



O-91096

PAH og metaller
i bunnsedimenter i
Sagevassdraget,
Vest-Agder

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
O-91096	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
2785	

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (47 2) 23 52 80 Telefax (47 2) 39 41 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47 41) 43 033 Telefax (47 41) 44 513	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47 65) 76 752 Telefax (47 65) 78 402	Vestlandsavdelingen Breiviken 5 5035 Bergen - Sandviken Telefon (47 5) 95 17 00 Telefax (47 5) 25 78 90	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47 83) 85 280 Telefax (47 83) 80 509
--	---	--	--	--

Rapportens tittel: PAH og metaller i bunnsedimenter i Sagevassdraget, Vest-Agder	Dato: 29.7.92	Trykket: NIVA 1992
	Faggruppe: Industriforurensninger	
Forfatter(e): Kristoffer Næs	Geografisk område: Vest-Agder	
	Antall sider: 16	Opplag:

Oppdragsgiver: Tinfos Jernverk A/S-Øye Smelteverk	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

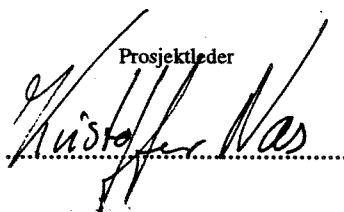
Ekstrakt: En undersøkelse av innsjøer nedstrøms manganslamdeponiet til Øye Smelteverk, har påvist høye, tildels meget høye, konsentrasjoner av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i overflatesedimentene. I Fosslandsvann var konsentrasjonene i størrelsesorden 100-250 ganger mer enn normalt. I Sagevann var PAH-verdiene 20 ganger forhøyet. Det var også tildels høye konsentrasjoner av tungmetallene sink, bly og spesielt kadmium. I Fosslandsvann var kadmium 50-200 ganger forhøyet, mens tilsvarende tall for Sagevann var 10 ganger. Det anbefales oppfølgende undersøkelser og at eventuelle effekter på organismer (fisk, bunndyr) inkluderes.

4 emneord, norske

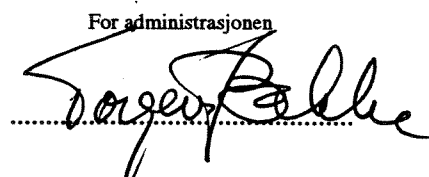
1. Sagevassdraget
2. Sedimenter
3. PAH
4. Metaller

4 emneord, engelske

1. Sagevassdraget
2. Sediments
3. Polycyclic aromatic hydrocarbons
4. Metals

Prosjektleder


Kristoffer Næs

For administrasjonen


Torgeir Bakke

ISBN 82-577-2150-6

O-91096

PAH og metaller i bunnsedimenter i Sagevassdraget, Vest-Agder

Grimstad, 29. juli 1992

Prosjektleder: Kristoffer Næs
Medarbeider: Rolf Høgberget

FORORD

Dette prosjektet er gjennomført på oppdrag av Tinfos Jernverk A/S-Øye Smelteverk i henhold til programforslag av 25. april 1991. Kontaktperson har vært laboratoriesjef Tor Tjørnholm.

Feltarbeidet er utført av Rolf Høgberget.

Grimstad, juli 1992

Kristoffer Næs

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
Forord	2
1. Konklusjoner	4
2. Innledning	5
2.1. Bakgrunn	5
2.2. Formål	5
3. Materiale og metoder	7
4. Resultater	10
5. Anbefalinger	14
6. Referanser	15

1. KONKLUSJONER

Denne undersøkelsen har hatt som formål å gi en grov beskrivelse av påvirkningen av utvalgte miljøgifter på sedimentene i vassdraget nedstrøms manganslamdeponiet til Øye Smelteverk.

