu\text{g}/\text{l}$, NIVA 1976a).

I Frierfjordområdet varierte Pb-konsentrasjonene mellom <1.0 og 45.0 µg/l. Det er også tildels stor variasjon fra tokt til tokt. Den høyeste Pb-konsentrasjonen ble målt i mars 1974. Maksimumsverdiene ble målt i sprangsjiktet og i de midlere og dypere vannlag i de ytre fjordområdene. Lavest var konsentrasjonene i H₂S-vannet i Frierfjorden. På det tidspunkt var dypvannsutsiftningen i full gang i de ytre fjordområdene og oksygen-minimumet (gammelt dypvann) befant seg i 30-40 m dyp i Langesundsfjorden.

I juni 1974 var Pb-konsentrasjonene fortsatt høye i hele området. Den vesentligste forskjellen fra forrige tokt var økningen i Pb-mengden i bunnvannet i Frierfjorden, som etter innstrømmingen i mars-april hadde blitt oksygenert.

I september 1974 var det særlig overflatevannet som viste høye Pb-verdier. Konsentrasjonene i dypvannet hadde avtatt siden forrige tokt. Disse fortsatte å avta utover høsten og i desember var de lavere enn 1 µg/l. Konsentrasjonene av Pb i overflatevannet var fortsatt høye (1.0-10.5 µg/l). I mars 1975 var Pb-konsentrasjonene jevnt over lave i alle prøver, mens det i juni skjedde en forandring. Nå ble det påvist forholdsvis høye konsentrasjoner av Pb i dypbassenget i Frierfjorden. Siden mars-toktet hadde det skjedd en dypvannsfornyelse.

I september 1975 var Pb-konsentrasjonene betraktelig redusert, spesielt i Frierfjordens dypvann, hvor O₂-verdiene var lavere enn 0.2 ml/l. Enda lavere Pb-konsentrasjoner ble påvist i desember.

3.3.3 Kopper (Cu)

I kystområdene rundt England er det målt 1.2-2.8 µg/l (Preston et al., 1972). De naturlige variasjonene er imidlertid vanligvis store, avhengig av tilstedeværelsen av organiske kompleks-

bindere og partikulært materiale. Sjøvannsprøver fra Iddefjorden inneholdt fra 0.2 til 6.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ total Cu (NIVA 1976b). Til sammenligning inneholdt prøvene fra Frierfjordområdet mellom < 0.1 og 18.3 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Under mars-toktet (1974) ble de høyeste Cu-verdiene påvist i overflatelaget og ved sprangsjiktet. I det anokiske vannet var konsentrasjonene forholdsvis lave. Ved neste tokt (juni) hadde Cu-mengdene økt betraktelig, særlig i det oksygenerte bunnvannet, men også i overflaten. I september 1974 ble det observert høye Cu-konsentrasjoner i overflaten i de ytre fjordområdene, mens i dypvannet i Frierfjorden hadde Cu-mengdene avtatt. Tendensen var den samme på desember-toktet, med avtagende konsentrasjoner i bunnvannet. I juni 1975, vel en måned etter at det var skjedd en dypvannsfornyelse, ble det målt økte Cu-konsentrasjoner i dypvannet både på stasjon BC-1 og EE-1. Ellers var konsentrasjonene høye i sprangsjiktet. Allerede i september var konsentrasjonene av Cu redusert fra 4.0 til 0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ i bunnvannet og på EE-1 fra 18.3 til 0.6 $\mu\text{g}/\text{l}$. Cu-mengdene var ytterligere redusert på desember-toktet. Analyser av partikulært Cu direkte på membranfiltre ble prøvd (desember 1975), men konsentrasjonene var under deteksjonsgrensen ($< 0.1 \mu\text{g}/\text{l}$).

3.3.4 Sink (Zn)

Målinger av Zn i Framvaren, en lite påvirket fjord i Sør-Norge, viste 7-8 $\mu\text{g}/\text{l}$ total Zn (Piper, 1971), mens i kystområdene rundt England er det blitt målt 3-16 $\mu\text{g}/\text{l}$ løst Zn (Preston et al., 1972).

I Frierfjordområdet varierte Zn-konsentrasjonene mellom 1 og 420 $\mu\text{g}/\text{l}$. Det bør imidlertid presiseres at sjøvannsprøver kan kontamineres med Zn under prøvetaking og analyser, slik at noen av ekstremverdiene kan være for høye.

Prøver fra mars-toktet 1974 ble analysert for Zn uten ekstraksjon,

slik at deteksjonsgrensen var 50 µg/l. Disse resultatene gir derfor ingen meningsfylte indikasjoner. I juni var Zn-konsentrasjonene høye i Frierfjordens dypvann og ellers i sprangsjiktet. I september var det skjedd en markert minking i Zn-mengdene i dypvannet i Frierfjorden (fra 13 til 7 µg/l), mens høye konsentrasjoner ble målt ved Brevik og i Eidangerfjorden i overflatevannet. I desember 1974 og mars 1975 ble det stadig lavere Zn-konsentrasjoner både i dypvannet og i overflatevannet. I juni derimot skjedde det en stor økning i Zn-konsentrasjonene i hele vannmassen, men spesielt i sprangsjiktet og i dypvannet i Frierfjorden. På de to neste toktene (september og desember) sank Zn-konsentrasjonene igjen.

På desember-toktet ble en del vannprøver filtrert og membranfiltre ble analysert for Zn ved røntgen-fluoresens (s 18). Resultatene i tabell 9 viser at konsentrasjonene av partikulært Zn varierte mellom 0.18 og 3.18 µg/l. De høyeste verdiene ble målt i overflatevannet, hvor partikulært Zn utgjorde 15-55% av total Zn, og i det anoksiske bassengvannet hvor Zn forelå nesten utelukkende i partikulær form.

3.3.5 Molybden (Mo)

Molybden ble bestemt i vannprøver kun fra september-toktet 1975. Mengdene varierte mellom <2 µg/l og 9 µg/l. I følge Turekian (1968), inneholder sjøvann 10 µg/l Mo, slik at konsentrasjonsnivået i Frierfjordområdet er noe lavere enn normalt.

3.3.6 Fluor (F)

Fluor ble også bestemt bare på prøver innsamlet på september-toktet 1975. Mengdene av F i sjøvann med saltholdighet 35⁰/oo er tilnærmet 1 mg/l (=1 ppm). Det er derfor nødvendig å korrigere for saltholdighetsvariasjoner i prøvene for å vurdere om F er tilført vannmassen via en forurensningskilde. Dette gjøres ved å betrakte F/Cl-forholdet i sjøvannet. I havvann er dette forholdet $\approx 6.75 \times 10^{-5}$ (Warner, 1971). I Frierfjordområdet varierte F/Cl-forholdet mellom 6.0-11.4 $\times 10^{-5}$. De

høyeste forholdstallene ble målt i overflatevann på stasjonene FG-1, BB-1 og BC-1. Anrikning av F i brakkvann med saltholdighet lavere enn 15 ‰ ble også påvist i Strait of Georgia (Windom, 1971).

3.3.7 Mangan (Mn)

Mangan ble ikke analysert i vannprøvene i 1974 og ble først tatt med i analyseprogrammet for de fire hovedtoktene i 1975. Analysene er ikke særlig nøyaktige, ettersom Mn er bestemt direkte på prøvene uten ekstraksjon. Dette fører bl.a. til meget høye deteksjonsgrenser (20, tildels 40 µg/l).

I områdene utenfor Brevikterskelen var konsentrasjonene vanligvis under deteksjonsgrensen, bortsett fra nær bunnen på stasjonene FG-1 og DF-1. I Frierfjorden var konsentrasjonene av Mn høye i overflatevannet og i bunnvannet. I overflatevannet var det en tendens til en økning i konsentrasjonen fra mars 1975 til desember 1975. I bunnvannet var tendensen noenlunde den samme, bortsett fra at maksimumskonsentrasjonene av Mn ble målt i september på 90 m dyp på stasjon BC-1.

På desember-toktet ble vannprøvene filtrert og filtrerne ble blant annet analysert for Mn. Disse resultatene viser høye konsentrasjoner av partikulært Mn over sprangsjiktet i Frierfjorden og i Langesundsfjorden. Det andre karakteristiske trekket er de lave Mn-konsentrasjonene (partikulært) i den anoksiske vannmassen i Frierfjorden. Mens 80-90% av total Mn i overflaten forelå i partikulær form, utgjorde partikulært Mn mindre enn 0.5% av total Mn i bunnvannet.

3.3.8 Jern (Fe)

Resultatene av Fe-analysene i 1974 er meget usikre p.g.a. analytiske problemer (se s. 18), og man har valgt å utelate disse. I 1975 ble det målt Fe innenfor konsentrasjonsområdet 10 til 180 µg/l. Det er ingen vesentlige konsentrasjonsgradi-

enter verken horisontalt eller vertikalt, bortsett fra en tendens til noe høyere konsentrasjoner i sprangsjiktet.

På desember-toktet ble det analysert partikulært Fe. Disse resultatene viser høyeste konsentrasjoner over sprangsjiktet og nær bunnen. Ved å analysere partikulært materiale for aluminium (s. 99) er det mulig å beregne fraksjonen av Fe som kan betegnes "fritt" Fe, d.v.s. ikke bundet til aluminosilikat mineraler (Price & Calvert, 1973). Ved å sammenligne verdiene for Fe (løst + partikulært) med partikulært "fritt" Fe, får man et begrep om hvor stor del den løste fraksjonen utgjør av "fritt" Fe. På stasjon BC-1 viste det seg at tilnærmevis alt Fe over sprangsjiktet er i partikulær form. I det anoksiske dypvannet var bort imot alt Fe i løst form.

3.3.9 Kadmium (Cd), krom (Cr), kobolt (Co), nikkel (Ni) og vanadium (V)

Disse metallene opptrer vanligvis i meget små mengder i sjøvann og p.g.a. de forholdsvis høye deteksjonsgrenser på 0.1 µg/l (Cd), 1.0 µg/l (Cr), 0.5 µg/l (Co), 50 µg/l (V) og 0.5 µg/l (Ni) er det vanskelig å slutte noe ut fra analysene.

I Frierfjorden og de tilstøtende fjorder var konsentrasjonene av Cd nesten uten unntak lavere enn 0.2 µg/l. Til sammenlikning ble det målt verdier mellom 0.1 og 1.9 µg/l Cd i Nordsjøen (Dutton et al., 1973). Eneste unntak var overflatevannet på stasjon EE-1, som i september 1974 viste 1.15 µg/l Cd. I samme prøve ble det påvist høyt innhold av Pb, Cu og Zn.

Analysene av Cr viste nivåer lavere enn deteksjonsgrensen (1 µg/l). Det samme gjaldt kobolt (Co) og vanadium (V).

Nikkel (Ni) ble bare analysert på tre tokt, og konsentrasjonene varierte mellom <0.5 µg/l og 2 µg/l. Dette er innefor varia-

sjonsbredden i naturlig sjøvann (0.03-7 µg/l, Riley & Chester, 1971).

3.3.10 Partikulært aluminium (Al)

Partikulært Al er det element som best representerer uorganiske silikatmineraler (f.eks. leire- og feltspatmineraler) (Spencer & Sacks, 1970; Price & Calvert, 1973). De høyeste konsentrasjonene ble målt i overflatevannet (0-2 m) og nær bunnen. I overflatevannet var konsentrasjonene høyest i Skiens-elva og avtok gradvis utover fjorden. De laveste Al-konsentrasjoner ble påvist i den innstrømmende vannmassen under sprangsjiktet. Den høyeste konsentrasjonen av Al i undersøkelsesområdet ble funnet nær bunnen (200 m dyp) på stasjon JH-1 (95.6 µg/l).

3.3.11 Partikulært kalsium (Ca), kalium (K), titan (Ti) og magnesium (Mg)

Alle disse elementene er bestanddeler i uorganiske silikatmineraler, men er også komponenter i planktonmateriale (Fujita, 1971; Price & Skei, 1975). Ettersom de dominerer i silikatmineraler, viser disse elementene sterk korrelasjon med Al. Forholdet mellom disse elementene og Al i silikatmineraler er: $Ca/Al \sim 0.2-0.4$, $K/Al \sim 0.4$, $Ti/Al \sim 0.04$ og $Mg/Al \sim 0.3-0.5$

For å vurdere om det partikulære materialet er hovedsaklig uorganisk eller organisk kan det være nyttigere å se på de respektive element/Al-forholdene i stedet for absolutte konsentrasjoner.

Kalsium er i større grad enn de ovennevnte elementer knyttet til planktonmateriale i form av $CaCO_3$. Tabell 11 viser at de høyeste Ca/Al-forholdene i det partikulære materialet ble målt i vannprøver fra 12-30 m dyp, m.a.o. i den innstrømmende vannmassen. Det samme gjelder K/Al, Ti/Al og Mg/Al-forholdene.

