

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer:	0-80003-10
Undernummer:	-
Løpenummer:	1442
Begrenset distribusjon:	Fri

Rapportens tittel:	Dato:
Basisundersøkelse i Ranafjorden - en marin industri-resipient. Delrapport 2. Miljøtoksikologisk vurdering av ammoniakk, cyanid, fenol og hydrogensulfid i indre del av Nordrana. (Overvåkingsrapport 58/82.)	15. desember 1982
Forfatter(e):	Prosjektnummer:
Lars A. Kirkerud Anne-Marie Riisberg	0-8000310
	Faggruppe:
	Hydroøkol.div.
	Geografisk område:
	Nordland
	Antall sider (inkl. bilag):
	33

Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
Statens forurensningstilsyn (Statlig program for forurensningsovervåking)	

Ekstrakt:
Spredningen av ammoniakk, cyanid, fenol og hydrogensulfid innerst i Nordrana ble undersøkt ved to tokt. Konsentrasjonene i de berørte deler, Gullsmedvik og Movika, var hovedsakelig et resultat av fortykning i overflatesjiktet. Cyanid og hydrogensulfid forelå her i akutt giftige konsentrasjoner, mens det ikke kan forutsies noen giftvirkning av ammoniakk og fenol. Forøvrig viste siktedypmålinger (ned til 10 cm) svært skittent vann, noe som også må ha følger for plante- og dyrelivet i sjøen.

4 emneord, norske:
1. Ranafjorden Delrapport 2
2. Hydrogensulfid
3. Cyanid
4. Fenol
Ammoniakk

4 emneord, engelske:
1. Ranafjorden
2. Hydrogensulphide
3. Cyanide
4. Phenol
Ammonia

Overvåkingsrapport 58/82
Prosjektleder:

For administrasjonen:

Lars A. Kirkerud

Amundson

Div. sjef:

Hans A. Holten

ISBN 82-577-0566-7

Lars Ceasari

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Oslo

0-8000310

BASISUNDERSØKELSE I RANAFJORDEN
En marin industriresipient
Delrapport 2

Miljøtoksikologisk vurdering av ammoniakk, cyanid,
fenol og hydrogensulfid i indre del av Nordrana

15. desember 1982.

Forfattere : Lars A. Kirkerud
Anne-Marie Riisberg

For administrasjonen:
Arne Tollan
Lars N. Overrein

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
FORORD	2
1. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	3
2. INNLEDNING	4
3. MATERIALE OG METODIKK	4
4. RESULTATER	5
4.1 Ammonium	5
4.2 Cyanid	19
4.3 Fenol	20
4.4 Hydrogensulfid	20
5. DISKUSJON - BETYDNING FOR LIVET I SJØEN	21
5.1 Giftighet for marine organismer	21
5.1.1 Ammonium	21
5.1.2 Cyanid	24
5.1.3 Fenol (inkl. cresoler, xylenoler)	25
5.1.4 Hydrogensulfid	26
5.1.5 Cyanid og hydrogensulfid i kombinasjon	29
5.2 Andre følger for vannkvaliteten	30
6. REFERANSER	31

F o r o r d

Etter oppdrag fra Statens forurensningstilsyn ble en basisundersøkelse av Ranafjorden programmert (notat av 22. januar 1980) og startet opp høsten 1980. Prosjektet er et ledd i Statlig program for forurensningsovervåking.

Delundersøkelsen av ammoniakk, cyanid, fenol og hydrogensulfid i indre del av Nordrana er utført av NIVA med lokal assistanse av Rana Museum v/Per Straumfors.

Denne rapporten er en av flere delrapporter som til sammen dekker basisundersøkelsen.

Lars A. Kirkerud

1. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Spredningen av ammonium, cyanid, fenol og hydrogensulfid ^{x)} innerst i Nordrana ble undersøkt ved 2 tokt 10. oktober 1980 og 18. juni 1981. I tillegg ble saltholdighet, temperatur, oksygen og siktedyp målt. Samtidig med disse undersøkelser ble tilførselene av de forskjellige komponenter undersøkt. På bakgrunn av de funne konsentrasjoner er faren for giftvirkninger på marine organismer vurdert.

De undersøkte komponentene spredde seg i et ganske tynt overflatesjikt (< 2 m). Ammonium og cyanid viste svært like spredningsbilder, noe som er naturlig, siden de hovedsakelig stammer fra samme kilde. Cyanidkonsentrasjonen avtok raskere enn ammonium med økende fortytning, noe som indikerer raskere nedbrytning av cyanid. Innenfor området Gullsmedvik - Movika er imidlertid cyanidkonsentrasjonene bestemt av tilførsel og fortytning i større grad enn nedbrytning.

Selv en forbindelse som hydrogensulfid viste seg tilstrekkelig stabil til å kunne spres over et større område innerst i Nordrana. Det understrekes at det her samtidig var oksygen til stede.

Under begge tokt ble cyanid vurdert til å foreligge i toksiske konsentrasjoner i Gullsmedvik og delvis i Movika. Hydrogensulfid, som ble undersøkt bare på siste tokt, ble også vurdert å være toksisk i det nevnte område. Ammonium og fenol ble på begge tokt funnet i konsentrasjoner som ikke regnes som toksiske.

For øvrig ble det under begge tokt registrert så skittent vann (ned i 10 cm siktedyp) at dette også må ha konsekvenser for plante- og dyreliv i området.

* Bare på siste tokt

2. INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn igangsatte i 1980 en basisundersøkelse innenfor Statlig program for forurensningsovervåking. På bakgrunn av tidligere målte og estimerte utslippstall og fortynningsberegninger (NIVA 1977) ble cyanid, fenol, ammonium og hydrogensulfid valgt ut for nærmere undersøkelse. Disse slippes først og fremst ut med avløpsvann fra Koksverket, men noe kan også foreligge i avløpsvann fra Jernverkets hovedkloakk. Ifølge tidligere beregninger ville eventuelle giftvirkninger av disse stoffene avhenge av det aktuelle fortynnings- og nedbrytningsforløp i fjorden. Undersøkelsen tok derfor sikte på å finne de aktuelle konsentrasjoner av disse stoffene i fjorden under to ulike hydrografiske situasjoner og sammenholde disse med avløpsdata oppnådd samtidig.

3. MATERIALE OG METODIKK

Toktene ble foretatt 10. oktober 1980 og 18. juni 1981. Under 1. tokt var ferskvannspåvirkningen middels, med overflatesaltholdigheter på 6-24 o/oo. Under 2. tokt (juni) var ferskvannspåvirkningen stor, med saltholdigheter på 0-2 o/oo.

Under 1. tokt ble det tatt prøver fra 37 målepunkter lagt ut i tverrsnitt av fjorden fra Alterneset og innover (figur 1). Dette ble redusert til 20 punkter under 2. tokt, nå lagt i bane forbi de forskjellige utslippspunkter fra Koksverk-kaia til innerst i Movika (figur 2). Parameterne som ble målt var: temperatur, saltholdighet, siktedyp/farge, oksygen, ammonium, cyanid, fenol og hydrogensulfid. Hydrogensulfid ble ikke analysert på 1. tokt, da tilstrekkelig selektiv metodikk ennå ikke var innarbeidet. Det ble brukt følgende analysemetoder:

- Ammonium : Kolorimetrisk, etter indofenolblått-metoden (auto-analyser) og med ioneselektiv elektrode (ORION 901)
- Cyanid (total) : Kolorimetrisk (Wasser und Abwasser-Forschung 9. Jahrg. Nr. 6/76)
- Fenol : Kolorimetrisk etter destillasjon (Polluted Waters. 14 ed. 1975)
- Hydrogensulfid : Spektrofotometrisk etter Norsk Standard, NS 4735. og forsøksvis med ioneselektiv elektrode

Alle prøver ble konservert i felt for å unngå ytterligere nedbrytning.

4. RESULTATER

1. tokt

Resultatene fra 1. tokt (oktober 1980) er fremstilt på kartskisser som viser horisontalutbredelsen av de enkelte komponenter (figurene 3-5) og en figur som viser vertikalfordelingen på en av stasjonene (figur 6). Analyseresultatene er samlet i tabell 1.

2. tokt

Under 2. tokt (juni 1981) ble, som tidligere nevnt, målepunktene lagt i bane forbi de viktigste utslippspunktene. Resultatene er plottet med avstand langs banen som abscisse og konsentrasjonen av de enkelte komponenter som ordinat (figur 7). Analyseresultatene er samlet i tabell 2.

For å få et inntrykk av den relative nedbrytning/eliminering av ulike komponenter, er forholdet mellom enkelte av disse plottet mot absoluttkonsentrasjonene (figurene 8-10).

Under begge tokt var oksygenkonsentrasjonen i overflatevannet nær metningspunktet (6-8 ml O₂/l). Overflatevannet i Gullsmedvik var svært grumset, nesten svart, med siktedyp ned i 0,1 m (figur 11).

4.1 Ammonium

Under 1. tokt ble det registrert verdier av ammoniumnitrogen fra 0,03 - 2,2 mg/l i Nordrana fra Alterneset og innover (figur 3). De høyeste verdiene ble registrert i Gullsmedvik nær utslipp fra koksverket. Høye konsentrasjoner ble også funnet i Movika, og tydelig forhøyede konsentrasjoner over antatt bakgrunnsnivå ble funnet i hele det undersøkte området. Vertikalfordelingen i Gullsmedvik indikerer at de lokalt høye konsentrasjoner i dette området er knyttet til et tynt overflatesjikt, men vannet i 2 og 4 m dyp er også tydelig påvirket.

Under det andre toktet ble det registrert verdier fra 0,65 - 6,0 mg/l i Movika og Gullsmedvik, også denne gang høyest i Gullsmedvik (figur 7 og tabell 2). De fleste verdiene i dette området lå på mellom 0,5 og 2 mg/l, dvs. litt høyere enn ved forrige tokt. De sterkt varierende konsentrasjoner

Tabell 1. Analyseresultater fra 1. tokt, 10. oktober 1980.