Hovedkonklusjonene er:

Avrenning fra manganslamdeponiet har medført at det er høye, tildels meget høye, konsentrasjoner av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) nedstrøms deponiet. I Fosslandsvann var konsentrasjonene i størrelsesorden 100-250 ganger mere enn i områder uten punktkilder (100-250 gangers overkonsentrasjon). I Sagevann var PAH-verdiene 20-200 ganger forhøyet. Manglende erfaringsmateriale om "normalkonsentrasjoner" medfører at overkonsentrasjonene kan være høyere.

Det var også tildels høye konsentrasjoner av tungmetallene sink, bly og spesielt kadmium. I Fosslandsvann var kadmium 50-200 ganger forhøyet, tilsvarende tall for Sagevann var 10 ganger.

Denne undersøkelsen har gitt en grov beskrivelse av påvirkning på sedimenter fra manganslamdeponiet. Hvis en nøyere beskrivelse eller overvåking er ønskelig, må ytterligere undersøkelser gjennomføres. Det anbefales også å undersøke eventuelle effekter på organismer (fisk, bunndyr).

2. INNLEDNING

2.1. Bakgrunn.

Slam fra Tinfos Jernverk A/S-Øye Smelteverk deponeres på Fosselandsheia i Sagevassdragets nedbørsfelt (figur 1). I forbindelse med et uhell der et dreineringsrør for en bekk under deponiet ble ødelagt, ble slampartikler fra deponiet ført ut i vassdraget. Statens forurensningstilsyn (SFT) påla verket å gjennomføre en sedimentundersøkelse for å kartlegge eventuell påvirkning fra deponiet på Sagevassdraget.

Slamlekkasjer, trolig i hovedsak på grunn av uhell, har medført tilførsler til vassdraget av partikler som inneholder polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og tungmetaller. Man har derfor ønsket å kartlegge påvirkningen på bunnsedimentene av PAH, sink, bly, kadmium samt cyanid. Sistnevnte er påvist i utvaskingeksperimenter av slamprøver (Tryland 1976). Metallene og PAH er også påvist tidligere i høye konsentrasjoner i bunnslammet i fjorden utenfor verket (Rygg og Skei, 1986).

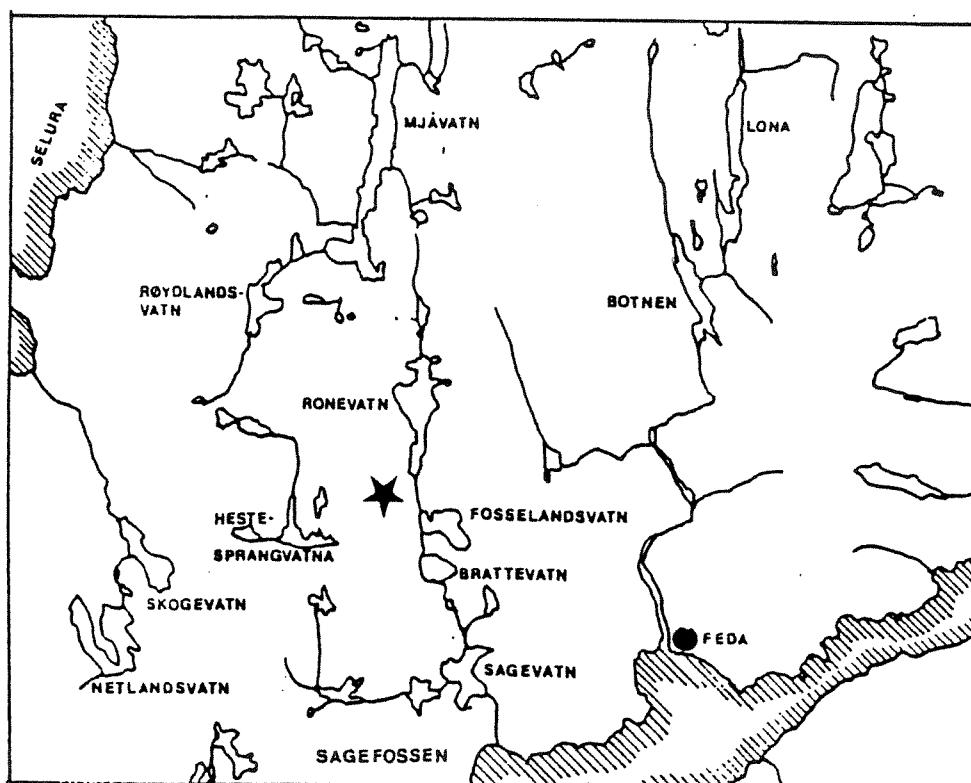
Tidligere undersøkelser av avrenning viste forurensningstilførsler fra deponiet, men små effekter på bunndyr og fisk (Rosseland et al. 1981, Tryland og Aanes 1983). Det ble også konkludert med at avrenningsvannet hadde en positiv avsyrende virkning.