Tabell 11. Element/aluminium-forhold i suspendert partikulært materiale innsamlet desember 1975

| Stasjon | Dybde (m) | Fe/Al | Si/Al | K/Al | Ti/Al | Mg/Al | Mn/Al | Ca/Al | P/Al |
|---------|-----------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| BC-1 | 0-2 | 1.09 | 2.34 | 0.44 | 0.045 | 0.84 | 1.54 | 0.30 | 0.28 |
| | 4 | 1.46 | 2.36 | 0.42 | 0.043 | 0.60 | 1.12 | 0.34 | 0.28 |
| | 20 | 1.20 | 3.36 | 0.93 | 0.057 | 2.93 | 0.66 | 1.20 | 0.10 |
| | 30 | 1.02 | 3.24 | 0.74 | 0.055 | 1.94 | 0.49 | 0.97 | 0.09 |
| | 50 | 0.76 | 2.77 | 0.47 | 0.051 | 0.70 | 0.07 | 0.38 | 0.12 |
| | 60 | 0.76 | 2.84 | 0.45 | 0.047 | 0.26 | 0.03 | 0.32 | 0.13 |
| | 80 | 0.49 | 2.61 | 0.41 | 0.045 | 0.46 | 0.02 | 0.28 | 0.05 |
| | 90 | 0.49 | 2.72 | 0.40 | 0.045 | 0.35 | 0.02 | 0.19 | 0.05 |
| BB-1 | 50 | 0.80 | 2.48 | 0.85 | 0.074 | 0.35 | 0.10 | 0.62 | 0.20 |
| FG-1 | 0-2 | 1.01 | 2.39 | 0.46 | 0.043 | 0.54 | 0.54 | 0.34 | 0.29 |
| | 4 | 1.04 | 2.72 | 0.43 | 0.044 | 0.58 | 0.54 | 0.45 | 0.21 |
| | 12 | 0.70 | 3.14 | 0.54 | 0.054 | 1.32 | 0.15 | 1.01 | 0.05 |
| | 20 | 0.62 | 2.90 | 0.51 | 0.047 | 1.24 | 0.10 | 0.96 | 0.04 |
| | 30 | 0.60 | 2.87 | 0.36 | 0.048 | 0.26 | 0.12 | 0.72 | 0.04 |
| | 50 | 0.59 | 2.87 | 0.45 | 0.048 | 0.96 | 0.13 | 0.83 | 0.04 |
| | 60 | 0.65 | 2.75 | 0.35 | 0.048 | 0.42 | 0.23 | 0.65 | 0.04 |
| | 80 | 0.78 | 2.92 | 0.50 | 0.046 | 1.10 | 0.49 | 0.82 | 0.04 |
| | 100 | 1.07 | 2.97 | 0.40 | 0.048 | 0.45 | 1.68 | 0.70 | 0.08 |
| GH-1 | 40-60 | 0.57 | 2.78 | 0.38 | 0.049 | 0.44 | 0.13 | 0.74 | 0.04 |
| | 80 | 0.69 | 2.85 | 0.39 | 0.049 | 0.55 | 0.37 | 0.73 | 0.04 |
| | 100 | 1.05 | 2.97 | 0.37 | 0.051 | 0.34 | 1.34 | 0.68 | 0.05 |
| JH-1 | 40-60 | 0.60 | 2.96 | 0.35 | 0.053 | 0.30 | 0.04 | 0.85 | 0.03 |
| | 200 | 0.78 | 2.61 | 0.36 | 0.059 | 0.39 | 0.03 | 0.72 | 0.02 |
| S1 | 0-2 | 0.66 | 2.37 | 0.32 | 0.042 | 0.30 | 0.05 | 0.17 | 0.06 |
| | 12 | 1.78 | 2.72 | 0.83 | 0.051 | 0.71 | 0.29 | 0.36 | 0.70 |
| S2 | 0-2 | 0.67 | 2.43 | 0.28 | 0.043 | 0.28 | 0.08 | 0.13 | 0.06 |

3.3.12 Partikulært silisium (Si)

Silisium er en av hovedbestanddelene i silikatmineraler, men kan også opptre som selvstendig mineral (kvarts) og som biogent Si. Vanligvis er forholdet Si/Al i silikatmineraler \sim 2.3-2.5. Høyere forholdstall i suspendert partikulært materiale i sjøvann skyldes vanligvis Si i skallstrukturen hos planktonorganismer (f.eks. diatoméer). Resultatene i tabell 10 viser at den innstrømmende vannmassen under sprangsjiktet, som også var karakterisert ved høyt Ca/Al, K/Al, Ti/Al og Mg/Al-forhold, også viser de høyeste Si/Al-forhold. Ellers ble det påvist noe høyere Si/Al-forhold i det partikulære materialet nær bunnen i Langesundsfjorden (FG-1 og GH-1).

3.3.13 Partikulært fosfor (P)

Fosfor er en viktig bestanddel i organisk materiale. I tillegg finnes noe P knyttet til leirmineraler og i fosfatmineraler i partikulært materiale.

De høyeste konsentrasjonene av partikulært P i undersøkelsesområdet ble målt i overflatelaget i Frierfjorden (BC-1). Ved å sammenligne med målinger av totalt P viser det seg at nesten all P i overflatelaget var knyttet til partikler i desember 1975. I bunnvannet ble det påvist små mengder partikulært P, mens konsentrasjonene av løst P var høye. Høye P/Al-forhold ble bare observert over sprangsjiktet og i saltvannskilen i Skienselva.

3.3.14 Partikulært svovel (S)

Partikulært S opptre i oksygenerte vannmasser hovedsaklig knyttet til organisk materiale, men også i noen grad til sulfidmineraler og leirmineraler.

I de ytre fjordområder (FG-1) ble de største S-mengdene påvist ved 12-20 m dyp. I samme dyp ble det som nevnt målt høye Si/Al, K/Al, Ti/Al og Mg/Al-forhold.

Man kan ellers legge merke til at prøver på f.eks. 50 og 80 m dyp på stasjon FG-1, viser en økning i partikulært S som assosieres med økning i K/Al, Mg/Al og Ca/Al-forhold.

I Frierfjorden ble de høyeste konsentrasjonene av S påvist i det anoksiske bunnvannet, som inneholdt 1.48-2.07 ml/l H_2S . Her ble det målt 57.4 $\mu g/l$ partikulært S ved 50 m dyp og 145.4 $\mu g/l$ ved 90 m dyp.

3.4 Diskusjon

Tolkningen av vannkjemiske data er komplisert. Dette skyldes ikke minst de mange variable, kjente og ukjente, som influerer sjøvannets sammensetning. Det kan være variasjoner i ferskvannstilførsel, tidevann, strømforhold, vannets oppholdstid, biologisk aktivitet og uregelmessig tilførsel av forurensningskomponenter. I tillegg kommer alle de fysio-kjemiske prosesser som vil variere m.h.t. tid, og som dels vil være avhengig av de variable nevnt ovenfor.

Diskusjonen om metallenes og partiklenes fordeling i vannmassene i Frierfjorden og de tilstøtende fjorder bygger på data innsamlet over to år, fordelt på åtte tokt. Det er åpenbart at data representerer øyeblikksverdier, og at det kan ha skjedd vesentlige forandringer mellom toktene. Likevel skulle de gi et innblikk i hovedtrenden i undersøkelsesområdet, og det er denne hovedtrenden man er ute etter og som vil bli diskutert her.

Kvikksølv (Hg) er kanskje det metallet som i forurensningssammenheng er blitt viet mest oppmerksomhet. Derfor kjenner man til - i motsetning til mange andre metaller - hvilke skadevirkninger Hg kan ha (Fujiki, 1973).

Fra klor- og magnesiumfabrikkene på Herøya slippes det ut kvikksølv både til Gunnekleivfjorden og Frierfjorden. Kvikksølvet foreligger i utslippet hovedsaklig som metallisk kvikksølv og mengdene er angitt i tabell 4. Ellers ble det fra først på 50-tallet til ca. 1970 anvendt Hg i treforedlingsindustrien i området. Det er disse to kildene som antas å være hovedårsaken til Hg-kontamineringen i dette området.

Selv om hovedtyngden av analyseresultatene viser relativt normale Hg-konsentrasjoner i vannmassene, er det verdt å merke seg at det var perioder hvor Hg-innholdet i vannet var høyt. Dette gjelder særlig september og desember 1975, etter at Hg-utslippet fra Herøya skulle være redusert med 85%. Ved begge disse toktene ble det målt høye konsentrasjoner i hele undersøkelsesområdet. Mens gjennomsnitts- og maksimumskonsentrasjonen ble målt til henholdsvis

1.46 og 8.48 $\mu\text{g}/\text{l}$ i september, ble de målt til 0.30 og 0.66 $\mu\text{g}/\text{l}$ i desember 1975.

På bakgrunn av de Hg-konsentrasjoner som er registrert i Frierfjorden, vil det være interessant å se hvordan disse forholder seg til de konsentrasjoner en skulle vente å finne ut fra størrelsen av de kjente utslippene. For å få en viss oppfatning om dette, kan en stille opp et enkelt budsjett for mengden av total Hg i fjordens overflatelag.

Ser vi i første omgang bort fra atmosfærisk tilførsel av Hg til overflatelaget samt tilførsel fra bunnsedimenter og underliggende vannlag, kan en sette

$$\text{Hg}_F = \text{Hg}_B + \frac{H \cdot T}{V} \quad (1)$$

hvor Hg_B = midlere konsentrasjon av kvikksølv i vannmassene som bringes inn i fjorden: bakgrunnsnivået

H = kjente utslipp av kvikksølv til fjorden

V = volumet av overflatelaget

T = overflatelagets oppholdstid i Frierfjorden

Hg_F = midlere kvikksølvkonsentrasjon i Frierfjordens overflatelag

Vi velger $\text{Hg}_B = 0.20 \mu\text{g Hg}/\text{l}$. Dette bør representere det høyeste bakgrunnsnivået i vann som tilføres Frierfjorden fra Skienselva og vannmassene utenfor Brevik.

Ifølge NIVA (1976b) varierer V og T i stor grad med Skienselvas

vannføring: $V = 30 - 120 \cdot 10^6 \cdot \text{m}^3$

$T = 1.5 - 5 \text{ d\o{g}n}$

Ved en midlere vannføring på ca. $250 \text{ m}^3/\text{s}$ kan en sette

$V = 70 \cdot 10^9 \text{ l}$ og $T = 2.5 \text{ d\o{g}n}$.

Innsatt i (1) gir dette:

$$\text{Hg}_F = 0.20 \mu\text{g Hg}/\text{l} + H \cdot 0.36 \cdot 10^{-10} \text{ d\o{g}n}/\text{l} \quad (2)$$

De kjente utslipp av Hg til Frierfjorden og Gunnekleivfjorden er angitt i tabell 4, og var i 1974 og første halvår 1975 for Frier-

fjordens vedkommende 1.59 kg/døgn og siste halvår 1975
0.177 kg/døgn. Innsatt i lign. (2) gir dette:

$$\begin{aligned} H = 1.59 \text{ kg Hg/døgn:} \quad H_{g_F} &= 0.20 \text{ } \mu\text{g Hg/l} + 0.06 \text{ } \mu\text{g Hg/l} \\ &= \underline{\underline{0.26 \text{ } \mu\text{g Hg/l}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H = 0.177 \text{ kg Hg/døgn:} \quad H_{g_F} &= 0.20 \text{ } \mu\text{g Hg/l} + 0.01 \text{ } \mu\text{g Hg/l} \\ &= \underline{\underline{0.21 \text{ } \mu\text{g Hg/l}}} \end{aligned}$$

Tar man de mest ugunstige forhold i betraktning (tynt overflatelag,
lang oppholdstid): $V = 30 \cdot 10^9 \text{ l}$, $T = 5 \text{ døgn}$, fåes:

$$\begin{aligned} H = 1.59 \text{ kg Hg/døgn:} \quad H_{g_F} &= 0.20 \text{ } \mu\text{g Hg/l} + 0.20 \text{ } \mu\text{g Hg/l} \\ &= \underline{\underline{0.47 \text{ } \mu\text{g Hg/l}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H = 0.177 \text{ kg Hg/døgn:} \quad H_{g_F} &= 0.20 \text{ } \mu\text{g Hg/l} + 0.03 \text{ } \mu\text{g Hg/l} \\ &= \underline{\underline{0.23 \text{ } \mu\text{g Hg/l}}} \end{aligned}$$

Det er imidlertid i september 1975 påvist Hg-konsentrasjoner på 0.5-
0.8 $\mu\text{g/l}$ i Frierfjordens overflatelag. Forskjellen er forventede og
registrerte konsentrasjoner er for store til at en viss usikkerhet i
de foranstående beregningene kan forklare det. Det er rimelig å
anta at dette skyldes at Frierfjordens øvre vannlag tilføres større mengder
Hg enn kjent fra utslippstallene.

I budsjettet ovenfor inngår ikke tilførsler av Hg til overflatelaget fra
direkte atmosfærisk nedfall, bunn-sedimenter og dypvann i Frierfjorden
eller Gunnekleivfjorden. Hvis atmosfærisk nedfall av Hg var av betydning
ville man vente høyere Hg-konsentrasjoner i Skienselva. Den sterke lag-
delingen i Frierfjorden vil hindre en effektiv transport av Hg fra bunn-
sedimenter via bunnvannet til overflaten. På den annen side vil det Hg
som tilføres fjorden ved overflateutslipp etter hvert fordele seg både

på overflatelag, intermediært vannlag, dypvannet og bunnsedimentene. Det er grunn til å tro at denne transporten av Hg ut av overflatelaget er av samme størrelsesorden som de forannevnte tilførselene som ikke er inkludert i budsjettet.

Transporten av Hg fra Gunnekleivfjorden kan derimot ha en betydning, siden utslippene i 1974-75 var relativt store.

Det vil være viktig å finne årsaken til de uventede høye kvikksølvkonsentrasjonene i Frierfjorden og tiliggende fjordområder.

En litt annen angrepsmåte kan vi benytte for Gunnekleivfjorden for å belyse avvikelsen omtalt ovenfor. Gunnekleivfjordens vannmasser utgjør et volum på $4.7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ (NIVA, 1973b). I 1975 ble det kun tatt en måleserie av Hg i vannet (september 1975). Det aritmetriske gjennomsnitt av 7 prøver fordelt på 3 stasjoner var $1.3 \mu\text{g/l}$. Hvis vi subtraherer $0.2 \mu\text{g/l}$ som den øvre grense for naturlig Hg i kystvann, tilsier dette at hver liter vann i Gunnekleivfjorden inneholder $1.1 \mu\text{g Hg}$ som må være tilført ved forurensning.

I følge opplysninger fra Statens Forurensningstilsyn ble det før 1.7.1975 sluppet ut 0.56 kg Hg/døgn til Gunnekleivfjorden, mens dette ble redusert til 0.15 kg Hg/døgn etter 1.7.1975. Mengdene av Hg i vannmassene i september 1975 ble beregnet til ca. 5 kg i hele Gunnekleivfjorden. Ved å benytte oppgitte utslippstall på 0.15 kg Hg/døgn gir dette en oppholdstid på vannmassene i Gunnekleivfjorden på 33 døgn. Det er neppe realistisk å tro at vannmassenes oppholdstid i en så liten og grunn fjord kan være så lang. Vindgenererte strømmer vil her bidra til en betydelig vannutskiftning, på samme måte som innstrømming av vann fra Skienselva. Dette tilsier at enten ble fjorden tilført store mengder Hg enn oppgitt eller så bidrar sedimentene i Gunnekleivfjorden med en vesentlig mengde Hg.

Om vi ser på forholdene i september 1976 da utslippet til Gunnekleivfjorden var redusert til 0.02 kg Hg/døgn , viser dette samme uoverensstemmelse mellom utslippstall og målte konsentrasjoner. Det aritmetriske gjennomsnitt av 5 vannprøver fordelt på 2 stasjoner var da $0.5 \mu\text{g/l}$ eller $0.3 \mu\text{g/l}$ tilført Hg pr. liter vann. Samme beregning som ovenfor gir en oppholdstid på vannmassene i Gunnekleiv på 70 døgn, noe som virker usannsynlig. Om vi benytter data fra de øvrige tokt i 1976 (mars og juni) gir disse oppholdstider på 45 og 56 døgn.