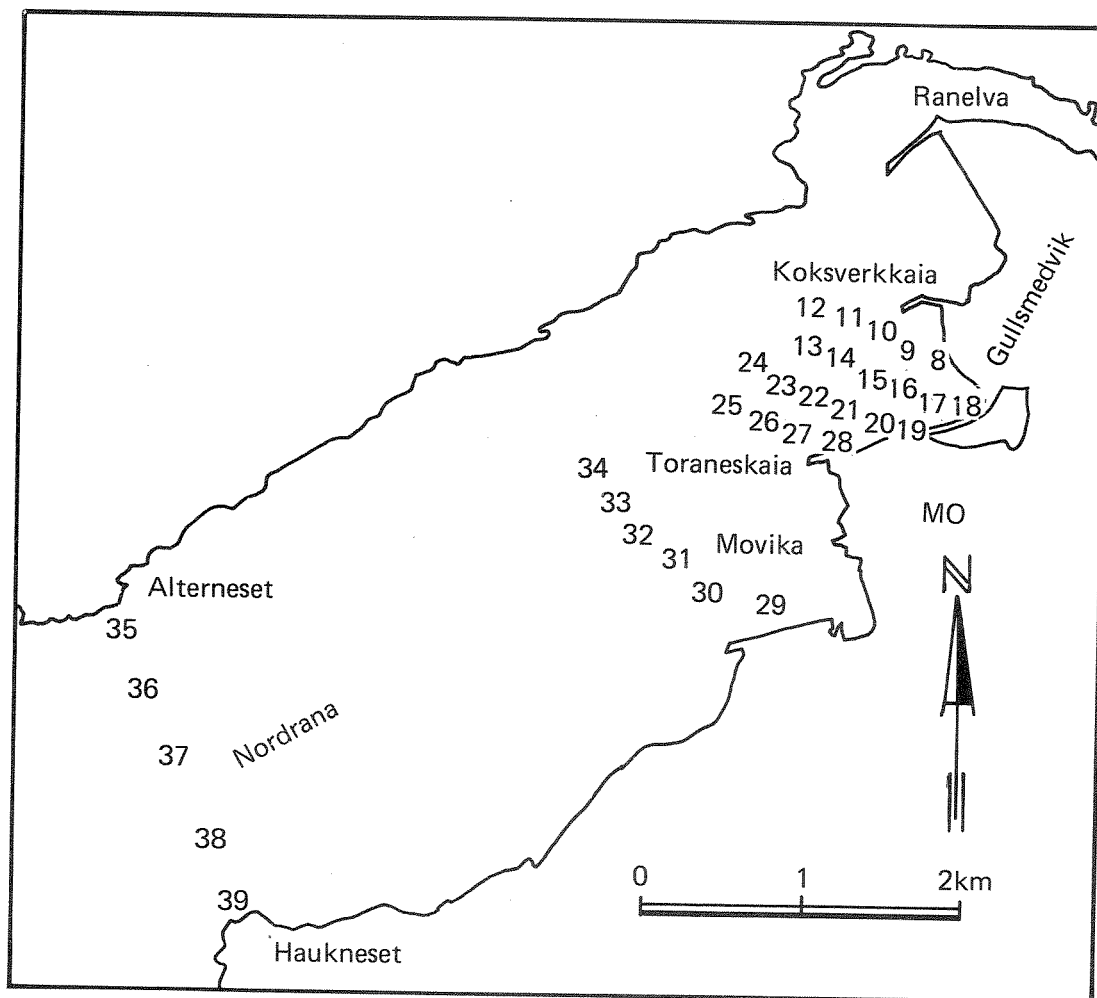
STS = suspendert tørrstoff. SGR = suspendert gløderest.

Prøve nr.	Punkt nr.	Tid	Ammonium, mg N/l elektr. colorim.	Cyanid µg/l	Fenol µg/l	O ₂ ml/l	Salt %	Temp. °C	Sikt m	Farge	STS mg/l	SGR mg/l
8	8		>1	146	-	-	11,23	8,0	1,1		3,2	2,2
9	9	1515	>1	84	-	-	9,89	7,8	0,8	grå	2,6	2,0
10	10		0,75	14	-	-	9,58	7,4	1,3	"	1,4	1,0
11	11		0,04	< 5	-	-	6,87	7,1	4,5	grønn	1,4	1,1
12	12		0,06	< 5	-	-	8,98	7,6	5,0	"	1,3	1,0
13	13		0,055	< 5	3,3	6,97	16,93	7,8	4,0	"	-	-
14	14		0,045	< 5	2,2	7,59	8,88	7,2	4,5	"	-	-
15	15		>1	122	58,0	6,92	10,43	7,7	1,2	grå	-	-
16	16		>1	66	72,0	7,07	9,78	7,6	1,1	"	-	-
17	17		>1	84	51,0	-	-	7,8	0,9	"	-	-
18	18		>1	72	43,0	7,21	-	7,8	0,7	"	-	-
19	19		>1	64	-	-	10,12	7,8	0,8	"	4,8	3,7
20	20		>1	38	-	-	9,87	8,0	0,2	"	22,0	19,8
21	21		>1	22	-	-	10,28	7,4	0,8	"	1,4	0,9
22	22	1430	0,17	< 5	-	-	11,63	7,4	3,0	"	1,4	0,9
23	23		0,05	< 5	-	-	11,58	7,5	3,5	grønn	1,2	0,7
24	24		0,07	< 5	-	-	11,04	7,4	4,5	"	0,8	<0,5
25	25	1420	0,15	< 5	7,0	7,33	13,07	7,5	4,0	"	-	-
26	26		0,12	< 5	4,0	7,48	-	7,3	3,5	"	1,1	<0,5
27	27	1410	0,65	12	32,0	7,51	10,95	7,3	2,2	grå	-	-
28	28		1	40	54,0	7,30	-	7,5	1,3	"	-	-
29	29		0,165	10	18,0	6,58	19,33	8,2	4,5	grønn	-	-
30	30	1345	0,125	< 5	7,0	6,67	19,97	8,1	4,5	"	-	-
31	31		0,14	< 5	8,0	6,96	14,90	7,8	5,0	"	-	-
32	32		0,09	< 5	3,0	7,20	12,56	7,6	4,5	"	-	-
33	33	1325	0,055	< 5	5,0	7,38	13,95	6,9	5,3	"	-	-
34	34	1320	0,08	< 5	-	-	15,10	7,5	5,0	"	<0,5	<0,5
35	35	1300	0,07	< 5	4,0	6,59	16,92	8,0	6,5	"	<0,5	<0,5
36	36	1250	0,16	< 5	7,0	6,52	19,62	8,0	7,0	"	<0,5	<0,5
37	37	1245	0,185	< 5	5,0	6,79	-	7,9	6,5	"	-	-
38	38	1238	0,15	< 5	7,0	6,67	15,24	8,1	7,5	"	-	-
39	39	1230	0,13	< 5	26 x)	6,66	23,54	8,3	8,0	"	-	-
40	40	21,0m	> 1	42	8	6,91	10,15	-	0,5	grå	-	-
41	41	21,2m	0,15	< 5	6	6,30	-	-	-	-	-	-
42	42	21,4m	0,19	< 5	2	6,37	-	-	-	-	-	-
43	43	21,8m	0,055	< 5	4	6,28	-	-	-	-	-	-
44	44	21,12m	0,075	< 5	3	6,24	-	-	-	-	-	-
45	45	21,16m	0,04	< 5	2	6,22	-	-	-	-	-	-

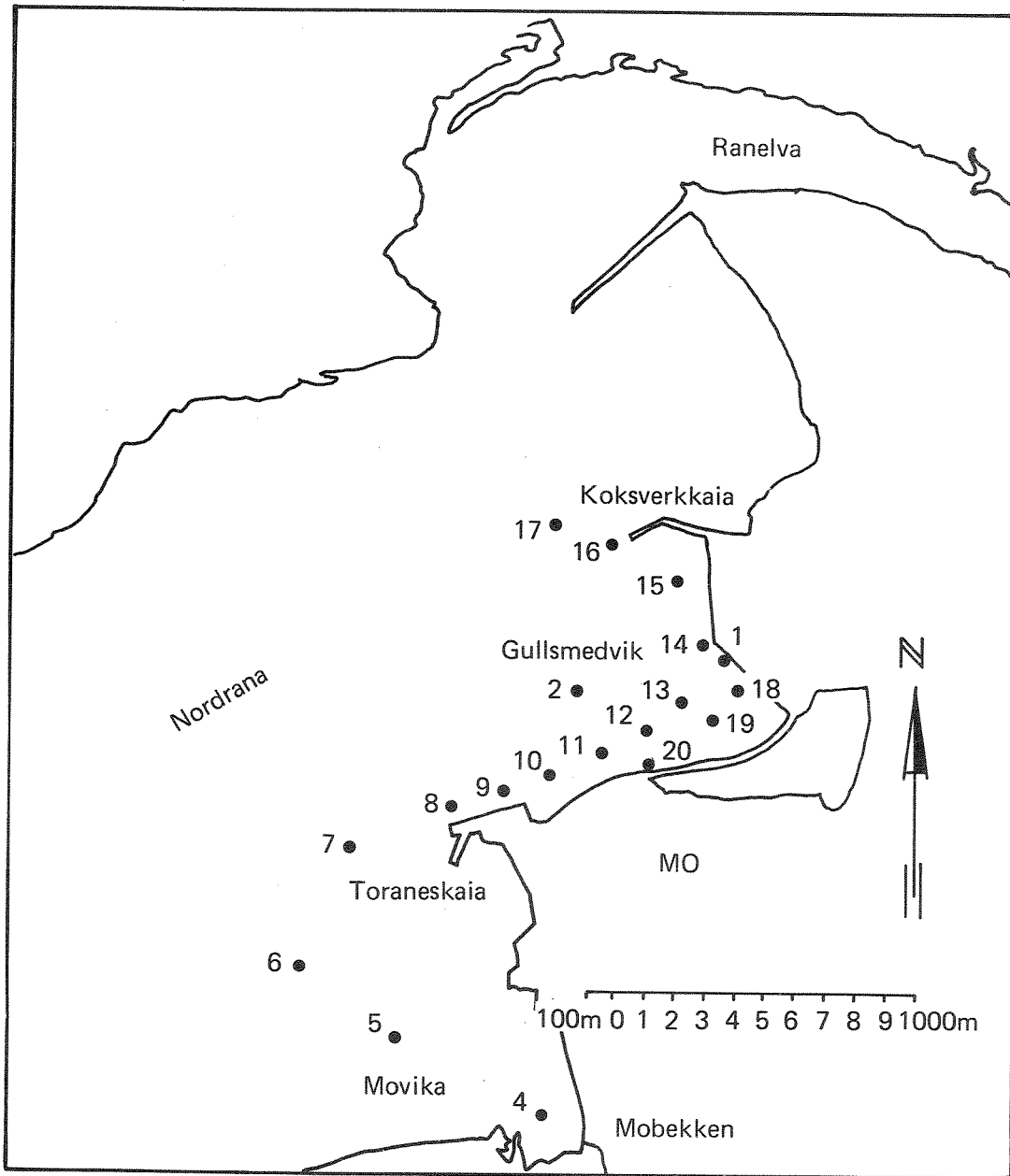
x) Reanalyse ga lavt men usikkert resultat

Tabell 2. Analyseresultater fra 2. tokt, 18. juni 1981.