2.2. Formål.

Det eksisterer relativt lite forhåndsinformasjon om avsetning av slam fra deponiet i Sagevassdraget. Det har derfor vært enighet om at man i første omgang burde gjennomføre et undersøkelsesprogram i relativt beskjedent omfang for å grovkartlegge en eventuell påvirkning.

De fleste miljøgifter, og PAH spesielt, har en sterk binding til partikler. Disse partiklene vil transporteres og sedimentere. I grovkartleggingen av eventuell påvirkning fra deponiet, er det derfor valgt å ta prøver av bunnsedimentene fra vannene nedstrøms deponiet.

Denne undersøkelsen har derfor som formål å gi en grov beskrivelse av påvirkningen av utvalgte miljøgifter på bunnsedimentene i Sagevassdraget nedstrøms deponiet.



Figur 1. Oversiktskart med Sagevassdraget og deponiet (★).

3. MATERIALE OG METODER

Det ble samlet inn sedimentprøver med en kjerneprøvetaker 21.6.91 fra Ronevann (referanse-lokalitet), Fosslandsvann, Brattevann, Lonen og Sagevann, figur 2. Prøvene ble snittet i hovedsak i 2 cm tykke skiver. Kun utvalgte prøver er analysert, resten er lagret. En oversikt over analyserte prøver og analyseparametre er gitt i tabell 1.

Tabell 1. Oversikt over analyseprøver fra Sagevassdraget.

Område	Stasjon	Dyp (m)	Sedimentsnitt (cm)	Analyseparameter
Ronevann	R1/R2	40/35	0-4	PAH, Zn, Pb,Cd,Cn ⁻ ,TOC
Fosslandsvann	F1	11	0-2	"
Fosslandsvann	F4	24	0-2	"
Brattevann	B	18	0-2	"
Sagevann	S2	14	0-2	"
Sagevann	S7	15,5	0-2	"

PAH = polysykliske aromatiske hydrokarboner

Zn = sink

Pb = bly

Cd = kadmium

Cn⁻ = total cyanid

TOC = total organisk karbon

Alle analyser er gjort på frysetørrede prøver. Innholdet av totalt organisk karbon er bestemt ved forbrenning i en CHN-elementanalysator. Konsentrasjoner av metaller er bestemt ved hjelp av atom - absorpsjon spektrofotometri etter opplutning i 50 % salpetersyre (gir ikke totalkonsentrasjon siden metaller f. eks. i gitterstrukturen ikke ekstraheres).

