

O-88068

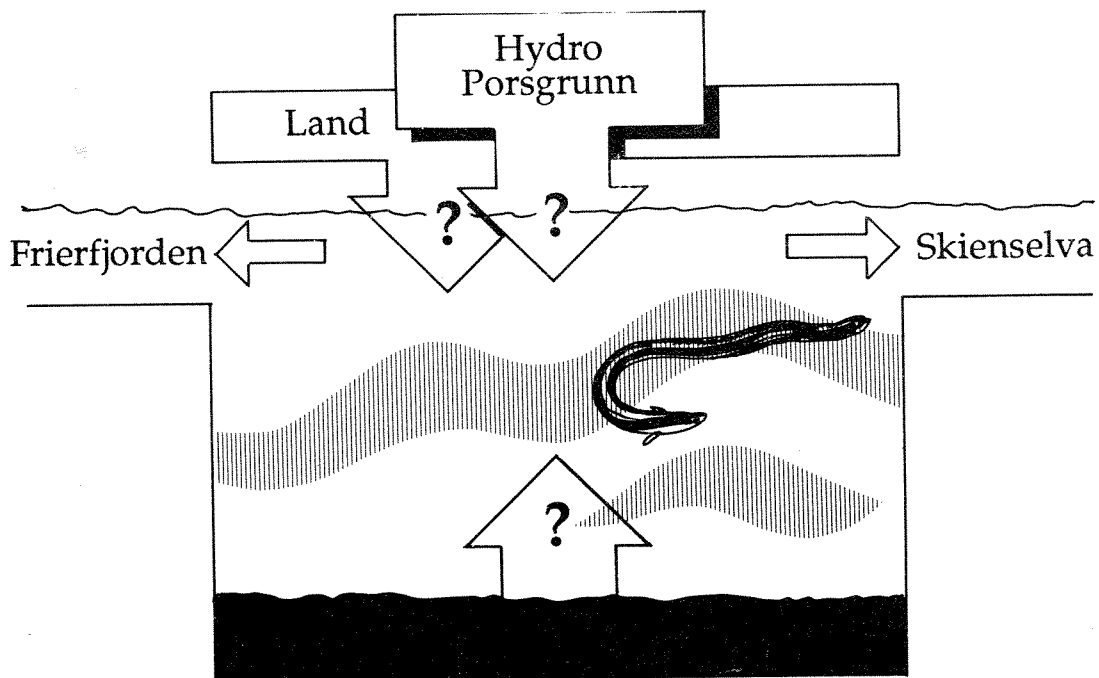
02-2195

Miljøgifter i Gunnekleivfjorden

Delrapport 2:

Miljøgifter i vannmassene.

Transport av miljøgifter til Skienselva og Frierfjorden



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Hovedkontor

Postboks 33, Blindern
0313 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80
Telefax (02) 39 41 29

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033
Telefax (041) 42 709

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen

Breiviken 5
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 95 17 00
Telefax (05) 25 78 90

Rapportnummer:

88068

Undernummer:**Løpnummer:** 2195**Begrenset distribusjon:**

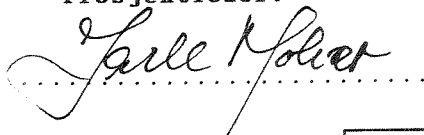
| | |
|--|--|
| Rapportens tittel: <i>Miljøgifter i Gunnekleivfjorden. Delrapport 2: Miljøgifter i vannmassene. Transport av miljøgifter gjennom kanalene.</i> | Dato: 31.1.89 |
| Forfatter(e): <i>Jarle Molvær</i> | Prosjektnummer: 8806802 |
| | Faggruppe: <i>Marinøkologi</i> |
| | Geografisk område: <i>Telemark</i> |
| | Antall sider: 68 |

| | |
|--|------------------------|
| Oppdragsgiver: <i>Hydro Porsgrunn, Porsgrunn</i> | Oppdragsg.ref.: |
|--|------------------------|

Ekstrakt:
Konsentrasjonen av kvikksølv, kadmium og organiske miljøgifter i Gunnekleivfjorden og kanalene mot Frierfjorden og Skienselva, samt transport gjennom kanalene er målt gjentatte ganger i tidsrommet mai-desember 1988. Kadmiumnivået var moderat: <2 x bakgrunnsnivå. Kvikksølv viste store variasjoner, men var oftest 25-35 ng/l, dvs. 5-7 x høyt bakgrunnsnivå. Konsentrasjonen av klororganiske miljøgifter var høyt (typiske 20-30 x nivået i Skienselva), men viste også store variasjoner. Årlig transporteres 6-9 kg kvikksølv og 15-20 kg av klororganiske forbindelser til Frierfjorden (25-30%) og Skienselva (70-75%). For klororganiske forbindelser utgjør dette ca. 30% av årsutslippet; resten sedimenteres i Gunnekleivfjorden.

| |
|--|
| 4 emneord, norske: |
| 1. Norsk Hydro 2. Gunnekleivfjorden 3. Miljøgifter 4. Vannutskiftning |

| |
|--|
| 4 emneord, engelske: |
| 1. Norsk Hydro 2. Gunnekleivfjorden 3. Pollutants 4. Water exchange |

Prosjektleder:**For administrasjonen:**

Tor Bokn

ISBN - 82-577-1485-2

0-88068

MILJØGIFTER I GUNNEKLEIVFJORDEN

DELRAPPORT 2:

MILJØGIFTER I VANNMASSENE

TRANSPORT AV MILJØGIFTER TIL SKIENSELVA OG FRIERFJORDEN

Oslo, 01.02.1989

Prosjektleder: Jarle Molvær
Medarbeidere : Lasse Berglind
Unni Efraimsen
Bente Lauritzen
Tom Tellefsen

FORORD

I forbindelse med nedleggingen av Hydro Porsgrunns klorfabrikk på Herøya, ble bedriften pålagt av SFT å sørge for gjennomføring av "oppdatert og utvidet kartlegging (kvantifisering) av kvikksølv og andre miljøgifter i sedimentene i Gunnekleivfjorden, samt undersøkelse av hvor mye av disse stoffene som tilføres Frierfjorden". Norsk institutt for vannforskning (NIVA) fikk i oppdrag av Hydro Porsgrunn å utarbeide programforslag. Programmet ble oversendt i mars 1988, og arbeidet påbegynt i begynnelsen av mai 1988.

Prosjektet er delt i 4 delprosjekter:

- (I) Kartlegging av miljøgifter i sedimentene i Gunnekleivfjorden. (Konsentrasjon og mengde).
- (II) Kartlegging av miljøgifter i vannmassene i Gunnekleivfjorden og transport ut av kanalene.
- (III) Opptak av miljøgifter i fisk i Gunnekleivfjorden.
- (IV) Utlekkingsforsøk med sedimenter fra Gunnekleivfjorden. Eksperimentelt arbeid ved NIVAs marine forskningsstasjon Solbergstrand.

Man har valgt å rapportere hvert delprosjekt for seg, men oppsummerer prosjektet i et eget dokument.

I forbindelse med delprosjekt 2 - Kartlegging av miljøgifter i vannmassene i Gunnekleivfjorden og transport ut av kanalene - har følgende personer og institusjoner vært involvert:

Bjørnar Kvalvik (Grenland Miljø- og Resipientsservice): feltarbeid
Anders Andersen og Arne Kjellsen (Vannlab. i Telemark): feltarbeid
Unni Efraimsen (NIVA): feltarbeid og analyser.
Frank Kjellberg (NIVA): feltarbeid.
Bente Lauritzen, Lasse Berglind og Tom Tellefsen (NIVA): analyser.
Ying-Hua Lee (IVL, Sverige): analyse av metyll-kvikksølv.

Alle takkes for sin innsats.

Oslo, 01.02.1989

Prosjektleder: Jarle Molvær

INNHold

| | <u>Side:</u> |
|---|--------------|
| FORORD | 2 |
| 1. HOVEDKONKLUSJONER OG SAMMENDRAG | 4 |
| 2. INNLEDNING | 5 |
| 2.1. Bakgrunn for undersøkelsen | 5 |
| 2.2. Formål | 5 |
| 2.3. Gunnekleivfjordens topografi, vannmasser og forurensningstilførsler | 5 |
| 3. FELTARBEID OG METODER | 12 |
| 3.1. Strømmålinger og vannstandsmålinger | 14 |
| 3.2. Vannprøver | 15 |
| 3.3. Andre data | 16 |
| 4. STRØMFORHOLD OG VANNKVALITET | 17 |
| 4.1. Innledning | 17 |
| 4.2. Resultater av feltmålinger | 18 |
| 4.2.1. 3. mai | 18 |
| 4.2.2. 25. mai | 20 |
| 4.2.3. 25.-26. august | 28 |
| 4.2.4. 4. oktober | 33 |
| 4.2.5. 2. november | 41 |
| 4.2.6. 1. desember | 43 |
| 4.2.7. Strømmålinger 14.12.88-16.1.89 | 52 |
| 4.3. Oppsummering om konsentrasjoner | 53 |
| 5. TRANSPORT AV MILJØGIFTER UT AV GUNNEKLEIVFJORDEN | 56 |
| 5.1. Kvikksølv | 56 |
| 5.2. Klororganiske forbindelser | 61 |
| 6. LITTERATUR | 62 |
| VEDLEGG | 64 |

1. HOVEDKONKLUSJONER OG SAMMENDRAG

Hovedkonklusjonene fra prosjektet er:

1. Konsentrasjoner av miljøgifter i Gunnekleivfjorden:

- * Kadmium finnes i moderat forhøyede konsentrasjoner i Gunnekleivfjorden: opptil to ganger et normalnivå på ca. 20 ng/l.
- * Kvikksølvkonsentrasjonene i selve Gunnekleivfjorden lå i intervallet 20–60 ng/l som totalt kvikksølv. Typiske konsentrasjoner var 25–35 ng/l, dvs. 5–7 ganger over et høyt bakgrunnsnivå på 5 ng/l. Andelen av løst kvikksølv vil oftest være 40–60%.
- * Av klororganiske forbindelser utgjør heksaklorbenzen (HCB) og oktaklorstyren (OCS) de største andelene, som de gjør i Hydro Porsgrunn's utslipp. Variasjonene med tiden var store, og kan se ut til å følge tilsvarende variasjoner i utslippsmengdene. Målte intervall i selve Gunnekleivfjorden:

Heksaklorbenzen: 6–170 ng/l
 Oktaklorstyren : 5–87 ng/l
 Pentaklorbenzen: <5–58 ng/l
 Dekaklorbifenyl: 1–18 ng/l

I kanalene ble det i desember målt høyere verdier.

Til sammenligning inneholdt vann i Skienselva mindre enn 8 ng/l av heksaklorbenzen og av oktaklorstyren.

2. Transport av miljøgifter til Skienselva og Frierfjorden:

- * Gunnekleivfjorden tilfører områdene utenfor 6–9 kg kvikksølv pr. år, mest sannsynlig omkring 8 kg/år. Av dette går 25–30% gjennom Herøyakanalen direkte til Frierfjorden, og resten til Skienselva gjennom Kulltangen.
- * Av klororganiske forbindelser transporteres ca. 30% av nåværende utslipp gjennom kanalene til områdene utenfor. Det utgjør 15–20 kg/år. Fordelingen mellom Herøyakanalen og Kulltangen vil i hovedsak være som for kvikksølv.
- * I tilfeller med betydelig lekkasje fra bunnsedimentene, kan sannsynligvis transportene i kortere perioder bli vesentlig større enn de som foran er beregnet pr. tidevannsperiode. På årsbasis vil imidlertid slike situasjoner sannsynligvis ikke gjøre vesentlig utslag.

2. INNLEDNING

2.1. Bakgrunn for prosjektet.

Gunnekleivfjorden er sterkt forurenset av kvikksølv og organiske miljøgifter gjennom flere årtiers utslipp fra Hydro Porsgrunn.

Bakgrunnen for undersøkelsen er Hydro Porsgrunn's og SFTs behov for å kjenne transporten av miljøgifter ut fra Gunnekleivfjorden og til Frierfjorden og Skienselva.

2.2. Formål.

Formålet for dette prosjektet er som følger:

1. Bestemme konsentrasjonen av miljøgifter i Gunnekleivfjordens vannmasser.
2. Bestemme transporten av miljøgifter ut fra Gunnekleivfjorden til Skienselva og Frierfjorden.

Det har blitt lagt vekt på å gjøre målinger under varierende vannføring i Skienselva, varierende vindforhold og nedbør. Disse faktorene kan tenkes å påvirke konsentrasjon og transport ut av fjorden.

2.3. Gunnekleivfjordens topografi, vannmasser og forurensningskilder.

Kart over Gunnekleivfjorden er vist i fig. 2.1. Fjordens overflateareal er 0.76 km². Fjorden er grunn; søndre del er typisk 3-4 m dyp og den nordre delen 5-11 m dyp. Volumet er 3.5x10⁶ m³. Arealets og volumenes fordeling med dypet er vist i fig. 2.2-2.3.

I nordvest har fjorden forbindelse med Skienselva gjennom en 18 m bred og over 3.5 m dyp åpning ved Kulltangen, fig. 2.4. Tverrsnittsarealet ved jernbanebrua vil variere med vannstanden, men er typisk ca. 55 m².

I sørøst har fjorden forbindelse med Frierfjorden gjennom den 460 lange og 7-8 m brede Herøyakanalen. Her ble målingene utført fra nordsiden av brua, der dypet er over 2.5 m og tverrsnittsarealet ca. 18 m² (fig. 2.4). Gjennomstrømningstverrsnittet ved Kulltangen er dermed tre ganger så stort som i Herøyakanalen.

De grunne innløpene (terskler) gjør at vannet i Gunnekleivfjorden i stor grad preges av overflatevannet i Skienselva og Frierfjorden, med gjennomgående lav saltholdighet (typisk 0.5-6 promille). I fjordens dypere partier kan man observere stagnasjonsperioder med saltholdighet i området 10-20 promille.

Fjorden tilføres betydelige mengder forurensende stoffer. Innenfor dette prosjektet er det ikke gjort forsøk på oppstilling av budsjetter for alle stoff, men av aktuelle utslipp i 1988 fra Hydro Porsgrunn kan kort nevnes:

| | |
|------------------|------------------------|
| Kvikksølv : | 1 kg/år |
| Heksaklorbenzen: | 0.8 kg/uke som middel. |
| Oktaklorstyren | 0.3 kg/uke som middel. |

Utslippene av kvikksølv og klororganiske forbindelser for de enkelte ukene da prøver ble innsamlet er vist i fig. 2.5. Variasjonene er store, og avspeiler variasjonene i utslippsmengder over året. For utslipp av klororganiske forbindelser omkring 3. mai skal det imidlertid tilføyes at Hydro Porsgrunn ikke ser bort fra at daværende prøvetakingsmetode gav for lave utslippstall. Det finnes imidlertid ikke grunnlag for å anslå andre utslippsmengder.

I tillegg nevnes at Hydro Porsgrunn slipper ut 1.9 m³/s kjølevann (ferskvann) med temperatur ca. 15°C til fjordens overflatelag.

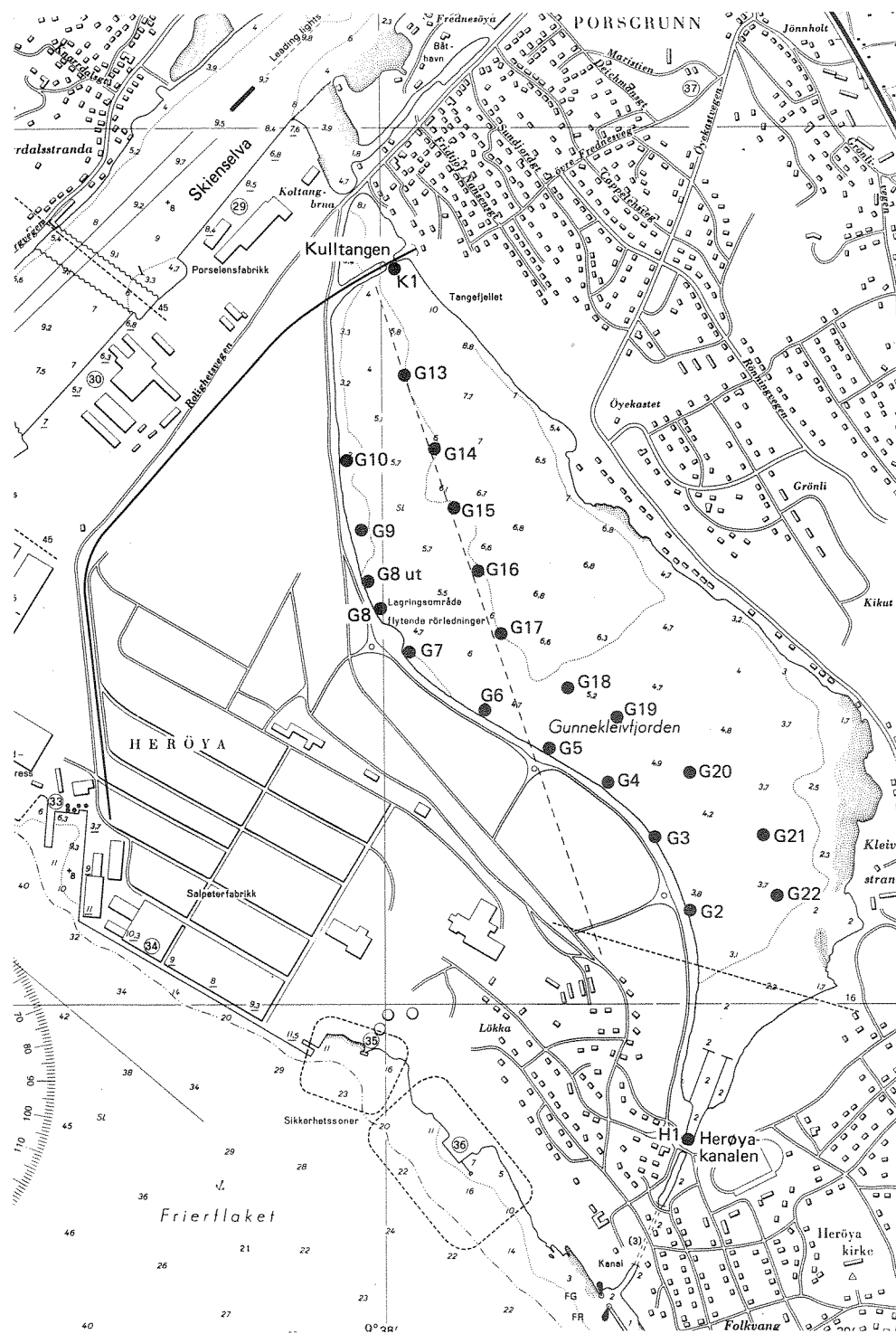


Fig. 2.1. Gunnekleivfjorden med vannkjemistasjoner og stasjoner for strømmålinger.

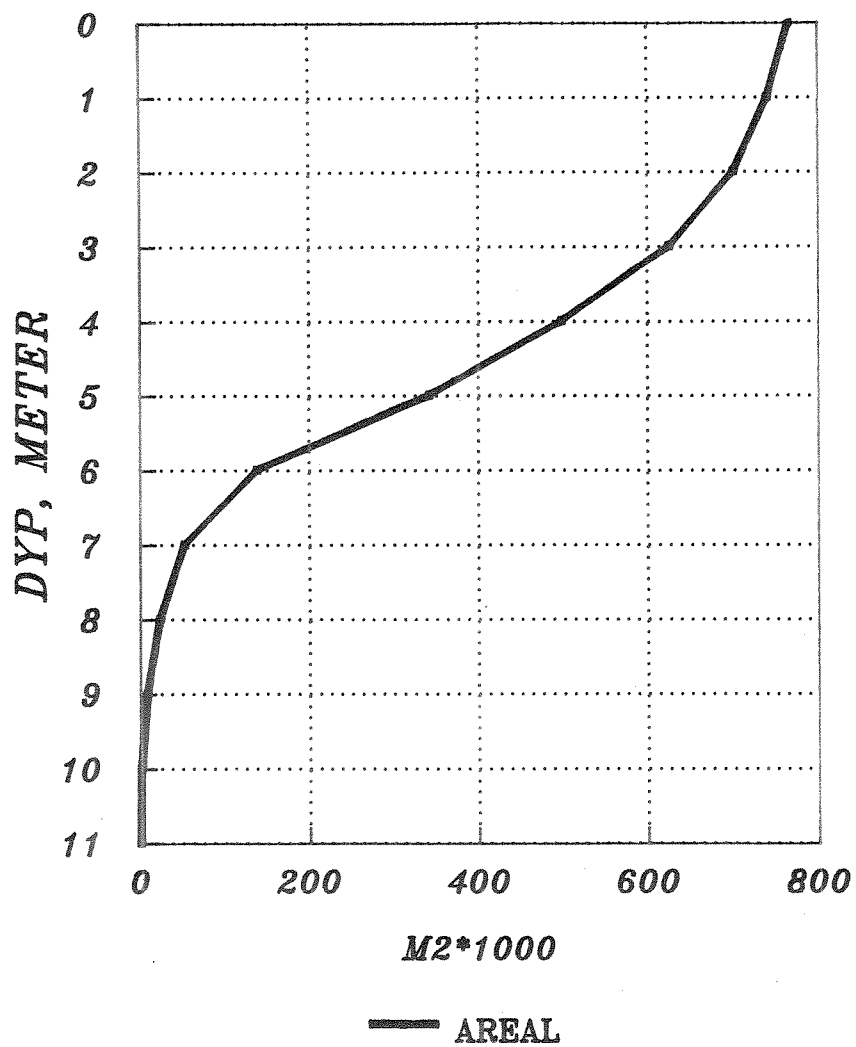


Fig. 2.2. Gunnekleivfjorden. Areal(som 1000 m²) mot dyp.