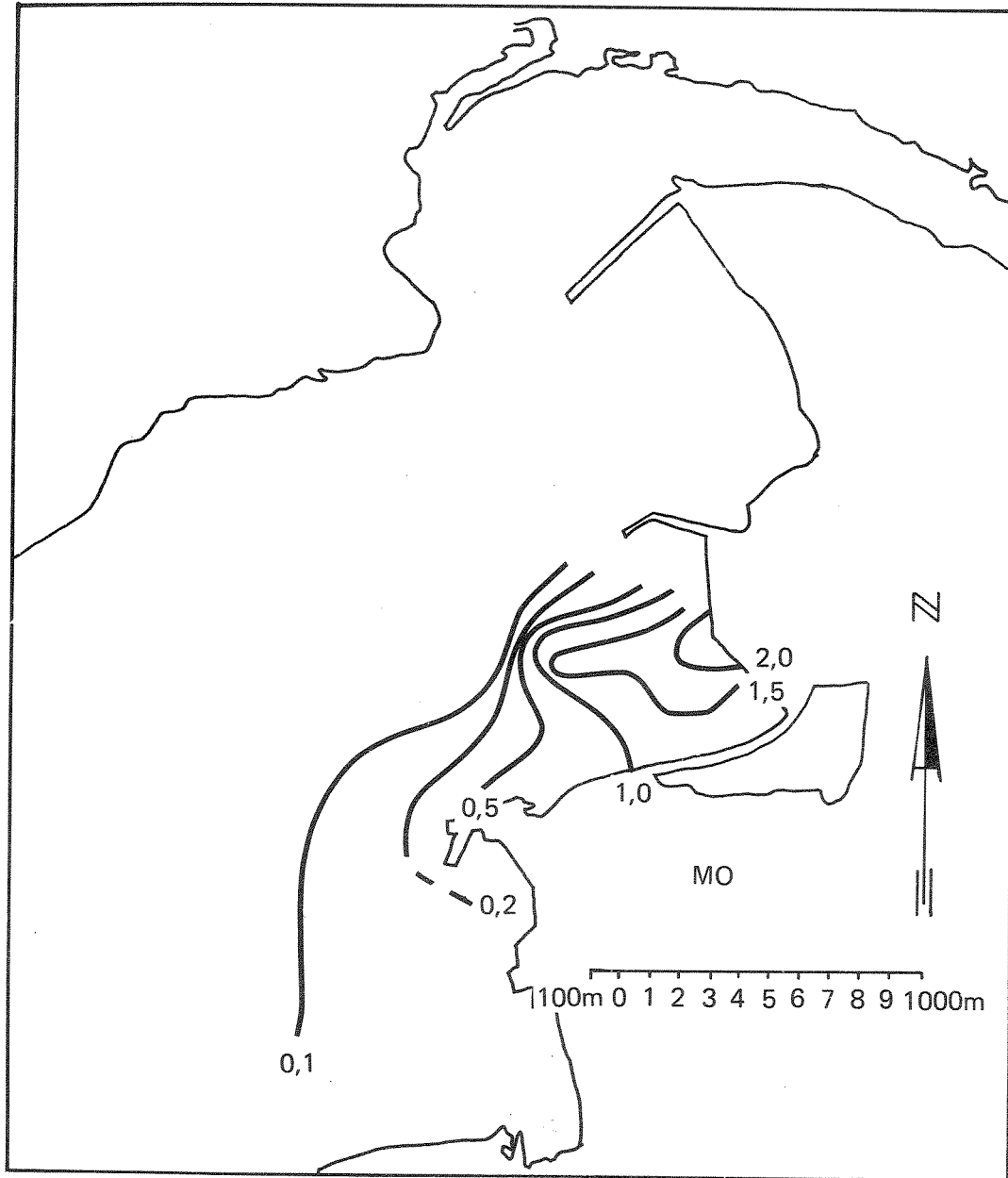
Prøve nr.	Punkt nr.	Tid	Ammonium mg N/l	CN ⁻ µg/l	FenoI µg/l	H ₂ S mg/l	O ₂ ml/l	Salt ‰	Temp. °C	Sikt og farge
1	1	1300	0,50	248	980	1,29	5,71	2,0	8,4	0,5 grå
2	2	1250	0,88	64	56,3	0,16	7,21	1,5	8,4	0,15
3	3	1245	0,84	38	58,8	0,06	7,80	1,7	8,0	0,8 svart
4	4	1235	0,32	5	7,5	0,17	7,13	0	11,2	-
5	5	1225	0,32	16	21,3	0,03	7,93	-	8	2,0
6	6	1215	0,69	34	48,8	0,05	7,91	2,0	7,4	1,0 grå
7	7	1200	0,065	6	6,7	0,03	8,12	2,0	6,6	3,0 grønn
8	8	1155	-	128	100	0,16	7,07	1,6	8,2	0,3 svart
9	9	1150	-	108	85,7	0,13	7,15	1,8	8,4	0,3 grå
10	10	1145	-	80	71,3	0,39	6,58	2,0	8,8	0,1 svart
11	11	1140	-	198	260	0,11	6,95	1,5	8,8	0,3
12	12	1135	-	264	170	0,11	6,78	1,3	9,8	0,3 grå
13	13	1125	-	240	320	0,11	6,76	1,4	10,4	0,7
14	14	1115	-	48	53,8	0,08	7,63	1,6	16,6	0,4
15	15	1105	-	56	72,5	0,07	7,55	1,7	7,6	0,7
16	16	1100	-	96	150	0,08	7,44	1,5	8,2	0,9
17	17	1045	1,64	72	244	0,06	7,56	1,5	7,4	1,0
18	18	1345	2,03	116		0,12		1,8	8,4	0,5 svart
19	19	1355	1,59	82		0,06		1,5	8,6	0,8 grå
20	20	1410	6,05	312		0,16		1,6	10,4	0,2 svart



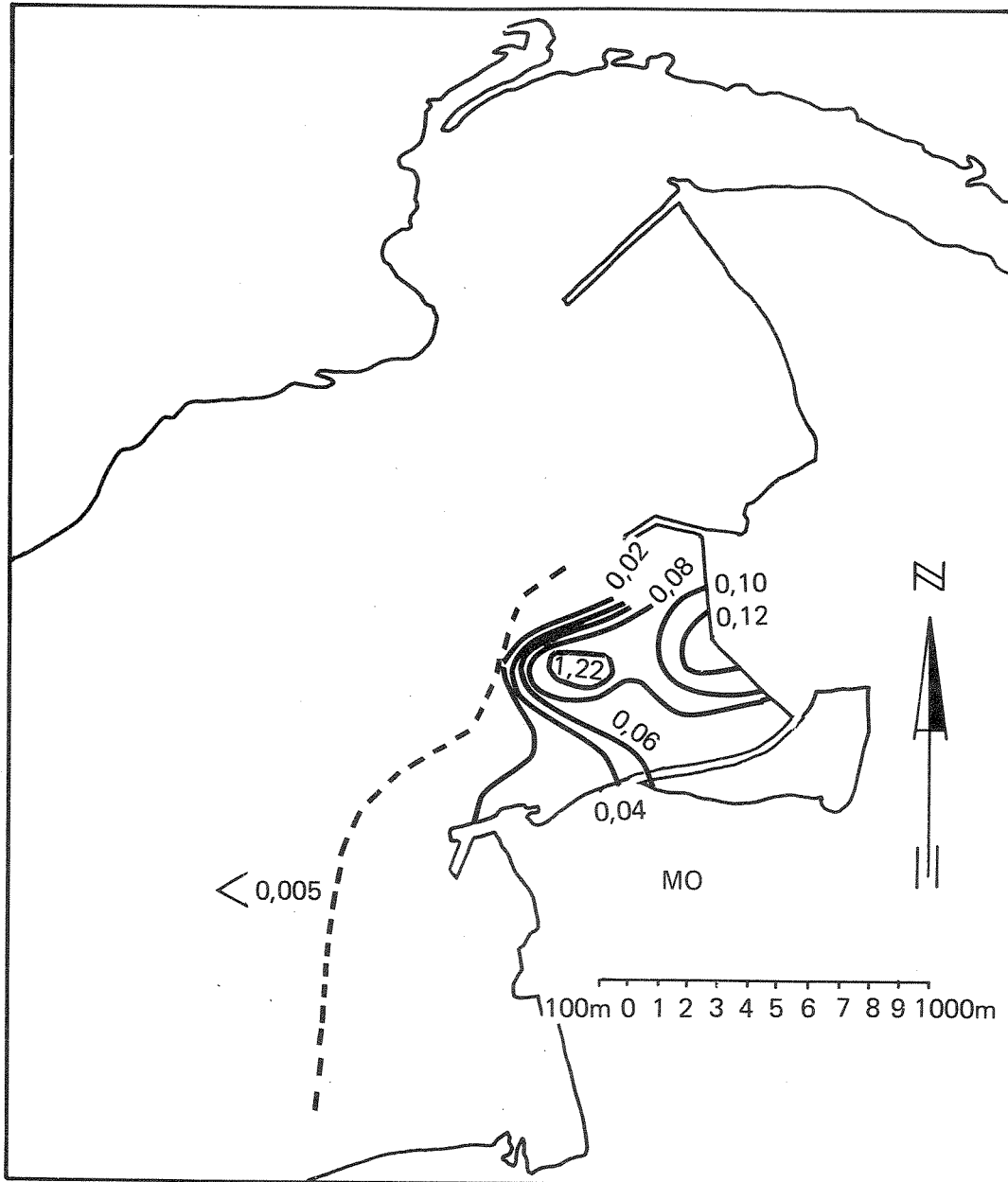
Figur 1. Prøvetakingspunkter ved 1.tokt, 10.oktober 1980.



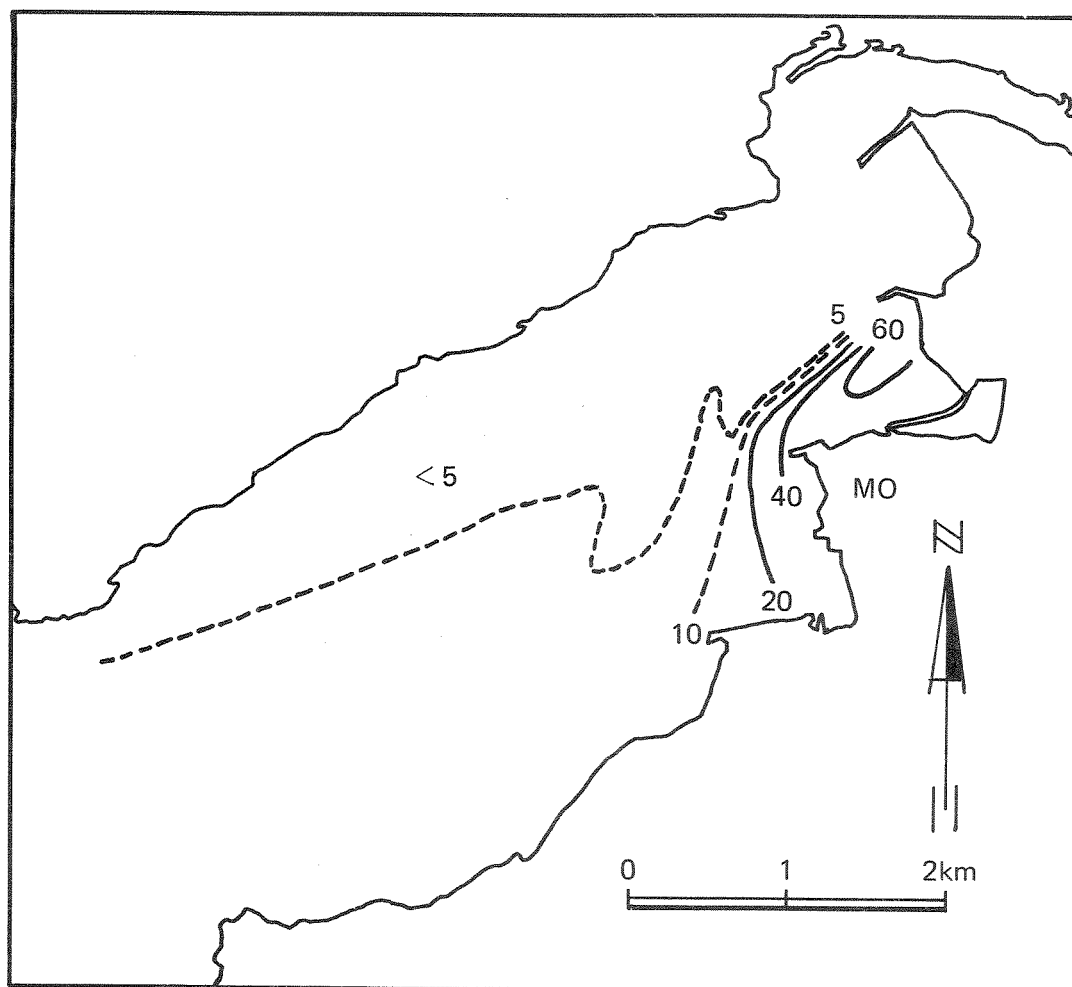
Figur 2. Prøvetakingspunkter ved 2.tokt.18. juni 1981