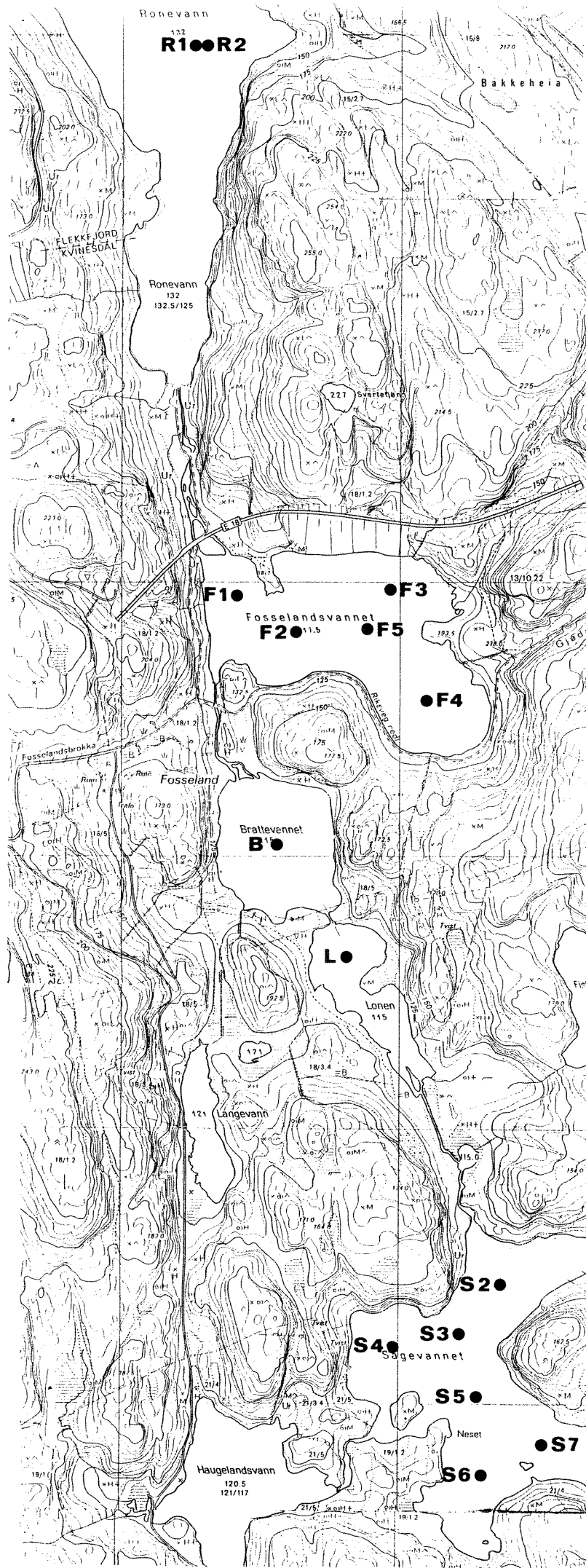
For bestemmelse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) ble 0,5-5 g frysetørket sediment tilsatt deutererte PAH som indre standarder og ekstrahert med cyklohexan i Soxhlet i 8 timer. Etter tørking med natriumsulfat ble ekstraktvolumet redusert før rensing på silikagel deaktivert med 15 % vann. Cyklohexan benyttes som elueringsmiddel. Ekstraktvolumet reduseres til 0,1-2 ml før analyse.

PAH analyseres på gasskromatograf utstyrt med splitløs injektor og kapillarkolonne. Gasskromatografen er tilkoblet en masseselektiv detektor innstilt i SIM slik at PAH identifiseres ut fra molekylionene og retensjonstid. Kvantifisering utføres ved hjelp av de tilsatte indre standarder.

Total cyanid er analysert fotometrisk etter NS 4796.

Ved en anledning, 13. mai 1992, samlet bedriften inn vannprøver fra 10-20 cm dyp i Ronevann (st.R1/R2), Fosslandsvann (st. F1), Brattevann (st. B) og Sagevann (st. S2). Disse ble analysert for innhold av mangan, bly, sink og kadmium (atomabsorpsjon), totalt organisk karbon (TOC-analysator) og pH.

Analyseresultatene fra Ronevann (referanse) gir "normalkonsentrasjoner" i et område påvirket av menneskelig aktivitet som f. eks. langtransporterte forurensninger, men uten påvirkning fra lokale punktkilder. "Normalkonsentrasjonene" vil derfor være høyere enn "bakgrunnsverdier" hvor lokaliteten ikke er påvirket av menneskelig aktivitet.