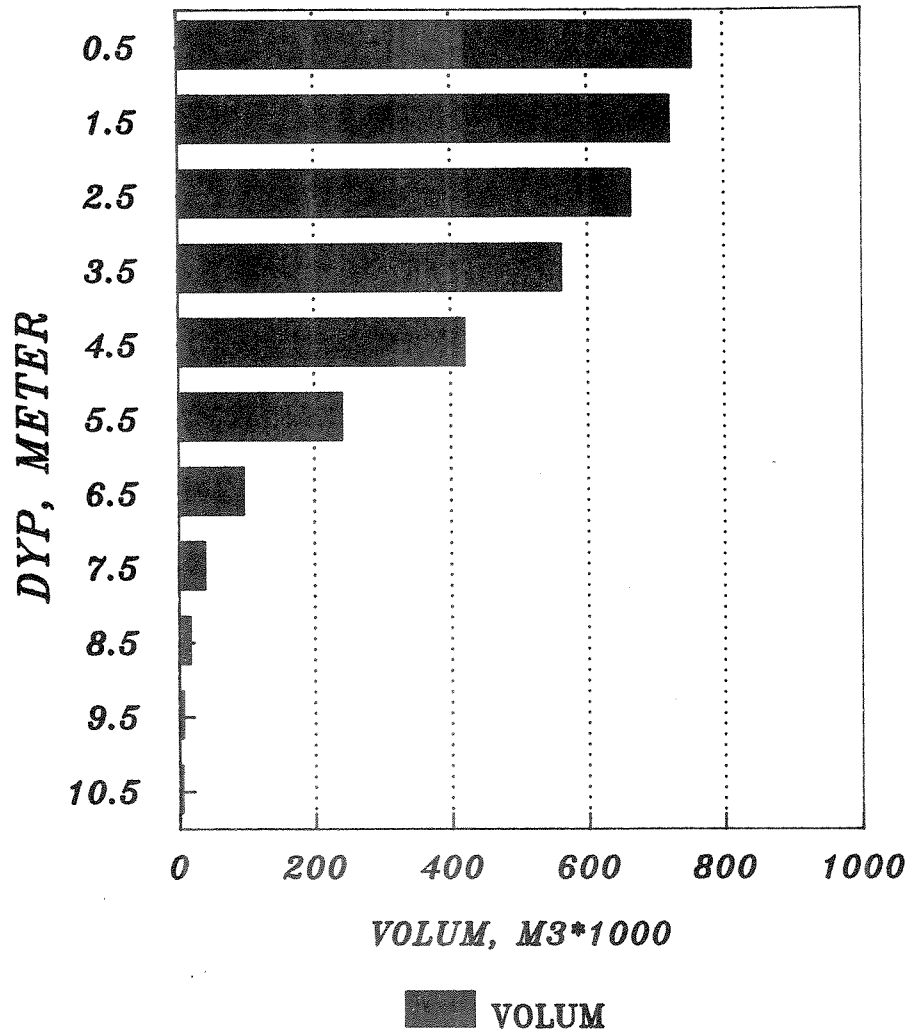


Fig. 2.3. Gunnekleivfjorden. Volum(som 1000 m³) mot dyp.

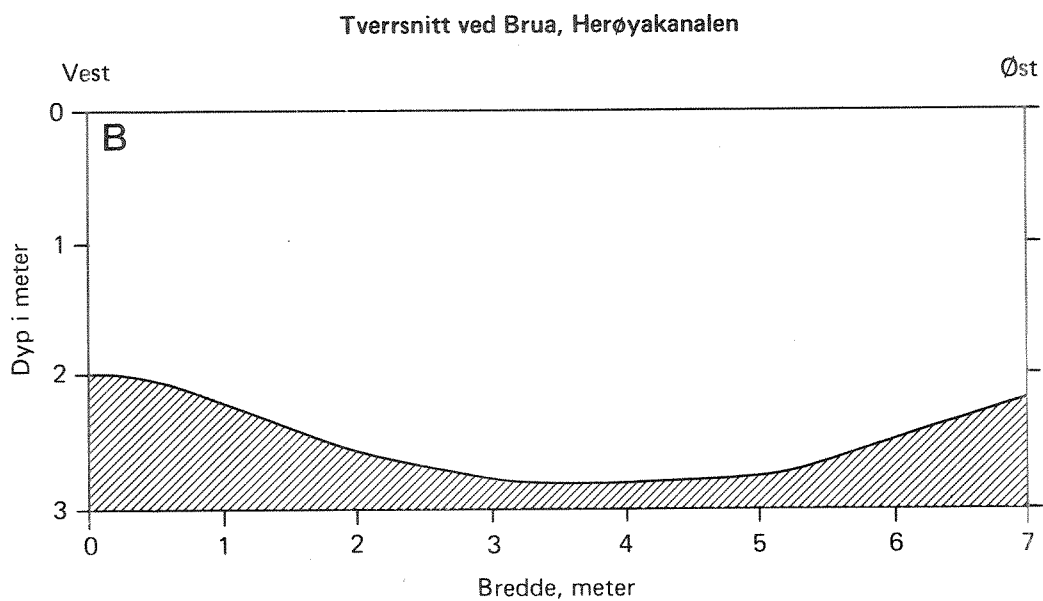
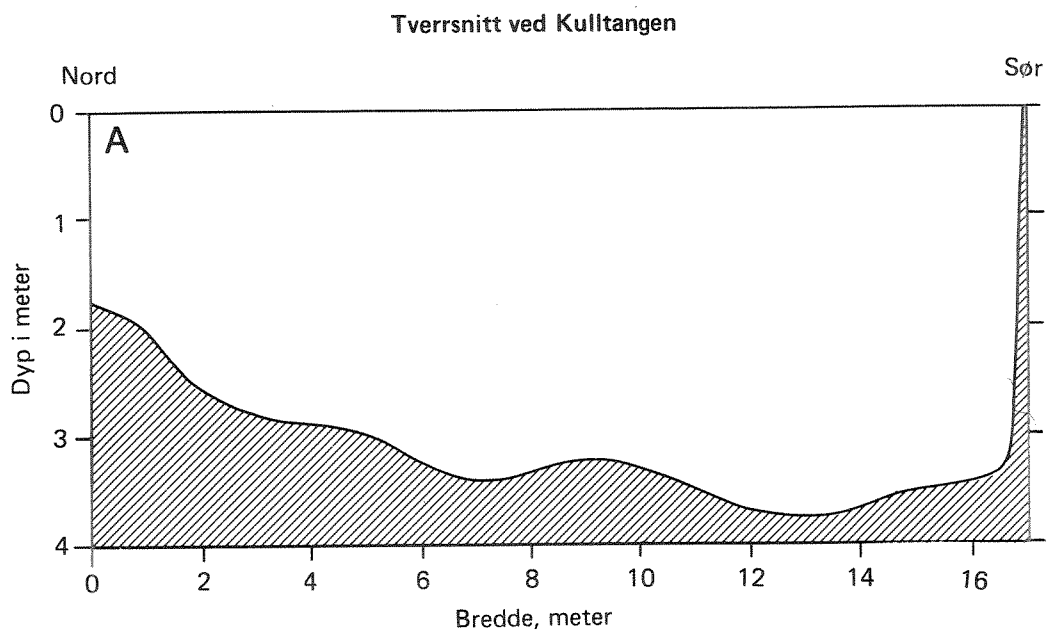
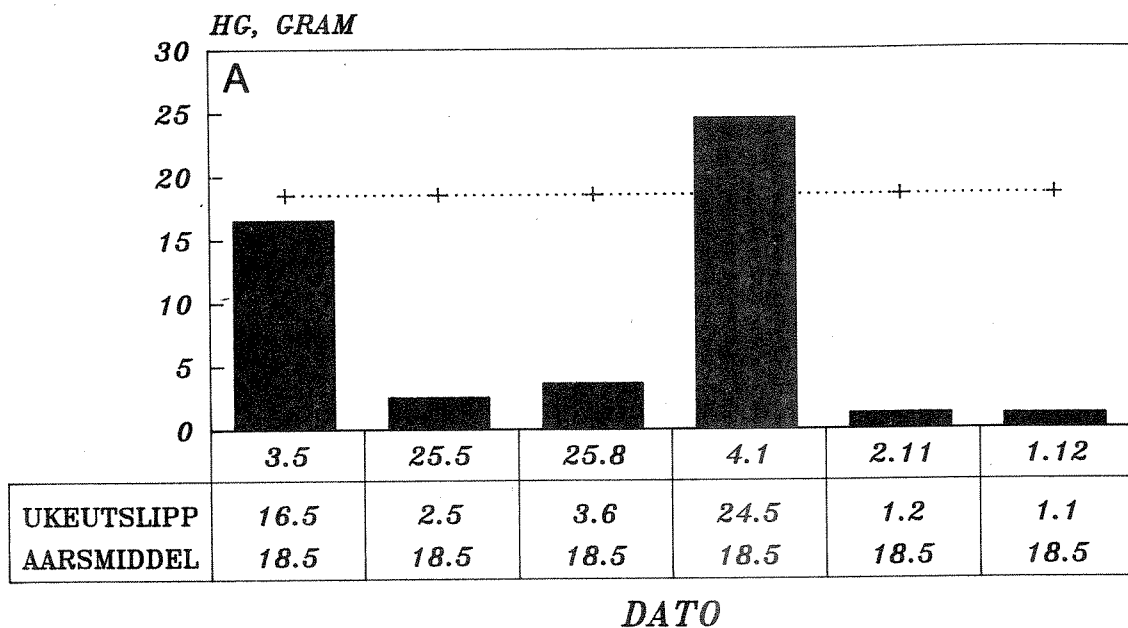
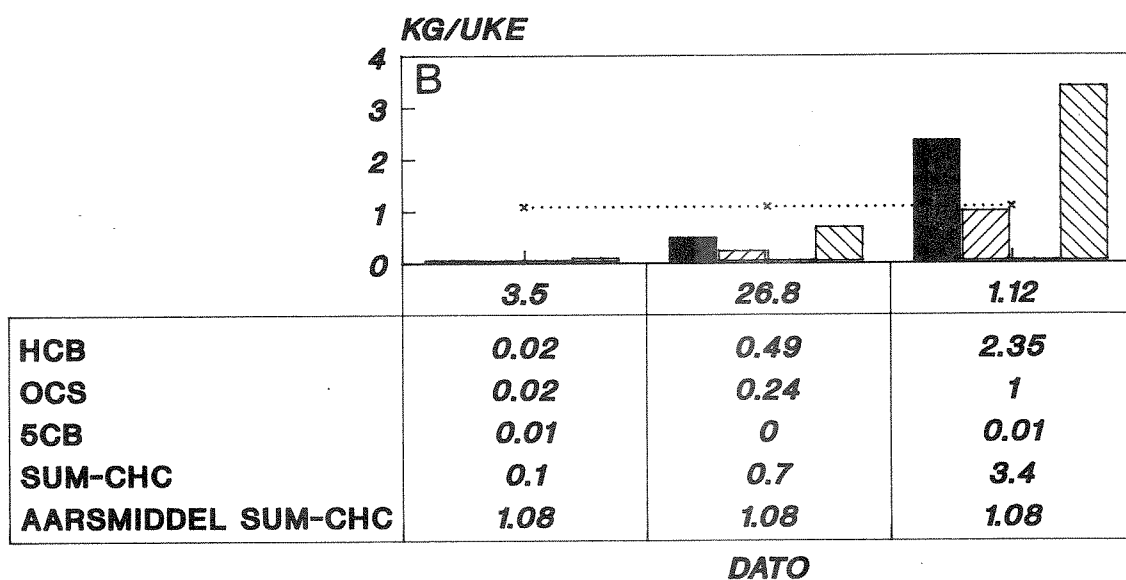


Fig. 2.4. a. Tverrsnittsareal ved Kulltangen.
b. Tverrsnittsareal ved Herøykanalen.



■ UKEUTSLIPP ····+· AARSMIDDEL



■ HCB ▨ OCS ▩ 5CB
 ▧ SUM-CHC ····x· AARSMIDDEL SUM-CHC

Fig. 2.5. Ukeutslipp av miljøgifter til Gunnekleivfjorden ved tidspunkt for innsamling av vannprøver.
 a. Kvikksølv. Middel for 1988: 18.5 g/uke.
 b. Klororganiske forbindelser. Gjennomsnittlig totalt ukeutslipp 1.08 kg/uke.

3. FELTARBEID OG METODER.

En detaljert beskrivelse av feltarbeidet er gitt i programmet for undersøkelsen (NIVA, 1988). Nedenfor gjennomgås det praktiske opplegget, og detaljene omkring hver prøveserie omtales i kap. 4.2. Her skal vi innledningsvis bare kort skissere programmet og nevne endringer som ble gjort underveis.

Konsentrasjonen av miljøgifter i Gunnekleivfjorden og transporten gjennom kanalene vil variere med en rekke faktorer: utslipp, avrenning fra land, vannføring i Skienselva, nedbør, vindforhold mm. For å få et noenlunde representativt bilde av variasjonene, ble det gjort gjentatte målinger, under skiftende forhold.

Programmet omfattet fra starten av (jfr.fig.2.1.):

- * Vannprøver for overflate og bunn på st. G13 - G22. Analyseres for total kvikksølv og kadmium.
- * På tre stasjoner (G14, G18 og G20) tas prøver for analyse på klororganiske forbindelser, og metyll-kvikksølv. Gjentas tre ganger.
- * Strømmålinger i Herøyakanalen og Kulltangen. Minst 5 tidevannsperioder.
- * Vannprøver i Herøyakanalen og Kulltangen: to tidevannsserier. Dertil stikkprøver under "ekstreme" værforhold (kraftig regn og vind).

Av vesentlige endringer senere avtalt med Hydro Porsgrunn skal kort nevnes:

- * Kadmium ikke analysert etter 1. prøveserie.
- * Analyse av filtrerte kvikksølvprøver.
- * Metyllkvikksølv analysert en gang.
- * Selvregistrerende vannstandsmålere tatt i bruk fra juni 1988.
- * Målinger av kvikksølv i strandkanten (st. G2 - G10).
- * Utvidelse av målingene i kanalene til 5 prøveserier.

- * Strømmålinger nær bunnen i selve Gunnekleivfjorden 14.12.88 - 16.1.89.

Vedvarende høy vannføring i Skienselva gjorde det vanskelig å finne tidspunkt med lav vannføring. Likeledes var det vanskelig å finne tidspunkt med mye vind og regn.

Fig. 2.1 viser Gunnekleivfjorden og stasjoner for prøvetaking. På st. G13-G22 ble også tatt prøver av bunnsedimenter (delprosjekt 1.)

Tidspunktene for feltmålinger var som følger:

| | 3.5 | 25.-26.5 | 25.-26.8 | 4.10 | 2.11 | 1.12 | 14.12.88-16.1.89 |
|-------------------------|-----|----------|----------|------|------|------|------------------|
| Strømmålinger kanalene. | x | x | x | x | x | x | |
| Vannstandsmålinger | | x | x | x | x | x | |
| Vannprøver i fjorden | x | x | x | x | x | x | |
| Vannprøver i kanalene | x | x | x | x | x | x | |
| Strømmålinger i fjorden | | | | | | | x |

Nedenfor følger en nærmere omtale av de enkelte delene av feltarbeidet.

3.1. Strømmålinger og vannstandsmålinger.

Strømmålingene i kanalene ble utført ved å henge ned strømmålere fra brua over Herøyakanalen (stasjon H1) og jernbanebrua over Kulltangen (stasjon K1). Målingene ble i hovedsak utført ved bruk av selv-registrerende strømmålere av typene Aanderaa RCM4. Disse registrerte strømretning, strømhastighet, saltholdighet og temperatur med 10 minutters mellomrom. De ble plassert i ca. 1 m dyp, litt til side for midten av kanalene av hensyn til båttrafikken.

I de fleste tilfeller ble det brukt tre strømmålere: to i fast posisjon i henholdsvis Herøyakanalen og Kulltangen, og en måler til supplerende målinger på forskjellige posisjoner i kanalene. Til det siste formålet ble iblant brukt en måler av type Sensordata SD-4, utlånt via Grenland Miljø- og Resipientsservice.

Som vannstandsmåler ble brukt en måler av type Aanderaa Water Level Sensor 3121A. Måleren ble dels utplassert utenfor Porsgrunn Roklubbs lokaler, og dels ved Kulltangen. Den registrerte vannstanden hvert 10 minutt.

Hovedspesifikasjonene for instrumentene er som følger:

RCM4: Strøm: nedre terskel 1.5 cm/s. Nøyaktighet ± 0.5 cm/s.
Retning: Nøyaktighet ± 5 grader.

SD-4: Strøm: nedre terskel 1.5 cm/s. Nøyaktighet ± 1 cm/s.
Retning: nøyaktighet ± 15 grader.

Vannstandsmåler: nøyaktighet \pm ca. 1 cm.

Instrumentene fungerte teknisk tilfredsstillende. Tang og annet "rusk" som fulgte med strømmen ut fra fjorden, var imidlertid et problem ved at de la seg på strømmålerens rotor.

3.2. Vannprøver.

Stasjoner og måledyp.

Vannprøver ble innsamlet på stasjonene G13-G22 og på stasjon H1 og K1, fig.2.1. I august ble det som referanse også innsamlet vannprøver ved Porsgrunn bybro (st.S2) og i Frierfjorden (st. BC1). I desember ble det også tatt prøver ved Porsgrunn bybro.

I oktober ble det dessuten innsamlet vannprøver fra land ved st. G2-G10, samt st. G8UT nær kjølevannsutslippet fra Hydro Porsgrunn. I desember ble nye prøver innsamlet på st. G7 og G8.

Med unntak for 3. mai, ble vannprøvene på st K1, H1 og G13-G22 innsamlet ved bruk av en Ruttner vannhenter. Den 3. mai ble brukt en GoFlow vannhenter. Før bruk var vannhenterne vasket med salpetersyre, og de-ionisert vann.

Gjennomstrømningen i kanalene styres i hovedsak av det halvdaglige tidevannet (Haver 1982) med periode 12.4 timer. På st. H1 og K1 ble prøvene tatt i 1 m dyp, vanligvis med 1 times mellomrom over et tidsrom på ca. 13 timer. Dermed ble konsentrasjonene målt både i innstrømmende og utstrømmende vann.

På st. G13-G22 ble prøver tatt i 0.5-1 m dyp og ca. 0.5 m over bunnen. Prøvene ble tatt like før nytt vann strømmet inn i fjorden, og representerer derfor vann som har hatt nærmest maksimal oppholdstid i Gunnekleivfjorden.

Prøvene på st. G2-G10 ble innsamlet ved en utvidelse av det opprinnelige programmet. Prøvene ble tatt fra land ved forsiktig å dyppe en prøveflaske ned i vannet. Tidspunktet var lavvann, før nytt vann strømmet inn i fjorden utenfra.

Analyseprogrammet har omfattet kvikksølv (ufiltrert og filtrert vann), kadmium, heksaklorbenzen (HCB), oktaklorstyren (OCS), pentaklorbenzen (5CB), dekaloribifenyli (10CB), totalt suspendert materiale (TSM), fosfor (total fosfor, fosfat) og nitrogen (total nitrogen, nitrat, ammonium). Temperatur og saltholdighet ble registrert av strømmålerne i kanalene.

Kvikksølvprøvene ble tappet på 1 l syrevaskede Pyrex-flasker. Prøver for kadmium ble oppbevart på 1 l plastflasker, og prøver for klororganiske analyser på 5 l glassflasker. Fosfor og nitrogen-prøvene ble oppbevart på 100 ml glassflasker, konserverte med 1 ml svovelsyre

(8N). Filtrering ble utført ved trykkfiltrering med nitrogen på Nucleopore 0,4 µm filter.

Omfanget av prøver har variert noe fra prøveserie til prøveserie, og for en nærmere beskrivelse henvises til kap. 4.2.

Med hensyn til analysemetoder, henvises til vedlegg 1.

3.3. Andre data.

Opplysninger om vannføring i Skienselva refererer seg til målinger ved Skotfoss, og er stilt til rådighet av Union Bruk, Skien.

Opplysninger om nedbør er gitt av Porsgrunn Brannvakt, Porsgrunn.

Opplysninger om vindforhold stammer i hovedsak fra egne observasjoner, supplert med NILU's målinger på Ås ved Heistad.

4. STRØMFORHOLD OG VANNKVALITET.

Dette kapitlet vil dels beskrive resultatene av feltmålingene, og oppsummere mht. konsentrasjoner av miljøgifter i fjordens vannmasser (Formål 1, jfr. kap. 2.2.).

4.1. Innledning

For å sette de målte konsentrasjonene i perspektiv vil vi kort redegjøre for bakgrunnskonsentrasjoner og tidligere målinger i fjorden. Det er meget små mengder kvikksølv i uforurenset sjøvann. Forbedring av analytiske metoder de siste 10 år har vist at eldre data av kvikksølv i sjøvann neppe er særlig pålitelig.

Målinger gjort i Saanich Inlet, en fjord i Canada uten direkte forurensningstilførsel, viste kvikksølvverdier i vannet lavere 0.3 ng/l (Lu et al., 1986). Normalnivået for kvikksølv i sjøvann er nå beregnet til <1-5 ng/l (Gill og Fitzgerald, 1985). Deteksjonsgrensen for analysene gjort i tilknytning til målingene i Gunnekleivfjorden (2.5 ng/l) skulle derfor være tilstrekkelig lav for å påvise ukontaminert sjøvann.

For kadmium regner man 20 - 30 ng/l som et typisk nivå for uforurenset kystvann. (Skei et. al, 1987).

Det eksisterer lite data på klororganiske forbindelser i sjøvann, med unntak av PCB og DDT. Dette henger sammen med at nivåene normalt er lave og at det kun i nærheten av punktkilder påvises målbare nivåer i vann.

I Gunnekleivfjorden ble det i 1975 - 80 målt kvikksølvkonsentrasjoner i området 500-2000 ng/l, med utslipp på ca. 10kg kvikksølv pr. år (Molvær et al., 1979, Gramme og Haver, 1980, Haver, 1982). Etter at et utslippet av hypokloritt i 1981 ble overført til Frierfjorden, sank kvikksølvkonsentrasjonen til 100-200 ng/l. Nedgangen ble tilskrevet redusert utlekking for bunnsedimentene.

Det er ikke tidligere utført målinger av kadmium i Gunnekleivfjorden. I 1974-76 ble tatt 4 serier med vannprøver for analyse av HCB, OCS og 5CB i Gunnekleivfjorden. (Molvær et al. 1979). Nivåene var:

| | | |
|-------|---------|------|
| HCB : | 2 - 217 | ng/l |
| OCS : | 1 - 29 | " |
| 5CB : | 2 - 18 | " |

Analysemetodikken er imidlertid vesentlig forbedret siden dengang, så resultatene er et usikkert sammenligningsgrunnlag for 1988 - nivåene.

4.2. Resultater av feltmålinger

I det etterfølgende gis en kort presentasjon og gjennomgang av resultatene fra de enkelte prøveseriene. I kapittel 5 vil transporten ut av fjorden bli beregnet.

4.2.1. 3. mai

Vannføringen i Skienselva var 450 m³/s, dvs. flom. Det var svak sørøstlig vind, med litt regn av og til. Ved Porsgrunn brannvakt ble det målt 3 mm nedbør 2.5 og 1.9 mm den 3.5.

Hydro Porsgrunn oppgir at utslippet av kvikksølv til Gunnekleivfjorden fra bedriftens renseanlegg på dette tidspunkt var relativt stort: 8ppb Hg i avløpsvannet på Hydro Porsgrunns prøvested F den 3.5., og 16.5 gram Hg som ukeutslipp (27.4 -3.5), fig. 2.5.a.

Det framgår av fig. 2.5.b at ukeutslippet av klororganiske forbindelser var relativt lite. Som nevnt i kap. 2.3. kan utslippet imidlertid ha vært større.