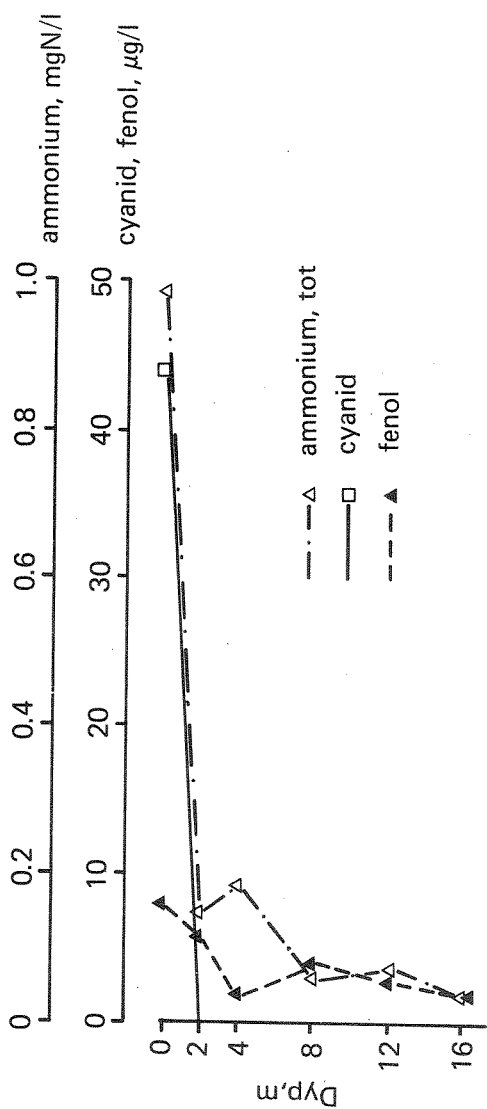
Figur 3. Ammonium (mg NH₄-N/l) i overflatevann. 10.Oktober 1980



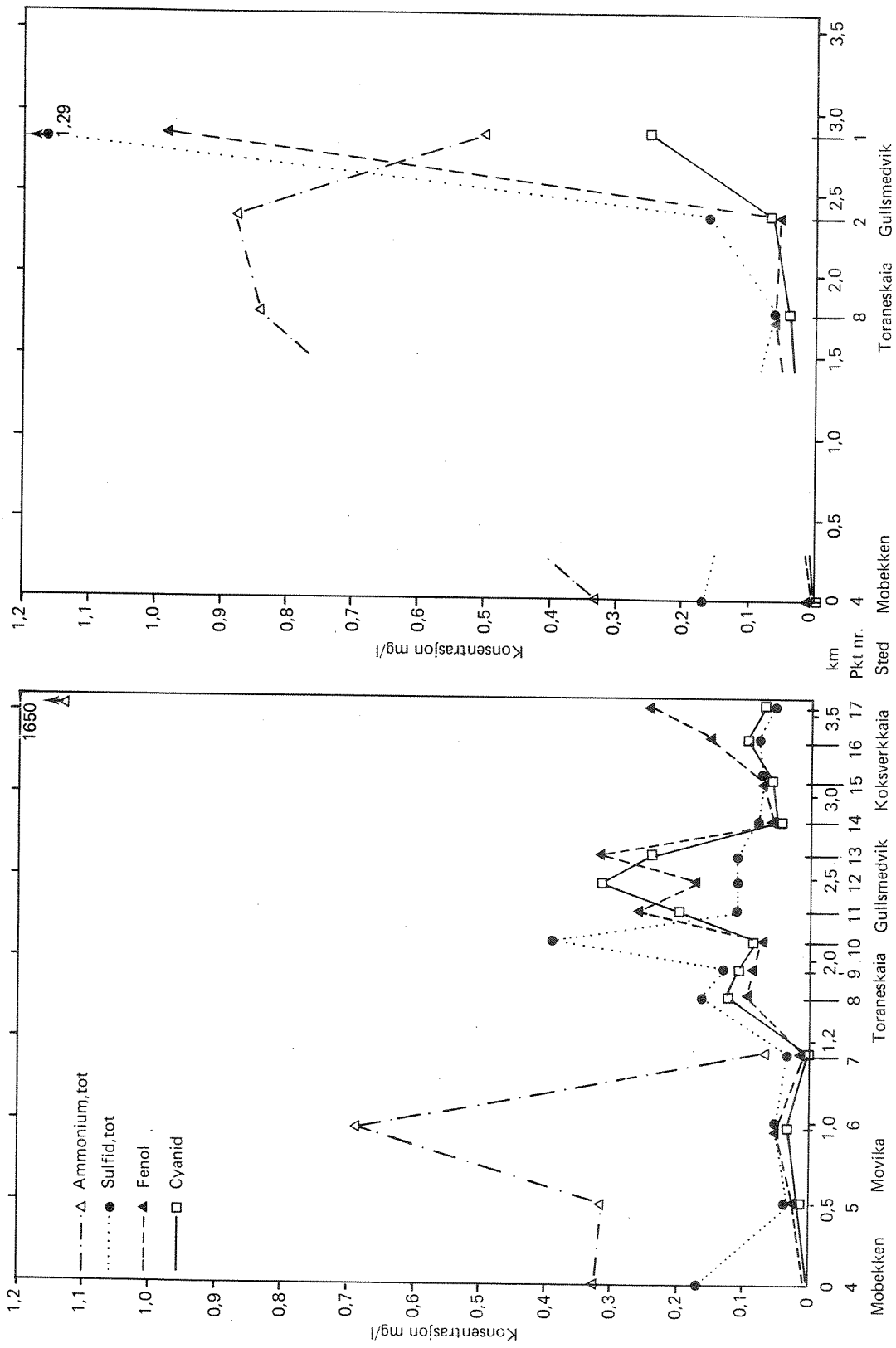
Figur 4. Cyanid (mg CN-/l) i overflatevann 10.oktober 1980



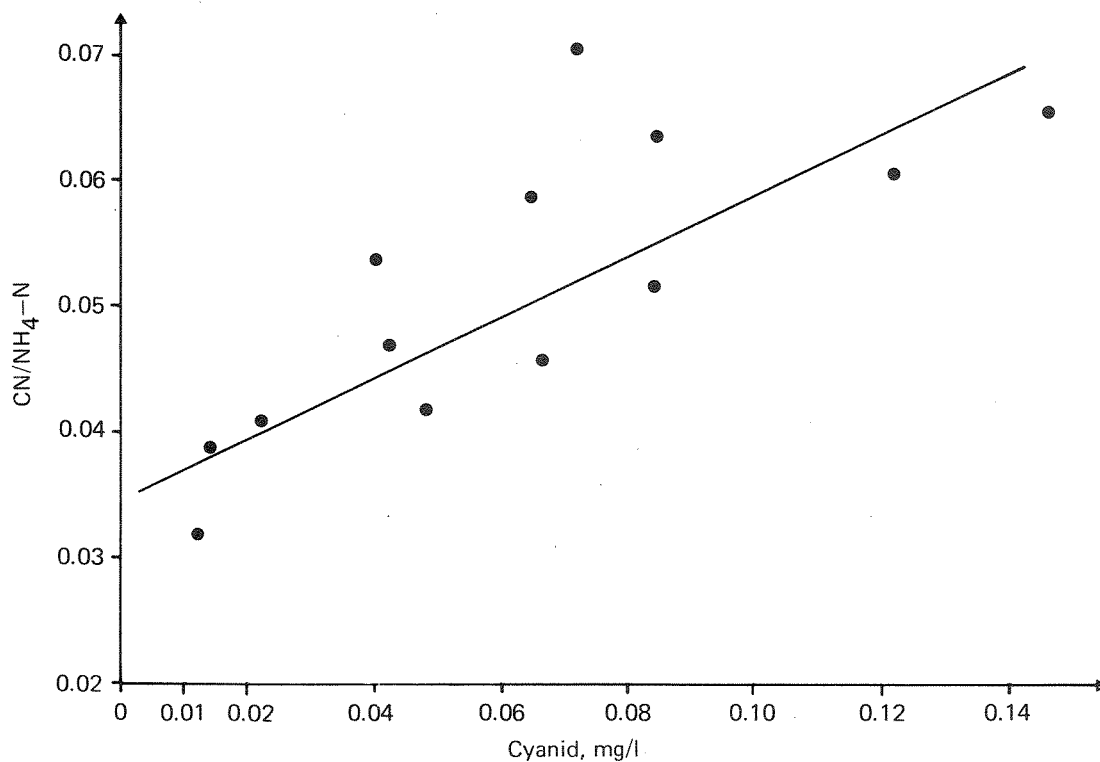
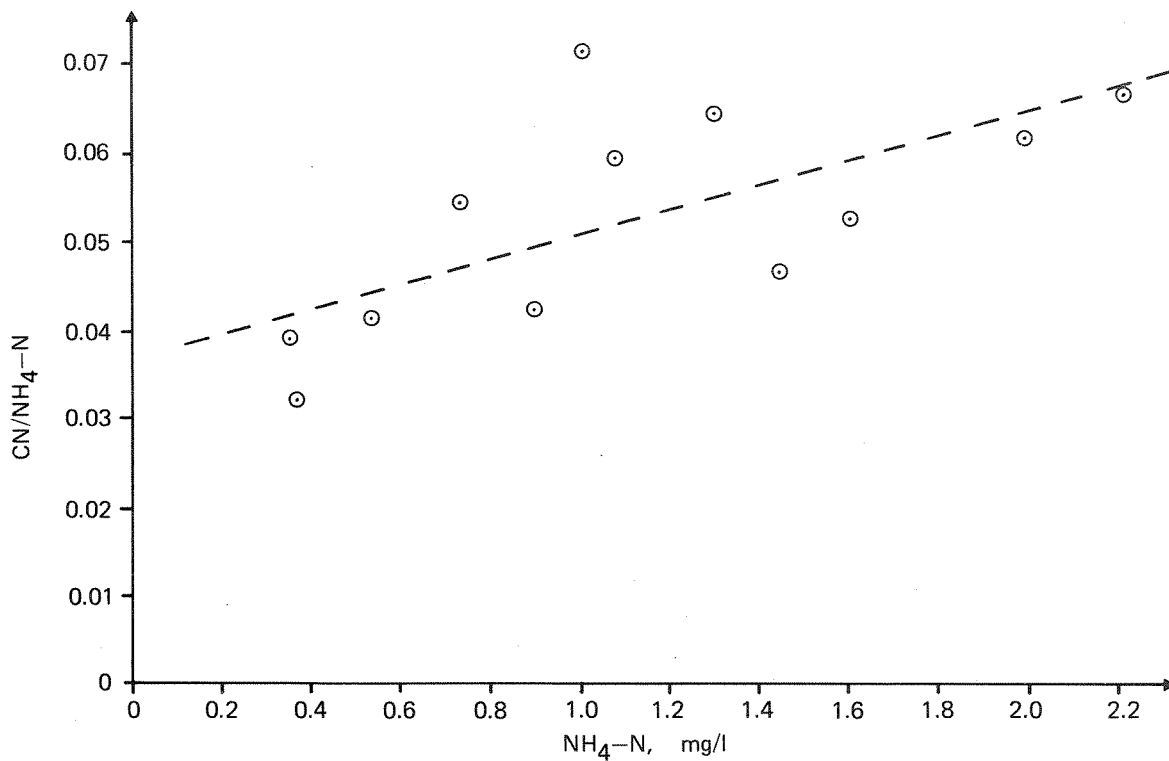
Figur 5. Fenol($\mu\text{g/l}$) i overflatevann 10. oktober 1980
kl. 13-15