Figur. 2. Oversikt over prøvetakingsstasjoner.

4. RESULTATER

En oversikt over analyseresultatene er gitt i tabell 2 nedenfor. I tabellen er det også gitt konsentrasjoner fra områder påvirket av menneskelig aktivitet, men uten punktkilder. For metallene og organisk karbons vedkommende er verdiene hentet fra en landsomfattende undersøkelse av tungmetaller i sedimenter fra 210 innsjøer (Rognerud og Fjeld 1990). For regionen Agder og Rogaland representerer de et geometrisk middel av konsentrasjonene i overflatesedimentene fra 29 innsjøer. Verdiene inkluderer dermed påvirkning fra langtransportert forurensning. "Normal"-verdier for PAH er gitt på grunnlag av Knutzen (1989), Hindar (1988) og Hindar og Rørslett (1989), se tekst nedenfor.

Tabell 2. Tørrstoffinnhold (TS), innhold av organisk karbon (TOC), sink (Zn), bly (Pb), kadmium (Cd), total cyanid (CN⁻), PAH og prosent potensielt kreftfremkallende PAH (KPAH) i overflatesedimenter fra Sagevassdraget samt konsentrasjoner i områder uten punktkilder (Rognerud og Fjeld 1990).

Stasjon	TS %	TOC %	Zn µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	CN ⁻ µg/g	PAH µg/g	KPAH %
Ronevann:								
R1/R2	5	16	196	202	0,7	<2	27	43
Fosslandsvann:								
F1	10	7	2180	451	57	4	932	50
F4	14	7	9780	1429	219	<2	2457	51
Brattevann:								
B	9	11	643	300	16	<2	323	55
Sagevann:								
S2	7	14	560	312	12	<2	248	58
S7	10	10	386	362	8,6	<2	205	56
"Normalverdier"		17	100	225	0,9		0,5-10?	

Det knytter seg betydelig usikkerheter til "normal"-verdier for PAH i innsjøsedimenter. Basert på gjennomgang av publiserte arbeider, oppgir Knutzen (1989) normalverdier for PAH på 0,5-10 µg/g. I overflatesedimentene i to vannforekomster fra Aust-Agder uten kjente punktkilder, er det observert konsentrasjoner av sum PAH på 2. 0 og 7.0 µg/g i Brøbørvann (Hindar og Rørslett 1989) og ca. 11 µg/g i Mjåvann (Hindar 1988).

Konsentrasjonene fra Ronevann, som ligger oppstrøms avløpet fra deponiet, var tiltenkt som lokal referanse. For bly og kadmium stemmer dette godt overens med verdier fra den landsomfattende undersøkelsen av innsjøsedimenter, noe dårligere for sink. PAH var betydelig over det som antas å representere et normalområde. I ettertid har det vist seg at Flekkefjord kommune tidligere hadde en kommunal søppelfyllplass i området. Sigevann fra denne kan ha påvirket Ronevann og gitt forhøyede verdier av sink og PAH.

Resultatene viser at overflatesedimentene i de tre vannene i Sagevassdraget nedstrøms deponiet var betydelig påvirket av sink, bly, kadmium og PAH. Tabell 3 viser overkonsentrasjoner, det vil si målt konsentrasjon dividert med antatt normalverdi, i innsjøene. Som normalverdi er brukt verdier fra Rognerud og Fjeld (1990), tabell 2. Normalverdi for PAH er satt til 10 µg/g. Det bemerkes at denne er usikker og kan være opp til en tierpotens for høy.

Tabell 3. Anslagsvise overkonsentrasjoner av sink (Zn), bly (Pb), kadmium (Cd) og PAH målt i overflatesedimenter i Sagevassdraget (se tekst ovenfor).