Vannprøver for analyse mht. totalt kvikksølv og kadmium ble innsamlet på st. G13-G22 (se fig 2.1). På st. G14, G18 og G20 ble det også tatt prøver for analyse av klororganiske forbindelser. Måledyp var ca. 1 m og ca. 0.5 m over bunnen.

Forut for målingene ble det utplassert to selvregistrerende strømmålere i Kulltangen. Måledyp var 1 m og 2.5 m. Hensikten var dels å overvåke tidspunktene for inn- og utstrømming, og dels å se om det var vesentlige vertikale forskjeller i strømmønsteret.

Resultatene av strømmålingene i 1 m dyp er vist på fig. 4.2.1. En sammenligning mellom målingene i de to dypene vil bli gjort i forbindelse med transportberegningene i kap. 5.

Resultatene for kadmium er vist på fig. 4.2.2a, der også "normalkonsentrasjonen" (20 ng/l) for fjordvann er vist. De målte konsentrasjonene lå typisk 50-100% over normalverdiene. Høyeste verdier ble målt i overflaten i fjordens nordre og søndre deler.

Etter nærmere gjennomgang av utslippstall og resultatene av sedimentanalysene, ble det klart at man ikke kunne forvente noen større kadmiumforurensning. Kadmium ble deretter utelatt fra den videre prøvetaking.

Resultatene for kvikksølv er vist på fig. 4.2.2b, der høy normalkonsentrasjon for uforurenset fjordvann er satt til 5 ng/l. Her ble gjennomgående de høyeste verdiene målt nær bunnen. De forholdsvis lave verdiene i overflaten på st. G13 og G14 i nordøst, kan skyldes innstrømming av vann fra Skienselva.

Analyseresultatene for TSM på de samme stasjonene er vist på fig. 4.2.3. De høyeste nivåene av TSM ble målt i overflaten. Videre var det en klar økning i konsentrasjon mot fjordens sør-østre del (st. G19-G22). Det er ingen klar sammenheng mellom TSM og kvikksølv.

Resultatene for de klororganiske forbindelsene heksaklorbenzen (HCB) og oktaklorstyren (OCS) er vist i fig. 4.2.4.. Prøven fra overflaten på st. G18 ble ødelagt under ekstraktopparbeidelsen.

Konsentrasjonene var høye, på samme nivå som ble funnet i 1976 (Molvær et al. 1979). Det er tendens til høyere verdier nær bunn enn ved overflaten.

Som nevnt i kap. 4.1. har vi dårlig grunnlag for å bedømme hvor høye konsentrasjonene er. I august og desember ble det imidlertid også tatt prøver fra Skienselva ved Porsgrunn bybro, med konsentrasjoner i intervallet 2 - 7 ng/l for HCB (jfr. fig. 4.2.10a og fig. 4.2.20a). Dette viser en konsentrasjonsøkning på 10 - 50 X i Gunnekleivfjorden.

4.2.2 25. mai.

Stille vær, iblant svak vind fra sør-øst. Ikke regn, men 0.2 mm nedbør ved Porsgrunn brannvakt den 24.5. Vannføring i Skienselva var 425 m³/s.

Ukeutslippet av kvikksølv var 2.5 gram (fig. 2.5.a). Analyser av avløpsvann 24.-25. mai tydet på små utslipp mens målingene foregikk.

Selvregistrerende strømmålere ble utplassert ved Kulltangen og Herøyakanalen ved midnatt mellom 24. og 25. mai. Vannprøver fra 1 m dyp ble innsamlet med ca. 1 timers mellomrom i tidsrommet kl. 0820-21. Prøvene ble filtrert og analysert for TSM og totalt kvikksølv. En del ble også analysert for løst kvikksølv.

Resultatet av strømmålingene i Kulltangen er vist i fig. 4.2.5. Man ser tydelig hvordan det halvdaglige tidevannet bestemmer strømforholdene.

Målingene av kvikksølv i begge kanalene viste det "klassiske" variasjonsforløpet med lave konsentrasjoner i innstrømmende vann (2.5 ng/l), og omkring 30 ng/l under utstrømming (fig. 4.2.6a,b). Andelen av løst kvikksølv var 40-60%.

Totalt suspendert materiale (TSM) viste også samme variasjon med tiden, med konsentrasjoner omkring 1 mg/l på det laveste i innstrømmende vann og ca. 3 mg/l på det høyeste under utstrømming (fig. 4.2.7). Resultatene viser en betydelig tilførsel av partikler til Gunnekleivfjorden på dette tidspunktet. Det er mulig at innsamling av sedimentprøver med bokscorer på fjordens vestsida samme dag kan ha gitt et visst bidrag.

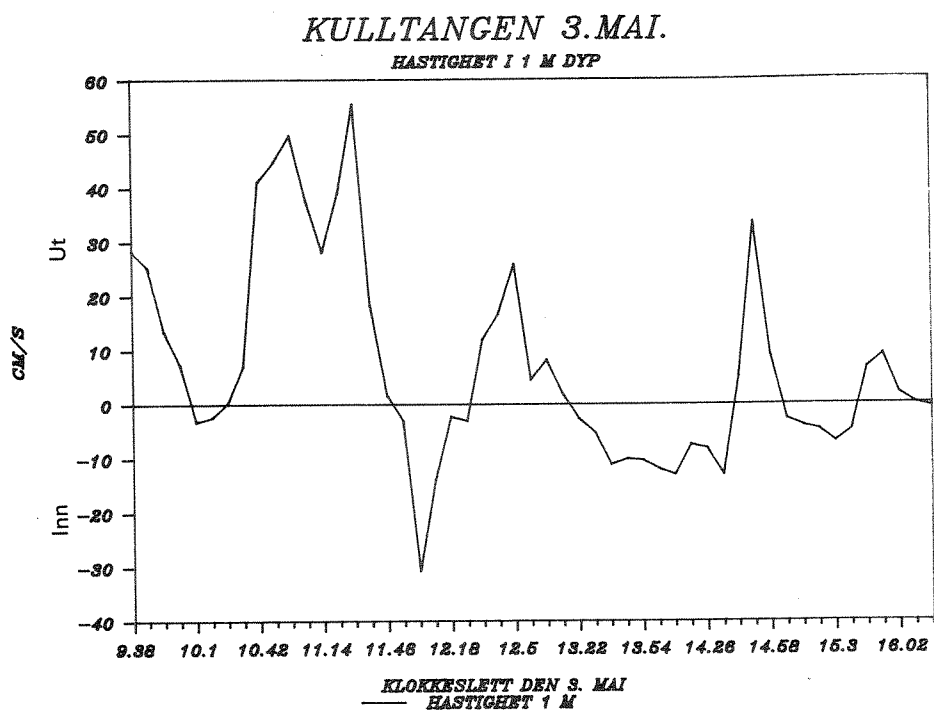


Fig. 4.2.1. Strømmålinger i Kulltangen 3. mai. Måledyp 1 m. Strøm ut av fjorden regnet positiv, inn mot fjorden regnet negativ.

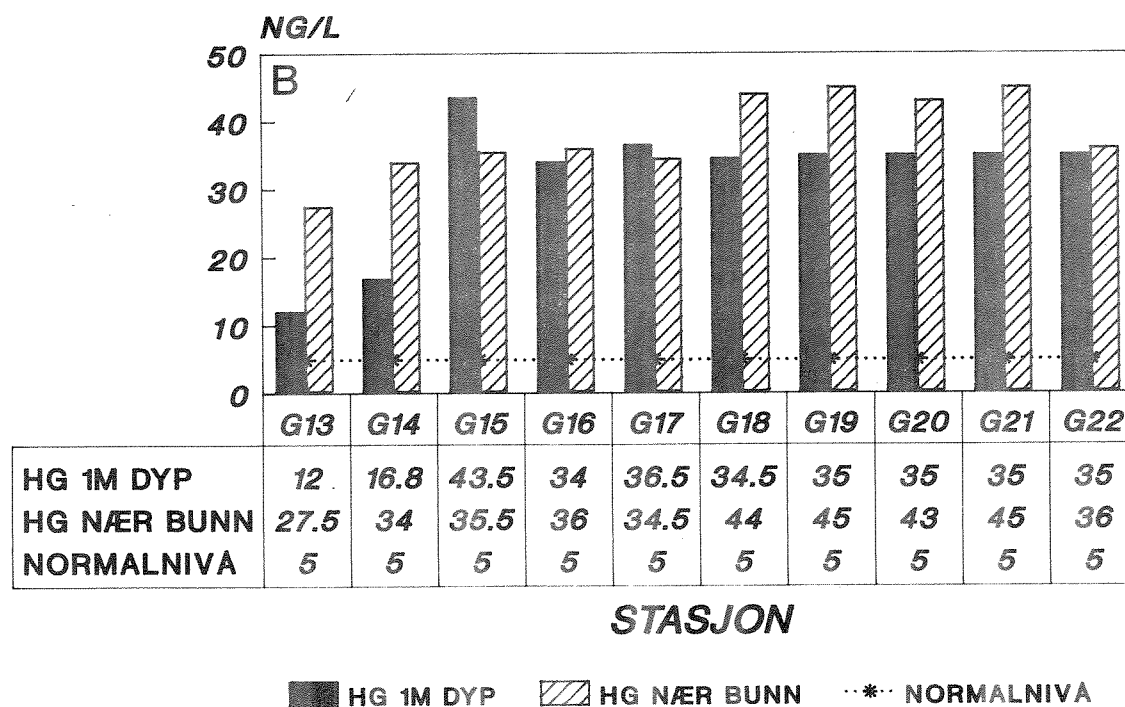
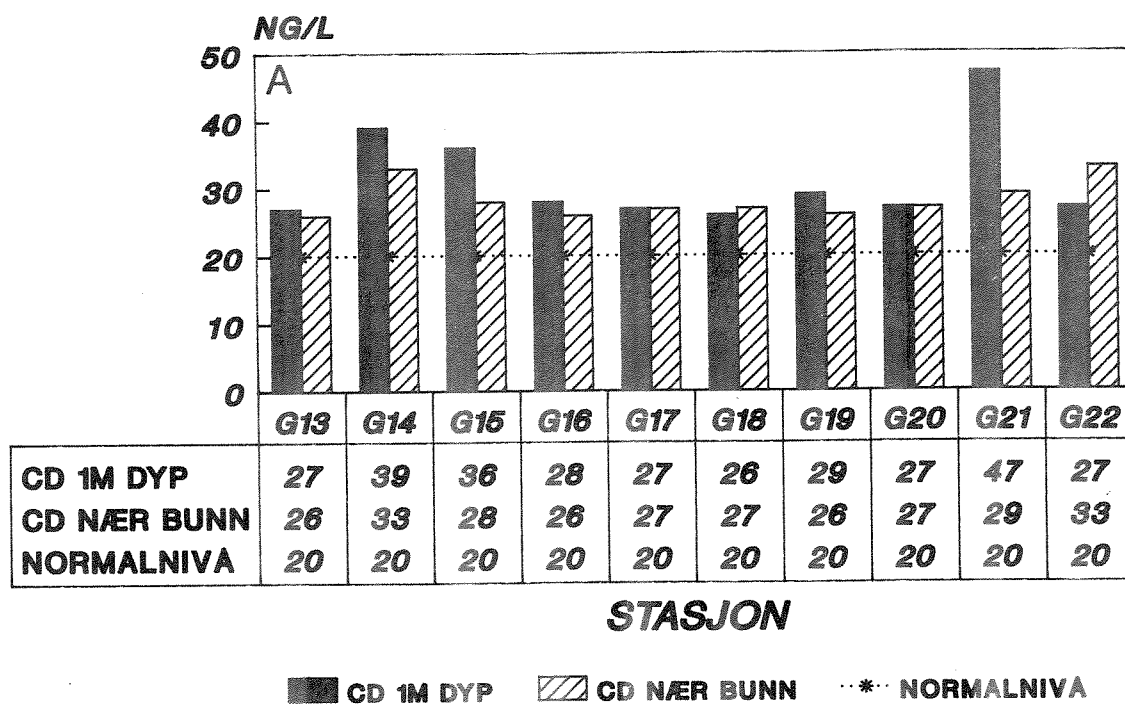


Fig. 4.2.2. Målinger av metaller i Gunnekleivfjorden (1 m dyp og ved bunn) 3. mai 1988.

a. Kadmium. Normalnivå: 20 ng/l.

b. Kvikksølv. Normalnivå: 5 ng/l

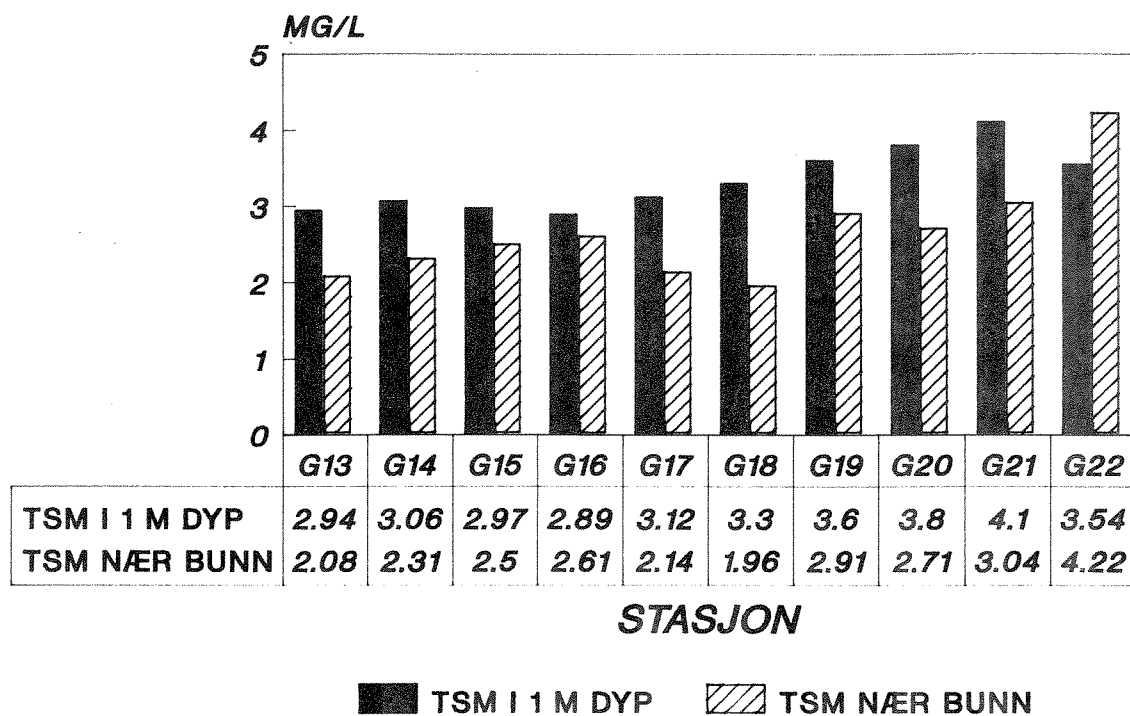


Fig. 4.2.3. Målinger av totalt suspendert materiale (TSM) i Gunnekleivfjorden (1 m dyp og ved bunn) 3. mai 1988.

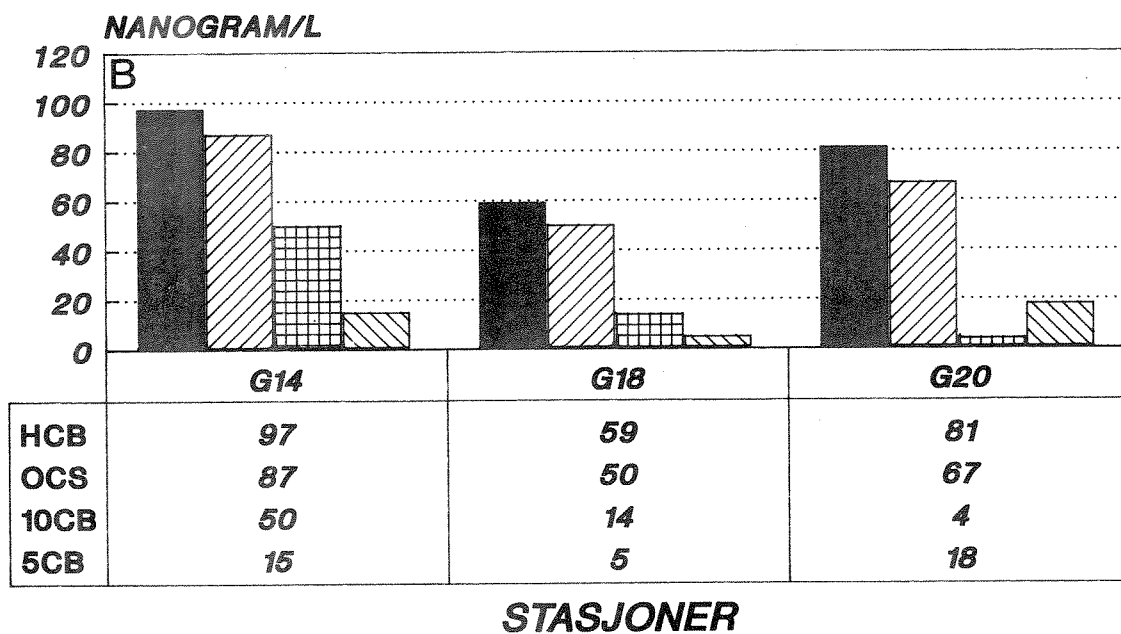
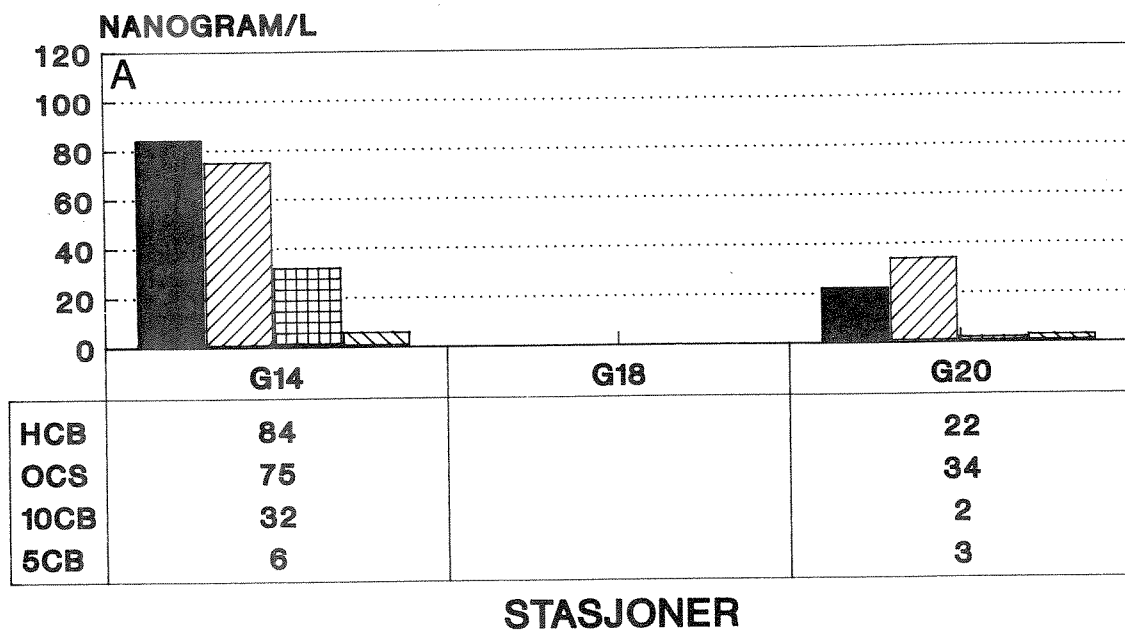


Fig. 4.2.4. Målinger av klororganiske forbindelser i Gunnekleivfjorden
3. mai 1988.
a. 1 m dyp
b. Ved bunn.

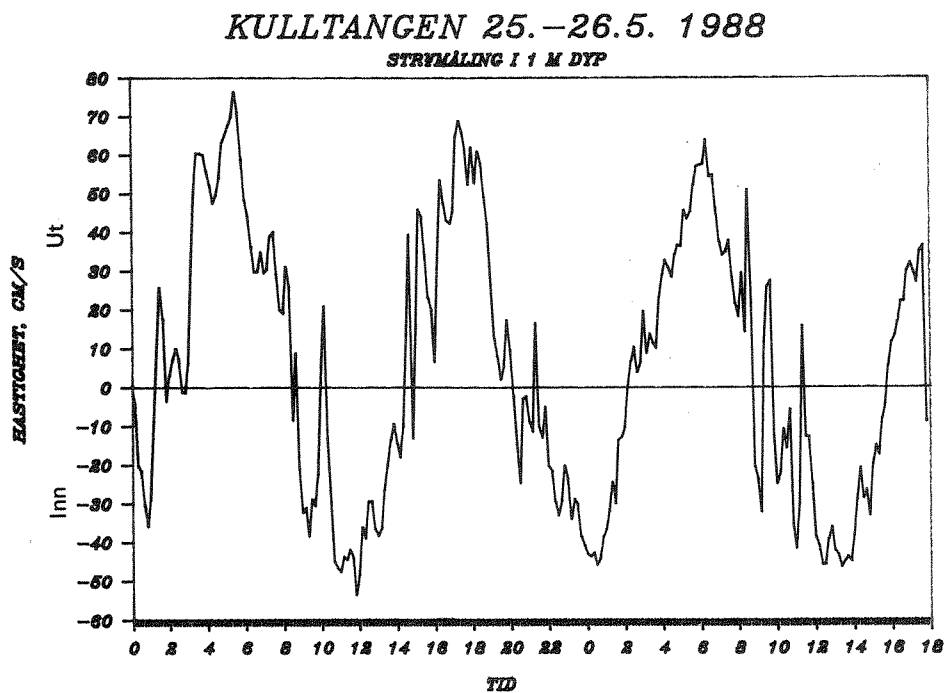


Fig. 4.2.5. Strømmålinger i Kulltangen 25.-26. mai. 1988. Måledyp 1 m. Strøm ut av fjorden regnet positiv, inn mot fjorden regnet negativ.