Det ble ellers påvist ekstremt høye konsentrasjoner av Hg i Langesundsbukta (JH-1), spesielt på september-toktet. Det er ikke funnet noen fullgod forklaring på dette, men det synes som om vannmassene er blitt tilført meget store mengder Hg i tidsrommet juni-september 1975. En beregning av de mengdene av Hg som er blitt tilført hele fjordområdet i dette tidsrommet er vanskelig. En grovestimering kan med visse forbehold foretas ved å addere vannvolumene i Frierfjorden, Eidangerfjorden, Breviksfjorden, Langesundsfjorden og Dypingen (se tabell i NIVA, 1973b).

I september 1975 var den gjennomsnittlige Hg-konsentrasjonen for hele dette området 1.5 µg/l. Hvis vi antar at Hg kan forekomme naturlig opp til 0.2 µg/l tilsier dette at hver liter sjøvann i området er tilført minst 1.3 µg Hg. Dette tilsvarer en total tilførsel på 2.3 tonn Hg i perioden mellom juni og september 1975. Selv om dette tallet er unøyaktig skulle det angi størrelsesordenen. Man har imidlertid ikke kjennskap til at så store kvikksølv-mengder som ble tilført fjordområdene i dette tidsrommet.

Målinger av Hg i Skagerrak-vann har vist en gjennomsnittskonsentrasjon på 0.13 µg/l (Danielsson & Dyrsen, 1975), altså lavere enn vår anvendte bakgrunnsverdi for Hg i Frierfjorden. Dette usannsynliggjør muligheten for at de høye Hg-konsentrasjonene i september og desember 1975 skyldes innstrømming av forurenset Skagerrak-vann. Det er også liten mulighet for at de høye konsentrasjonene høsten 1975 kan settes i forbindelse med dumping av siltmasser i Frierfjorden og påfølgende resuspensering av sediment med høyt Hg-innhold som transporteres ut av fjorden. Hvis dette var tilfelle ville man vente å finne høye Hg-konsentrasjoner høsten 1974 - våren 1975. Muligheten for at de høye verdiene skyldes dumping av Hg-holdig materiale i ytre Langesundsfjord eller lengre ute er blitt vurdert, uten å finne noe som kan støtte en slik forklaring. En mere omfattende prøvetaking i de ytterste fjordområdene er nødvendig for å undersøke disse forholdene nærmere.

Det ble ikke utført analyser av partikulært materiale på prøver innsamlet i september 1975. I desember, da det også ble registrert høye Hg-konsentrasjoner, viste analysene meget høyt innhold av partikulært Al i dypvannet og ved intermediære dyp i ytre fjord. Ved 40-60 m dyp økte mengdene av Al utover fjorden ((BC-1: 26.8 µg/l, FG-1: 35.8 µg/l, GH-1: 36.9 µg/l og JH-1: 79.7 µg/l).

Også i dypvannet ble de høyeste Al-konsentrasjonene

målt på stasjon JH-1. Om de store mengdene av resuspendert sediment i ytre fjord kan settes i forbindelse med høye Hg-konsentrasjonene er uvisst.

Generelt er Hg noe oppkonsentrert i sprangsjiktet på de fleste stasjonene. Dette skyldes trolig Hg assosiert med organisk materiale (f.eks. planteplankton) og muligens Fe-hydroksyder utfelt i overgangssonen mellom ferskvann og saltvann. Mengdene av uorganisk detritus er størst i overflatelaget (0-2 m, s. 98), slik at Hg's affinitet overfor leire trolig er noe mindre enn overfor organisk materiale (Skei et al., 1976).

Mengdene av Hg i bunnvannet i Frierfjorden ser ut til å være regulert av hyppigheten av dypvannsfornyelser. Konsentrasjonene av Hg var noe lavere da det var H_2S i bunnvannet (mars 1974 og desember 1975), mens konsentrasjonene økte gradvis under periodene med oksygenert bunnvann. Det som skjer, er trolig at Hg "strippes" fra bunnvannet ved felling av kvikksølv-sulfid (HgS) når H_2S er tilstede. Etter en dypvannsfornyelse og opprettelse av oksygenerte forhold nær bunnen, vil trolig en del Hg mobiliseres og diffundere inn i vannmassen. Det er imidlertid snakk om små økninger i konsentrasjonene, noe som sannsynligvis skyldes den lave løsligheten av HgS . Det er ikke kjent i hvilken form Hg frigjøres fra sedimentet, men det er blitt hevdet at når oksygenkonsentrasjonen i sediment-vannflaten nærmer seg null, skjer metyleringen av Hg i sedimentene raskest (Fagerstrøm & Jernelöv, 1972). Metyll-Hg er, som kjent, den giftigste av Hg-forbindelsene (Fujiki, 1973), og tas lett opp av marine organismer (se ellers Del-rapport 3, NIVA 1976b).

Da bly, kopper og sink har en nokså ensartet fordeling i vannmassene, vil disse bli omtalt under ett.

Bly (Pb) er et metall som er viktig i forurensningssammenheng. Det er ikke påvist å ha noen nyttige fysiologiske funksjoner, og må på grunn av påviste skadevirkninger (Bryan, 1971), karakteriseres som miljøgift. Det antas at Pb hovedsaklig tilføres Frierfjorden via utslipp fra Elkem-Spigerverket A/S, PEA, Porsgrunn. I følge opplysninger fra bedriften imfatter utslippet ca. 26 kg Pb pr. dag, hvorav mesteparten er partikulært (tabell 5).

Høye konsentrasjoner av kopper (Cu) i sjøvann kan virke skadelig på marine organismer (Bryan, 1971; Mandelli, 1969), mens ved lave konsentrasjoner er Cu betraktet som et viktig næringssalt (Boyle & Edmond, 1975). Toksisiteten vil i stor grad være avhengig av tilstandsformen (til Cu). Organiske komplekser av Cu er vanligvis mindre toksiske enn Cu i joneform.

Det er ingen kjente større utslipp av Cu til Frierfjorden, og dette gjen-
speiles også i de forholdsvis lave konsentrasjonene av Cu i sedi-
mentene og i vannmassene.

Mengdene av sink (Zn) i sjøvann er svært varierende. Variasjons-
bredden i Frierfjord-området er imidlertid noe større enn det man
finner i uforurenset vann, slik at det er grunn til å tro at Zn
tilføres resipienten via forurensing. Analyser av sedimenter i området
har også vist unormalt høye Zn-konsentrasjoner (NIVA 1976 c).
Fra Elkem-Spigerverket A/S, PEA, slippes det daglig ut 63 kg Zn,
hvorav ca. 80% er oppløst. I tillegg må man vente et bidrag fra
galvaniske bedrifter i området.

Fordelingen av Pb, Cu og Zn i vannmassene i undersøkelsesområdet
er svært lik. Felles for alle tre metaller er at de viser store
variasjoner i undersøkelsesperioden. Variasjonene i overflatevannet
har en ikke kunnet sette i direkte forbindelse med vannføringen i
Skienselva og brakkevannets midlere oppholdstid (NIVA 1976b).

Det bør presiseres at store endringer i Pb-innhold i overflatevann kan forårsakes av kraftige regnskyll og stor tilførsel av Pb-holdig overvann fra land. En tendens til noe høyere Pb-verdier i overflatevannet enn i sprangsjiktet tyder på at tilførselen av Pb fra overflateavrenning er betydelig.

Verken Pb, Cu eller Zn viser signifikante horisontal-gradienter som tyder på at ett område er vesentlig mere belastet enn et annet. Et unntak er Breviksområdet, som viser betydelig kontaminering av Pb, Cu, Zn og dessuten Cd i overflatevannet, særlig i september og desember 1974. Det er sannsynlig at dette skyldes lokale tilførsler trolig av kortvarig art. En kunne også spore kontaminering av vannmassene i Breviksfjorden og Langesundsfjorden.

Når konsentrasjonene av Pb, Cu og Zn ikke er særlig høyere i selve Frierfjorden enn i det øvrige undersøkelsesområdet, skyldes trolig dette at metallholdig avfall som tilføres resipienten sedimenterer nokså raskt. Akkumuleringen av metaller i sedimentene i Frierfjorden er et vitnesbyrd på dette.

Ellers er fordelingen av disse tre metaller i vannmassene hovedsaklig regulert av redoksforholdene og de periodiske vannutskiftningene. Dette gjelder i første omgang bunnvannet og de intermediære vannmassene. Når bunnvannet i Frierfjorden har forbrukt alt O_2 , og det blir dannet H_2S , vil vannets metallinnhold avta sterkt som følge av utfelling av metallsulfider (ved høy CO_2 -aktivitet kan det dannes karbonater, f.eks. $Mn CO_3$). Disse sulfidene faller til bunns og etterlater seg en vannmasse "strippet" for Pb, Cu og Zn. Ved en dypvannsfornyelse i Frierfjorden skjer det en dramatisk endring i det kjemiske system. Sulfider akkumulert på sedimentoverflaten kommer i kontakt med O_2 , og de mest lettløslige sulfidene (f.eks. ZnS og PbS) løser seg og frigis til vannmassen. Samtidig skjer det en resuspensjon av sediment som følge av den innstrømmende vannmasses bevegelse over bunnen. Den "gamle" vannmassen iblandet "nytt" vann forskyves vertikalt oppover og strømmer ut av Frierfjorden i 15-25 m dyp. Dette fører til store forandringer i konsentrasjonene av Pb, Cu og Zn

i dypvannet og ved intermediært dyp. Fig. 40 viser hvordan metallkonsentrasjonene i bunnvannet på stasjon BC-1 øker etter utskiftningen i mars-april 1974 og i april 1975. Det er også interessant å legge merke til hvor raskt metallkonsentrasjonene avtar igjen, samtidig som O_2 -konsentrasjonene avtar. Reduksjonen i metallkonsentrasjonen i perioden juni 1974 til mars 1975, da bunnvannet var oksisk, kan ikke skyldes "stripping" på grunn av sulfiddannelse, ettersom vannmassen ikke inneholdt H_2S . Dette er trolig en indikasjon på at den raske reduksjonen i metaller etter en dypvannsutskiftning tildels skyldtes at metaller bundet til partikler som ble resuspendert under innstrømmingen, etterhvert sedimenterte igjen.

En slik dypvannsutskiftning har ikke bare betydning for fordelingen av metaller i dypvann og intermediært vann i selve Frierfjorden, men også i fjordområdene utenfor Breviksterskelen (fig. 41). Dette skyldes at det "gamle" bunnvannet som ved utskiftningen fikk iblandet en del "nytt" vann, får et høyt metallinnhold ved resuspending av partikler under selve innstrømmingen og i noen grad ved utluting av løste metaller fra sedimentet. Denne vannmassen beveger seg utover i fjordområdet ved intermediære dyp og tilfører Breviksfjorden og Langesundsfjorden metaller. Det er trolig denne prosessen som har bidratt til metallforurensningen av sedimentene i dette området.

Spørsmålet om å kvantifisere de mengdene av metaller som tilføres vannmassene fra sedimenter i Frierfjorden, under en dypvannsfornyelse, er viktig. Hvis vi antar at økningen i Pb-konsentrasjonen i bunnvannet på stasjon BC-1 fra mars-toktet til juni-toktet 1974 utelukkende skyldtes tilførsel av løst og partikulært Pb fra sedimentet, kan vi foreta et grov-estimat på hva som er tilført. Hvis bunnvannet har økt sitt Pb-innhold med $3 \mu g/l$, og vi betrakter vann dypere enn 60 m som relativt homogent bunnvann og bruker de vannvolumer som er beregnet i NIVA 1973.b), tilser dette en tilført Pb-

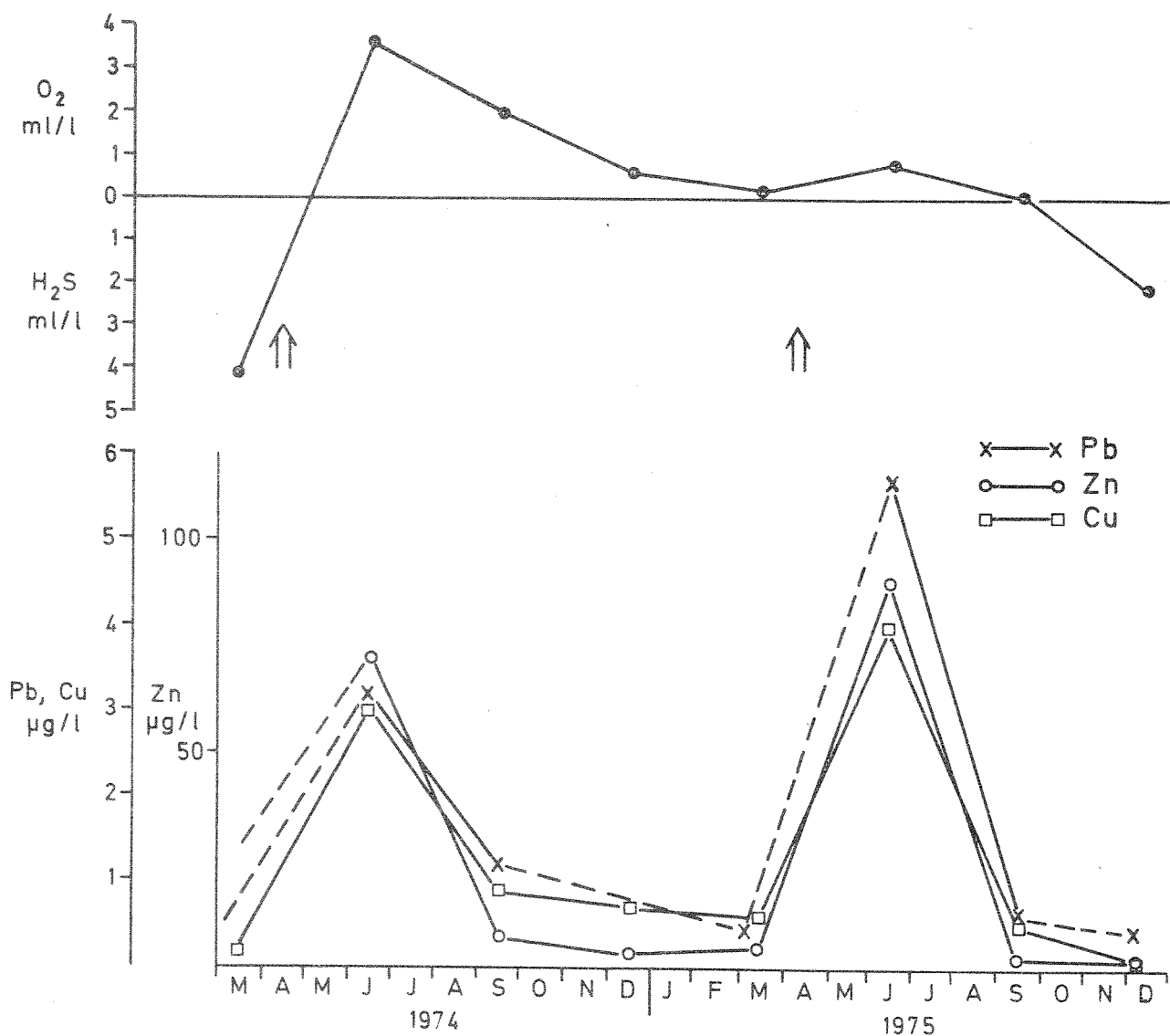


Fig.40 Oksygen (O₂), bly (Pb), kopper (Cu) og sink (Zu) i bunnvannet (80 - 90m) på stasjon BC-1 i Frierfjorden
Piler markerer dypvannsutskiftninger