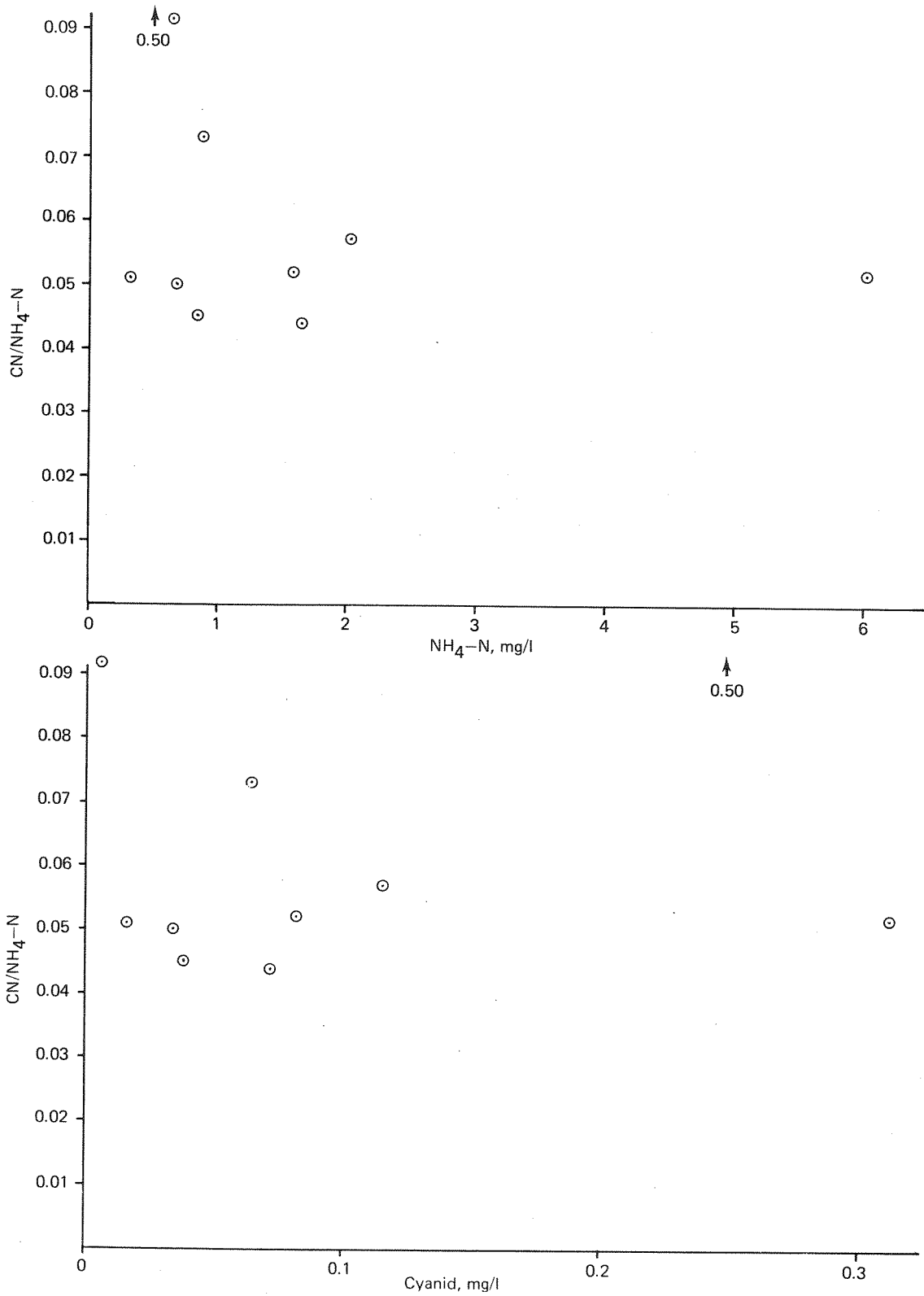
Figur 6. Vertikalfordelingen av ammonium, cyanid og fenol på st.21 i Gullsmedvik. 10.oktober 1980 kl. 11



Figur 7. Ammonium, Sulfid, Fenol og Cyanid langs to baner gjennom Movika og Gullsmedvik . 18 . juni 1981.

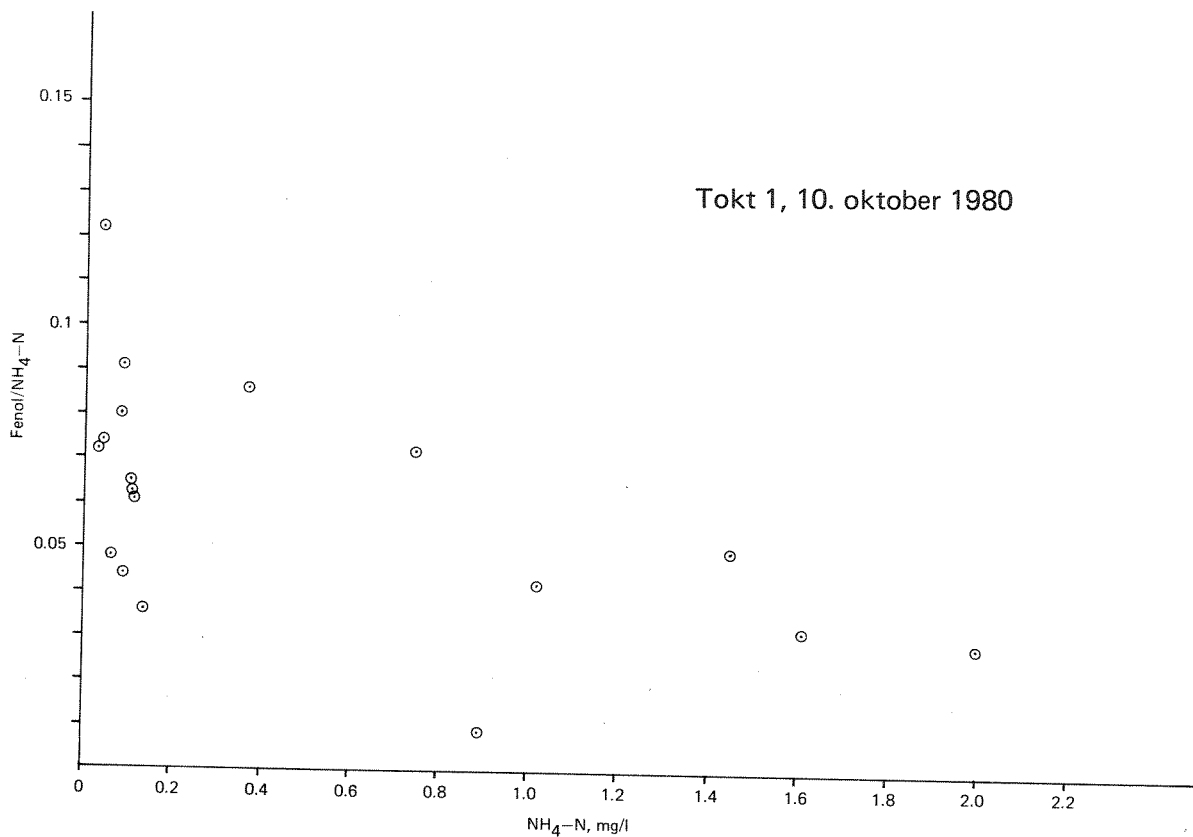


Figur 8. Cyanid/ammonium – forholdet plottet mot konsentrasjonen av ammonium og cyanid i overflatevannet 10. oktober 1980.

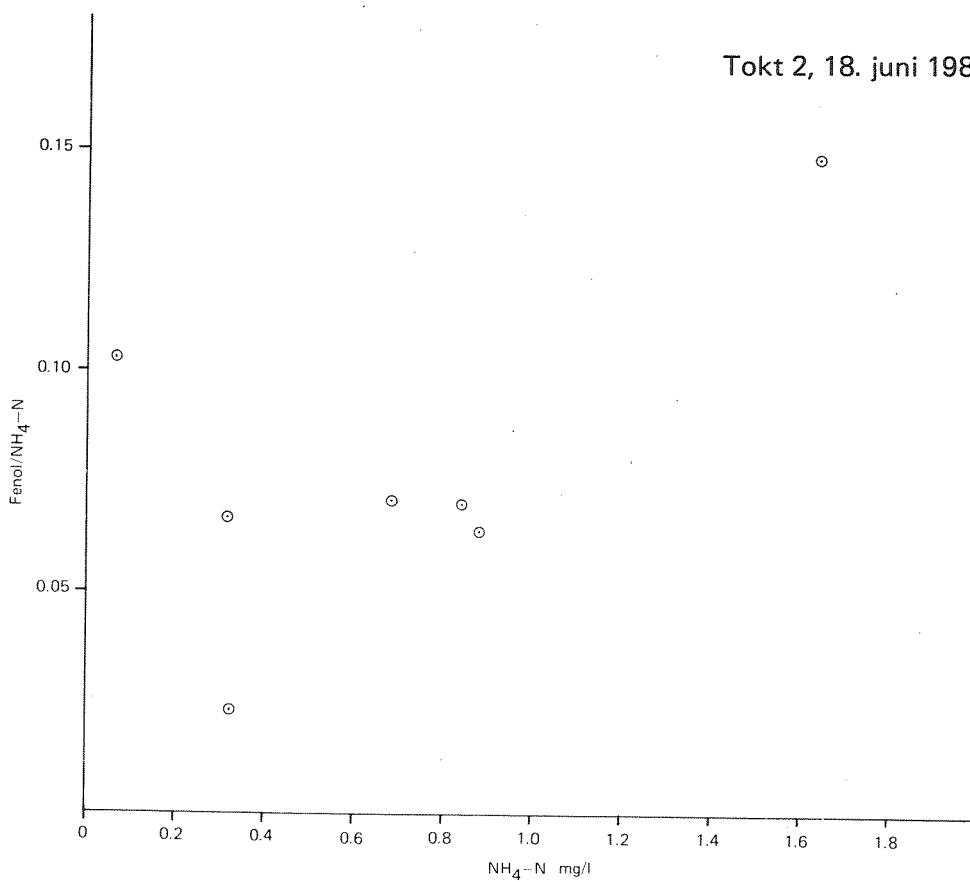


Figur 9. Cyanid/ammonium-forholdet plottet mot konsentrasjonen av ammonium og cyanid i overflatevannprøver. 18. juni 1981