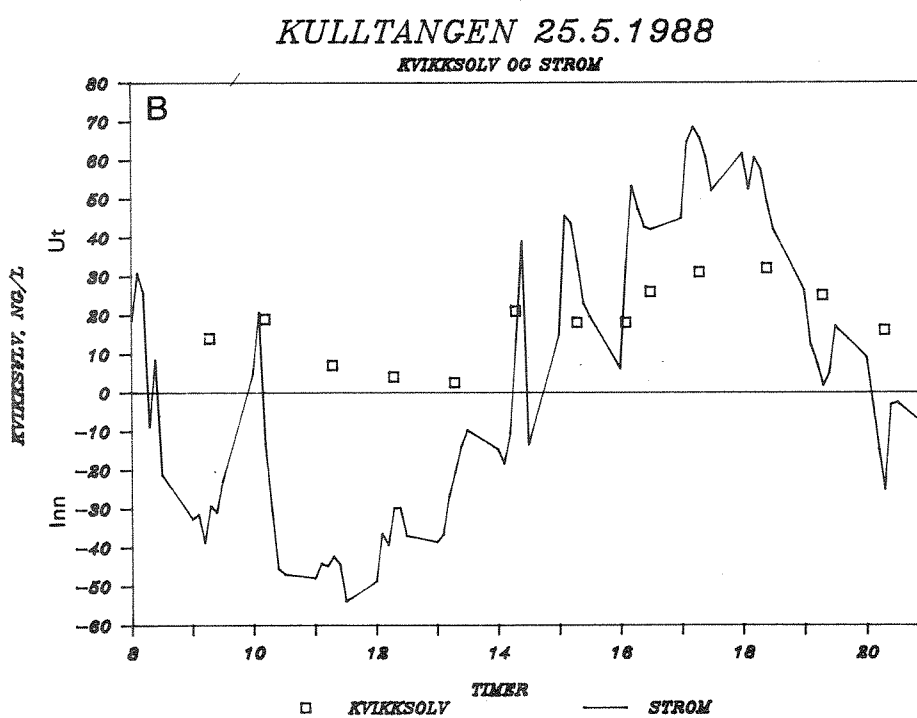
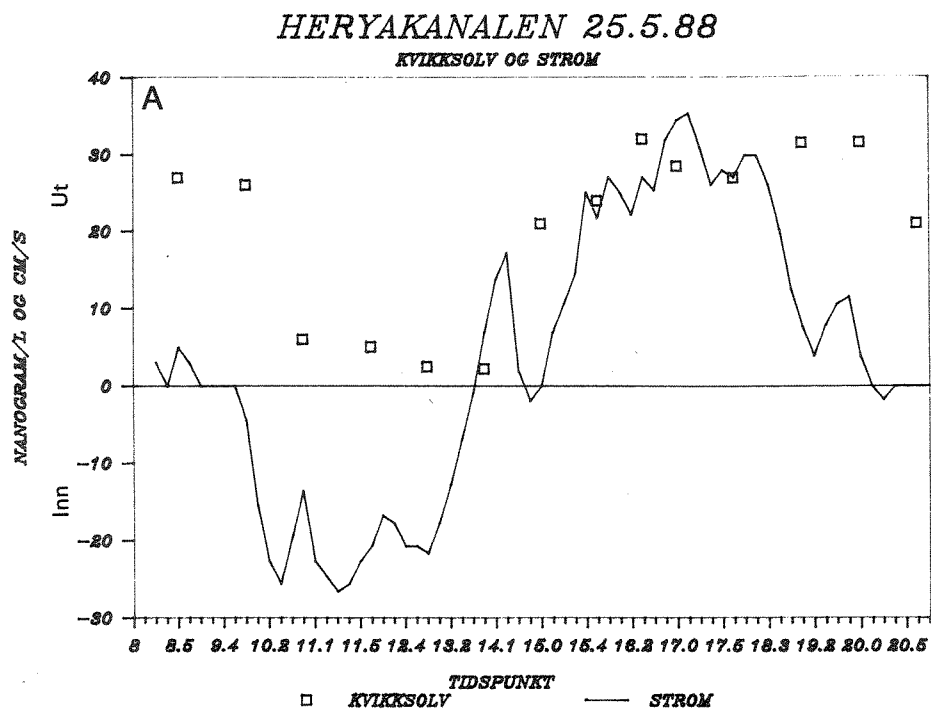


Fig. 4.2.6. Målinger i kanalene 25. mai 1988. Kvikksølv (ufiltrert) og strøm i 1 m dyp.
a. Herøykanalen.
b. Kulltangen.

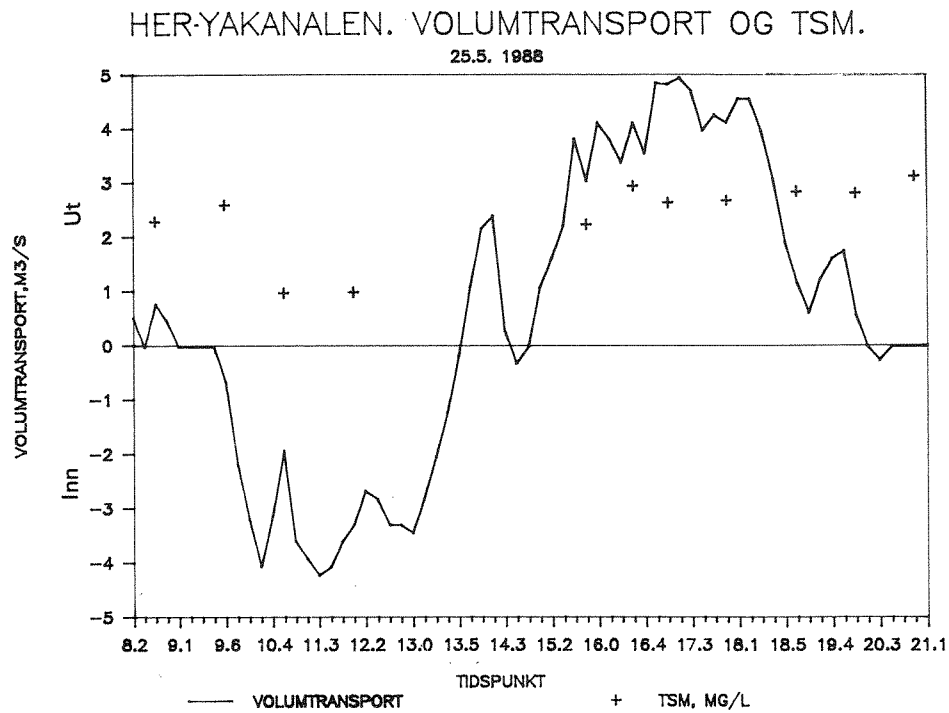


Fig. 4.2.7. Herøykanalen 25. mai 1988. Målinger av TSM og strøm i 1 m dyp.

4.2.3. 25.- 26. august.

Vannføringen i Skienselva varierte mye de to dagene: 436 m³/s den 25.8 og 340 m³/s den 26.8. Den 27.8 var vannføringen 500 m³/s. Det var regn, og på Porsgrunn brannvakt ble nedbøren målt til 3.5 mm, 21.5 mm og 9 mm henholdsvis 24.8, 25.8 og 26.8. Det var lett bris fra sør-øst. Dette var den eneste prøveserien som ble tatt under betydelig nedbør.

Opplysninger fra Hydro Porsgrunn viser at kvikksølvutslippet fra bedriftens renseanlegg til Gunnekleivfjorden var relativt lite på dette tidspunktet: <1ppb i avløpsvannet både den 25.8 og 26.8, med ukeutslipp på 3.6 gram (24.8-30.8), jfr. fig. 2.5.a.

Selvregistrerende strømmålere ble utplassert ved Kulltangen og Herøyakanalen ved midnatt mellom 24. og 25. august. Den 25. august ble det innsamlet vannprøver for kvikksølvanalyser med en times mellomrom fra kl. 7.45 til kl. 22.

Den 26. august ble det tatt vannprøver for kvikksølvanalyse i 1 m dyp og nær bunn på st. G13-G22, og klororganiske forbindelser på st. G14, G18 og G20.

Målingene i Herøyakanalen (fig. 4.2.8.a) fulgte mønsteret med lav kvikksølvkonsentrasjon (3 - 4 ng/l) i det innstrømmende vannet (Frierfjordvann), og relativt høy konsentrasjon i det utstrømmende vannet fra Gunnekleivfjorden (18 - 20 ng/l).

Målingene fra Kulltangen (fig. 4.2.8.b) viser imidlertid ikke det samme mønsteret, da kvikksølvkonsentrasjonen var høy også i det innstrømmende vannet fra Skienselva. Ettersom vannmasser mellom jernbanebrua og Skienselva mot slutten av en utstrømming vil være vann fra Gunnekleivfjorden, vil man normalt vente høye konsentrasjoner en stund etter at strømmen snur. I denne situasjonen var nivået høyt gjennom hele innstrømningsperioden. Strømmålingene viste store uregelmessigheter i samme periode, men vi kan ikke med sikkerhet si at man under hele innstrømningen i hovedsak målte på gammelt fjordvann.

Fig. 4.2.9 viser resultatene av kvikksølvmålingene på st. G13-G22 samt S2 (Skienselva ved Porsgrunn bybro) og BC1 (Frierfjorden) den 26.8. Med unntak for st. G16 viser resultatene et jevnt høyt nivå omkring 20 ng/l i Gunnekleivfjorden, og nivåer på omkring 2.5 ng/l eller lavere i Skienselva (S2) og Frierfjorden (BC1). Overkonsentrasjonen i Gunnekleivfjorden var altså minst 10 ganger.

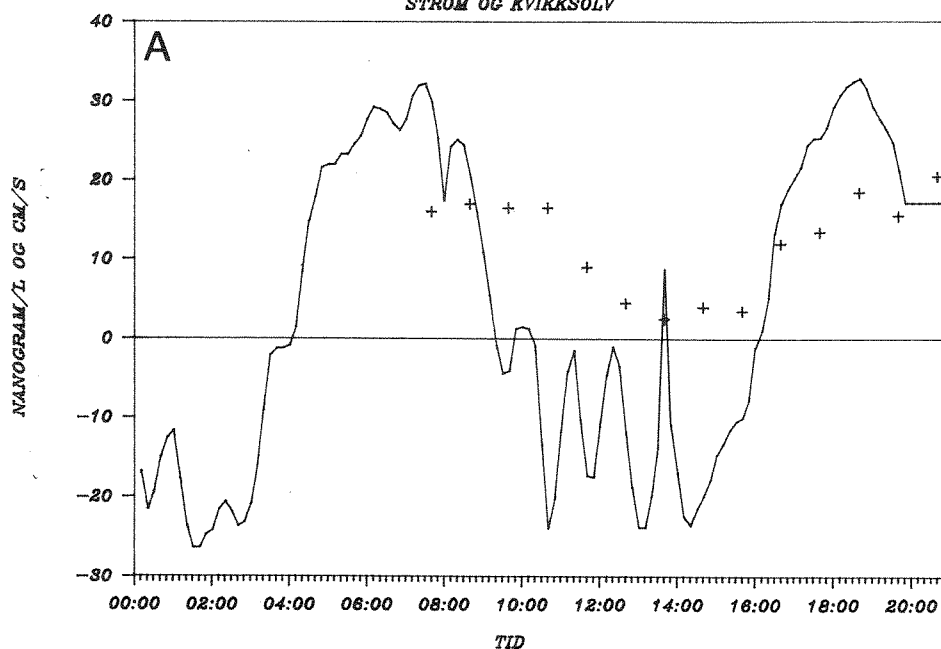
Den enkeltstående konsentrasjonen - 33.5 ng/l - i overflaten på st. G16 er vanskelig å bedømme. Den kan skyldes tilfeldigheter, men det er også interessant at stasjonen ligger rett utenfor st. G8 der Hydro Porsgrunn har sitt kvikksølvutslipp.

Fig. 4.2.10a,b viser resultater for de klororganiske forbindelsene. Nivåene var gjennomgående langt lavere enn den 3. mai. Konsentrasjonen i fjorden var likevel 5 - 10 ganger høyere enn i Skienselva.

Ellers merker vi oss at konsentrasjonene av klororganiske forbindelser nær bunnen som før gjennomgående var høyere enn i overflaten, og at konsentrasjonen var høyere i nordøst (st. G14) enn i sørøst (st. G20).

HERØYAKANALEN 25.8.88

STROM OG KVIKKSOLV



KULLTANGEN 25.8.88

STROMHASTIGHET OG KVIKKSOLV

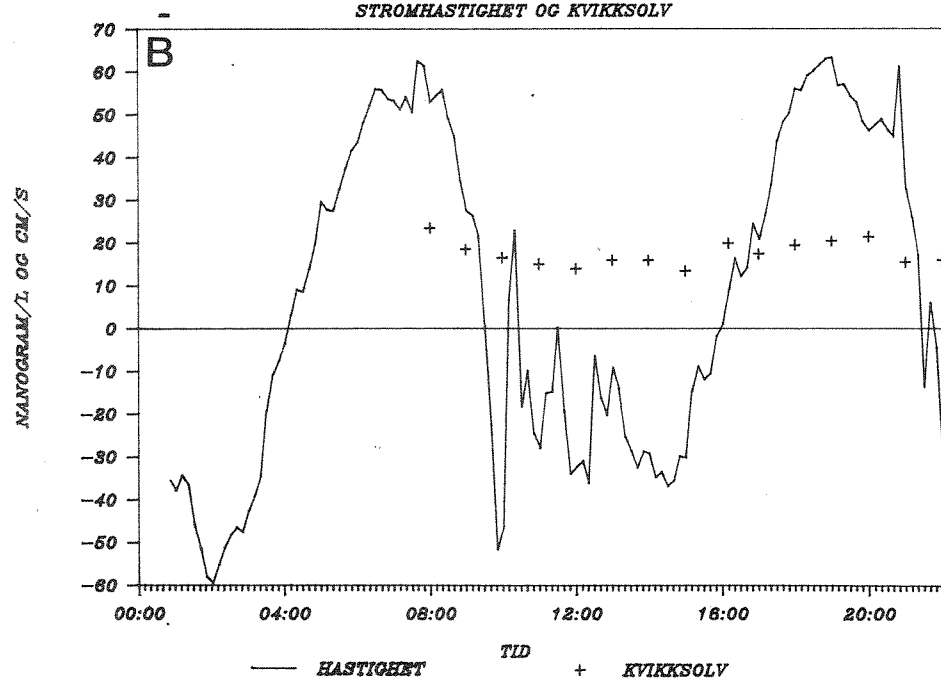


Fig. 4.2.8. Målinger i kanalene 25. aug. 1988. Kvikksølv (ufiltrert) og strøm i 1 m dyp.
a. Herøyakanalen.
b. Kulltangen.

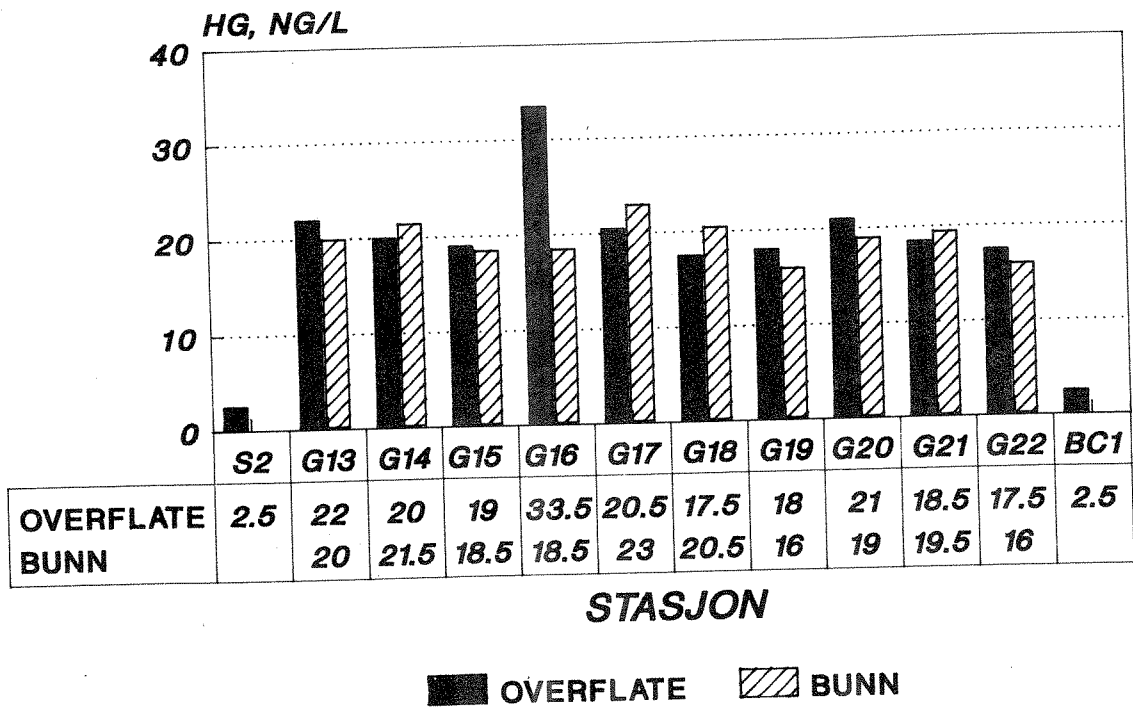


Fig. 4.2.9. Gunnekleivfjorden 26. august 1988. Kvikksølv (ufiltrert) i 1 m dyp og ved bunn.

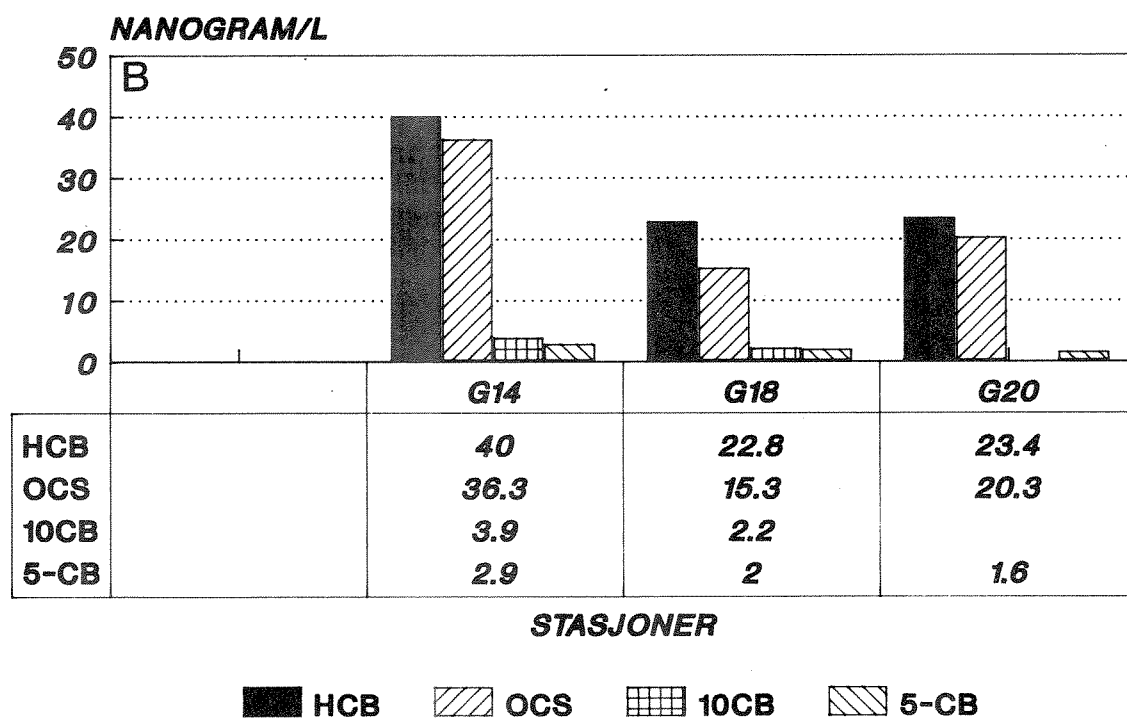
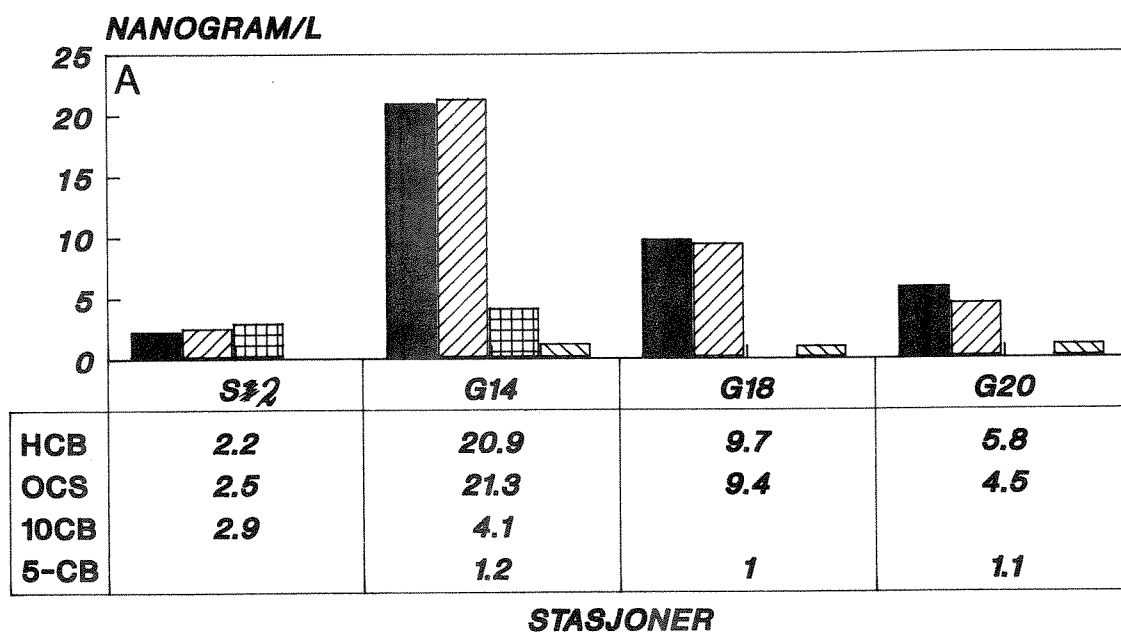


Fig. 4.2.10. Gunnekleivfjorden 26. august 1988. Målinger av klororganiske forbindelser.
a. 1 m dyp
b. Ved bunn.

4.2.4 4. oktober.

Vannføringen i Skienselva var 275 m³/s. Det var lite eller svak vind, med skiftende retning. Etter opplysninger fra Hydro Porsgrunn var utslippet av kvikksølv til Gunnekleivfjorden fra bedriftens renseanlegg uvanlig stort den 4.10. I avløpsvannet (prøvested F) ble det målt 5ppb kvikksølv. Ukeutslippet (29.9.-4.10) var 24.5 gram kvikksølv (fig. 2.5.a).

Måleprogrammet bestod av vannstandsmålinger samt strømmålinger i kanalene fra midnatt mellom 3. og 4. oktober. Prøver for analyse av kvikksølv ble innsamlet hver time i kanalene fra kl. 06 til kl. 19. Prøvene ble filtrert og dermed analysert både mht. totalinnhold og løst kvikksølv. Innholdet av suspendert materiale ble også bestemt.

På st. G14, G18 og G20 ble det i ca. 1 m dyp og ca. 0.5 m over bunnen tatt prøver for analyse av metyllkvikksølv.