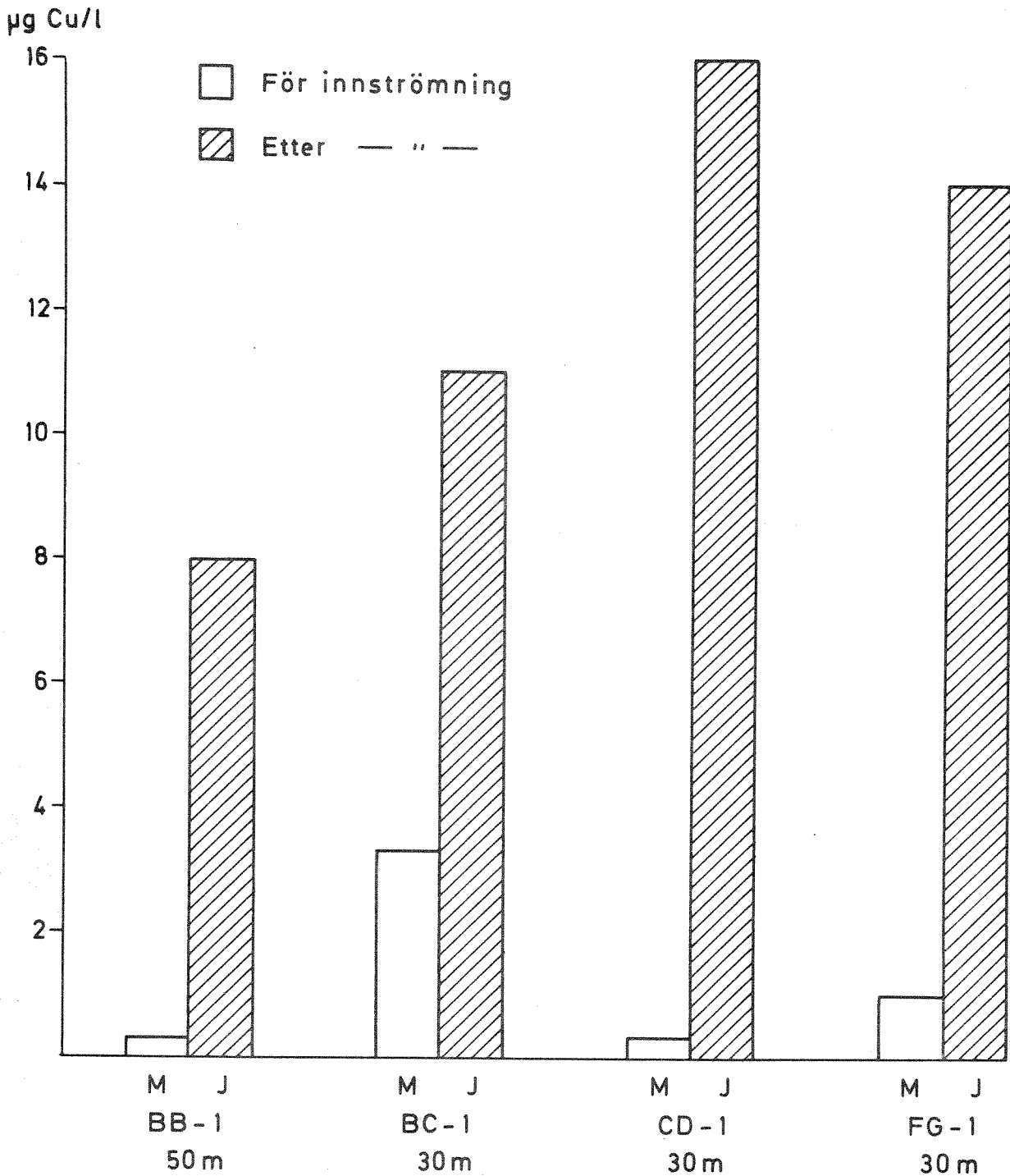


Fig.41

Konsentrasjonene av kopper ved intermediære dyp i Frierfjorden og Langesundsfjorden før (mars) og etter (juni) dypvannsutskiftningen i Frierfjorden 1974.

mengde på ca. 300 kg. Dette må betraktes som en minimumsverdi, ettersom målinger gjort f.eks. en måned etter innstrømmingen kunne ha vist høyere Pb-konsentrasjoner. Hvis vi for enkelthets skyld sier at bunn-areale er lik vann-areale i 60 m dyp, tilsvarer dette en gjennomsnittlig tilførsel av 60 mg Pb pr. m² sedimentflate. Med et sediment med relativ egenvekt (våt) på 1 tilsvarer dette ca. 3 ppm minking i Pb-konsentrasjonen i de øvre 2 cm av sedimentet. Det er således en betydelig mengde Pb som mobiliseres i overflaten av sedimentene ved hver bunnvannsfornyelse. Mye av dette finner veien tilbake til sedimentet i Frierfjorden igjen, mens en ikke uvesentlig mengde transporteres utover i fjordsystemet.

De lave konsentrasjonene av molybden (Mo) som ble observert, antas å skyldes "stripping" av Mo fra vannmassen under perioder med H₂S-holdig vann. Mo utfelles, som MoS eller adsorberes til FeS under anoksiske forhold (Crecelius, 1969). Dette forklarer oppkonsentreringen av Mo i de anoksiske sedimentene i Frierfjorden (NIVA 1976c).

Fluor (F) tilføres Frierfjorden ved utslipp fra fullgjødsselfabrikken på Herøya (0.55 tonn pr. dag). Ellers er det påvist tildels store mengder apatitt i berggrunnen på vestsiden av fjordområdene, hvor det også er blitt drevet apatittgruver. Apatitt er et mineral som inneholder fluor, og det kan være en av årsakene til de høye konsentrasjonene av fluor i overflatevannet, særlig i Langesundsfjorden (FG-1).

Utslippene av mangan (Mn) fra Elkem-Spigerverket A/S, PEA, omfatter ca. 400 kg pr. dag, hvorav mesteparten er partikulært mangan. Ettersom dette utslippet går ut i Skienselva, kan det forklare de høye konsentrasjonene av Mn i overflatevannet i Frierfjorden. Målinger av totalt Mn og partikulært Mn (desember 1975) viste at 80-90% av Mn var i partikulær form. I utslippet fra PEA utgjør partikulær Mn 95% av totalen.

Nær bunnen i Langesundsfjorden og Eidangerfjorden (FG-1 og DF-1) ble det observert høyere Mn-konsentrasjoner enn i vannet over.

Målinger av partikulært Mn viste en betydelig økning nær bunnen på disse stasjonene og en klar økning i Mn/Al-forholdet i det partikulære materialet (fig. 42). Sedimentene i dette området var tydelig brunfarget i overflaten og inneholdt tildels høye konsentrasjoner av Mn og Fe (NIVA 1976c). Når slike sedimenter resuspenderes av bunnstrømmer, fører dette til en anrikning av Mn-oksyder (og tildels Fe-oksyder) i det partikulære materialet i bunnvannet, ettersom silikatmineraler synker raskere enn slike Fe-Mn kolloider. Dette fører til høye Mn/Al-forhold i det turbide vannlaget nær bunnen. Det samme er blitt observert i andre fjorder med oksiske overflatesedimenter, bl.a. i Hardangerfjorden (Price & Skei, 1975).

I motsetning til det oksiske bunnvannet i Langesundsfjorden, viser det anoksiske bunnvannet i Frierfjorden (desember 1975) meget små mengder partikulært Mn og lave Mn/Al-forhold (fig. 42). Til gjengjeld var konsentrasjonene av løst Mn høye og utgjorde mer enn 90% av total Mn. Disse forholdene er en god demonstrasjon på hvordan geokjemien til Mn er regulert av redoksf forholdene. Høye konsentrasjoner av løst Mn ble også observert i de anoksiske vannmassene i Svartehavet (200-450 µg/l, Spencer & Brewer, 1971) og i Bolstadfjorden (1-740 µg/l, Taylor, 1974). Dette skyldes reduksjon av Mn^{4+} i MnO_2 -partikler som synker ned i den stagnante vannmassen. Dypvannet vil derfor virke som et reservoar for Mn^{2+} . Den markerte økningen i Mn nær sedimentoverflaten i Frierfjorden, tyder på at også sedimentet bidrar med Mn til bunnvannet. Dette skyldes ganske sikkert at bunnvannet i Frierfjorden oksygeneres med visse mellomrom. Utskiftningen fører til betydelig sedimentering av MnO_2 som går i løsning igjen når reduserende forhold oppstår. Det er således en stadig syklring av Mn i dypvannet i Frierfjorden.

Jern(Fe) er også influert av redoksf forholdene i det marine miljø. Analysene er for unøyaktige til å utlede detaljene i fordelingen av Fe, men hovedtrekkene viser at Fe-konsentrasjonene er gjennomgående høye over sprangsjiktet og nær bunnen. Det siste skyldes tilsynelatende resuspendering av sedimentert Fe. Det partikulære materialet i bunnvannet viser således høye Fe/Al-forhold (tabell 11).

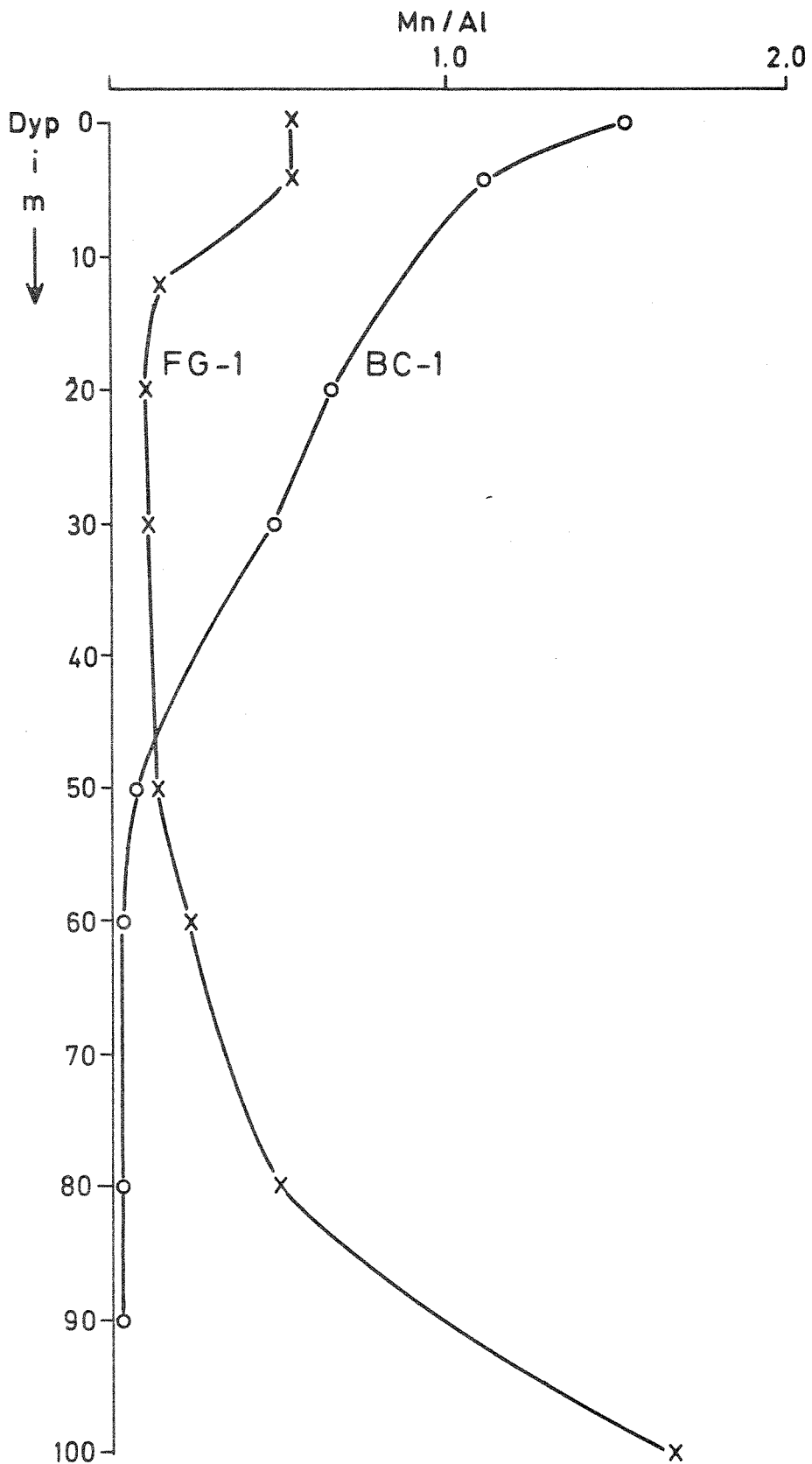


Fig.42 Vertikalprofilene for Mn/Al-forholdet i partikulært materiale på stasjonene FG-1 og BC-1

I de intermediære vannmassene er mesteparten av partikulært Fe knyttet til silikatmineraler, mens over sprangsjiktet indikerer de høye Fe/Al-forholdene (1.0-1.5) at Fe er tilstede som "fritt" Fe (s 99), trolig i form av hydrerte oksyder.

Det anoksiske dypvannet i Frierfjorden viste ikke spesielt høye Fe-konsentrasjoner i motsetning til Mn. Det samme var tilfelle i Svartehavet (Spencer & Brewer, 1971). Dette skyldes trolig felling av Fe-sulfid i det H₂S-holdige vannet.

Partikulært aluminium (Al) er som nevnt tidligere brukt som en indikator på silikatmineralpartikler i sjøvann eller uorganisk sediment (s. 98). Overflatevannet i området får sine sedimenter tilført hovedsaklig via Skienselva. Overflatekonsentrasjonene av Al avtar gradvis nedover elva og utover fjorden. Dessverre er det bare fire overflateprøver som er tatt, slik at det er vanskelig å uttale seg om hva som skjer med sedimenttransporten i fjorden. Ved å plote disse dataene mot saltholdigheten i de respektive prøver, får man imidlertid en rett linje (fig.43). Dette betyr at reduksjonen av Al utover fjorden skyldes hovedsaklig blanding mellom elvevann og sjøvann, og at svært lite sedimenteres innen det undersøkte området. Dette var situasjonen i desember 1975, da vannføringen i Skienselva var litt under årsmiddel (243m³/s). Årsaken til at partikulært Al har konservative egenskaper i overflatevannet, kan skyldes den relativt høye strømhastigheten i overflaten og den utpregede sjiktningen (fig.44).