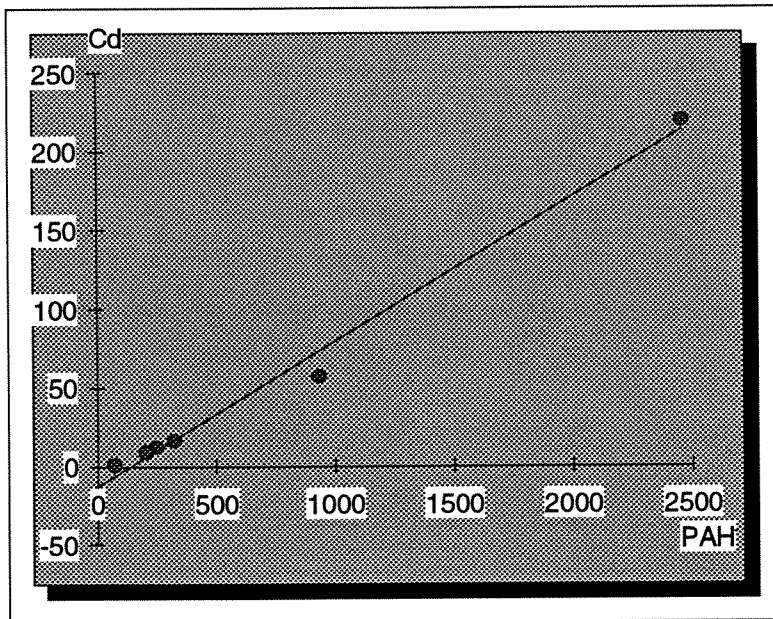
Område	Zn	Pb	Cd	PAH
Fosslandsvann	20-100	2-7	50-200	100-250 (?)
Brattevann	6	1,5	15	30 (?)
Sagevann	4-6	1,5	10	20 (?)

Tabell 3 viser at bunnsedimentene i Fosslandsvann var markert forurenset av bly, sterkt forurenset av sink, kadmium og PAH. Brattevann og Sagevann var markert påvirket av sink og sterkt forurenset av kadmium og PAH. Overkonsentrasjonene er anslagsvise og kan for PAH være betydelig høyere.

Sammensetningen av enkelt-PAH var dominert av tyngre (høy molekylvekt) PAH-forbindelser. Andelen potensielt kreftfremkallende PAH varierte fra 50-58 % for sedimentprøvene nedstrøms deponiet. I Ronevann, oppstrøms deponiet, var prosentdelen 43. KPAH-prosenten er i det området som ofte observeres ved påvirkning fra smelteverk (Næs og Oug 1991).

Det var en sterk innbyrdes sammenheng mellom metallene og PAH med korrelasjonskoeffisienter på 0,98-0,99 ($p < 0,001$). Samvariasjonene er illustrert i figur 3 hvor PAH- og Cd-konsentrasjonene er plottet mot hverandre. Dette indikerer samme kilde for påvirkningen som er avrenningen fra manganslamdeponiet. Øye Smelteverk opplyser også at, i tillegg til PAH, inneholder slammet sink, bly og kadmium (lab.sjef T. Tjørnholm, pers.med.).

Det var ingen forurensning av cyanid i sedimentene.



$$y = 0,09x - 12,8$$

$$r: \quad 0,99021$$

$$F: \quad 404,6001$$

Figur 3. Samvariasjon mellom kadmium (Cd) og sum PAH ($\mu\text{g/g}$) i overflatesedimenter fra Sagevassdraget.

Det ble ved en anledning samlet inn vannprøver fra overflatelaget i innsjøene nedstrøms deponiet. Analysene viste lave metallkonsentrasjoner. Verdiene er vist i tabell 4 nedenfor sammen med normalverdier etter Knutzen og Skei (1990) i tabell 5.