Etter avtale med Hydro Porsgrunn ble programmet denne gang utvidet til kvikksølvprøver i strandsonen for å få informasjon om eventuell utlekking fra deponier på land. Prøvene ble tatt ved lavvann i tidsrommet kl. 1730-1845. En ytterligere utvidelse var innsamling av prøver for fosfor- og nitrogenforbindelser i kanalene. Disse prøvene ble tatt i tidsrommet kl. 09-1815, dvs. i hovedsak fra utstrømmende vann.

Den 3.10 og 4.10 mottok Gunnekleivfjorden ca. 170 kg nitrogen/døgn, i hovedsak som ammonium. Kommunalt avløpsvann tilsvarer ca. 4400 pe, som teoretisk bidrar med ca. 50 kg nitrogen og 10 kg fosfor pr. døgn. Samlet utslipp til fjorden i måleperioden var dermed ca. 220 kgN/d og 10 kgP/d.

I Kulltangen fulgte kvikksølvkonsentrasjonen det kjente mønsteret med relativt lave (<10 ng/l) konsentrasjoner i innstrømmende vann fra Skienselva, og betydelig høyere konsentrasjoner i utstrømmende vann fra Gunnekleivfjorden (fig. 4.2.11a).

Andelen av løst kvikksølv utgjorde ca. 30-80% av totalen.

I Herøyakanalen gjenfinnes de samme variasjonene med tiden, og med unntak for prøvene kl. 1515 og kl. 1615, var totalmengdene i hovedtrekk de samme (fig. 4.2.11b). Årsaken til enkelte høye verdier er uviss, men kan henge sammen med at en motorbåt en stund lå med motoren i gang ved brygga litt nord for prøvestedet. Det kan dermed tenkes at båtens propell medførte oppvirvling av kvikksølvholdige sedimenter.

Antakelsen underbygges av at økningen i hovedsak skyldes partikulært bundet kvikksølv, samtidig som konsentrasjonen av TSM gikk markert opp (fig. 4.2.12).

Resultatene av kvikksølvprøvene i strandsonen er vist på fig. 4.2.13. sammen med innhold av suspendert materiale (TSM). Stasjonene fordeler seg i to grupper. I fjordens sørøstre del (st. G2-G6, fig. 2.1) var konsentrasjonene typisk 40-50 ng Hg/l, mot ca. 30 ng Hg/l som høyeste typiske konsentrasjoner i utstrømmende vann i kanalene. Innholdet av TSM var relativt høyt.

På st. G8UT-G9-G10 i fjordens nordvestre del var konsentrasjonene omkring 20-25% av disse.

Det kan være to årsaker til det høye nivået i fjordens sør-østre del. For det første kan kvikksølvet komme som grunnvanns-sig fra fyllingene innenfor, og for det andre kan det bli frigitt gjennom opphvirvling av sedimentene på grunt vann. At konsentrasjonen av TSM samtidig økte, må tas som støtte for antakelsen om opphvirvling som en hovedårsak. At konsentrasjonen av løst kvikksølv økte, kan være et resultat av opphvirvlingen, men også et resultat av grunnvanns-sig. En medvirkende årsak kan også være porevannspumping som resultat av flo-fjære virkning.

Konsentrasjonen på st. G7 var ekstrem høy (250 ng/l). Kontaminering av prøven ansees som lite sansynlig. Den løste andelen var 133 ng/l, dvs. 53% av totalen. For st. G2 - G6 var den løste andelen 51%-74%, i middel 66%. Grunnen til dette høye nivået er sannsynligvis påvirkning fra Hydro Porsgrunns utslipp ved st. G8.

St. G8 ligger like ved det nåværende utslippet av kvikksølv. Den ufiltrerte prøven lå på samme nivå som ble funnet på st. G2-G6. Det kan virke overraskende at konsentrasjonen så nær utslippet ikke var høyere. Grunnen kan imidlertid være at så nær utslippet vil det området der vannkvaliteten direkte påvirkes lett skifte i omfang og form som følge av lokale strømforhold - og at man i dette tilfelle har tatt prøven i ytterkant.

Analyseresultatene for total fosfor og total nitrogen er vist i fig. 4.2.14a,b sammen med beregning av volumtransporten gjennom Kulltangen. Nitrogenkonsentrasjonene var høye både i innstrømmende (ca. 700-1000 µgN/l) og innstrømmende vann (ca. 1300-1700 µgN/l).

Fosforkonsentrasjonene er høye (typisk 20-40 µg P/l), særlig tatt i betraktning at dette er en svært ferskvannspreget vannmasse

(saltholdighet 1-50/oo). Forskjellene mellom inn- og utstrømmende vann var 10-20 $\mu\text{gP/l}$ i Kulltangen og for det meste 0-5 $\mu\text{gP/l}$ i Herøyakanalen (unntak for to verdier mot slutten av måleperioden).

Årsaken til forskjellige konsentrasjoner under innstrømming i Herøya-kanalen og Kulltangen er forskjellige nivåer i Frierfjorden og Skiens-elva. Dette kan illustreres ved målinger 6. oktober i Frierfjordens overflatelag og ved Porsgrunn bybro (upubliserte data fra det statlige overvåkingsprogram for Grenlandsfjordene). Midt i Frierfjorden var konsentrasjonene 911 $\mu\text{gN/l}$ og 17 $\mu\text{gP/l}$, mens konsentrasjonene i Skienselva var 381 $\mu\text{gN/l}$ og 13 $\mu\text{gP/l}$. Hovedgrunnen er utslipp av nitrogen og fosfor direkte til Frierfjorden.

De høye konsentrasjonene av fosfor og nitrogen i Gunnekleivfjorden er således et resultat av høyt nivå i innstrømmende vann og et betydelig direkte utslipp til fjorden.

Metyll-kvikksølv i vannprøver

Metyll-kvikksølv i miljøet ble først studert i Sverige i 60-årene. Etter at det ble påvist at kvikksølv i fisk forekom hovedsaklig i form av metyll-kvikksølv (Westø, 1966), ble det bevist at mikroorganismer i organiske innsjøsedimenter kunne metyllere kvikksølv (Jensen og Jerneløv, 1969). Senere ble også påvist at metyllering kan skje i vann ved en abiotisk reaksjon (Imura et al., 1971).

Det foreligger et relativt beskjedent materiale om metyll-kvikksølv i vann, delvis fordi konsentrasjonene vanligvis er meget lave og krever en betydelig analytisk innsats (Lee og Mowrer, in press).

Det kan antas at i kvikksølv-forurensede områder er det hovedsaklig bunnsedimentene som er kilde for metyll-kvikksølv, forutsatt at resipienten ikke blir tilført metyll-kvikksølv direkte. Lindestrøm (1986) påpekte at metyll-kvikksølv kan dannes i slambassenger ved kloralkalibedrifter (prosess-slam fra cellene), men det er ikke vist at avløpsvannet fra klorfabrikker har inneholdt metyll-kvikksølv.

Når metyll-kvikksølv tilføres en vannmasse skjer det ofte en rask foto-oksydasjon og dannelse av uorganiske kvikksølvforbindelser (Stapford og Goldwater, 1975). Av den grunn vil nivåene av metyllkvikksølv i vann aldri bli svært høye.

I Gunnekleivfjorden ble metyll-kvikksølv målt i overflatevann (0.5 m) og i bunnvann (3.5-4 m) på stasjonene G14, G18 og G20 (fig. 2.1). Resultatene framgår av fig. 4.2.15. Gjennomsnittlig konsentrasjon i overflatevannet var 0.09 ng/l og i bunnvannet 0.15 ng/l.

Resultatene viser at nivået av metyll-kvikksølv er høyest nærmest bunnsedimentet, noe som tyder på at sedimentene er kilden for metyll-kvikksølv. Det skal også tilføyes at metyll-kvikksølv ble påvist i bunnsedimentene (Næs, 1989). Sammenlignet med totalkvikksølv er den metyllerte fraksjonen liten. Typiske kvikksølvverdier som ble målt var 20-30 ng/l. Det innebærer at metyll-kvikksølvandelen bare utgjør 1% eller mindre av total mengde kvikksølv.

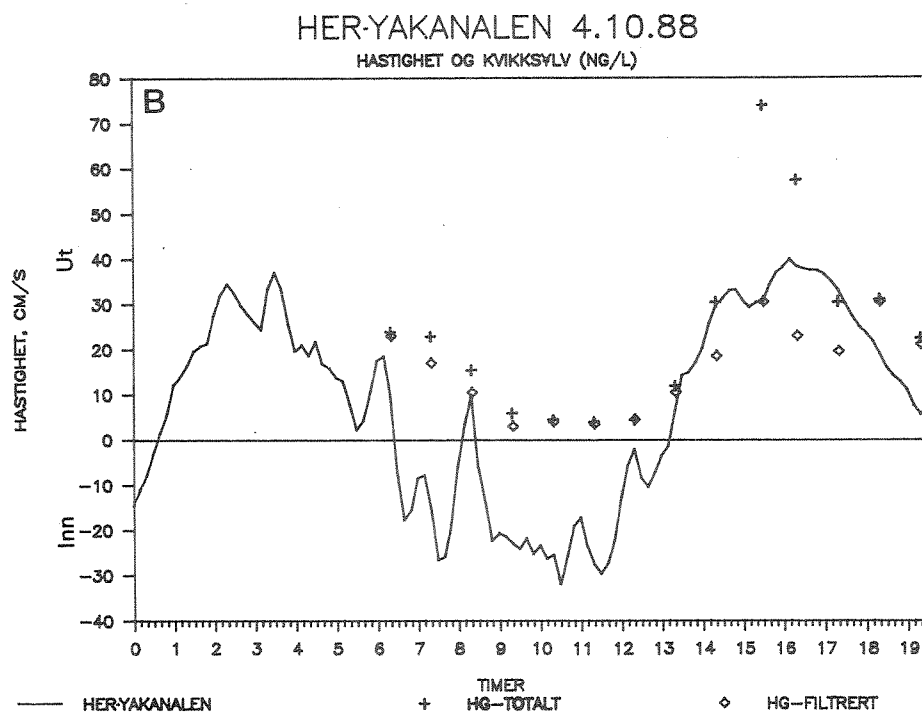
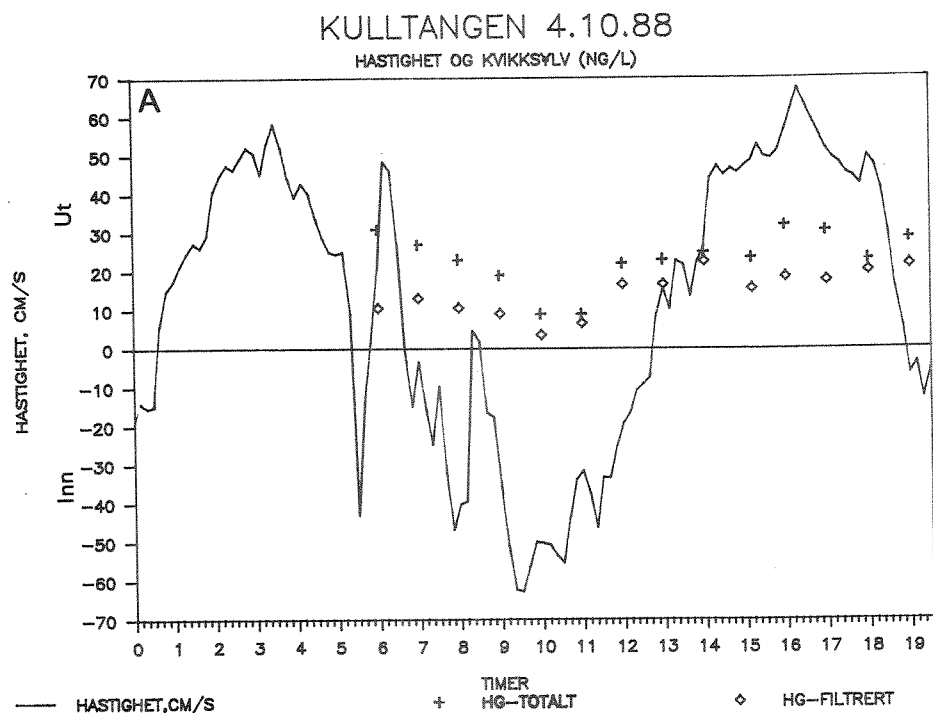


Fig. 4.2.11. Målinger i kanalene 4. oktober 1988. Kvikksølv (ufiltrert og filtrert) og strøm i 1 m dyp.
a. Kulltangen.
b. Herøyakanaalen.

GUNNEKLEIVFJORDEN 4.10. 1988

TSM MOT STRØM I KULLTANGEN

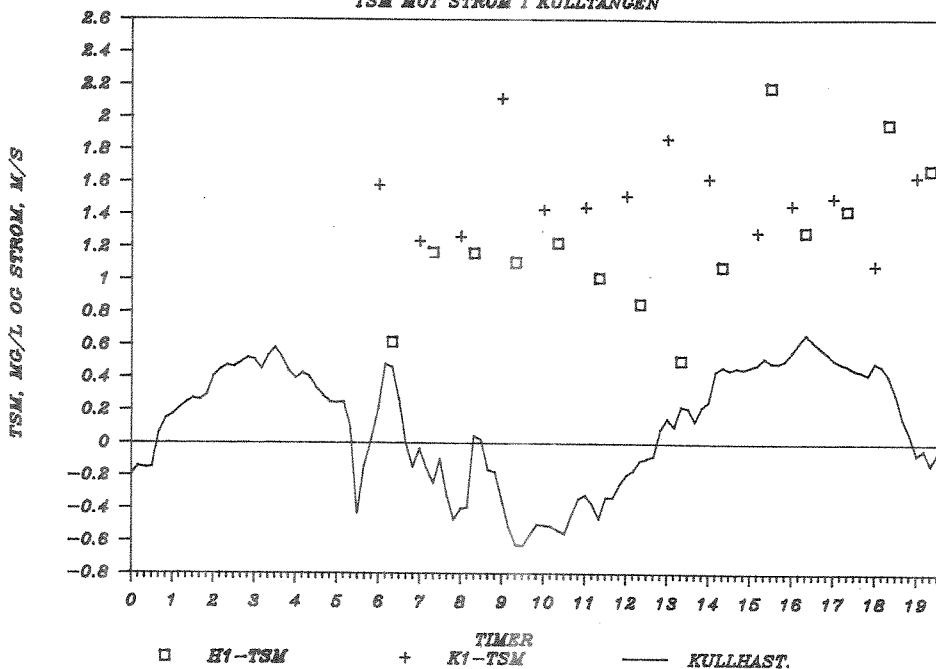


Fig. 4.2.12. Herøyakanalen og Kulltangen 4. oktober 1988. Målinger av TSM og strøm i m dyp.

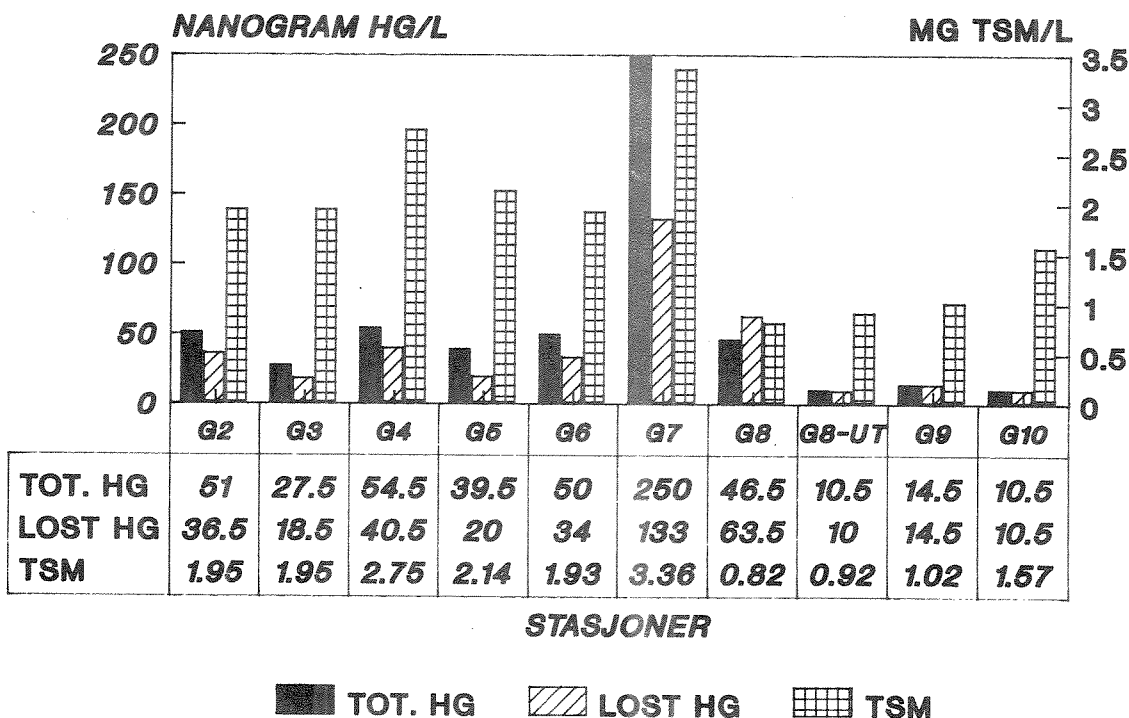


Fig. 4.2.13. Gunnekleivfjorden 4. oktober 1988. Kvikksølv og TSM i strandsonen.

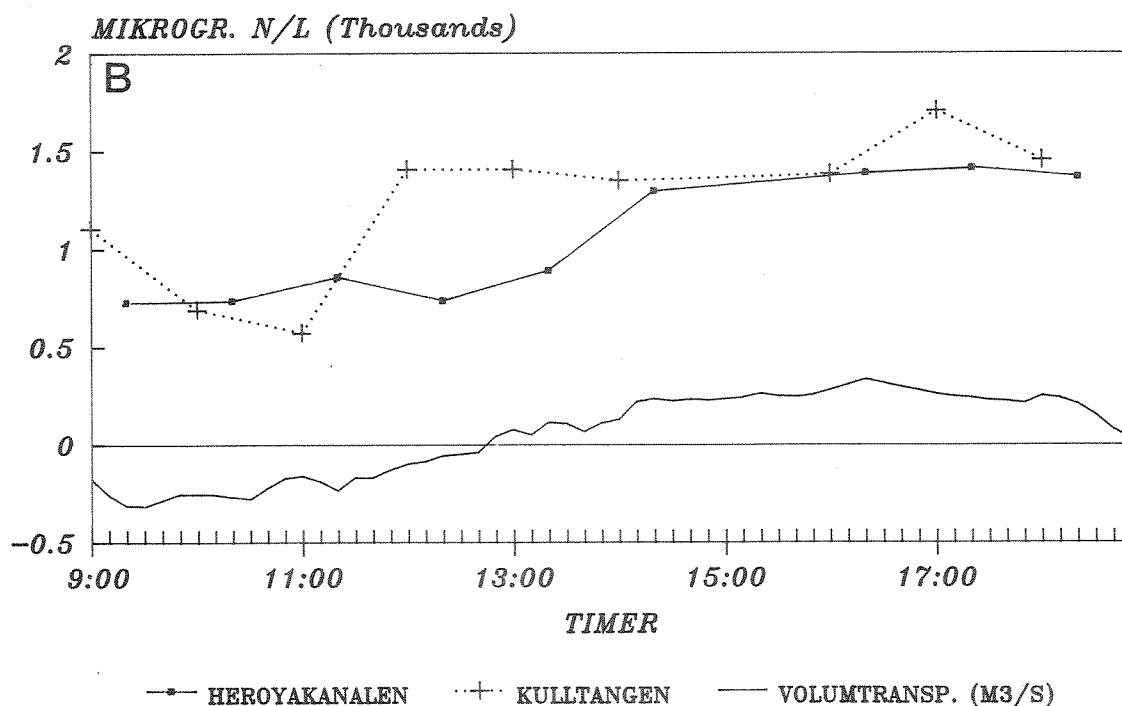
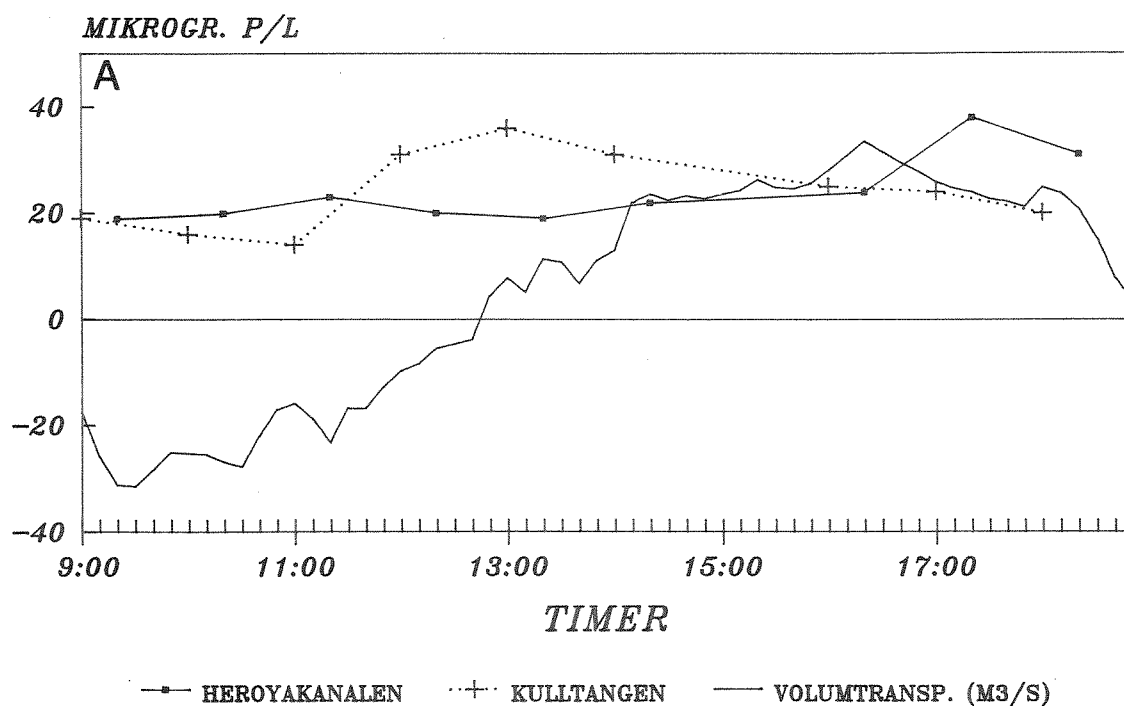


Fig. 4.2.14. Målinger av fosfor og nitrogen samt beregnet volumtransport i Kulltangen i 1 m dyp i kanalene 4. oktober 1988.
a. Total fosfor.
b. Total nitrogen.