Ellers ble det observert høye konsentrasjoner av partikulært Al nær bunnen både i Frierfjorden og i de ytre fjordområdene. Dette må skyldes perioder med store bevegelser i bunnvannet som virvler opp sediment (resuspendering). Dette var særlig tydelig på den ytterste stasjonen (JH-1) hvor det ble målt 95.6 µg/l Al ved 200 m dyp. Dette er like mye som i overflatevannet i Skienselva. Det kan nevnes at i desember var det skjedd en dypvannsutsiftning i ytre fjordområder (NIVA, 1976b).

Partikulært kalsium (Ca), kalium (K), titan (Ti), magnesium (Mg) og

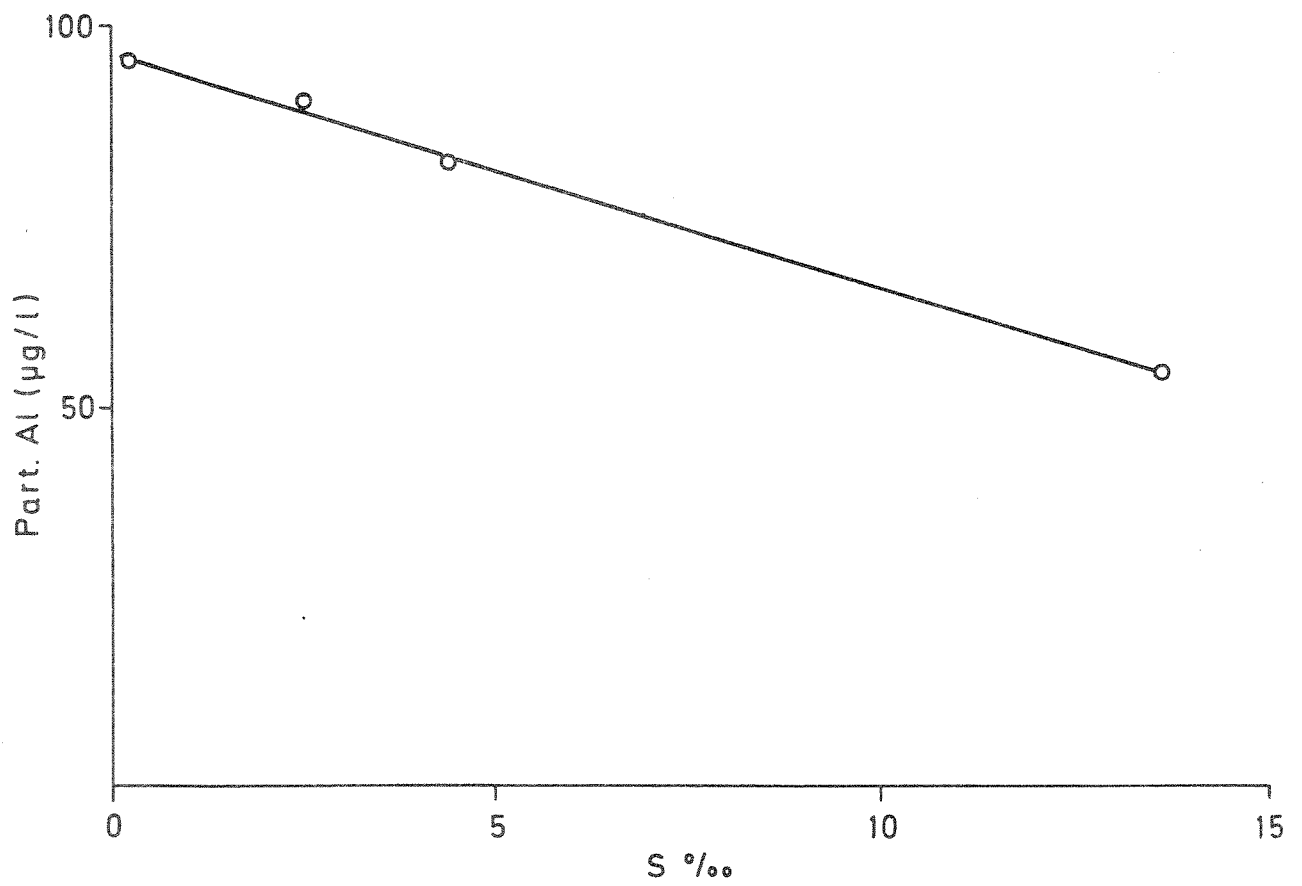


Fig.43 Relasjonen mellom partikulært aluminium (Al) og saltholdighet (S) i overflatevannet i Skienselva og fjordområdene

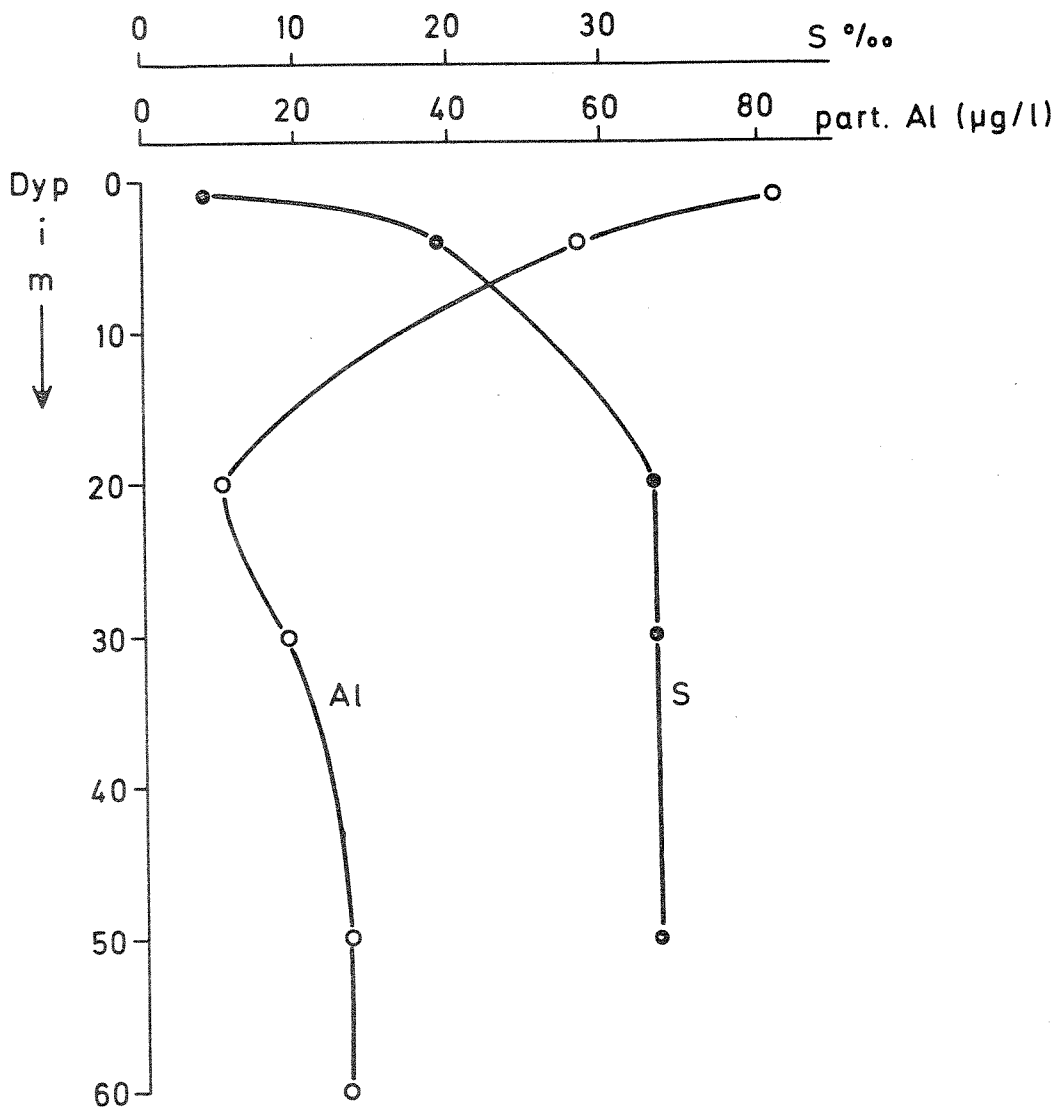


Fig.44 Vertikalprofilene for partikulært aluminium (Al) og saltholdighet (S) på stasjon BC-1 i Frierfjorden

silisium (Si) er komponenter i silikatmineraler og står i et visst forhold til Al (s.). Element/Al-forholdene i det partikulære materialet er dermed med på å karakterisere sammensetningen av partiklene. Tabell 11 viser at element/Al-forholdene er relativt konstante. Signifikant høyere Si/Al, K/Al, Ti/Al, Mg/Al og Ca/Al-forhold ble observert mellom 12 og 30 m dyp i fjordområdene (fig.45). Denne dybden korresponderer med den innadgående kompensasjonsstrømmen (NIVA 1976b). Det er tydelig at i denne vannmassen er innslaget av materiale med planktonisk opprinnelse relativt stort. De samme forholdene ble observert i Hardangerfjorden (Price & Skei, 1975).

Målinger av partikulært fosfor (P) viste desidert høyeste konsentrasjoner og P/Al-forhold i overflatevannet, spesielt på stasjon BC-1. Her foreligger P nesten utelukkende i partikulær form. Under sprangsjiktet skjer det et betydelig fall i P-konsentrasjonen og verdiene nærmer seg 1 $\mu\text{g}/\text{l}$.

I det anoksiske bunnvannet var også konsentrasjonene av partikulært P lave, mens konsentrasjonene av løst P var meget høye. Dette tyder på at en effektiv anaerob nedbrytning av organisk materiale som inneholder P.

I motsetning til P viser partikulært svovel (S) meget høye verdier i bunnvannet i Frierfjorden (tabell 10). Det er tydelig at det foregår en utfelling i bunnvannet. Ettersom konsentrasjonene av Fe og andre metaller var relativt lave, kan ikke forklaringen være utelukkende utfelling av metallsulfider. Mest sannsynlig skjer det en utfelling av fritt S ved hjelp av bakterier. Hvis utfellingen skyldtes oksydering av H_2S , ville man vente de høyeste S-konsentrasjonene nær grenseflaten mellom oksisk og anoksiske vann (d.v.s. 40 m dyp). I stedet ble de høyeste S-konsentrasjonene målt nær sedimentoverflaten (90 m dyp). Trolig skyldtes dette at antallet bakterier som kan fikse S, er størst nær sedimentet. En annen forklaring som heller ikke kan utelukkes er at fritt S felles ut under filtreringsprosessen, når H_2S -holdig vann kommer i kontakt med luft.

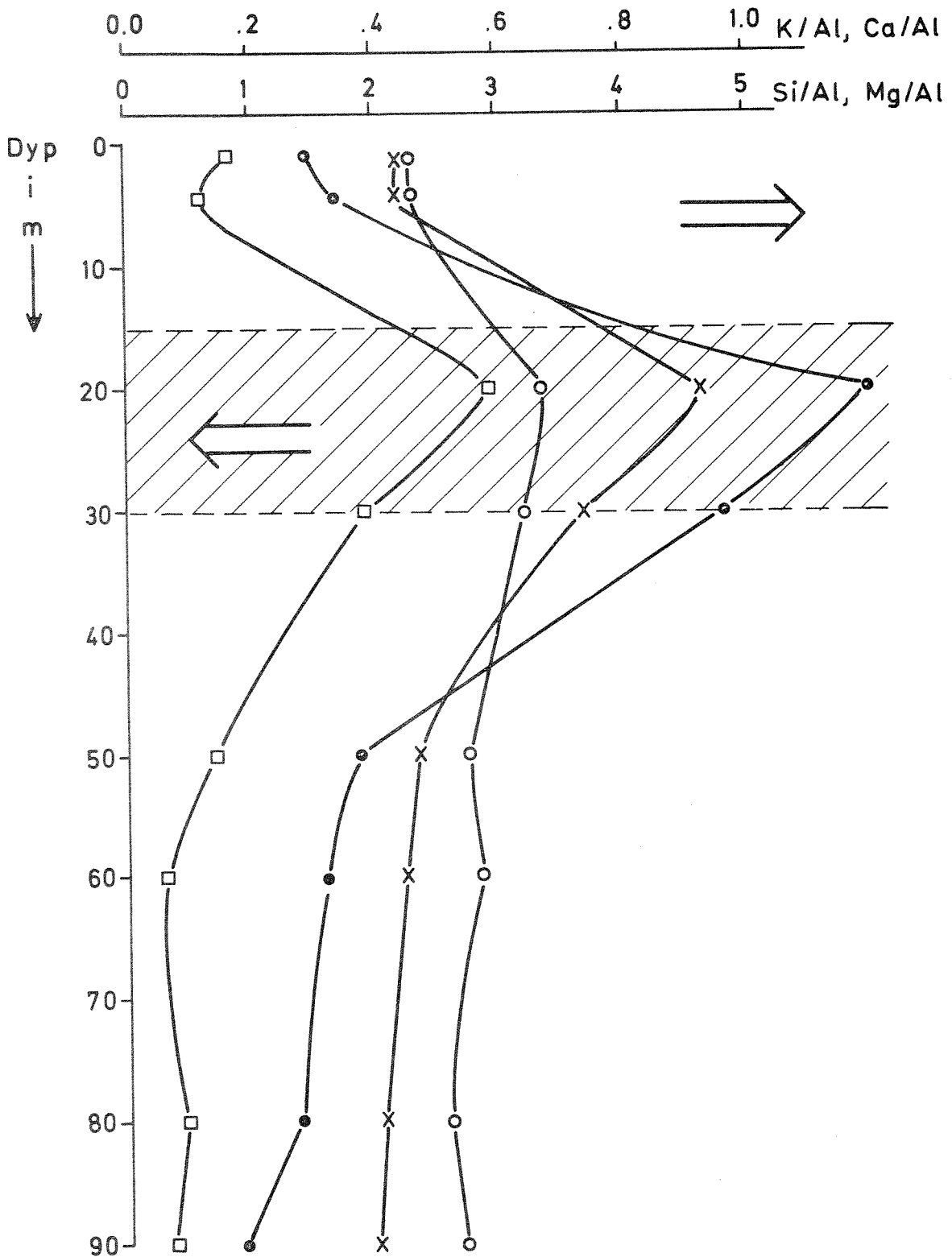


Fig.45 Vertikalprofilene for K/Al, Ca/Al, Si/Al og Mg/Al i partikulært materiale på stasjon BC-1
Skravert felt markerer kompensasjonsstrømmen

DEL IV
ORGANISKE MILJØGIFTER

4.1 Formål

Undersøkelsene av organiske miljøgifter i Frierfjorden og tilliggende fjordområder har følgende formål:

1. Kartlegge den horisontale og vertikale fordeling av organiske miljøgifter i fjordområdene.
2. Vurdere konsentrasjonsnivåene i relasjon til kjente kilder for utslipp og den generelle vannsirkulasjonen.
3. Vurdere konsentrasjonsnivåer på bakgrunn av kjente nivåer fra andre farvann, for å få et begrep om belastningen i området.
4. Utgjøre grunnlag for vurdering av konsentrasjoner og konsentrasjonsfaktorer i biologisk materiale.