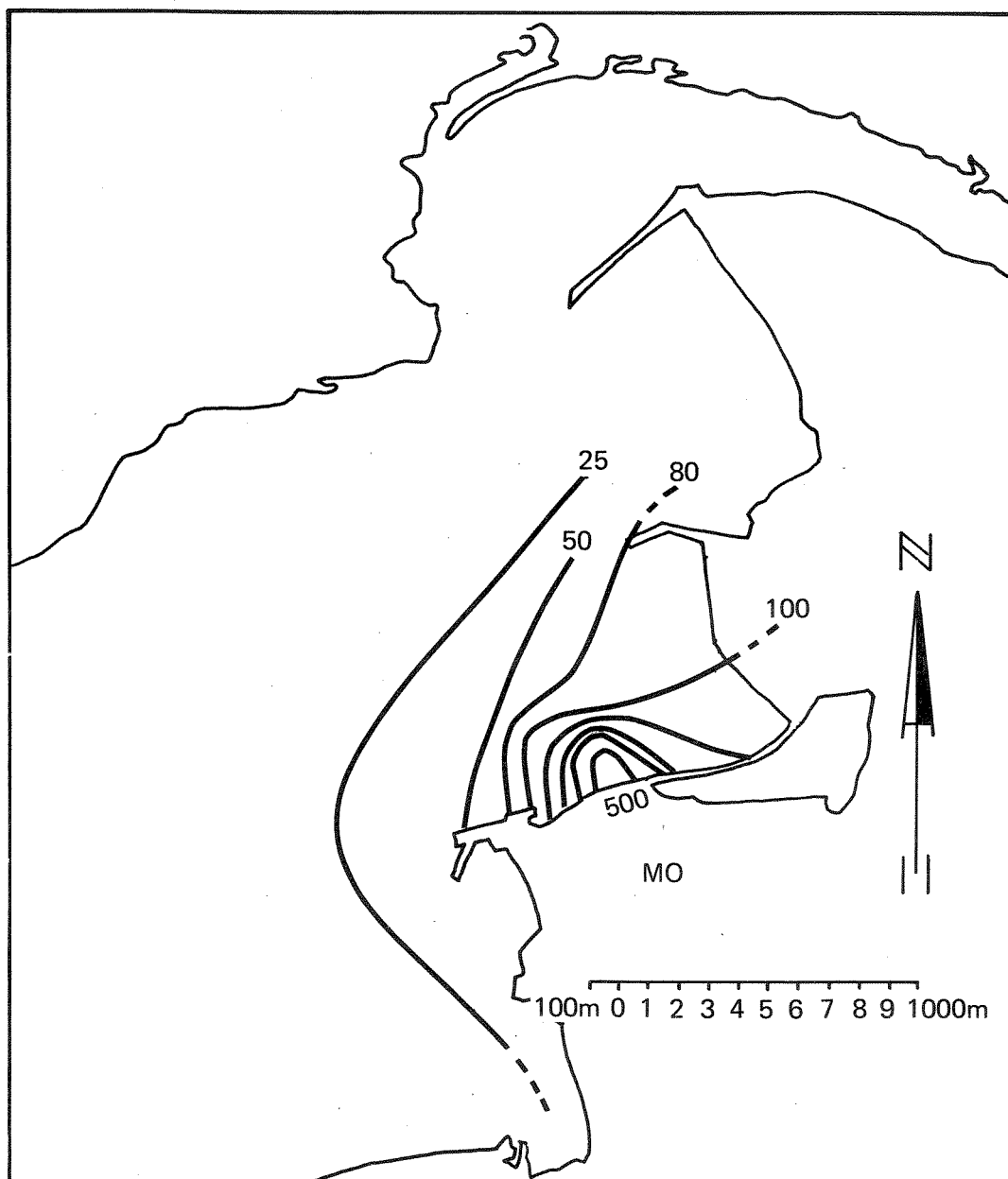
Tokt 1, 10. oktober 1980



Tokt 2, 18. juni 1981



Figur 10. Forholdet mellom konsentrasjonene av fenol og ammonium plottet mot ammoniumkonsentrasjonen.



Figur 11. Inverst siktedyp, $100/S(m^{-1})$ som et uttrykk for partikulært materiale i overflatevannet. 10 oktober 1980

innenfor korte avstander tyder på flekkvis fordeling eller et komplisert strømmønster. Dette gjør det vanskelig å relatere de høye konsentrasjonene til bestemte utslippspunkter bare ut fra feltresultatene.

Med de korte oppholdstider en her må regne med, kan ammonium regnes for stabilt og konsentrasjonene som et resultat av fortykning av avløpsvann med tilstrømmende sjøvann og ferskvann.

4.2 Cyanid

Under 1. tokt ble det registrert konsentrasjoner på $< 0,01 - 0,15$ mg/l i Movika og Gullsmedvik, mens det var mindre enn $0,005$ mg/l cyanid i elvestrømmen og videre utover i fjorden. Den horisontale spredningen av cyanid ved 1. tokt (figur 4) følger spredningen av ammonium. Vertikalt i Gullsmedvik viste overflateprøven høy konsentrasjon, mens prøver fra 2 m og nedover ikke inneholdt målbare konsentrasjoner av cyanid ($< 0,005$ mg/l).

Under 2. tokt ble det registrert $< 0,005 - 0,31$ mg/l cyanid i Movika og Gullsmedvik; i det store og hele noe høyere enn ved 1. tokt.

Samvariasjonen mellom ammonium og cyanid (figurene 8 og 9) viser at hovedkilden for disse er den samme, og bekrefter resultatene fra utslippsundersøkelsene (Delrapport 1).

Dersom konsentrasjonene både av ammonium og cyanid bare var et resultat av fortykning av avløpsvannet skulle en vente at cyanid/ammoniumforholdet holdt seg konstant. Dersom cyanid nedbrytes raskt, sett i forhold til avløpsvannets oppholdstid i Gullsmedvik og Movika, skulle dette forholdet synke med økende alder og altså også med økende fortykning. Under 1. tokt er det en klar, men moderat reduksjon i cyanid/ammoniumforholdet med økende fortykning. Under 2. tokt er bildet uklart, sannsynligvis fordi flere av prøvene nå ble tatt nær forskjellige utslippspunkter. De fleste av prøvene viser imidlertid et CN/NH_4-N -forhold på omkring $0,05$, nær gjennomsnittet for 1. tokt og liten eller ingen reduksjon med økende fortykning. Resultatene tyder på at cyanid bare i noen grad nedbrytes innenfor Gullsmedvik og Movika.

4.3 Fenol

Under 1. tokt ble det målt konsentrasjoner fra 0,002-0,72 mg/l i Gullsmedvik og Movika, mens det i et snitt over fjorden ved Alterneset ble funnet 0,004-0,007 (0,026) mg/l (verdien i parentes er usikker). Under 2. tokt ble det funnet 0,007-0,98 mg/l i Gullsmedvik og Movika, altså noe høyere konsentrasjoner.

Under 1. tokt ble ikke bildet av horisontalspredningen så detaljert som for cyanid og ammonium på grunn av færre analyser. Men i den grad de kan sammenlignes stemmer spredningsbildene for fenol, cyanid og ammonium godt overens. Det samme kan sies om 2. tokt. Det skulle derfor også her være grunnlag for å få en indikasjon på nedbrytning/sedimentering ved å se på variasjonen i forholdet til ammonium.

Figur 10 viser ingen tendens til synkende fenol/ammonium-forhold med økende fortykning, snarere tvert om. Dette indikerer at fenol oppfører seg som et relativt stabilt emne i indre del av Nordrana.

4.4 Hydrogensulfid

Under 2. tokt ble det i Gullsmedvik og Movika funnet verdier på 0,03 - 1,3 mg/l (< 0,1 - 1,6 mg/l med elektrode). Spredningen følger til dels cyanid og fenol (figur 7), men det er enkelte tydelige avvik. Således viser prøven tatt utenfor Mobekken høyt innhold av sulfid, mens innholdet av cyanid og fenol er lavt. De to analysemetodene for sulfid ga her også samme resultat. I Gullsmedvik på strekningen Toraneskaia - Jernverkets hovedkloakkutslipp, økte igjen sulfidkonsentrasjonen sterkt. De to metodene skilte seg her vesentlig fra hverandre, idet elektrode-metoden til dels ga mer enn dobbelt så høye verdier som den colorimetrisk metode. Vannet var her gråsvart med siktedyp på 0,1-0,3 m, noe som tyder på påvirkning fra Jernverkets hovedkloakk. Videre nordover i Gullsmedvik sank sulfidinnholdet med unntak for en prøve tatt like ved Koksverkets utslipp som viste den høyeste konsentrasjonen. Her var også innholdet av fenol på sitt høyeste.

Sulfidresultatene sammenlignet med resultatene av cyanid og fenol i figur 7 viser ingen store endringer med fortyningen innenfor Gullsmedvik og Movika. Selv om materialet er sparsomt og bare er innhentet ved et enkelt tidspunkt (18. juni 1981), viser det at sulfid kan være tilstrekkelig stabilt i oksygenholdig sjøvann til å kunne spres over betydelige områder.

5. DISKUSJON - BETYDNING FOR LIVET I SJØEN

5.1 Giftighet for marine organismer

Høye konsentrasjoner av de forurensende stoffer som behandles i denne rapporten er begrenset til overflatelaget i et relativt lite område der vannet har kort oppholdstid. Drivende former (bl.a. egg og larver av fisk og virvelløse dyr) og fisk som tilfeldig måtte komme inn i området, vil derfor stort sett bare bli utsatt for korttidseksponering. Strand- og gruntvannssonen i det aktuelle området vil derimot være utsatt for kronisk belastning. I det følgende skal vi behandle giftigheten av de ulike komponenter i vann og til slutt se dem i sammenheng.

5.1.1 Ammonium

Giftvirkningen av total ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) overfor akvatiske organismer avhenger av innholdet av den ikke ioniske formen, NH_3 (jfr. EIFAC 1970). Likevekten mellom de to formene forskyves i NH_3 's favør med økende pH. Likevektskonstanten avhenger av temperatur og i noen grad saltholdighet (Whitfield 1978).

Ved 18-22‰ saltholdighet vil prosent ikke-ionisk ammoniakk i det mest aktuelle pH- og temperaturområdet være gitt av tabell 3.

Tabell 3 . Ikke-ionisk ammoniakk som % av total ammonium ved salt-
holdighet (18-22‰), (etter Bower et Bidwell 1978).

pH \ °C	0	5	10	15
7,5	0,25	0,36	0,53	0,76
8	0,79	1,14	1,65	2,37
8,5	2,45	3,52	5,03	7,14

Under nærsonetoktene i Nordrana ble ikke pH målt. pH er ikke så enkel å måle i sjøvann som i ferskvann (Hansson 1973). Går vi ut fra pH 8 og at saltholdigheten (cf. Whitfield 1978) betyr lite, kan total ammonium-verdiene fra 1. og 2. nærsonetokt omsettes i ikke-ionisk ammoniakk. De høyeste verdiene som ble registrert i Movika og Gullsmedvik er gjengitt i tabell 4 .

Tabell 4. Maksimalverdier av ikke-ionisk ammoniakk (NH₃) i Movika og
Gullsmedvik forutsatt pH 8, angitt som % av total ammonium
og som µg N/l.

	Gullsmedvik		Movika	
	%	µg N/l	%	µg N/l
1. tokt	1,42	31,5	1,42	2,3
2. tokt	1,65	99,8	1,42	12,0

Giftvirkningene av ammoniakk på marine organismer er lite undersøkt. I ferskvann er det imidlertid gjort en god del, spesielt på fisk. EIFAC (1970), EPA (1976) og Alabaster & Lloyd (1980) har konkludert med grenseverdier på henholdsvis 30, 20 og 25 µg NH₃-N/l for å beskytte ferskvannsfisk. Den laveste av disse verdier er senere blitt gjenstand for diskusjon, og blir av flere ansett som vel restriktiv (Ruffier et al. 1981, Szumski et al. 1982). Videre er det blitt klart at vannets pH og alkalitet kan påvirke giftigheten av ikke-ionisk ammoniakk (Lloyd & Herbert 1960, Szumski et al. 1982), idet CO₂ fra fiskegjellene ned-

setter pH lokalt ved gjelleoverflaten og derved reduserer andelen av ikke-ionisk ammoniakk.

De få undersøkelser som er gjort av ikke-ionisk ammoniakks giftighet overfor marin fisk ved langtidseksponering, viser toleransegrenser for vekst-reduksjon hos tunge (-flyndre) på $66 \mu\text{g N/L}$ og hos piggvar $110 \mu\text{g N/l}$ (Alderson 1979). Veksten gikk ned til 0 for de to artene ved henholdsvis 770 og $900 \mu\text{g N/l}$. Forsøkene ble utført ved 16°C og 34 % saltholdighet. Disse skulle således være beskyttet av de ovenfor nevnte grenseverdier for ferskvannsfisk.

Korttidsporsøk ved varierende saltholdighet viste at ammoniumtoleransen hos regnbueørret (24 h TLM, median toleransegrense ved 24 timers eksponering) økte med saltholdheten opp til ca. 10 o/oo (Herbert & Shurben 1965), og avtok deretter til ned mot samme nivå som i ferskvann. Høyere ammoniumtoleranse (96 h TLM) ved ca. 10 o/oo enn i ferskvann viste også stingsild og dels "striped bass" (*Morone saxatilis*) mens toleransen ved full saltholdighet varierte svært (Hazel et al. 1971). Ti rekearter (varmtvannsarter) ved 28°C og 30-34 o/oo saltholdighet viste en tilnærmet 48 h LC50 på $1290 \mu\text{g NH}_3\text{-N/l}$, og en tilnærmet grense for vekstreduksjon på $100 \mu\text{g NH}_3\text{-N/l}$ (Wickins 1976). (48h LC50 er estimert letal konsentrasjon for 50 % av forsøksdyrene etter 48 timers eksponering).