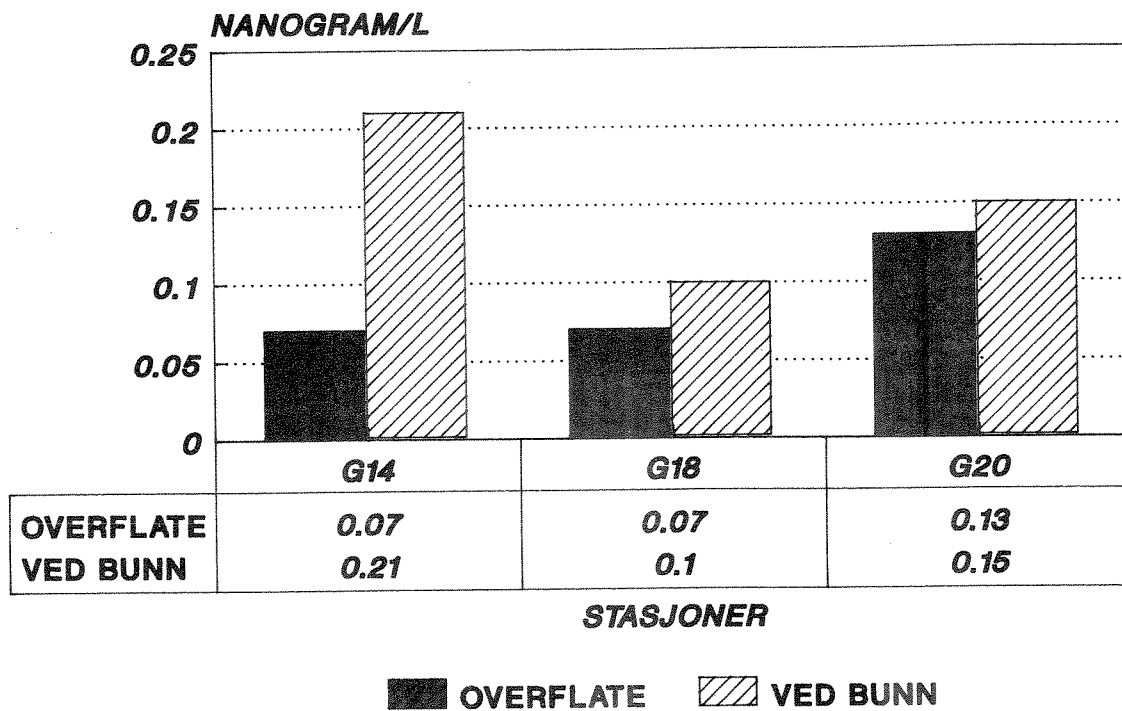


Fig. 4.2.15. Gunnekleivfjorden 4. oktober 1988. Metyllkviksølv i 1 m dyp og ved bunn.

4.2.5 2. november.

Vannføringen i Skienselva var 254 m³/s. Været var pent, med nord-nordvest laber til frisk bris som løyet noe utover ettermiddagen. Opplysninger fra Hydro Porsgrunn viser at kvikksølvutslippet til Gunnekleivfjorden fra bedriftens renseanlegg var lite på dette tidspunktet: <1ppb i avløpsvannet den 2.11. Jfr. også fig. 2.5.a.

Dette var måleserien hvor evt. effekter av vindgenerert erosjon i fjordens søndre, grunne områder med størst sannsynlighet skulle kunne bli registrert.

Måleprogrammet bestod av vannstandsmålinger ved Kulltangen samt strømmålinger i kanalene fra midnatt mellom 1. og 2. november. Videre målinger av kvikksølv hver time i kanalene fra kl. 06 til kl. 19. Prøvene ble ikke filtrert.

Kvikksølvmålingene og strømmålingene i Kulltangen er vist i fig. 4.2.16a. Hastigheten i utstrømmende vann var stor - 50-70 cm/s på det meste. Konsentrasjonen av kvikksølv var også høy, typisk 40-60 ng Hg/l i utstrømmende vann.

Overraskende nok var også konsentrasjonen i det innstrømmende vannet ganske høy - ca. 15-40 ng Hg/l. Dette var 5-15 ganger over tidligere målte konsentrasjoner i Skienselva. Vi er ikke kjent med utslipp av kvikksølv til kanalen fra Kulltangen til Skienselva. En sannsynlig forklaring kan imidlertid være at det innstrømmende vannet delvis har bestått av gammelt vann fra Gunnekleivfjorden, kombinert med at relativt sterk vind har bidratt til noe oppvirvling av kvikksølvholdige sedimenter på grunt vann. Det kan også tenkes at strømhastigheten var så stor at den også bidro til erosjon og oppvirvling.

Målingene i Herøyakanalen viser i hovedsak samme bildet (fig. 4.2.16b). Høyeste konsentrasjoner var 40-45 ng Hg/l, dvs. noe lavere enn ved Kulltangen.

Avbruddene i strømmålingene skyldes tang på strømmålerens rotor.

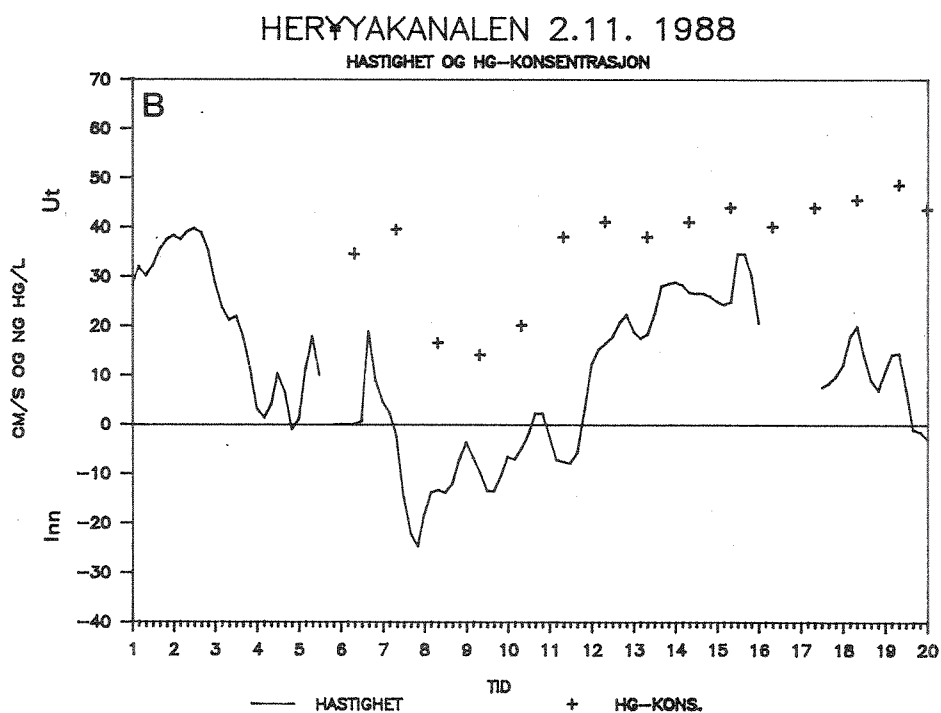
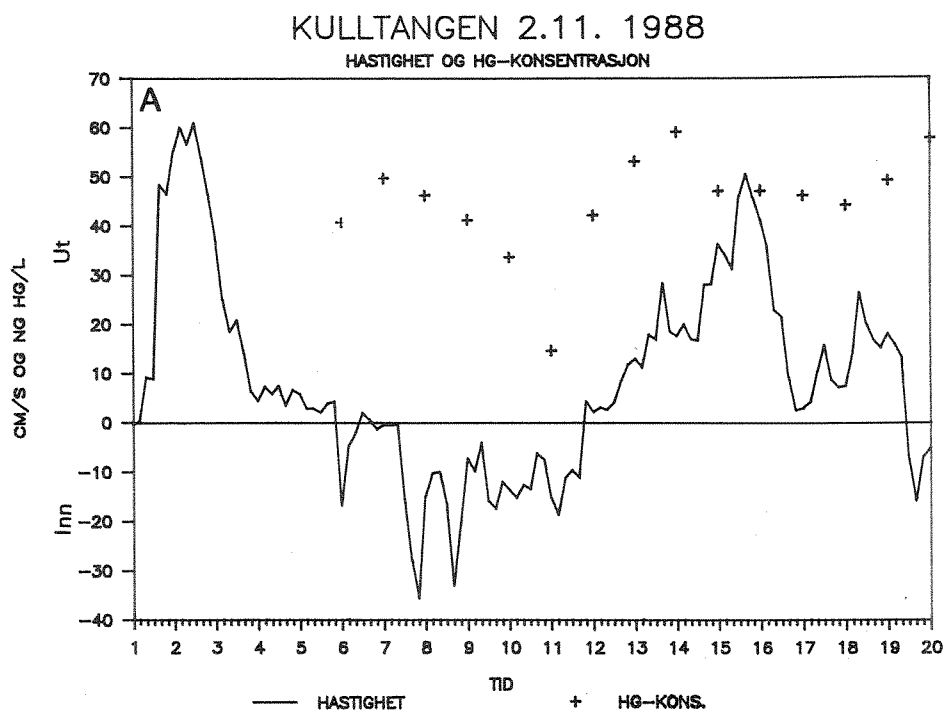


Fig. 4.2.16. Målinger i kanalene 2. november 1988. Kvikksølv (ufiltrert) og strøm i 1 m dyp.
a. Kulltangen.
b. Herøyakanalen.

4.2.6 1. desember.

Vannføringen i Skienselva var 185 m³/s. Været var stille og pent, men kaldt (8-12 kuldegrader).

Opplysninger fra Hydro Porsgrunn viser at kvikksølvutslippet til Gunnekleivfjorden fra bedriftens renseanlegg var lite på dette tidspunktet: <1ppb i avløpsvannet den 1.12. Ukeutslippet (30.11 - 6.12) var 1.1 gram Hg, jfr. fig. 2.5.a.

Ukeutslippet av klororganiske forbindelser var meget stort: 3.4 kg (fig. 2.5.b).

Måleprogrammet bestod av vannstandsmålinger ved Kulltangen samt strømmålinger i kanalene fra midnatt mellom 30.11 og 1.12. Videre vannprøver hver time i Kulltangen fra kl. 0510 til kl. 19. I Herøya-kanalen ble det bare tatt prøver fra kl. 13 til 18, dvs. av det utstrømmende vannet.

Videre ble det tatt vannprøver i 1 m dyp og nær bunn på st.G14, G18 og G20.

Det ble tatt prøver både mht. kvikksølv og klororganiske forbindelser. Kvikksølvprøvene ble filtrert og dermed analysert både mht. totalt kvikksølv, løst kvikksølv og totalt innhold av suspendert materiale (TSM).

Til kontroll av den høye konsentrasjonen av kvikksølv som i oktober ble påvist i strandsonen ved st. G7, ble det innsamlet nye prøver på st. G7 og G8.

Kvikksølvmålingene i Kulltangen viste i hovedtrekk det samme mønster som tidligere, men konsentrasjonene var relativt lave :ca. 20 ng/l i utstrømmende vann. Igjen var også konsentrasjonene i innstrømmende vann høye (13-18 ng/l, fig. 4.2.17a). Grunnen kan være den samme som omtalt i forbindelse med november-målingene. Andelen av løst kvikksølv var 40-60%.

For Herøyakanalen er data bare for perioden med utstrømming (fig. 4.2.17b). Konsentrasjonen var nær dobbelt så høye som i Kulltangen, i første rekke som følge av økt innhold av løst kvikksølv.

Konsentrasjonen av totalt suspendert materiale (TSM) lå for begge kanaler i intervallet 0.9-1.5 mg/l, som er lavt (fig. 4.2.18).

Kvikksølvprøvene i strandkanten på st. G7 og G8 viste ekstremt høye konsentrasjoner:

G7: 650 ng/l

G8: 270 ng/l

på ufiltrerte prøver. Innholdet av TSM var 0.78 mg/l på st. G7 og 1.30 mg/l på st. G8, altså relativt lite partikulært materiale. Dette er langt over det som ble funnet i oktober, og bekrefter at det i dette området finnes mye kvikksølv. Det er imidlertid merkelig at høyeste konsentrasjoner finnes på st. G7, og ikke st. G8 som ligger like ved Hydro Porsgrunn's utslipp.

Analyseresultatene for kvikksølv og totalt suspendert materiale (TSM) i 1 m dyp og ved bunn på st. S2 (Skienselva, bare 1 m dyp), G14, G18 og G20 er vist i fig. 4.2.19a,b. Nivåene av totalt kvikksølv i Gunnekleivfjorden overflatelag viste noe spredning: 16.5-24.5 ng/l. Løst andel utgjorde 45-63%.

Nær bunn var konsentrasjonene høyere (25-29.5 ng/l). På st. G14 og G18 var den løste andelen bare 15-28%. På st. G20 var den løste andelen større, samtidig som konsentrasjonen av suspendert materiale var høy. Dette kan være et tegn på lokal resuspensjon av sedimentene. Vanntemperaturen ble ikke målt, men kan antas å ha vært 5-7 grader. Resultatet kan således tyde på redusert utlekking fra sedimentene ved lav temperatur.

Konsentrasjonen i Gunnekleivfjorden var ca. 10 ganger høyere enn i Skienselva.

Analyseresultatene for klororganiske forbindelser i 1 m dyp og ved bunn på st. G14, G18 og G20 er vist i fig. 4.2.20a,b, der også en overflateprøve fra st. S2 i Skienselva er med.

Nivåene var 3-5 ganger høyere enn i august, og omkring dobbelt så høye som i mai. Økningen i forhold til august-målingene kan forklares ved en ca. 5 ganger økning i ukeutslippet. Dobligen i forhold til mai-resultatene kan ikke forklares som en utslippøkning, men vi merker oss usikkerheten omkring størrelsen av utslippet i mai.

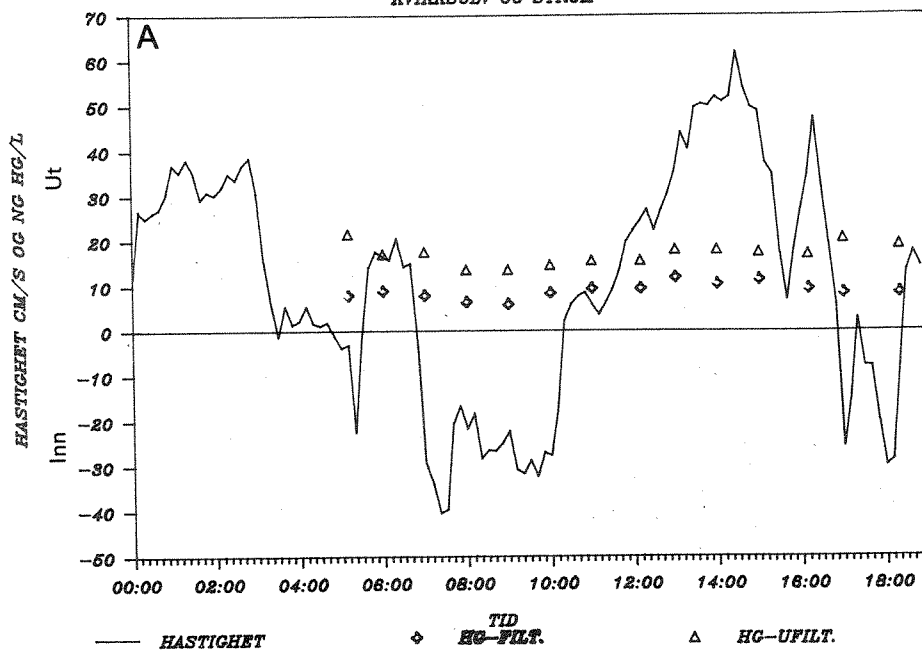
I Kulltangen varierte resultatene etter noenlunde samme mønster som kvikksølv, og forklaringen på de høye konsentrasjonene i innstrømmende vann må være den samme (fig.4.2.21a og fig.4.2.22).

Som tilfellet var for kvikksølv, lå nivået for klororganiske forbindelser under utstrømming i Herøyakanalen omkring dobbelt så høyt som i Kulltangen (fig. 4.2.21b).

Årsaken til den markerte forskjellen mellom konsentrasjonene i Herøyakanalen og Kulltangen er ukjent. Det var vindstille, og dermed utelukkes muligheten for at vind fra nord-nordøst kunne bidra til opphvirvling av bunnsedimenter og økt utlekking av miljøgifter fra disse. Heller ikke var det andre forhold som viste at evt. utslipp omkring G8 i hovedsak ble transportert mot Herøyakanalen. Resultatet må dermed oppfattes som et utslag av det normale variasjonsmønsteret i fjorden.

KULLTANGEN 1.12.1988

KVIKKSØLV OG STRØM



HERØYAKANALEN 1.12.88

KVIKKSØLV OG STRØM

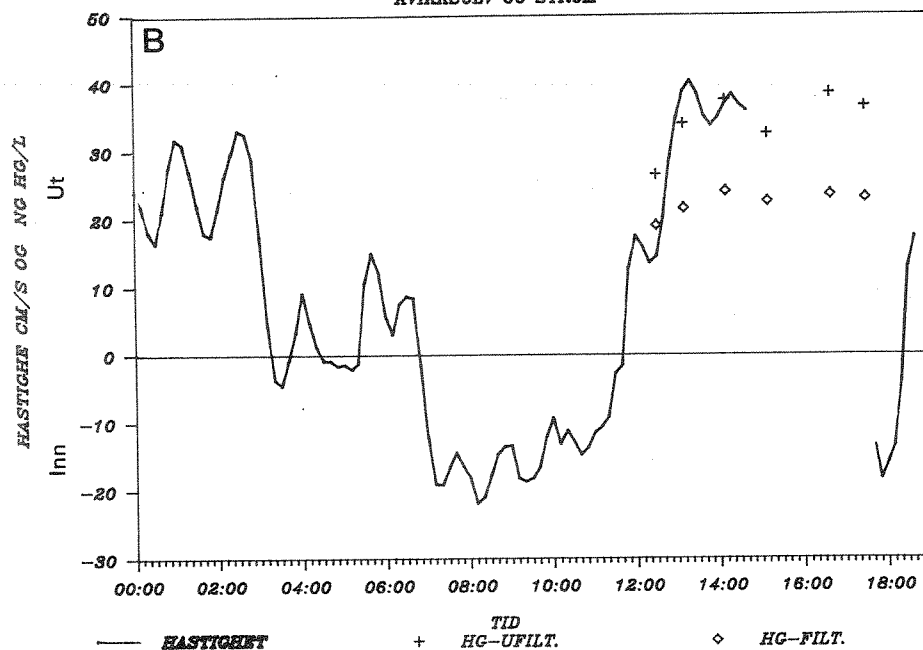


Fig. 4.2.17. Målinger i kanalene 1. desember 1988. Kvikksølv (ufiltrert og filtrert) og strøm i 1 m dyp.
a. Kulltangen.
b. Herøyakanalen.

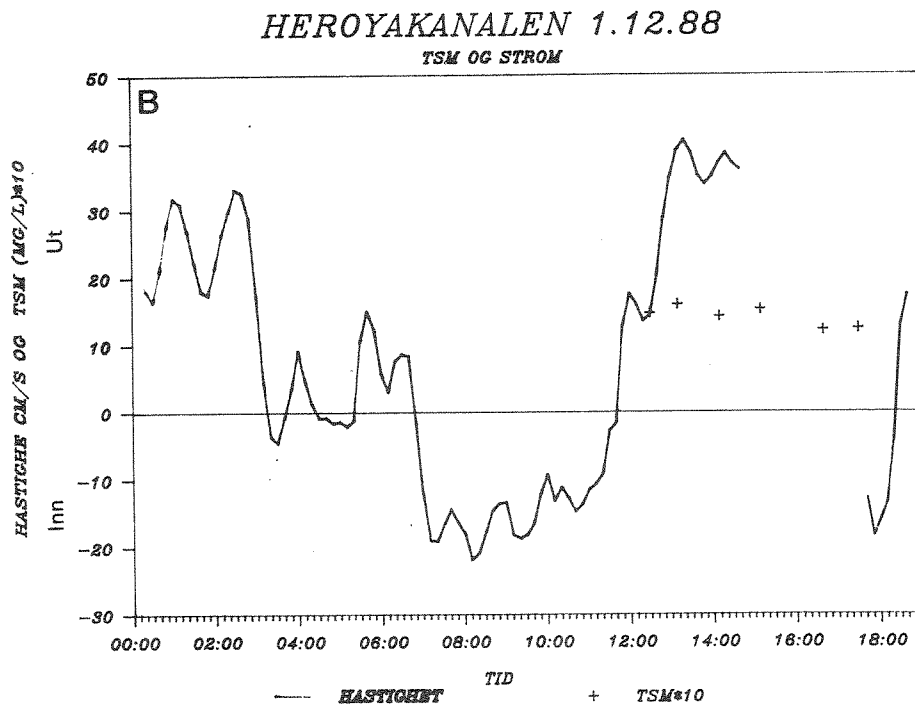
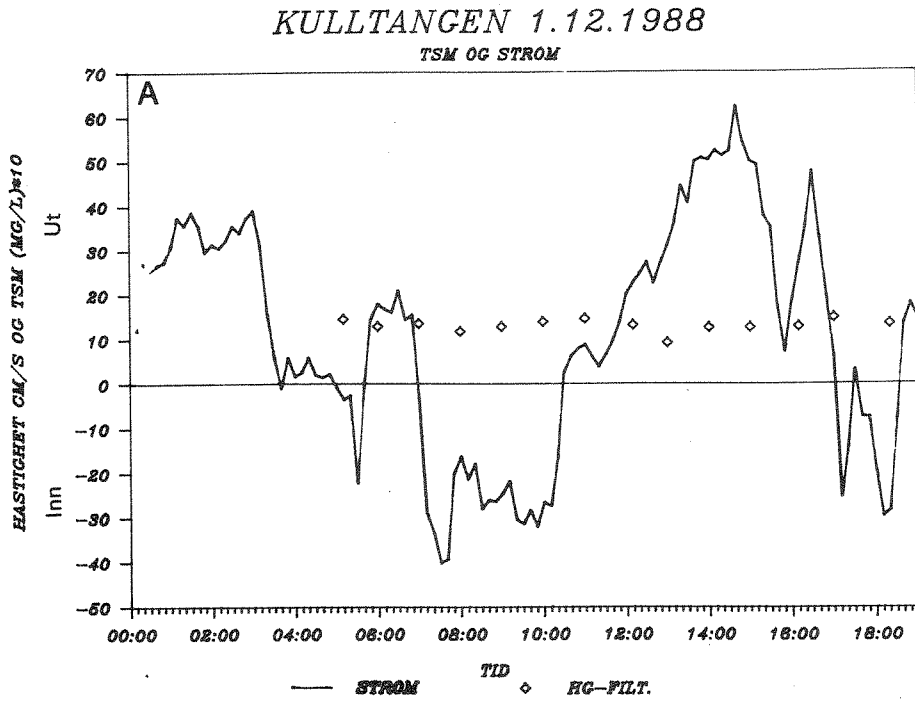


Fig. 4.2.18. Målinger i kanalene 1. desember 1988. Totalt suspendert materiale (TSM) og strøm i 1 m dyp.
a. Kulltangen.
b. Herøyakanalen.