4.2 Innledning

I de siste års forurensningsstudier har økende oppmerksomhet blitt rettet mot de organiske stoffer som klorerte hydrokarboner danner en undergruppe av. Grunnen er at enkelte av disse stoffene har vist seg å kunne akkumuleres i næringskjeder og derved nå så høye konsentrasjoner at de gir giftvirkningen på organismene. De klorerte stoffene som til nå er best kjent og undersøkt er pesticider som DDT og beslektede stoffer, samt polyklorerte bifenyler (PCB).

I Frierfjordområdet har en valgt å undersøke konsentrasjonene av polyklorerte bifenyler (PCB), heksaklorbenzen (HCB), pentaklorbenzen (5CB) og oktaklorstyren (OCS). De sistnevnte tre stoffer slippes ut fra Norsk Hydros magnesiumfabrikk på Herøya og er lite kjent hva virkningen på marint biologisk materiale angår.

For PCB kjenner man ikke til at det foregår direkte utslipp til luft eller vann i nedre Telemark. Men det foregår trolig små diffuse utslipp idet PCB i dag brukes bl.a. større transformatorer og kondensatorer. Videre kan PCB transporteres luftveien fra andre deler av Norge eller Kontinentet, og dermed tilføres fjordområdene som nedbør.

De funne konsentrasjoner av PCB i oseanisk vann viser store variasjoner. I 1971-72 ble midlere konsentrasjoner i overflatevannet (0-30m) i det nordlige Atlanterhav bestemt til ca. 30 ng/l (Harvey et al., 1972). Senere målinger indikerer at konsentrasjonene er redusert til ca. 1 ng/l (Harvey et al., 1974). Årsaken til dette antas å være reduserte utslipp av PCB til luft og vann fra U.S.A. og de europeiske land.

For HCB, 5CB og OCS kjenner man ikke bakgrunnsnivåer i oseanisk vann.

Prøvetakingsprogrammet er gjennomført i samarbeid med Sentralinstitutt for industriell forskning (SI) hvor også analysene er utført.

4.3 Resultater

Resultatene fra prøveseriene i 1974-75 er presentert i tabell 12.

Innledningsvis ble prøvene bare analysert på polyklorerte bifenyler (PCB). Etterhvert som man fikk bedre kjennskap til hvilke stoffer som en kunne vente å finne i vannmassene ble analyseprogrammet utvidet til også å omfatte heksaklorbenzen (HCB), pentaklorbenzen (5CB) og oktaklorstyren (OCS).

I fig.46 er plottet middel av verdiene av PCB og HCB fra overflaten og sprangsjiktet (4-5m) på strekningen Frierfjorden-Langesundsbukta.

Den nedre deteksjonsgrensen for de forskjellige stoffene har variert noe fra prøve til prøve. Usikkerheten i resultatene er på \pm 10-20%. Konsentrasjoner under ca. 5 ng/l kan imidlertid inneholde større usikkerheter.

4.4 Vurdering av resultatene

Av de fem måleseriene man har av PCB-konsentrasjoner skiller verdiene fra juni og september 1975 seg ut ved at konsentrasjonene overalt i fjordområdet lå under deteksjonsgrensen eller at PCB ikke kunne påvises i det hele tatt. Noen sikker forklaring på disse variasjonene kan ikke gis på nåværende tidspunkt, men det er rimelig å tenke på variasjoner i tilførslene eller analysetekniske vanskeligheter.

I overflatelaget og sprangsjiktet har ved alle tokt de høyeste PCB-konsentrasjoner blitt funnet på st. BC-1 i Frierfjorden (fig. 46). Analyseresultatene for de vannprøvene som i juni 1974 ble tatt på tre stasjoner nær Herøya viser for PCB noe høyere konsentrasjoner enn på de øvrige stasjonene i Frierfjorden. Dette indikerer at det er en viss direkte tilførsel av PCB i Frierfjordområdet, og at industrien på Herøya kan tilføre fjordområdene noe.

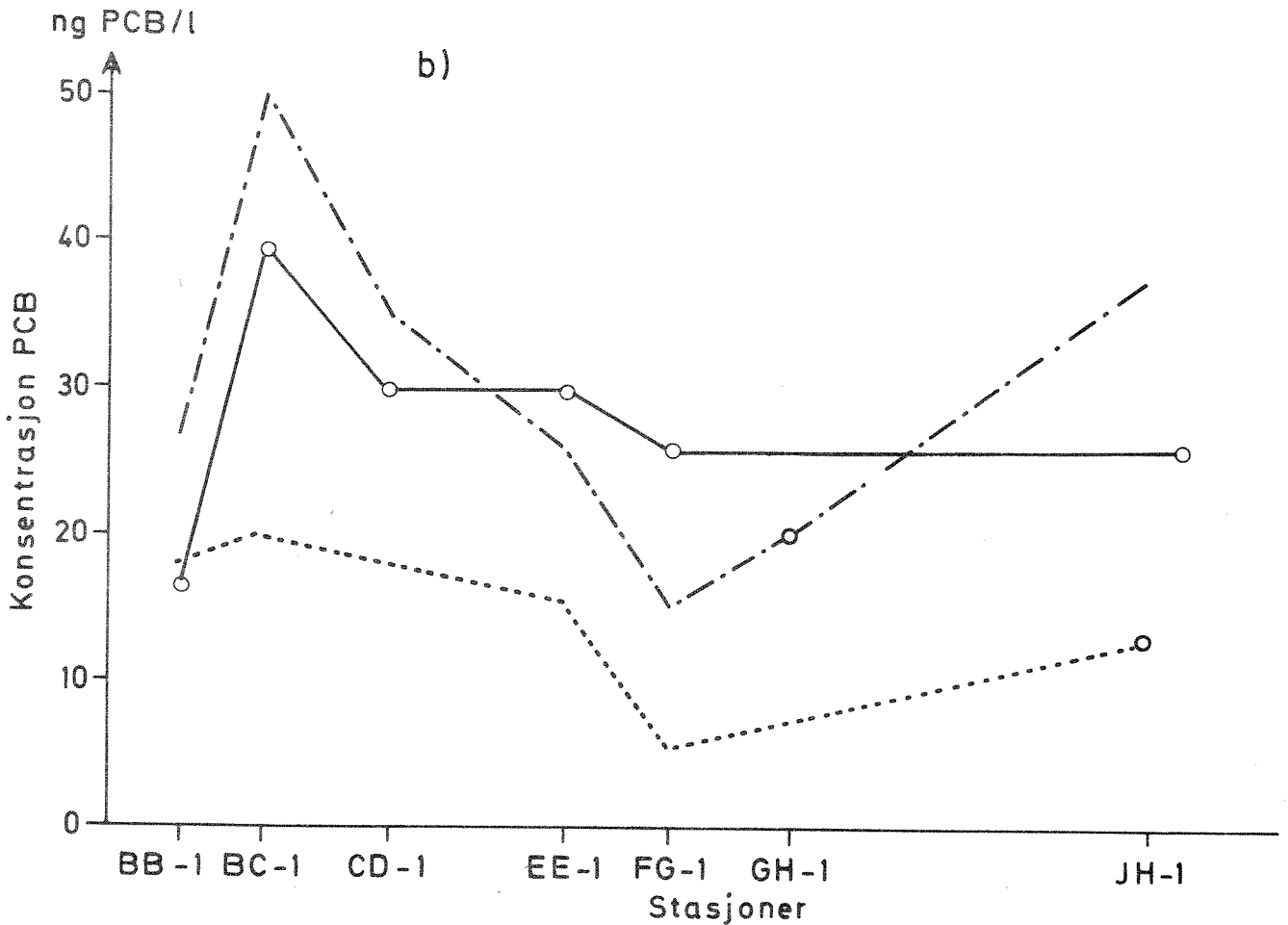
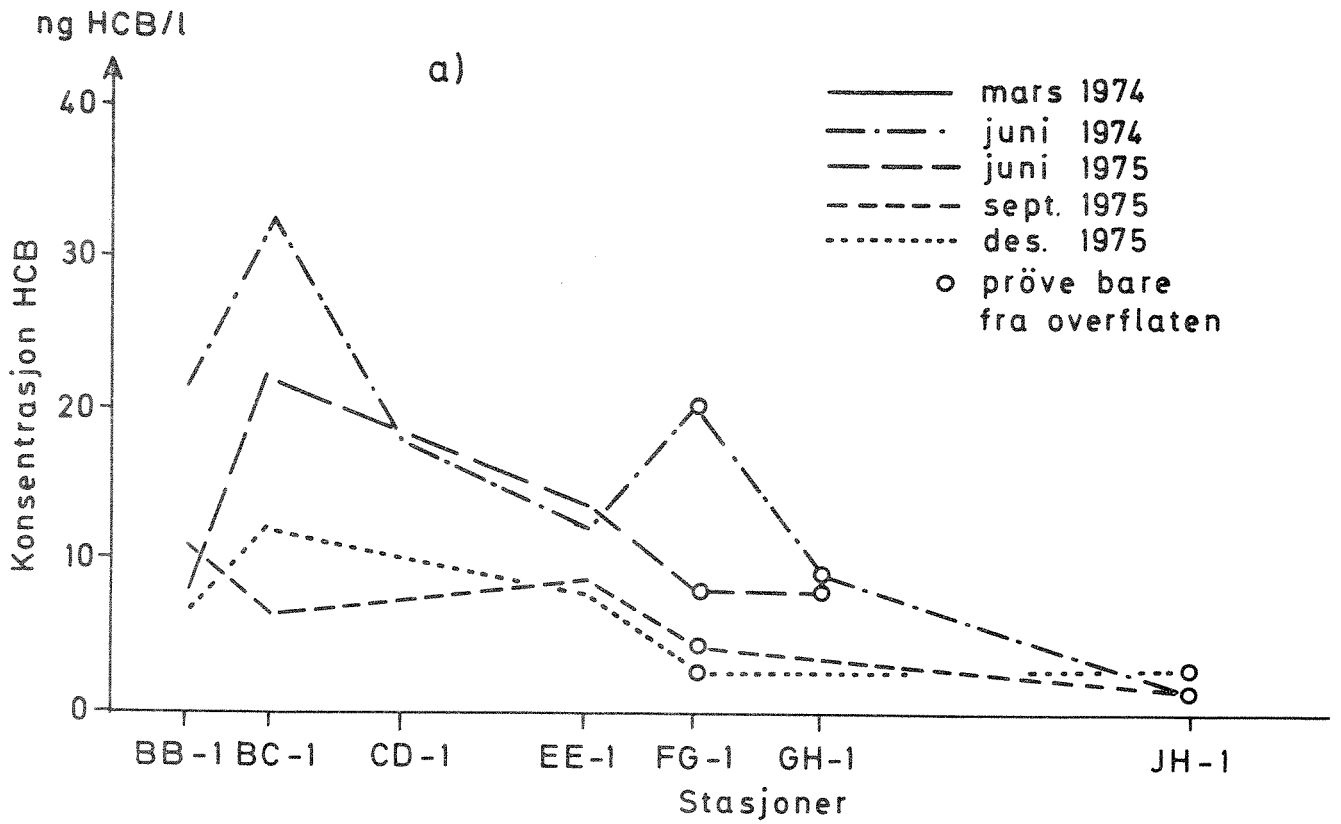


Fig.46

Middel av HCB- og PCB-konsentrasjoner i overflate og sprangsjikt for mars 1974 - desember 1975

Tabell 12. Innhold av halogenerte hydrokarboner i vannprøver fra
Grenlandsfjordene

| Dato | Prøvestasjon | Prøvedyp m | Konsentrasjoner (ng/l) | | | |
|-----------|--------------|---------------|------------------------|--------|--------|--------|
| | | | PCB | HCB | 5CB | OCS |
| 12.3.1974 | BB.1 | 0,2 | 17 | | | |
| " " | BC.1 | " | 40 | | | |
| 13.3. " | CD.1 | " | 30 | | | |
| " " | EE.1 | " | 30 | | | |
| 14.3. " | FG.1 | " | 26 | | | |
| " " | JH.1 | " | 26 | | | |
| 19.6.1974 | BB.1 | 0,2 | 37,5 | 12,8 | | |
| " " | " | 4 | 15,0 | 30,3 | | |
| 20.6. " | BC.1 | 0,2 | 40 | 15,6 | | |
| " " | " | 4 | 60 | 49,3 | | |
| " " | " | 85 | 20 | 8,8 | | |
| " " | CD.1 | 0,2 | 50 | 13 | | |
| " " | " | 4 | 20 | 22,5 | | |
| " " | " | 90 | 52,5 | 10,3 | | |
| " " | EE.1 | 0,2 | 22,5 | 11,5 | | |
| " " | " | 4 | 30 | 13,0 | | |
| " " | DF.1 | 0,2 | 15 | 7 | | |
| " " | FG.1 | 0,2 | 15 | 20,3 | | |
| " " | H.1 | 0,2 | 102,5 | 14,5 | | |
| " " | " | 4 | 37,5 | 57,2 | | |
| " " | " | 15 | 90 | 40,8 | | |
| " " | H.2 | 0,2 | 33,8 | 10,9 | | |
| " " | " | 4 | 107,5 | 98,0 | | |
| " " | " | 18 | 12,5 | 21,5 | | |
| " " | H.3 | 0,2 | 32,5 | 22,0 | | |
| " " | " | 4 | 62,5 | 217,0 | | |
| " " | " | 18 | 40 | 19,5 | | |
| 21.6. " | GH.1 | 0,2 | 20,0 | 9,3 | | |
| " " | JH.1 | 0,2 | 37,5 | 1,3 | | |
| 10.6.1975 | BB.1 | 0-2 | < 1,4 | < 0,99 | 6,1 | 0,49 |
| " " | " | 4-5 | < 1,2 | 15,3 | 8,3 | 0,47 |
| " " | " | 50 | < 1,2 | 8,4 | 2,1 | 0,53 |
| " " | BC.1 x | 0-2 | < 5,6 | < 0,49 | 0,88 | 0,24 |
| " " | " | 4-5 | < 4,9 | 41,6 | 17,2 x | 16,5 |
| 11.6. " | EE.1 | 0-2 | < 1,0 | 21,0 | 10,7 x | 2,0 |
| " " | " | 4-5 | 3,9 | 7,0 | 4,6 | 0,95 |
| " " | " x | 50 | < 2,4 | < 0,07 | < 0,12 | < 0,04 |
| " " | DF.1 | 0-2 | < 2,6 | 117,3 | 6,3 | 0,36 |
| " " | " | 4-5 | < 1,4 | 2,7 | 1,5 | < 0,02 |
| " " | " | 95 | < 2,8 | 1,4 | 0,29 | < 0,02 |
| " " | FG.1 | 0-2 | < 0,9 | 14,6 | 10,9 x | 0,48 |
| " " | " | 4-5 | < 1,3 | 1,5 | 0,5 | 0,07 |
| " " | " | 100 | < 1,0 | 0,55 | 0,05 | < 0,02 |
| 12.6. " | GH.1 | 0-2 | < 1,2 | 8,2 | 4,2 | 0,34 |