Ut fra den foreliggende litteratur er det rimelig å vente akutte skadeeffekter på saltvannsfisk ved konsentrasjoner av ikke-ionisk ammoniakk i området 0,2-1 mg N/l.

Når en sammenligner disse grenseverdiene med de høyeste konsentrasjonene av ikke-ionisk ammoniakk som ble funnet i Movika og Gullsmedvik (tabell 4), er det ikke grunn til å forutsi verken akutte eller kroniske effekter av ammonium i Movika.

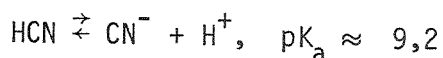
I overflatevann fra Gullsmedvik er det i en prøve registrert høyere ammoniumkonsentrasjon enn det som tales av tungeflyndre ved full saltholdighet over lengere tid. De øvrige prøvene lå lavere enn dette.

Fisk vil aktivt kunne unngå flekkvis høye konsentrasjoner. I alle fall vil avløpsvannet fortynnes raskt i forhold til den tid det vil ta å fremkalle kroniske effekter. Det er derfor ikke grunnlag for å forutsi toksiske effekter av ammoniakk på svømmende eller drivende organismer i Gullsmedvik, mens situasjonen er uvisst for organismer knyttet til bunnen.

Gjødslingseffekten av ammonium er omtalt på side 29.

5.1.2 Cyanid

Blåsyre, HCN, dissosierer i vann etter ligningen:



Ved pH for naturlig vann, inkludert sjøvann, er imidlertid likevekten forskjøvet mot venstre, slik at fritt cyanid vesentlig foreligger i den udisosierte formen HCN. Dette er den form som i første rekke er giftig for akvatiske organismer. Cyanidionet CN^- danner lett kompleksforbindelser med metaller, bl.a. jern, men i det aktuelle utslippsområdet må cyanid som kompleksdanner ventes å bli utkonkurrert av sulfid.

De få undersøkelser av cyanidtoleransen hos marine organismer som er funnet, danner ikke selvstendig grunnlag for å bedømme effektene av cyanid i marint og estuarint miljø. Men resultater referert av Doudoroff (1976) og algetester ved NIVA (1978) tyder ikke på noen vesentlig endring av cyanids giftighet med saltholdigheten.

I ferskvann er en nedre grense for skadeeffekter ved kronisk belastning på 10 $\mu\text{g CN}^-/\text{l}$ veletablert (NIVA 1974, EPA 1976).

Resultater fra akutt-tester med flere ferskvannsfisk, bl.a. laks, regnbueørret, og to saltvannsarter, viser at akutt giftighet kan inntre fra 70 $\mu\text{g CN}^-/\text{l}$ og oppover, og at 200 $\mu\text{g}/\text{l}$ kan gi høy dødelighet hos yngel av laksefisk i løpet av få minutter (en rekke arbeider referert av Doudoroff 1976 samt NIVA 1978).

Unnvikelsesreaksjoner hos fisk er registrert allerede ved 30 $\mu\text{g}/\text{l}$, men ulike forsøk ga svært forskjellig resultat (cf. Doudoroff 1976).

Sammenlignet med de ovenfor nevnte verdier forekom cyanid i toksiske konsentrasjoner ($> 10 \mu\text{g/l}$) i hele Gullsmedvik og delvis i Movika. Konsentrasjoner som kan ventes å virke frastøtende på fisk ble funnet i større deler av Gullsmedvik, mens akutt giftige konsentrasjoner ble funnet flekkvis i Gullsmedvik.

Siden de høye konsentrasjoner er knyttet til et tynt overflatesjikt (anslagsvis 1-3 m), vil det først og fremst være dyr og planter i strandsonen og gruntvannsonen som kan påvirkes, skjønt planter og virvelløse dyr i det store og hele er mer tolerante for cyanid enn fisk (cf. NIVA 1974). Cyanid vil også kunne skade pelagiske egg, larver og yngel av fisk i den grad disse driver inn i området.

5.1.3. Fenol (inkl. cresoler, xylenoler)

I pH-området som er vanlig for sjøvann (7,5-8,5) vil minst 97 % av fenol foreligge i den udisosierte formen (AR-OH) som også må regnes som den mest lett tilgjengelige og giftige. pH vil derfor ikke påvirke den aktive formen av fenol i nevneverdig grad.

Også når det gjelder fenoler er giftvirkningen overfor marine organismer lite undersøkt.

To studier referert av EIFAC (1972) viste at både fenol overfor regnbueørret (Brown et al. 1967) og en blanding av cresoler overfor "coho salmon" (*Oncorhynchus kisutch*) hadde økt giftighet ved høyere saltholdighet. Det dreide seg om en halvering av toleransegrensen fra ferskvann til sjøvann.

For ferskvann er det gjort ulike sammenstillinger av forsøksresultater fra litteraturen (McKee & Wolf, 1963, EIFAC 1972, EPA 1976, Alabaster & Lloyd 1980). De respektive grenseverdier er 0,2 mg/l for fisk (McKee & Wolf 1963), 1 mg/l for laksefisk (EIFAC 1972, Alabaster & Lloyd 1980), 2 mg/l for annen fisk (Alabaster & Lloyd 1980) og 0,001 mg/l generelt (EPA 1976). Av EPAs "rationale" går det fram at den siste grensen også omfatter klorerte fenoler og deres smaksetting på vann og fisk. Den er derfor neppe aktuell i Ranafjorden.

Swift (1981) undersøkte stress hos regnbueørret og kom fram til en grense for effekter på 3,2 mg/l ved akutt eksponering.

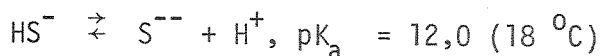
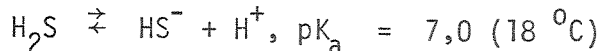
Alabaster & Lloyd (1980) fant at resultatene fra litteraturen var sprikende når det gjaldt unnvikelsesreaksjoner hos fisk og konkluderte med at det er lite sannsynlig at fenol alene fremkaller slike reaksjoner i forurensede vannmasser.

Virvelløse dyr synes å ha høyere toleranse for fenol enn fisk (McKee & Wolf 1963).

Ut fra disse resultater er det lite sannsynlig at fenol alene har noen giftvirkning i Movika eller Gullsmedvik. Men fenol kan bidra til vannets totale giftighet, særlig ved konsentrasjoner på 0,2 mg/l og høyere.

5.1.4 Hydrogensulfid

Hydrogensulfid er en to-verdig syre og dissosierer etter ligningen:



I pH-området 7-8 kan en se bort fra S^{--} . Ved pH 7,0 foreligger da sulfidet som 50 % H_2S og 50 % HS^- . Ved pH 8 er forholdet ca. 10 % H_2S og ca. 90 % av HS^- . Siden H_2S regnes som den giftige formen (Doudoroff 1957), må en anta at giftvirkningen av sulfid i det marine miljø er sterkt pH-avhengig. Men i motsetning til ammonium, som er giftigst ved høy pH, har sulfid størst virkning ved lav pH.

Litteratursammenstillinger av toksisitetsresultater har tidligere ledet til grenseverdier for skadeeffekter så lave som 0,001 mg H_2S /l (NIVA 1977) og 0,002 mg H_2S /l (EPA 1976) her uttrykt ved innholdet av den udisosierte formen, mens McKee & Wolf (1963) på bakgrunn av eldre arbeider finner en grense for skadeeffekter på følsomme fiskearter på 0,3 mg/l, her sannsynligvis uttrykt som totalsulfid.

Det er ikke funnet noen undersøkelse av marin fisk, men flere marine

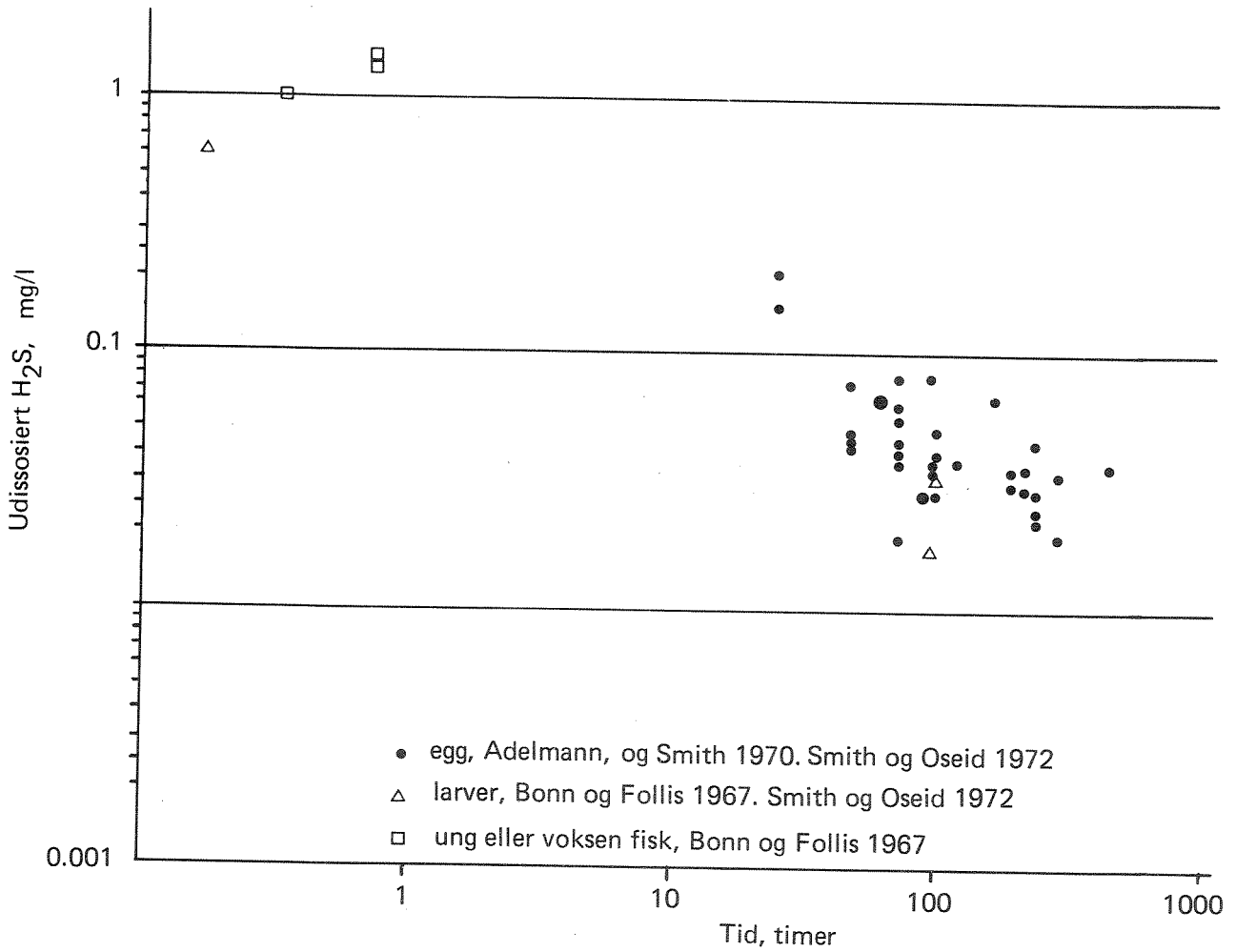
virvelløse dyr (Theede et al. 1969, Caldwell 1975) er undersøkt. Sammenlignet med ferskvannsarter (tabell 5) viser marine krepsdyr noe lavere toleranse for hydrogensulfid. Men variasjoner innenfor de to gruppene er store og tyder på at tilpassing hos de enkelte arter spiller større rolle enn om det gjelder sjøvanns- eller ferskvannsmiljø.