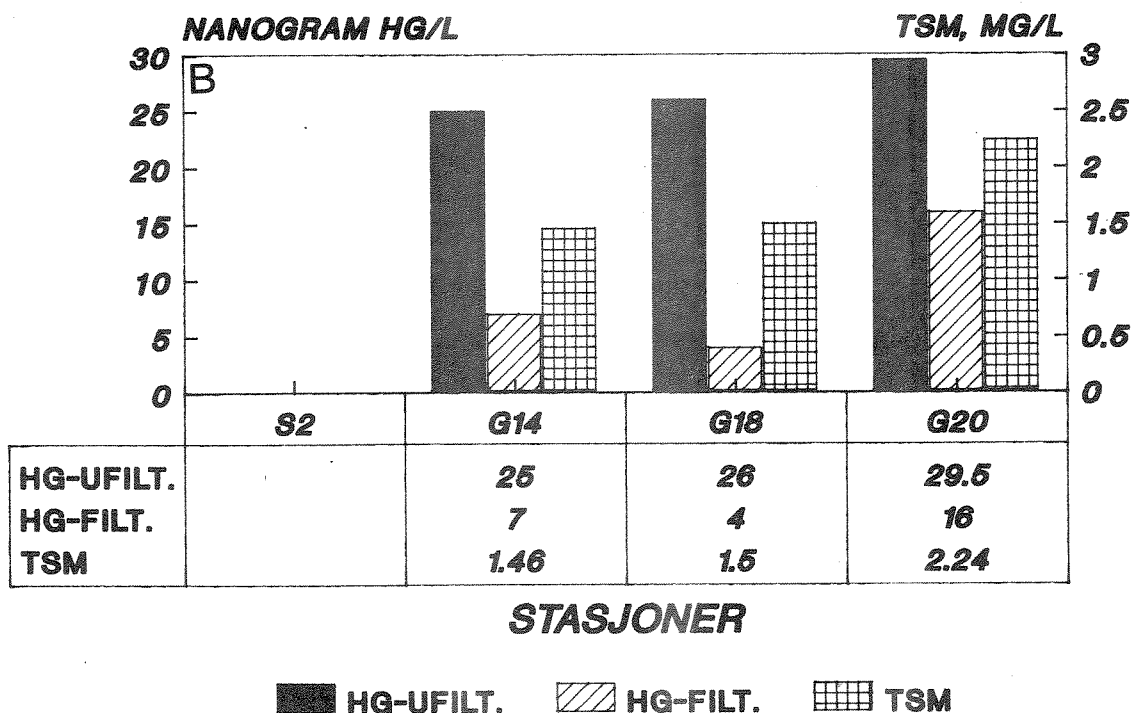
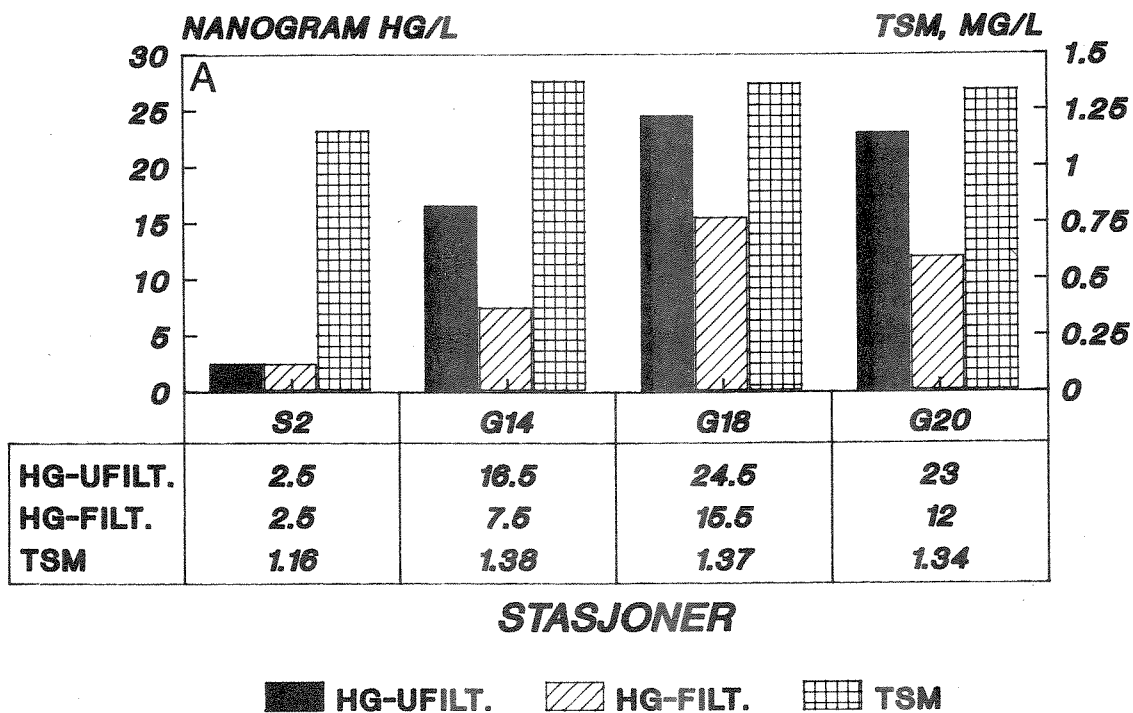


Fig. 4.2.19. Gunnekleivfjorden 1. desember 1988. Målinger av kvikksølv (ufiltrert og filtrert) og TSM.
 a. 1 m dyp.
 b. Ved bunn.

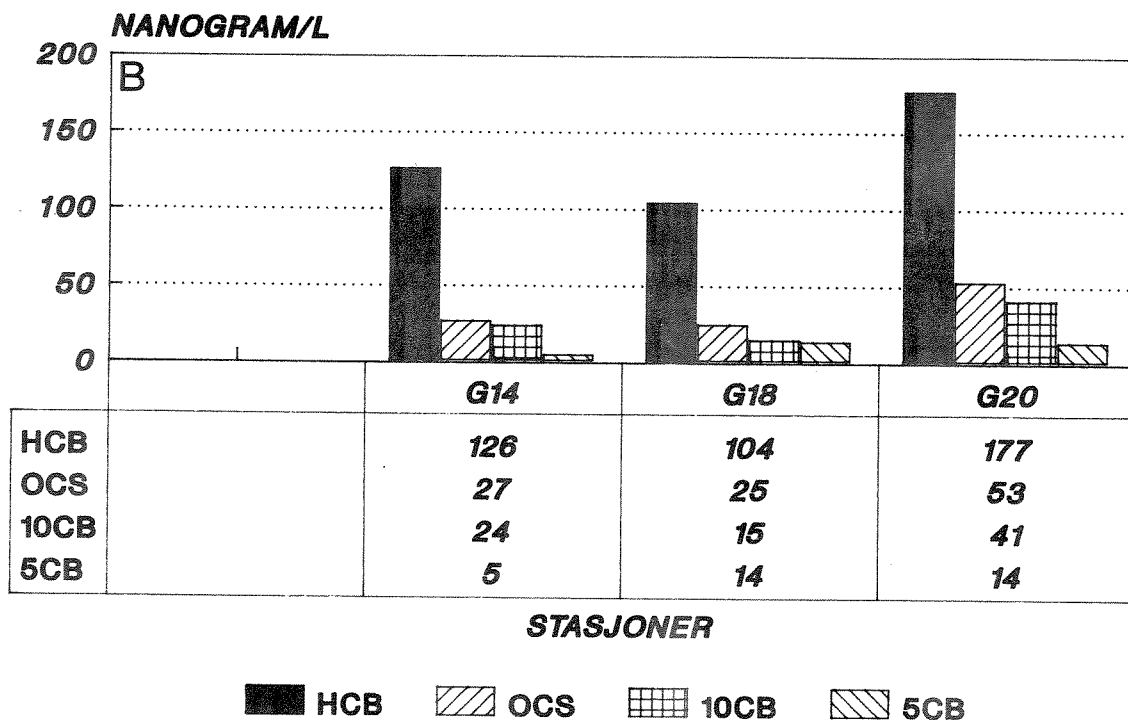
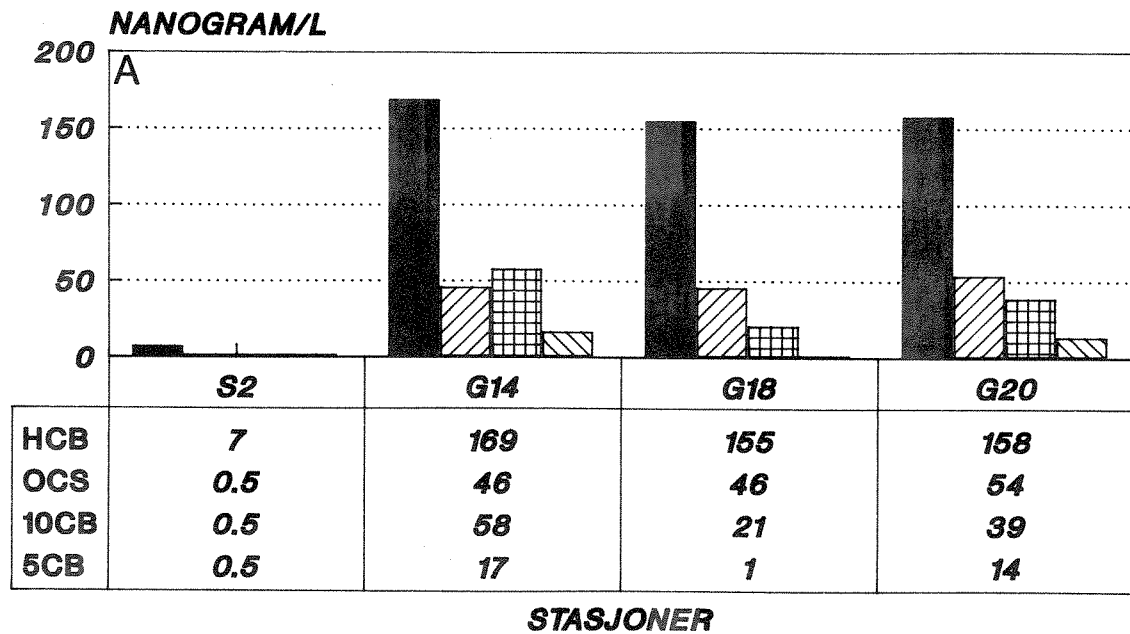


Fig. 4.2.20. Gunnekleivfjorden 1. desember 1988. Målinger av klororganiske forbindelser.
 a. 1 m dyp
 b. Ved bunn.

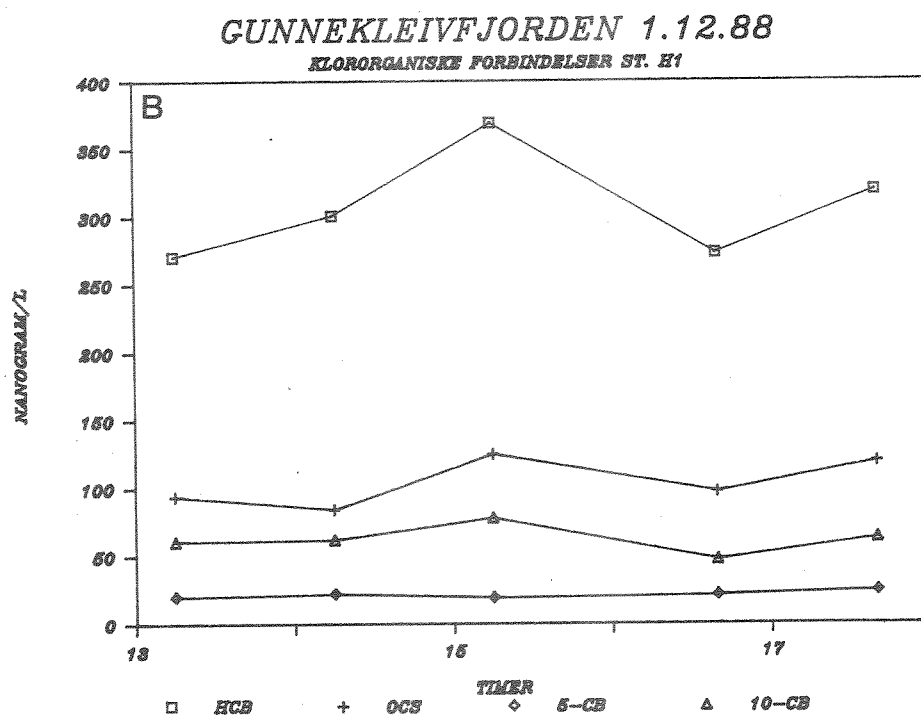
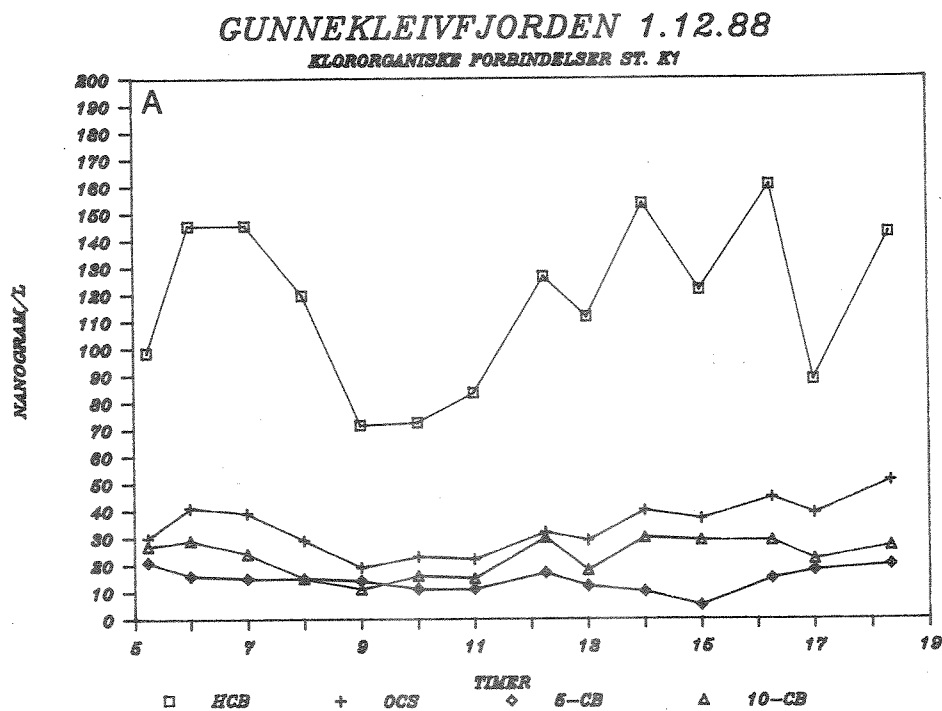


Fig. 4.2.21. Målinger av klororganiske forbindelser i kanalene 1. desember 1988.
a. Kulltangen
b. Herøyakanalen

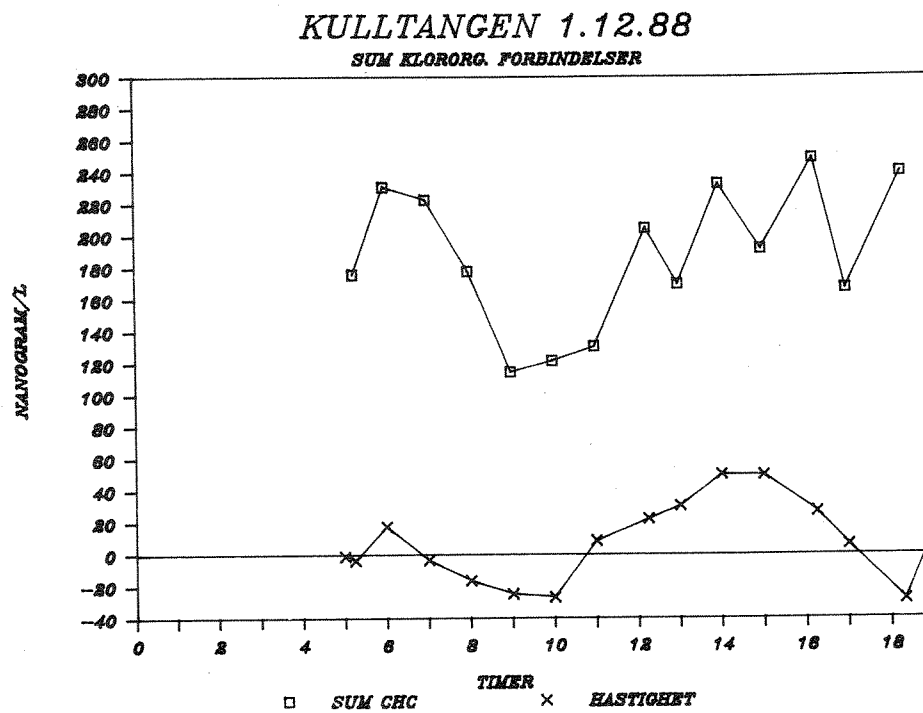


Fig. 4.2.22. Kulltangen 1. desember 1988. Sum av klororganiske forbindelser og strømmålinger i 1 m dyp.

4.2.7 Strømmålinger 14.12.88-16.1.89

I tilfeller med resuspensjon av bunnsedimentene, kan man vente at utlekkingen av miljøgifter fra sedimentene vil øke sterkt i (Skei et al., 1989). Dette vil kunne skje under bølgevirkning og tilstrekkelig sterk strøm langs bunnen.

For å innsamle opplysninger om strømstyrken nær bunnen, ble det utført strømmålinger med to Aanderaa strømmålere plassert på begge sider av st. G18 (fig. 2.1) i tidsrommet 14.12.88-16.1.89. Bunn-dypet var ca. 5 m, og målerne rotor dekket intervallet 5-15 cm over bunnen.

Den ene av målerne sviktet pga. en teknisk feil. Den andre gjorde 4760 registreringer. Ingen hastighetsmåling viste over 2 cm/s, og med få unntak var hastigheten lavere enn 1.5 cm/s (nedre terskel for registrering). Dette er mye for lav hastighet til at man kan vente noen oppvirvling som følge av strømskjæret over bunnen. Hvilken hastighet som behøves for å oppnå dette, vet vi ikke. Det er imidlertid ikke tvil om at dette krever langt over 10 cm/s.

Det er verdt å merke seg at måleperioden omfattet dager med sterk vind og høy vannstand, spesielt 14.-16.januar. Konklusjonen er dermed at bunnsedimentene fra 5 m dyp og dypere (ca. 340.000 m² av totalt 760.000 m²) neppe er utsatt for oppvirvling av annet enn fisk. Det er videre sannsynlig at denne konklusjonen kan utvides til å omfatte bunnen dypere enn terskelen ved Kulltangen (ca. 3.5 m), dvs. ca. 550.000 m². I så fall vil sannsynligvis utlekking fra sedimentene som følge av oppvirvling være begrenset til 0-3.5 m dyp, dvs. et bunnareal på ca. 200.000 m².

4.3. Oppsummering om konsentrasjoner.

I det etterfølgende oppsummeres hovedtrekkene fra målingene av metaller og klororganiske forbindelser i Gunnekleivfjorden.

Kadmium.

De funne konsentrasjonene lå i intervallet 26-47 ng/l. Sett i forhold til et normalnivå på 20-30 ng/l i uforurenset kystvann, må forurensningsgraden betegnes som moderat. Resultatet stemmer overens med en tilsvarende moderat forurensning av bunnsedimentene (delrapport 1).

Kvikksølv.

Kvikksølvkonsentrasjonene i Gunnekleivfjorden lå i området 15-60 ng/l, mest vanlig i intervallet 20-35 ng/l. Omkring 40-60% av kvikksølvet var løst, og tilsvarende andel bundet til partikulært materiale.

Til sammenligning kan 5 ng/l regnes som et høyt normalnivå i uforurenset fjordvann. Konsentrasjonen i Gunnekleivfjorden kan da på det høyeste være 10-12 ganger dette.

Som intervallet antyder, var variasjonene med tiden ganske store - og det er normalt. Resultatene beskriver et system der nivåene kan tenkes å varierer mye i tid og rom som følge av vannutvekslingen gjennom kanalene, utslipp fra land og lokale strøm og spredningsforhold i Gunnekleivfjorden.

Det kunne ikke påvises noen klar sammenheng mellom utslipp og konsentrasjon, heller ikke mellom nedbør/avrenning fra land og konsentrasjon.

Derimot tyder de høye kvikksølv-verdiene under laber til frisk bris i november på at bølger og strøm under slike forhold kan hvirvle opp bunnsedimenter på grunt vann, og dermed frigjøre kvikksølv.

Man regner med at utlekking av metaller (kvikksølv) fra bunnsedimenter vil avta med avtakende temperatur. Målingene ble utført med vanntemperaturer fra 15-17 grader i mai-august til 3.5-4.5 grader i desember. Konsentrasjonene i desember var imidlertid ikke lavere enn i august, og målingene har derfor ikke vist at temperaturen spiller noen avgjørende rolle.

Det skal imidlertid understrekes at dette måleprogrammet under alle omstendigheter var utilstrekkelig til å bekrefte eller avkrefte en sammenheng mellom temperatur og utlekking fra bunnsedimentene.

Strømmålinger utført nær bunnen i 5 m dyp i desember-januar viste at man i dette nivå og dypere ikke kan vente utlekking av miljøgifter fra sedimentene pga. erosjon av bølger og strøm. Dette utgjør ca. 45% av fjordens bunnareal. Hvor dypt erosjon av bølger og strøm normalt når, er ikke undersøkt. Men måleresultatene sammenholdt med fjordens topografi gjør det i allefall lite sannsynlig at den når dypere enn innløpet gjennom Kulltangen: ca. 3.5 m.

Klororganiske forbindelser.

Konsentrasjonene av klororganiske forbindelser (heksaklorbenzen, oktaklorstyren, pentaklorbenzen og dekaklorbifenyl) viste store variasjoner fra prøveserie til prøveserie:

Heksaklorbenzen: 6-170 ng/l.

Oktaklorstyren : 5-87 ng/l

Pentaklorbenzen: <5-58 ng/l

Dekaklorbifenyl: 1-18 ng/l

I desember ble det også målt konsentrasjoner høyere enn dette under en periode med utstrømming i Herøyakanalen. Til sammenligning inneholdt vann fra Skienselva mindre enn 8 ng/l av heksaklorbenzen og oktaklorstyren.

Som allerede nevnt ovenfor, er variasjoner i tid og rom naturlig for en fjord som denne. Med det foreliggende datamateriale er det ikke mulig å gi noen fyllestgjørende beskrivelse av sammenhenger mellom utslipp, strømforhold i Gunnekleivfjorden, transport gjennom kanalene mm. og konsentrasjonene i fjorden.