Tabell 12. forts.

| Dato | Prøvestasjon | Prøvedyp m | Konsentrasjoner (ng/l) | | | |
|------------|--------------|---------------|------------------------|--------|--------|--------|
| | | | PCB | HCB | 5CB | OCS |
| 16.9.1975 | BB.1 | 0,2 | ID | 6,5 | 2,3 | ID |
| " " | " | 4-5 | < 5,2 | 13,9 | 7,1 | < 0,31 |
| " " | " | 50 | ID | 12,8 | 6,9 | < 0,35 |
| " " | BC.1 | 0,2 | " | 9,5 | 3,2 | < 0,48 |
| " " | " | 4-5 | " | 3,7 | ID | ID |
| " " | " | 90 | " | 6,4 | " | < 0,37 |
| " " | EE.1 | 0,2 | " | 8,3 | 2,9 | < 0,42 |
| " " | " | 4-5 | " | 9,5 | 3,1 | < 0,24 |
| " " | " | 50 | " | 18,2 | 5,6 | < 0,60 |
| " " | FG.1 | 0,2 | " | 5,9 | 0,3 | ID |
| " " | " | 4-5 | " | 2,7 | ID | " |
| " " | " | 100 | < 6,3 | 4,8 | < 0,4 | " |
| 17.9. | DF.1 | 0,2 | ID | 3,7 | 1,2 | " |
| " " | " | 4-5 | < 13 | 4,0 | 0,28 | < 0,13 |
| " " | " | 95 | ID | 4,7 | < 0,2 | ID |
| " " | JH.1 | 0,2 | " | 1,4 | < 0,04 | " |
| " " | " | 50 | " | 2,3 | ID | " |
| " " | " | 200 | " | 3,5 | " | " |
| 16.12.1975 | BB.1 | 0,2 | 27,0 | 4,5 | 0,7 | ID |
| " " | " | 4-5 | 9,5 | 9,5 | 2,9 | 0,4 |
| " " | " | 50 | 4,4 | 1,3 | 0,2 | 0,08 |
| " " | BC.1 | 0,2 | 14,0 | 8,7 | 1,6 | 1,0 |
| " " | " | 4-5 | 26,0 | 16,0 | 0,5 | 1,1 |
| " " | " | 90 | 0,8 | 1,6 | 0,5 | 0,03 |
| " " | EE.1 | 0,2 | 15,0 | 9,5 | 2,1 | 1,1 |
| " " | " | 4-5 | 16,0 | 6,2 | 0,8 | 0,4 |
| " " | " | 50 | 4,7 | 2,5 | 0,2 | 0,2 |
| " " | FG.1 | 0,2 | 6,6 | 2,2 | 1,0 | 0,6 |
| " " | " | 4-5 | 4,5 | 3,6 | 0,5 | 0,05 |
| " " | " | 100 | 6,0 | 2,0 | 0,6 | ID |
| 17.12." | DF.1 | 0,2 | 5,5 | < 0,06 | < 0,06 | " |
| " " | " | 4-5 | 1,0 | 0,9 | 3,1 | 0,02 |
| " " | " | 90 | 5,2 | 2,0 | 0,5 | ID |
| " " | JH.1 | 0,2 | 12,7 | 2,9 | 0,3 | " |
| " " | " | 50 | 3,6 | 0,5 | 1,3 | " |
| " " | " | 200 | 5,2 | 0,9 | 0,06 | " |

ID = ikke identifisert.

x) Vannprøve med redusert volum.

Under toktene i juni 1974 og desember 1975 opptrådte imidlertid et sekundærtmaksimum i PCB-konsentrasjonene i overflaten på st. JH-1 i Langesundsbukta. Årsaken til dette er uklar da en ikke kjenner til at det foregår utslipp av PCB i disse områdene.

Bare for desembertoktet 1975 kan en se en klar vertikal gradient i konsentrasjonene av PCB i Frierfjorden, med laveste verdier i dypvannet. I fjordområdene utenfor Brevik synes PCB-konsentrasjoner å være de samme overalt i vannmassene.

Stort sett ligger de funne PCB-konsentrasjonene på omtrent samme nivå som for overflatevann i Nord-Atlanteren. Måleresultatene fra 1975 viser klart at lavere konsentrasjoner enn i 1974. Om dette skyldes reduksjon i mulige utslipp til Frierfjordområdet eller om det er et resultat av at den globale PCB-forurensning er redusert er uvisst.

For HCB fremtrer en ganske klar gradient fra Frierfjorden og utover mot de ytre områder (fig.46). De høyeste konsentrasjonene i Frierfjorden er stort sett funnet i overflaten eller i sprangsjiktet. I sprangsjiktet finnes oftest høye partikkelkonsentrasjoner, og økningen i mengden av klorerte hydrokarboner i denne dybden kan bero på adsorpsjon på partikler.

Bare i juni 1975 fantes markerte vertikale gradienter i HCB-konsentrasjoner i fjordområdene utenfor Brevik (st. DF-1 og st. FG-1). Forøvrig var verdiene noenlunde ens overalt i vannmassene. Reduksjonen i konsentrasjonene i dypvannet fra september til desember 1975 kan skyldes den dypvannsutskiftningen som da fant sted (NIVA 1976 b).

De to siste prøveseriene i 1975 viser klart lavere maksimum HCB-konsentrasjoner enn de to foregående prøveserier. Dette kan sees i sammenheng med at Norsk Hydro i løpet av sommeren og høsten 1975 reduserte utslippene med ca. 80-90% (jfr. tabell 4).

Konsentrasjonene av 5CB og OCS ligger lavere enn for HCB, og ofte nær deteksjonsgrensen eller under denne. Konsentrasjonene av 5CB synes jevnt over å ha variert som for HCB, og viser også nedgang fra juni til september 1975. For OCS er dette mer uvisst da verdiene i de fleste tilfeller ligger nær deteksjonsgrensen.

DEL V

HYDROKJEMISKE UNDERSØKELSER

I SKIENSELVA

5.1 Innledning

En generell beskrivelse av Skiensselvas topografi og vannføring er gitt i kap. 1.1.

Skiensselva mottar store mengder avløpsvann fra kommunal kloakk og industri, samt forurensninger gjennom avrenning fra jordbruk, skog og annet areal, se tabell 2. Dette setter et markert preg på elvevannet, og det rapporteres iblant om fiskedød i elva.

5.4 Oksygenforhold

Til tross for store utslipp av nedbrytbart organisk materiale (se tabell 2) tyder de utførte målinger på at oksygenforholdene i overflatelaget jevnt over er tilfredsstillende. Årsaken er at vannmassene p.g.a. turbulens er i god kontakt med atmosfæren.

Av fig. 47 vil en se at konsentrasjonene av total organisk karbon (TOC) i overflatelaget jevnt over avtar mot Frierfjorden. En mindre del av det organiske materialet blir trolig nedbrutt på denne strekningen, men storparten antas å synke ned i sjøvannslaget.

Den underliggende sjøvannsmasse er åpenbart hardt belastet med organisk stoff som nedbrytes under forbruk av oksygen. I september 1975 ble målt 0.44 ml H₂S/l på 10 m dyp ved Klosterfoss. På samme dyp ved Porsgrunn bybro var oksygeninnholdet 4 ml O₂/l.

I desember 1975 var oksygenkonsentrasjonene på 12 m dyp ved Klosterfoss og Porsgrunn bybro henholdsvis 1.6 ml O₂/l og 2.5 ml O₂/l.

I mars 1976 var oksygenkonsentrasjonene i 10 m dyp ved Klosterfoss og Porsgrunn bybro henholdsvis 5.1 ml O₂/l og 5.6 ml O₂/l. Siden målingene i desember 1975 hadde det åpenbart skjedd en vesentlig fornyelse av

sjøvannsmassen. Bunn-dypet på begge stasjonene er ca. 15 m.

Måleresultatene viser at den nåværende belastning med lett nedbrytbart organisk stoff er for stor til at man kan unngå kritiske oksygenforhold i Skiensselvas sjøvannsmasse.

5.3 Næringssalter

Resultatene av NIVAs målinger av total fosfor (Tot P) og total nitrogen (Tot N) i Skiensselvas overflatelag er vist på fig. 47. Både ved Klosterfoss og ved Porsgrunn bybro ligger fosforkonsentrasjonene i området 6-30 $\mu\text{g P/l}$ som aritmetrisk middel over måleperioden.

Nitrogenkonsentrasjonene ligger meget høyt, 310-1600 $\mu\text{g N/l}$ målt som total nitrogen, med ca. 750 $\mu\text{g N/l}$ som aritmetrisk middel over måleperioden.

Verken for fosfor og nitrogen kan en se en noe generell økning i konsentrasjonene fra Skien til Porsgrunn bybro.

Resultatene tyder på en markert kloakkvannsbelastning over hele elvestrekningen fra Skien til Porsgrunn.

Fra sjøvannslaget har en tre måleserier, tatt i september og desember 1975 samt mars 1976. Dette er for lite materiale til å bygge noen konklusjoner på, men for de tre måleseriene lå fosforkonsentrasjonen i sjøvannslaget klart over konsentrasjonene i overflatelaget, henholdsvis 16-46 $\mu\text{g P/l}$ i sjøvannslaget og 8-16 $\mu\text{g P/l}$ i overflatelaget målt som total fosfor. Konsentrasjonene i sjøvannslaget passer med konsentrasjonene i 4-12 m dyp i Frierfjorden d.v.s. den vannmassen som sjøvannsstrømmen bringer opp i Skiensselva.

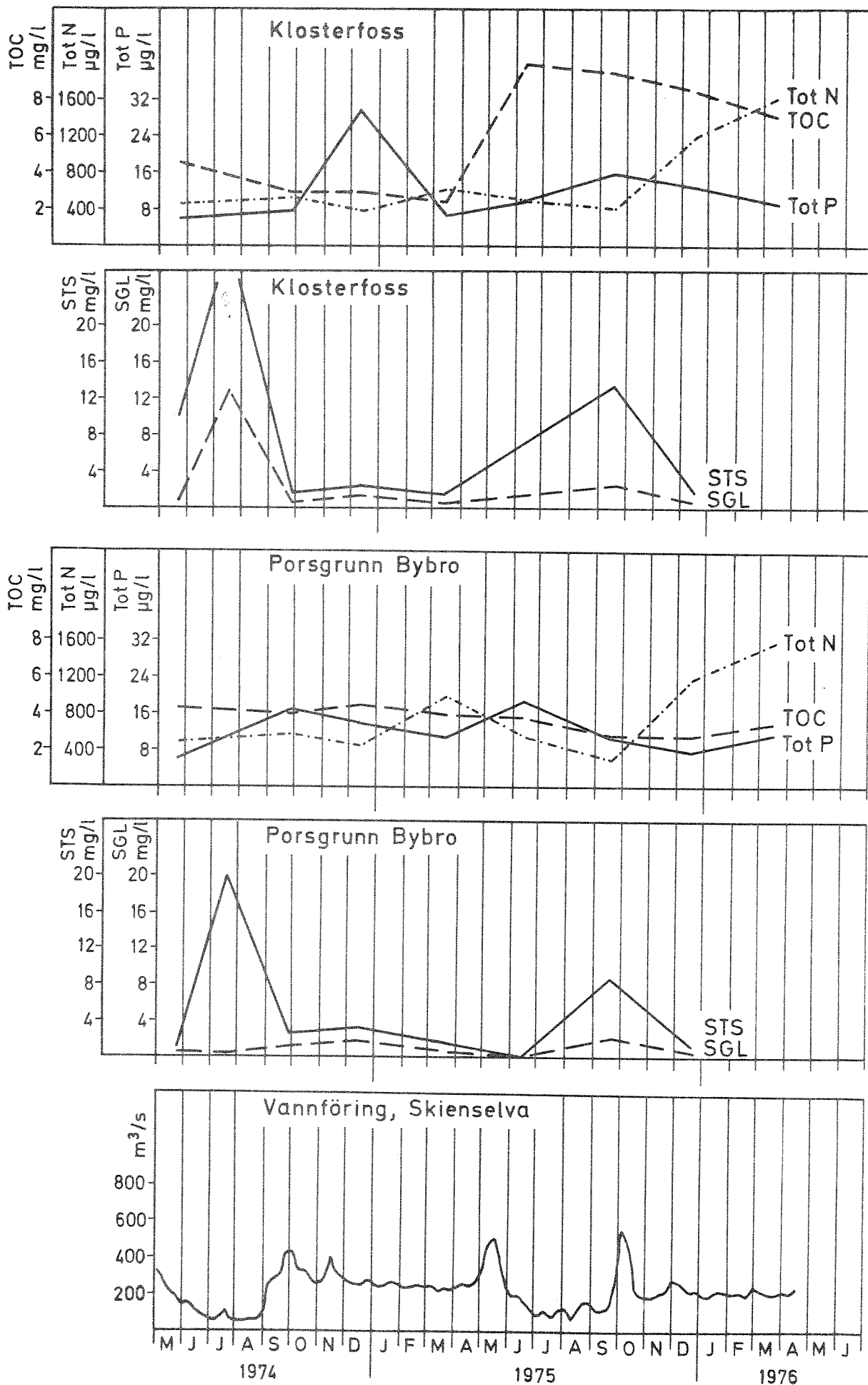


Fig. 47 Hydrokjemiske måleresultater fra overflatelaget ved Klosterfoss og Porsgrunn bybro mai 1974 - mars 1976

Resultatene tyder også på en viss økning av fosforkonsentrasjonene i sjøvannslaget nedover elva.