Tabell 5. 96 hLC50 for virvelløse dyr i sjøvann og ferskvann.
Verdiene hos Caldwell (1975) gjelder høyst sannsynlig totalt oppløst sulfid oppgitt som H₂S og er her omregnet til udisosiert H₂S ved den gjennomsnittlige pH (8,0).

Art	Medium	T °C	96h LC50 mg l ⁻¹ H ₂ S	Ref.
Cancer magister, zoea	Sjøvann	14	0,045	Caldwell, 1975
" crab	"	12	0,091	
Anisogammarus conferivicola	"	17	0,018	
Corophium salmonis	"	17,5	< 0,091	
Gnoringosphaeroma oregonensis	"	17	0,473	
Gammarus pseudolimnaeus	Ferskvann	15	0,059	
Grangonyx richmond -ensis	"	15	0,84	
Asellus miliaris	"	15	1,07	

Sammenheng mellom akutt letal konsentrasjon (LC50) og eksponeringstid for noen fiskearter og -stadier er fremstilt i figur 12. For korttids-eksponering av fisk (maks. 24 timer) synes det rimelig å anvende en skadegrense på 0,02 mg H₂S/l.

Fluktreaksjoner hos fisk er registrert ved omkring 1/5 av LC50 (Bonn & Follis 1967). For å beskytte et naturlig dyre- og planteliv i strandsonen bør grensen forsøksvis sette til 0,002 mg/l. På denne bakgrunn må de beregnede verdiene av udisosiert hydrogensulfid i Movika og Gullsmedvik under toktet 18/6 1981 (tabell 6) antas å kunne gi skadeeffekter på organismesamfunnet i strand- og gruntvannssonen. I Gullsmedvik er det også fare for skader på fisk, først og fremst drivende egg og larver.



Figur 12. Sammenheng mellom letal konsentrasjon av udissosiert hydrogensulfid og eksponeringstid for fisk.

Tabell 6. Beregnete verdier av udissoisert hydrogensulfid, 18.6.1981, $\mu\text{g/l}$ (forutsatt pH 8,0).

	Tot. H_2S	Udissoisert H_2S , pH 8
Movika, snitt	104	10
var. bredde	30 - 170	3 - 15
Gullsmedvik, snitt	381	35
var. bredde	100 - 1600	9 - 146

5.1.5 Cyanid og hydrogensulfid i kombinasjon

Begge stoffer virker giftige på fisk ved å inhibere respiratoriske enzymer. Det er rimelig å anta at stoffene har additiv ^{x)} virkning når de opptrer i kombinasjon, i alle fall ved akutt virkning. Når slik addisjon skal utføres må konsentrasjonene uttrykkes i toksiske enheter. Enheten er vanligvis 96 h LC50 eller "incipient" LC50, men siden vi her må bygge på tester med forskjellige arter er det rimelig å anvende de her foreslåtte grenser for akutte effekter som toksisk enhet (jfr. kap. 5.1.2 og 5.1.4).

Tabell 7. Kombinert giftighet av cyanid og udissoisert hydrogensulfid, gjennomsnitt for Movika og Gullsmedvik 18.6.1981, gitt i toksiske enheter (TU). 1 TU = 70 $\mu\text{g/l}$ HCN, 20 $\mu\text{g/l}$ H_2S .

	Movika	Gullsmedvik
Cyanid	0,3	1,9
Hydrogensulfid	0,5	1,8
Sum	0,8	3,7

Som det fremkommer av tabell 7 var cyanid og hydrogensulfid omtrent like potensielt giftige i resipientvannet da undersøkelsen ble foretatt. Utslippene av begge komponenter burde i dette tilfellet vært redusert.

x) Additiv virkning betyr at stress som skyldes de enkelte stoffer summerer seg opp til et samlet "stressnivå" som er avgjørende for individenes liv eller død i forsøksperioden.

med minst 75 % for ikke å risikere skadeeffekter på drivende fiskeegg og larver. For å beskytte et tilnærmet naturlig organismsamfunn i Movika burde utslippene av de 2 stoffene trolig vært redusert med 90%, og med hele 98 % for å sikre det samme i Gullsmedvik.

De tall som er fremkommet i tabell 7 kan bare betraktes som et eksempel på resipientvannets giftighet. Hvor omfattende eventuelle virkninger er, gir delrapport 4 om organismsamfunnet på grunt vann en pekepinn om. Det er mulig at skader som er observert (cf. Skreslet 1982) også delvis kan skyldes de utslippskomponentene som er behandlet her. Når det gjelder laksefisket i Ranaelv viser fangststatistikken en positiv utvikling de senere år. Det er derfor ikke noe som tyder på at forurensningen av Gullsmedvik og Movika hemmer lakseoppgangen i elva.

Den ene observasjonsserien der både hydrogensulfid og cyanid er tatt med, gir lite grunnlag for å fastsette bestemte rensekrav. Men når resultatene sees i sammenheng med resultatene fra første tokt samt utslippstall fra bedriftene, er det klart at utslippene både av cyanid og hydrogensulfid bør reduseres betraktelig.

5.2 Andre følger for vannkvaliteten

Gjødselvirkingen av ammoniakk i Nordrana ble diskutert i en tidligere rapport (NIVA 1977) på bakgrunn av antatte utslippstall og fortynningsberegninger. De teoretiske verdier som fremkom bekreftes av de analyser som nå er gjennomført og sannsynliggjør en viss gjødselvirking av ammonium i hele Nordrana. I hvilken grad det er reelle effekter diskuteres nærmere i sluttrapporten fra basisundersøkelsen.

Spredningsmønsteret til det gråsvarte vannet som ble registrert i Gullsmedvik under begge tokt (siktedyp ned til 0,1 m) tyder på at Jernverkets hovedkloakk er hovedkilden. Dette støttes av utslippstallene (delrapport 1).

Uten å gå nærmere inn på ulike vannkvalitetskriterier, skal det her bare konstateres at sot og slagg-partikler bidrar sterkt til forringelsen av vann og strender i Gullsmedvik og Movika. Partikkelinnholdet i avløpsvann til Gullsmedvik bør derfor reduseres betraktelig.

6. REFERANSER

- ADELMAN, I.R. & SMITH, L.L. 1970. Effect of hydrogen sulfide on northern pike eggs and sac fry. Trans. Amer. Fish. Soc. 99, 501-509.
- ALABASTER & LLOYD 1980 . Water quality criteria for freshwater fish. Butterworths, London, Boston.
- ALDERSON, R. 1979. The effect of ammonia on the growth of juvenil dover sole Solea solea (L) and turbot, Scophthalmus maximus (L.) Aquaculture, 17, 291-309.
- BONN, E.W. & FOLLIS, B.J. 1967. Effects of hydrogen sulfide on channel catfish, Ictalurus punctatus. Trans. Amer. Fish Soc. 96, 31-36.
- BOWER, C.E. & BIDWELL, J.P. 1978. Ionization of ammonia in seawater: effects of temperature, pH, and salinity. J. Fish Res. Bd. Can 35, 1012-1016
- BROWN, V.M., SHURBEN, D.G. & Fawell, J.K. 1967.
The acute toxicity of phenol to rainbow trout in saline waters.
Water Res. 1, 683-685.
- CALDWELL, R.S., 1975. Hydrogen sulfide effects on selected larval and adult marine invertebrates. Water Resources Research Institute, Oregon State University, Corvallis, OR 97331. 22pp.
- DOUDOROFF, P., 1957. Water quality requirements of fishes and effects of toxic substances. In Brown, M.E. (ed) The Physiology of fishes II, New York. Pp. 403-430.
- DOUDOROFF, P. 1976. Toxicity to fish of cyanides and related compounds. A review. Environmental research laboratory, Office of research and development, U.S. Environmental protection agency, Duluth, Minnesota 55804. 155 pp.
- EIFAC, 1970. Water quality criteria for european freshwater fish. Report on ammonia and inland fisheries. EIFAC Technical Paper No.11, FAO, Rome, 23 pp.

- EIFAC, 1972. Water quality criteria for european freshwater fish. Report on monohydric phenols and inland fisheries. EIFAC Technical Paper No.15, FAO, Rome, 23pp.
- EPA 1976. Quality criteria for water. U.S. Environmental protection agency, Washington, D.C. 20460.
- HANSSON, I. 1973. A new set of pH-scales and standard buffers for sea water. Deep Sea Res. 20. 479-491.
- HAZEL, C.R., THOMSEN, W. & MEITH, S.J. 1971. Sensitivity of striped bass and stickleback to ammonia in relation to temperature and salinity. Calif. Fish and Game 57, 154-161.
- HERBERT, D.W.M. & SHURBEN, D.S. 1965. The susceptibility of salmonid fish to poisons under estuarine conditions - II ammonium chloride. Int. J. Air Wat. Poll. Pergamon Press 1965. 9, 89-91.
- LLOYD, R. & HERBERT, D.W.M. 1960. The influence of carbon dioxide on the toxicity of unionized ammonia to rainbow trout (Salmo gairdnerii Richardson). Ann. appl. Biol. 48, 399-404
- McKEE, J.E. & WOLF, H.W. 1963. Water quality criteria. The resource agency of California. State water resources control board. Publ. No. 3-A.
- NIVA, 1974. Resipientundersøkelse av Saudafjorden. Vurdering av cyanidutslipp fra Electric Furnace Products Co. Ltd., 0-15/74. Norsk institutt for vannforskning, Oslo. 27 pp.
- NIVA, 1977. Resipientundersøkelse i Ranafjorden. Rapport nr. 2. Innledende hydrografiske, geokjemiske og biologiske undersøkelser. 0-31/75. Norsk institutt for vannforskning, Oslo. 141 pp.
- NIVA, 1978. Mangansmelteverkenes avløpsvann. Kjemiske analyser og biologiske tester på ubehandlet og cyanidavgiftet avløpsvann. Undersøkelser høsten 1977. 0-95/77, Norsk institutt for vannforskning, Oslo. 53 pp.

- OSEID, D.M. & SMITH, L.L., Jr. 1974. Factors influencing acute toxicity estimates of hydrogen sulfide to freshwater invertebrates. Water Res. 8, 739-746.
- RUFFIER, P.J., BOYLE, W.G. & KLEINSCHMIDT, J. 1981. Short-term acute bioassays to evaluate ammonia toxicity and effluent standards. J. WPCF, 53, 367.
- SKRESLETT, S. 1982. Fiskefauna i forurenset fjord. NDH-rapp. 1982: 5. Nordland Distriktshøgskole, Bodø.
- SMITH, L.L. & OSEID, D.M. 1972. Effects of hydrogen sulfide on fish eggs and fry. Water Research 6, 711-720.
- SWIFT, D.J. 1981. Changes in selected blood component concentrations of rainbow trout, Salmo gairdneri Richardson, exposed to hypoxia or sublethal concentrations of phenol or ammonia. J.Fish Biol. 19, 45-61.
- SZUMSKI, D.S., BARTON, D.A., PUTNAM, H.D. & POLTA, R.C. 1982. Evaluation of EPA un-ionized ammonia toxicity criteria. J. WPCF 54, 281-291.
- THEEDE, H., PONAT, A., HIROKI, K. & SCHLIEPER, C. 1969. Studies on the resistance of marine bottom invertebrates to oxygen-deficiency and hydrogen sulphide. Marine Biol. 2, 325-337.
- WHITFIELD, M. 1978. The hydrolysis of ammonium ions in sea water - experimental confirmation of predicted constants at one atmosphere pressure. J. mar. biol. Ass. U.K. 58, 781-787
- WICKINS, J.F. 1976. The tolerance of warm-water prawns to recirculated water. Aquaculture 9, 19-37.