Selv om datamaterialet er lite, mener vi imidlertid det indikerer en sammenheng mellom utslipp til fjorden og konsentrasjon.

Fosfor og nitrogen.

Fosfor og nitrogenforbindelser ble målt over en tidevannsperiode i de to kanalene. Man vil vente at gjentatte målinger også for disse stoffene ville ha vist betydelige variasjoner med tiden. Datamaterialet gir dermed ikke grunnlag for noen generelle konklusjoner.

Utslipet fra Hydro Porsgrunn og kommunal kloakk utgjorde på dette tidspunkt ca. 220 kg nitrogen og 10 kg fosfor pr. døgn.

Da målingene ble gjennomført 4. oktober var imidlertid konsentrasjonen av total nitrogen i utstrømmende vann typisk 600-700 $\mu\text{g/l}$ høyere enn innstrømmende vann (1300-1700 $\mu\text{g/l}$ mot 700-1000 $\mu\text{g/l}$). For fosfor var konsentrasjonsøkningen ca. 0-20 $\mu\text{g/l}$, og vanskelig å bedømme. For begge stoff var forskjellene mindre i Herøyakanalen enn i Kulltangen. Dette skyldes høyere konsentrasjoner i Frierfjordens overflatelag enn i Skienselva.

En betydelig del av konsentrasjonsøkningen i Gunnekleivfjorden skyldes høyt næringssaltinnhold i innstrømmende vann. Det "lokale" bidraget er også betydelig; særlig ser nitrogenbidraget ut til å være stort.

5. TRANSPORT AV MILJØGIFTER UT AV GUNNEKLEIVFJORDEN

5.1 Kvikksølv

Transporten av kvikksølv fra Gunnekleivfjorden til Skienselva og Frierfjorden er beregnet på følgende måte:

1. Resultatet av kvikksølvprøvene (c_{hg}) tatt hver time (i regel) er betraktet som representativ for en hel time.
2. Volumtransporten (Q) ut gjennom kanalen denne timen er beregnet

$$Q = v \cdot A \cdot 3600 \text{ m}^3$$

der v er middelværdi av strømmålingene (hvert 10 min.) over en time, og A er tverrsnittsarealet. Strømmålingen er da betraktet som representativ for hele tverrsnittet.

3. Kvikksølvtransporten (HG) ut gjennom kanalen over en tidevannsperiode (her regnet som ca. 13 timer) er da gitt ved

$$HG = c_{hg} \cdot Q$$

beregnet for 13 timer. Man vil ha sett at strømmen ut og inn av kanalene ikke alltid fulgte nøyaktig denne perioden, men vi regner med at dette i det lange løp vil være tilnærmet riktig.

Denne metoden gir netto transport, ved at det kvikksølvet som transporteres tilbake til fjorden trekkes fra.

Man kan reise spørsmål om strømmålinger i ett punkt i kanalene er tilstrekkelig for å kunne beregne transporten gjennom hele tverrsnittet. Særlig aktuelt er spørsmålet for Kulltangen som har det største gjennomstrømningsarealet. Dette ble undersøkt i begge kanaler ved å måle på begge sider, og dypere enn den "faste" måleren i 1 m dyp.

Fig. 5.1a viser målinger i 1 m og 2.5 m dyp i Kulltangen den 3. mai. Det var gjennomgående noe høyere hastighet i 2.5 m dyp. Imidlertid vil friksjon medføre at hastigheten avtar noe nærmest bunnen og mot ytterkantene, bruk av hastigheten i 2.5 m for hele tverrsnittet vil derfor gi for stor transport.

Fig. 5.1b viser resultat av målinger i den faste posisjonen K1, 1 m dyp, og målinger omkring på begge sider. Forskjellene er små. Vi

velger derfor å basere transportberegningene på målingene i 1 m dyp, midt i Kulltangen.

Tilsvarende målinger i Herøyakanalen viste meget små forskjeller, og målingene i 1 m dyp brukes i transportberegningen.

Resultatet av beregningene er vist i fig. 5.2. Figuren viser at netto kvikksølvtransport ut av fjorden ved de fire første måleseriene var ca. 9-12 gram/tidevannsperiode. Hovedmengden førtes til Skienselva gjennom Kulltangen. Hovedgrunnen til denne fordelingen er at Kulltangens gjennomstrømningsareal er ca. tre ganger større enn i Herøyakanalen, og hastighetene noe større.

Av dette kvikksølv vil ca. 30-80% (oftest 40-60%) være løst, og tilsvarende mengder bundet til partikler.

Som nevnt ble målingene den 1.12 i første rekke gjort for å skaffe bedre opplysninger om de klororganiske forbindelsene. Full tidevannsperiode ble derfor bare tatt i Kulltangen, mens det i Herøyakanalen ble bare tatt prøver under utstrømmingen - i tillegg til strømmålinger. Som vist på fig. 4.6.2 var dertil noen av målingene ødelagt pga. tang på strømmålerens rotor. Vi har derfor ikke samme grunnlaget til å gjøre beregninger som for de andre tidspunktene.

På den annen side viste målingene at kvikksølvkonsentrasjonen i utstrømmende vann i Herøyakanalen var betydelig høyere enn i utstrømmende vann i Kulltangen (gjennomsnitt 29.5 ng/l mot 17.8 ng/l tatt over samme tidsrom, som ikke omfatter hele utstrømningsperioden).

Transporten ut gjennom Kulltangen var 3.6 gram. Antar vi at

- volumtransporten gjennom Herøyakanalen var 25% av transporten gjennom Kulltangen.
- middelkonsentrasjonen for hele utstrømningsperioden i Herøyakanalen var ca. 1.5 ganger middelkonsentrasjonen i Kulltangen.

får vi at ca. 1.4 gram kvikksølv ble transport ut gjennom Herøyakanalen. På den bakgrunn vil vi anslå den totale transporten ut av fjorden til ca. 5 gram/tidevannsperiode den 1.12 (fig. 5.2).

Man kan også beregne bruttotransporten av kvikksølv ut fra Gunnekleivfjorden ved ikke å ta hensyn til at noe kvikksølv transporteres tilbake ved innstrømmende vann. Beregningene gir da 13-18 gram/tidevannsperiode for tidsrommet mai-november. Dette resultatet ville være

riktig under forutsetning av at transporten av kvikksølv tilbake til Gunnekleivfjorden under innstrømming var uavhengig av den foregående utstrømmingen. Våre målinger tyder på at dette oftest ikke er tilfelle.

Nettotransporten synes dermed å være det riktige størrelsen.

Gjennom ett år er det 700 tidevannsperioder. Strengt tatt er datamaterialet fortsatt lite for å kunne beregne årstransporten. Spesielt ville det ha vært nyttig med mer data fra vinterhalvåret.

Allikevel er det klart at de foreliggende dataene med stor sikkerhet peker mot en årstransport på 6-9 kg kvikksølv, mest sannsynlig i den øverste halvdel av intervallet. Av dette går 25-30% gjennom Herøykanalen og 70-75% gjennom Kulltangen.

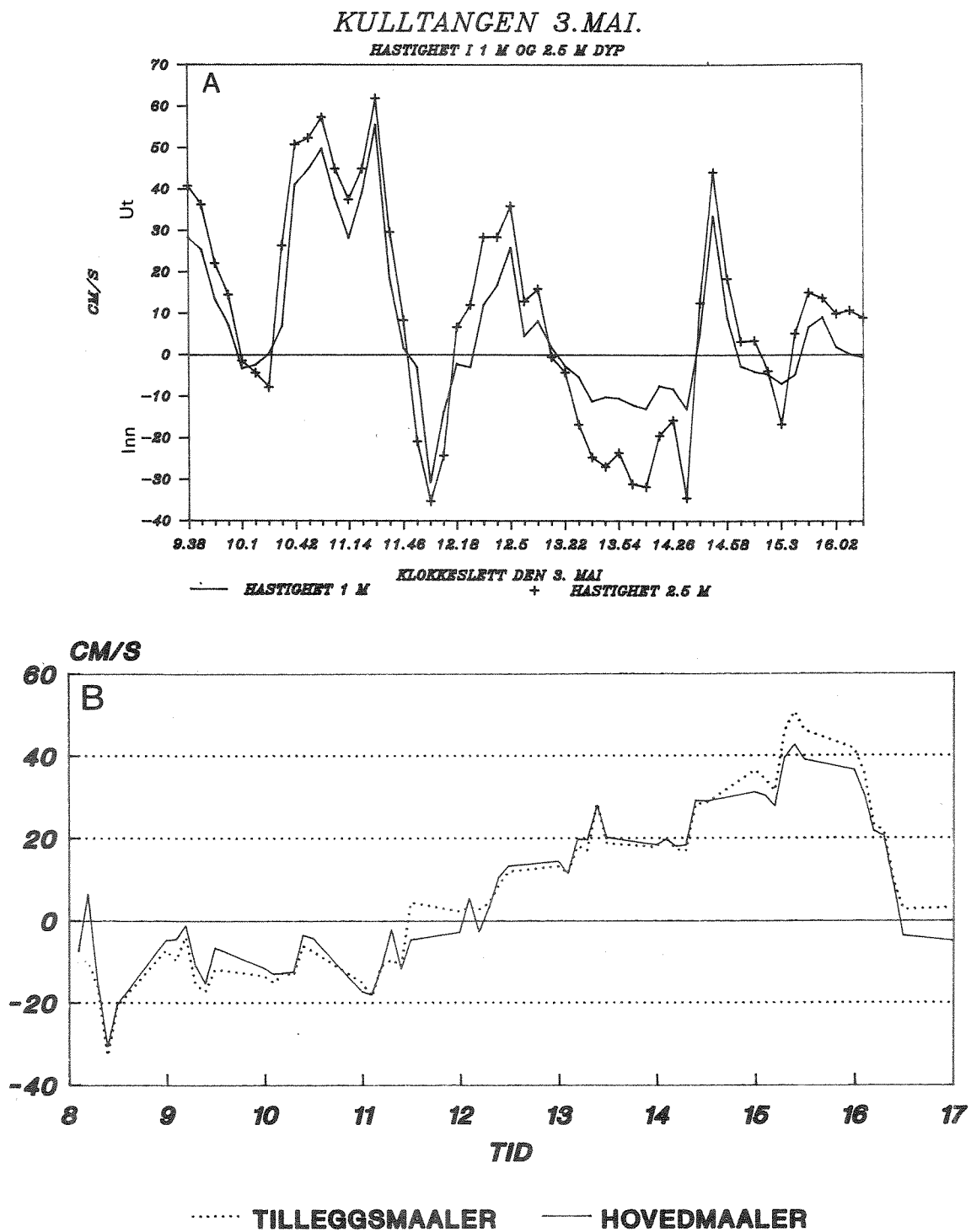


Fig. 5.1. Strømmålinger i Kulltangen.

a. Målinger i 1 m og 2.5 m dyp 3. mai 1988.

b. Målinger i 1 m dyp på begge sider av fast målepunkt.

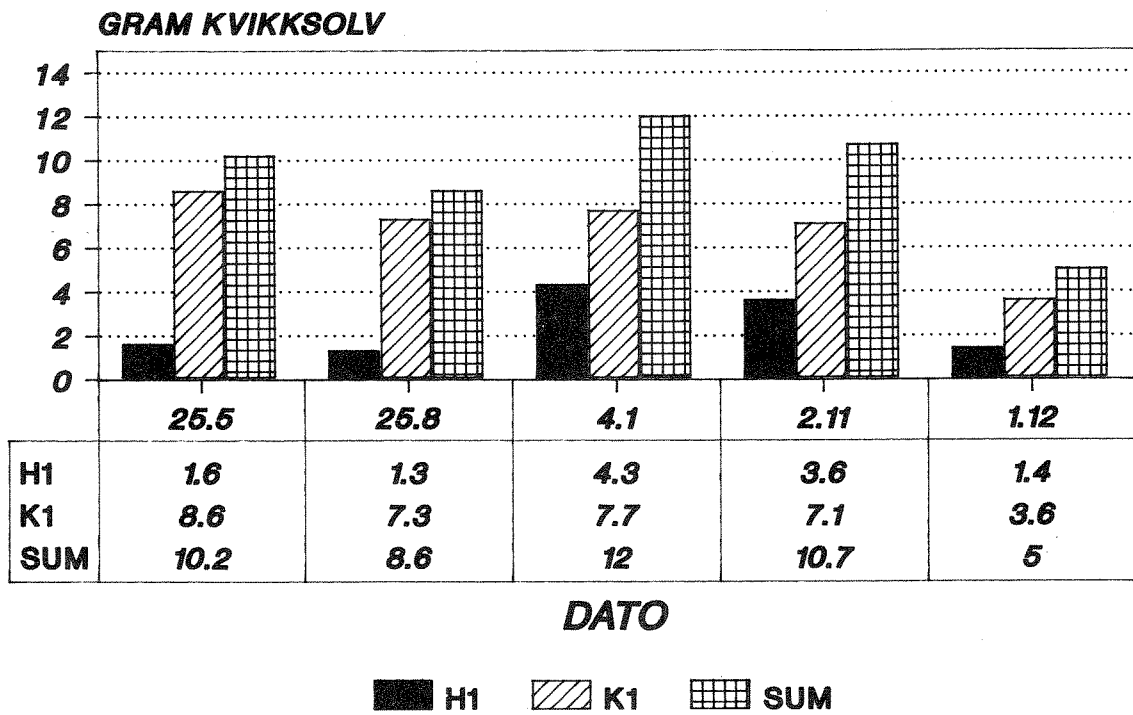


Fig. 5.2. Netto transport av kvikksølv ut av Gunnekleivfjorden pr. tidevannsperiode.

5.2 Klororganiske forbindelser

Beregningene av transporten av klororganiske forbindelser (HCB, OCS, 5CB og 10CB) ut fra Gunnekleivfjorden kan gjøres etter samme metoder som brukt i det foregående kapittel. Datamaterialet er imidlertid mindre enn tilfellet var for kvikksølv, og det er tilsvarende vanskeligere å beregne representative transporter.

For 1. desember er transporten til Skienselva gjennom Kulltangen beregnet for summen av HCB, OCS, 5CB OG 10CB (SUM-CHC).
Nettotransporten 45 gram/tidevannsperiode.

I foregående kapittel ble volumtransporten gjennom Herøyakanalen den 1.12 anslått til ca. 25% av transporten gjennom Kulltangen. På den annen side var konsentrasjonen av HCB og SUM-CHC nær dobbelt så høy i Herøyakanalen som i Kulltangen. Det antyder en transport av 20-25 gram/tidevannsperiode gjennom Herøyakanalen - regnet som SUM-CHC.

Samlet for begge kanaler tilsvarer dette en nettotransport av 60-70 gram/tidevannsperiode.

Regnet over en uke utgjør dette 800-1000gram. Ukeutslippet omkring 1.12 var 3400 gram. Beregningene tyder dermed på at ca. 25-35% av utslippet transporteres ut av fjorden, og at 65-75% sedimenterer. Dette stemmer godt med uavhengige beregninger ut fra sedimenttilveksten (Næs 1989) som viste at 68% av total mengde klororganiske forbindelser gjenfinnes i sedimentene.

Hydro Porsgrunn har opplyst at samlet utslipp av klororganiske forbindelser til Gunnekleivfjorden i 1988 var ca. 56 kg. Antar vi at ca. 70% sedimenterer, blir årstransporten til Skienselva og Frierfjorden 15-20 kg.

6. LITTERATUR

- Gill, G.A. and Fitzgerald, W.F., 1985: Mercury sampling of ocean waters at the picomolar level. *Deep Sea Res.*, 32, 287-297.
- Gramme, P.E. og Haver, E., 1980: Resipientundersøkelse ved mudring ved PEA og Porsgrunn Fabrikker i mars - april 1979. Norsk Hydro, Forskningscenteret. Porsgrunn.
- Haver, E., 1982: Kvikksølvforurensning i Grenlandsfjordene. Norsk Hydro, Forskningscenteret. Porsgrunn.
- Imura, N., Sukegawa, E., Pan, S., Nagao, K., Kim, J., Kwan, T. and Ukita, T., 1971: Chemical methylation of inorganic mercury with methylcobalamin, a vitamin B12 analog. *Science*, 172, 1248.
- Jensen, A. and Jerneløv, A., 1969: Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, 223, 753.
- Lee, Y.H. and Mowrer, J., 1989: Determination of methylmercury in natural waters at the sub-ppt level by capillary gas chromatography and SCF adsorbent preconcentration procedure. *Anal. Chim. Acta*, in press.
- Lindestrøm, L., 1986: Gäddans kvikksilverhalt i Norra Vänern. Sedimentens, fabrikkens och andra faktorerens betydelse för utvecklingen under 1974-1984. Slutrapport. Naturvårdsverket. 53 s.
- Lu, X., Johnson, W.K. and Wong, C.S., 1986: Seasonal replenishment of mercury in a coastal fjord by its intermittent anoxicity. *Mar. Poll. Bull.*, 17, 263-267.
- Molvær, J., Bokn, T., Kirkerud, L., Kvalvågnæs, K., Nilsen, G., Rygg, B. og Skei, J., 1979: Resipientundersøkelse av nedre Skienselva, Frierfjorden og tiliggende fjordområder. NIVA-rapport nr. 1103. Oslo.
- NIVA, 1988: Handlingsprogram for Gunnekleivfjorden. Prosjektforslag. Oslo 25 s.
- Næs, K., 1989: Miljøgifter i Gunnekleivfjorden. Delrapport 1: Konsentrasjon og mengde av miljøgifter i sedimentene. NIVA-rapport nr. 2192, Oslo.

- Skei, J., Pedersen, A., Berge, J.A., Bakke, T. og Næs, K., 1987: Indre Sørfjord. Sedimentenes betydning for metallforurensning i miljøet. Muligheter og behov for tiltak. Fase 2. Kvantifisering av utlekking av tungmetaller fra forurensede sedimenter. NIVA-rapport nr. 2067. Oslo
- Skei, J., Pedersen, A., Bakke, T. og Berge, J.A., 1989: Miljøgifter i Gunnekleivfjorden. Delrapport 4: Utlekking av kvikksølv og klororganiske forbindelser fra sedimentene, bioturbasjon og biotilgjengelighet. NIVA-rapport nr. 88068. Oslo.
- Stapford, W. and Goldwater, L.J., 1975: Methylmercury in the environment: A review of current understanding. Environ. Health. Perspectives, 12, 115-118.
- Westø, G., 1986: Determination of methylmercury compounds in foodstuffs: I. Methylmercury compounds in fish, identification and determination. Acta Chem. Scand., 20, 2131.

VEDLEGG 1
BESKRIVELSE AV ANALYSEMETODER.

BESTEMMELSE AV KVIKKSØLV I SJØVANN.

Kvikksølv ble bestemt ved gullfelleteknikk, - kalddamp AA.

Prinsipp:

Kvikksølvioner i prøven reduseres til metallisk tilstand ved tilsetning av tinn (II) klorid i surt miljø. Kvikksølvdamper drives av med helium som bæregass, og føres via et tørkerør med magnesiumperklorat, gjennom en gullfelle hvor kvikksølv amalgamerer. Kvikksølv frigjøres ved elektrotermisk oppvarming av gullfellen, og drives gjennom en målecelle hvor signalet måles ved kalddamp atomabsorpsjon. (P.E 1100B ombygget til måling med kalddampeteknikk).

Metoden anvendes til sjøvannsprøver og ferskvannsprøver der konsentrasjonen er så lav at kvikksølv ikke kan bestemmes direkte.

Referanse:

Bloom, N.S, and Crecelius, E.A, 1983: Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels.
Marine Chem., 14,49-59

Walz, B., Melcher, M., Sinemus, H.W. and Maier, D., 1984:
Picotrace determination of mercury using amalgamation technique.
Atomic Spectroscopy, 5, 37-42.

BESTEMMELSE AV KADMIUM I SJØVANN.

Konsentrasjonen av kadmium i sjøvann er for lav til at man kan bestemme den direkte. Dessuten vil alt saltet forstyrre ved en direkte bestemmelse. Vi ekstraherer derfor metallioner med freon.

Mange metallioner danner komplekser med APDC og DDTC, som ved pH=4-5 kan ekstraheres over i freon. Etter tilbakeekstraksjon til fortynnet salpetersyre, er prøvene stabile og kan analyseres med atomabsorpsjon i grafittovn. Ved å gå ut fra 100 ml sjøvann og ekstrahere over til f.eks. 5 ml fortynnet salpetersyre, får vi en 20 gangers oppkonsentrering. Dette er vanligvis nok for å få målbare verdier av kadmium.

Metoden er lite påvirkelig av kontaminering, og nedre bestemmelsesgrense er 5 ng/l

ANALYSEMETODER FOR KLORORGANISKE FORBINDELSER I PRØVER FRA GUNNEKLEIVFJORDEN INNSAMLET I 1988.

Prøver av vann, sedimenter og biologisk materiale fra Gunnekleivfjorden har blitt analysert m.h.t. 5-CB, HCB, OCS og 10-CB.

METODIKK

Ekstraksjon

Vannprøvene ble ekstrahert med cyklohexan v.h.a magnetrører. Sedimentprøvene ble ekstrahert vått ved risting med cyklohexan + isopropanol (1:1). Isopropanol ble fjernet ved vanntilsats. Homogeniserte biologiske prøver ble ekstrahert på samme måte som for sedimentene.

Opparbeiding av ekstrakter.

Ekstraktene ble etter tørking med natriumsulfat veiet for å beregne ekstraksjonsutbyttet. Deretter ble de inndampet i rundkolbe med Vigreuxkolonne til lite volum. Ekstraktene ble så behandlet med konsentrert svovelsyre for fjerne ikke-persistente stoffer.

Tørrstoffinnholdet ble bestemt i sedimenter og biologisk materiale. Oljeinnholdet ble også bestemt i biologisk materiale

Gasskromatografi.

Analysene ble utført på gasskromatograf utstyrt med ECD og splitless injektor. Det ble benyttet en 30m x 0.32 mm kolonne med 0.25 um DB-5. Multilevel kalibrering ble benyttet ved kvantifisering.

Referanse: Green, N.W., 1988: Joint Monitoring Programme (JMP).
Overview of analytical methods employed by JMP in Norway
1981-1987. NIVA-rapport nr. 2080. Oslo. 32 s.

FILTERING AV VANNPRØVER. TRYKKFILTRERING AV TSM.

Nucleopore filter 0.4 μm , diameter 47 mm. Filterne legges i 0.1 M HCl i ca. en uke, skylles deretter i ionebyttet vann. Filterne tørkes og veies.

Vannet trykkfiltreres med nitrogen, vaskes med 100 ml destillert vann og tørkes i eksikator. Filterne veies deretter på mikrovækt.

Vekt: Satorius 4503 Micro

Filteroppsats: Satorius SM16510

Nitrogentrykk: 1.5 kp/cm^2

.....