Relativt til overflatekonsentrasjonene lå nitrogenkonsentrasjonene i sjøvannslaget langt lavere, i området 50-415 $\mu\text{g N/l}$ regnet som total nitrogen. Ved to av de tre måleseriene var nitrogenkonsentrasjonene ved Klosterfoss høyere enn ved Porsgrunn bybro.

Som for fosfor stemmer konsentrasjonen av total nitrogen i Skiensselvas sjøvannslag noenlunde med konsentrasjonene i 4-12 m dyp i Frierfjorden.

5.4 Metaller og partikulært materiale i Skiensselva

Konsentrasjonene av metaller i Skiensselva varierer betydelig fra tokt til tokt og mellom de to målestasjonene (S1 og S2). Det er ingen direkte systematiske variasjoner, bortsett fra at de høyeste overflatekonsentrasjonene av Cu, Zn, Hg og Pb ble målt under juli-toktet 1974, da vannstanden i Skiensselva var relativt lav ($<100 \text{ m}^3/\text{s}$). Det ble samtidig målt maksimumskonsentrasjon av suspendert tørrstoff i overflaten. Målinger av gløderest på disse prøvene viste at det partikulære materialet nesten utelukkende besto av organisk materiale. De ovennevnte metaller er derfor trolig assosiert med det partikulære organiske materialet.

I september 1975 ble det igjen registrert forholdsvis store mengder suspendert materiale i overflatevannet i Skiensselva (9-14 mg/l). Men nå var innslaget av uorganiske partikler mye større og det ble ikke registrert noen økning i metallinnholdet, bortsett fra Pb. Dette bekrefter antagelsen om at metallene har større affinitet overfor organisk enn uorganisk materiale, med unntak av Pb (Krauskopf, 1956).

Metallnivåene i vannprøvene fra Skiensselva ligger ikke oppsiktsvekkende høyt i forhold til hva man finner i relativt upåvirkede elver, selv om man tar ekstremverdiene i betraktning (Cu: 6 $\mu\text{g/l}$, Pb: 5.0 $\mu\text{g/l}$, Cd: 1.62 $\mu\text{g/l}$, Cr: 3 $\mu\text{g/l}$, Hg: 0.42 $\mu\text{g/l}$). De store variasjonene antas å skyldes at metallene er analysert på ufiltrerte prøver og med de store svingningene i mengden av partikulært materiale (fig. 47), er det rimelig at metallkonsentrasjonene varierer. Dessuten vil f.eks. regnskyll lett kunne på-

virke sammensetningen av overflatevannet i elva.

I september og desember 1975 ble det i tillegg til overflateprøver tatt prøver fra saltvannskilen (10-12 m dyp). Konsentrasjonsforskjellen mellom overflatevannet og saltvannskilen var markert i september, da konsentrasjonene i saltvannskilen var signifikant høyere for alle metaller.

Under desembertoktet 1975 ble prøvene fra Skienselva (S1 og S2) filtrert gjennom Nuclepore membranfiltre (porediameter: 0.4 μm). Disse filtrene ble analysert for svovel (S), kalsium (Ca), aluminium (Al), fosfor (P), magnesium (Mg), mangan (Mn) og sink (Zn). Resultatene viser at det skjedde lite sedimentering av uorganisk silikatmateriale mellom Klosterfossen og Porsgrunn. Partikulært Al f.eks. avtar fra 95.5 $\mu\text{g/l}$ til 90.4 $\mu\text{g/l}$ i overflaten på denne strekningen. Transporten av uorganisk materiale oppover elva i saltkilen ved stasjon S1 var 1/3 av overflatetransporten (se NIVA, 1976d). Dette materialet har trolig sitt opphav i resuspensjon av sedimentert materiale og partikler som synker ned i saltvannskilen fra overflaten.

Sammensetningen av det partikulære materialet i elva, illustrert ved element/Al-forhold, viser at overflatevannets partikler i elva har noe forskjellig kjemisk sammensetning fra partiklene i overflatevannet i fjorden. Innholdet av partikulært P er betydelig lavere (lave P/Al-forhold) i elva, noe som trolig skyldes direkte tilførsel av P til Friarfjorden via forurensning. Dessuten er mengdene av partikulært Fe og Mn meget små i elvas overflatevann i forhold til fjorden. Dette skyldes trolig at Fe og Mn blir tilført Skienselva via utslipp nedenfor målepunktene. Ellers er det kjent at når ferskvann med høyt innhold av løst Fe og Mn blandes med sjøvann skjer det en flokkulering, og dermed en økning i partikulært Fe og Mn.

Den kjemiske sammensetningen av partiklene i saltkilen (S2) ligner mere på sammensetningen av partikler nær sprangsjiktet i fjorden, noe som er naturlig, med tanke på at det er stort sett samme vannmasse. Det ble ellers lagt merke til et høyt innhold av partikulært P i saltvannskilen.

REFERANSER

Bassin, N.J., J. E. Harris & A. H. Bouma, 1972

Suspended matter in the Caribbean Sea: A gravimetric analysis.

Mar. Geol., 12, pp 171-175.

Beer, R.M. & D.S. Gorsline, 1971

Distribution, composition and transport of suspended sediment
in Redondo Submarine Canyon and vicinity (California).

Mar. Geol., 10, pp. 13-175.

Boyle, E. & I. Edmond, 1975

Copper in surface waters south of New Zealand.

Nature, 253, pp. 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, pp. 389-410.

Burton, J.D. & T.M. Leatherland, 1971

Mercury in a coastal marine environment.

Nature, 231, pp. 440-441.

Crecelius, E.A., 1969

Molybdenum enrichment in the sediment of an anoxic fjord.

Unpubl., 9pp.

Danielsson, L.-G. & D. Dyrsen, 1975

Chemical investigation of Idefjord on June 24, 1975.

Report on the chemistry of sea water XVI.

Dep. of Anal. chem., Gøteborg, 10 pp.

Dutton, J.W.R., D.F. Jefferies, A.R. Folkarol & P.G.W. Jones, 1973

Trace metals in the North Sea.

Mar. Poll. Bull., 4, pp. 135-138.

Dyrsen, D., C. Patterson, J. Ui & G.F. Weichart, 1972

Inorganic chemicals.

In: Goldberg, E.D. (ed.). A guide to marine pollution. Gordon
and Breach Science Publ., London, pp. 41-58.

EIFAC, 1970

Water quality criteria for European freshwater fish.

Report on Ammonia and inland fisheries.

Technical paper No 11. Rome.

EPA, 1972

Water quality criteria, 1972.

The Environmental Protection Agency, Washington D.C.

pp. 594.

Fagerstrøm, T. & A. Jerneløv, 1972

Some aspects of the quantitative ecology of mercury.

Water Res., 6, pp. 1193-1202.

FAO, 1969

Fishery technical paper nr. 94.

Rome, p. 70.

Faust, M.A. & D.L. Corell, 1976

Comparison of bacterial and algal utilization of orthophosphate
in an estuarine environment.

Mar.Biol., 34, pp. 151-162.

Feeley, R.A., 1975

Major-element composition of the particulate matter in the
near - bottom nepheloid layer of the Gulf of Mexico.

Mar.Chem., 3, pp. 121-156.

Fitzgerald, R.A., D.C. Gordon Jr. & R.E. Cranston, 1974

Total mercury in sea water in the northwest Atlantic Ocean.

Deep-Sea Research, 21, pp. 139-144.

Fujiki, M., 1973

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

Adv. in Water Poll.Res. J.H. Jenkins (ed.), Pergamon, pp. 905-920.

Fujita, T., 1971

Concentration of major chemical elements in marine plankton.

Geochem. Jour., 4, pp. 143-156.

- Goldberg, E.D., 1970
Chemical invasion of ocean by man.
In: Lapedes, D.N. Yearbook of Science and Technology.
Mc Graw-Hill., pp. 64-73.
- Granston, R.E. & D.E. Buckley, 1972
Mercury pathways in a river and estuary.
Environ.Sci.Tech., 6, pp. 274-278.
- Hallberg, R.O., L.-E. Bögander, A.-G. Engwall, M. Lindström,
S. Odin & F.A. Schippel, 1973
The chemical-microbiological dynamics of the sediment-water interface.
Contributions from the Askö Laboratory, University of Stockholm,
Sweden, vol. 2:1.
- Harvey, G.R., W.G. Steinhauer & J.M. Teal, 1972
Polychlorobiphenyls in North Atlantic Ocean Water.
Science, 180, pp. 643-644.
- Harvey, G.R., W.G. Steinhauer & H.P. Miklas, 1974
Decline of PCB concentrations in North Atlantic surface water.
Nature, 252, pp. 387-388.
- Jacobs, M.B., E.M. Thorndike & M. Ewing, 1973
A comparison of suspended particulate matter from
nephloid and clear water.
Mar.Geol., 14, pp. 117-128.
- Jensen, A. & E. Sakshaug, 1973
Studies on the phytoplankton ecology of the Trondheimsfjord II.
Chloroplast pigments in relation to abundance and physiological
state of the phytoplankton. J.exp.mar.Biol.Ecol., 11, pp. 139-155.
- Jerlov, N.G., 1955
The particulate matter in the sea as determined by
means of the Tyndall meter.
Tellus, 7, pp. 218-225.
- Kalinish, A.I., Aurinsch, E.A. & E. Reizinish, 1972
The conversion processes of lignosulphonates in sea water.
Ambio Special Report, 1, pp. 23-59.

Klein, D.H. & E.D. Goldberg, 1970

Mercury in the marine environment.

Environ.Sci.Tech., 4, pp. 765-768.

Krauskopf, K.B., 1956

Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water.

Geochim. Cosmochim.Acta, 9, pp. 1-32 B.

Larsson, K., G. Odham & A. Södergren, 1974

On lipid surface films on the sea. A simple method for sampling and studies of composition.

Mar.Chem., 2, pp. 49-57.

Mandelli, E.F., 1969

The inhibitory effects of copper on marine phytoplankton.

Contributions in Mar.Sci., 14, pp. 47-59.

NIVA, 1973a, 0-162/71

En undersøkelse av gjødslingspåvirkning i Frierfjorden.

Saksbehandlere: S.T. Källquist, P. Brettum & O.M. Skulberg.
Stensilert, 39s.

NIVA, 1973b, 0-111/70

Resipientvurderinger av nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder.

Rapport 1. Tidligere undersøkelser - Generelle forhold.

Forurensningstilførsler.

Saksbehandlere: Ø. Johansen, S. Kolstad, T. Bokn og B. Rygg

Stensilert, 93 s.

NIVA, 1974, 0-177/70

Undersøkelse av vann- og foruresningsproblemer ved kjerne- kraft. Delrapport om hydrokjemiske undersøkelser i Oslofjorden.

Saksbehandler: E. Andreassen.

Stensilert, 104s.

NIVA, 1975a, 0-111/70

Resipientvurderinger av nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder.

Rapport 2. Fremdriftsrapport fra undersøkelsen mars 1974-februar 1975.

Saksbehandler: Jarle Molvær.

Stensilert 22s. + figurer.

NIVA, 1976a, 0-67/76

Endringer i sammensetningen av overflatevannet i Iddefjorden sommeren og høsten 1975 i forbindelse med produksjonsstopp ved Sagbruksforeningen, Halden.

Saksbehandler: Jens Skei

Stensilert, 69s.

NIVA, 1976b, 0-111/70

Resipientundersøkelse av nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder.

Rapport nr. 4. Fremdriftsrapport fra undersøkelser av vannutskiftningen i fjordområdene mars 1974-desember 1975.

Saksbehandler: Jarle Molvær

Stensilert, 49s.

NIVA, 1976c, 0-111/70

Resipientundersøkelser av nedre Skienselva, Frierfjorden og tilliggende fjordområder.

Rapport nr. 3. Fremdriftsrapport fra de sedimentgeokjemiske undersøkelsene i juli 1975.

Saksbehandler: Jens Skei

NIVA, 1976d, 0-50/76

Resipientmessig vurdering av de kommunale og regionale avløpsplaner i Grenlandsregionen.

Saksbehandler: Jarle Molvær

Stensilert, 34s.

Piper, D.Z., 1971

The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a norwegian anoxic fjord.

Geochim.Cosmochim.Acta, 35, pp. 531-550.

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 sea water,
suspended matter and biological indicators - -

A pilot survey.

Environ.Poll.,3, pp. 69-82.

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

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

Mar.Chem., 1, pp. 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, pp. 349-369.

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

Introduction to Marine Chemistry.

Academic Press.

London & New York. 465 pp.

Sheldon, R.W, Prakash, A. & W.H. Sutcliffe Jr., 1972

The size distribution of particles in the ocean.

Limnol.Oceanog., 17, pp. 327-340.

Skei, J.M., N.B. Price & S.E. Calvert, 1973

Particulate metals in waters of Sør fjord, West Norway.

AMBIO, 2, pp. 122-124.

Skei, J.M., M. Saunders & N.B. Price, 1976

Mercury in plankton from a polluted Norwegian fjord.

Mar.Poll.Bull., 7, pp.34-36.

Spencer, D.W. & P.L. Sachs, 1970

Some aspects of the distribution, chemistry and mineralogy
of suspended matter in the Gulf of Maine.

Mar.Geol., 9, pp. 117-136.

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, pp. 5877-5892.

Spotte, S.H., 1970

Fish and invertebrate culture.

Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.

145 pp.

Taylor, J.H., 1974

The geochemistry of fjords of south-west Norway.

Ph.D.-thesis, University of Edinburgh, 138 pp. (unpubl.).

Thompson, J.A.J & F.T. McComas, 1973

Distribution of mercury in the sediments and waters of Howe
Sound, British Columbia.

Tech. Rep. Fish.Res.Bd.Can., 396, 31 pp.

Tucholke, B.E., 1974

Determination of montmorillonite in small samples and
implications for suspended matter studies.

Jour. Sed. Petrol., 44, pp. 254-258.

Turekian, K.K., 1968

Oceans.

Prentice-Hall, Inc. Englewood, Cliffs, New Jersey.

120 pp.

Vaccaro, R.F., 1965

Inorganic nitrogen in sea water.

In: Riley, J.P. & G. Skirrow (eds.)

Chemical Oceanography, Vol. I, Academic Press,

London and New York.

Warner, T.B., 1971

Normal fluorid content of sea water.

Deep-Sea Res., 18, pp. 1255-1263.

Windom, H.L., 1971

Fluoride concentrations in coastal and estuarine
waters of Georgia.

Limnol.Oceanogr., 16, pp. 806-810.