Tabell 4. Konsentrasjon av mangan (Mn, $\mu\text{g/l}$), bly (Pb, $\mu\text{g/l}$), sink (Zn, $\mu\text{g/l}$), kadmium (Cd, $\mu\text{g/l}$) og totalt organisk karbon (TOC, mgC/l) samt pH i overflatevann (10-20 cm) 13. mai 1992.

Stasjon	Mn	Pb	Zn	Cd	TOC	pH
Ronevann	20,9	<0,5	10	<0,1	1,20	4,83
Fosslandsvann	33,3	<0,5	10	<0,1	1,32	5,53
Brattevann	28,2	0,5	10	<0,1	1,26	5,53
Sagevann	29,8	<0,5	10	0,2	1,36	5,30

Tabell 5. Bakgrunnsintervaller for totalinnhold av mangan (Mn, µg/l), bly (Pb, µg/l), sink (Zn, µg/l), kadmium (Cd, µg/l) i ferskvann (etter Knutzen og Skei 1990).

Element	Konsentrasjonsintervaller (µg/l)
Mangan	2 - 500
Bly	0,05 - 0,5
Zink	0,5 - 5
Kadmium	0,005 - 0,05

Det understrekes at resultatene fra vannanalysene kun representerer et øyeblikksbilde. De kan ikke anvendes for å karakterisere metallinnholdet i vannmassene i Sagevassdraget generelt. Da må enten prøveantallet økes betydelig for å dekke forskjellige hydrologiske forhold, eller metallinnhold i vannmoser, som integrerer over tid, analyseres.

5. ANBEFALINGER

Som presisert innledningsvis, var formålet med denne undersøkelsen å gi en grovkartlegging av eventuell påvirkning på bunnsedimentene i Sagevassdraget nedstrøms manganslamdeponiet til Øye Smelteverk. Resultatene viser tildels meget sterk forurensning av bunnsedimentene. Rapporten gir imidlertid ikke en detaljert beskrivelse av forurensningsgraden i bunnslammet i de enkelte vannene. Hvis det er ønskelig, anbefales det å analysere ytterligere, lagrede prøver.

Det er videre kun blitt analysert prøver fra det øverste laget av sedimentet. Det anbefales at prøver fra vertikale snitt ned i bunnslammet analyseres. Det vil gi informasjon om historisk utvikling i belastning.

Hvis det skal etableres en overvåking av vassdraget på grunn av endrede utslippsmengder, må tilleggsanalyser gjennomføres for å ha et statistisk holdbart materiale egnet til overvåking.

Det er tidligere i 1980 og 1982 gjennomført undersøkelser om påvirkninger på vann, fisk og bunndyr i Sagevassdraget (Rosseland et al. 1981, Tryland og Aanes 1983). Disse undersøkelsene konkluderte med liten påvirkning. Etter påvisning av tildels sterk forurensning av sedimentene i vassdraget er det behov for en ny vurdering av de biologiske effektene av denne forurensningen.

6. REFERANSER

- Hindar, A. 1988. Overvåking av Mjåvann nedstrøms Heftingsdalen søppelfyllplass i 1987. NIVA-rapport O-85063, 17 s.
- Hindar, A. og B. Rørslett 1989. Forurensningseffekter av en barkfylling nederst i Gjerstadvassdraget i Aust-Agder. NIVA-rapport O-88105, 23 s.
- Knutzen, J. 1989. PAH i det akvatiske miljø - Opptak/utskillelse, effekter og bakgrunnsnivåer. NIVA-rapport O-87189/E-88445, 107 s.
- Knutzen, J. og J. Skei 1990. Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer samt foreløpige forslag til klassifikasjon av miljøkvalitet. NIVA-rapport O-862602/2540, 139 s.
- Næs, K. og E. Oug 1991. Sedimentenes betydning for forurensningstilstanden i Frierfjorden og tilgrensende områder. Rapport 1: Konsentrasjon og mengder av klororganiske forbindelser, polysykliske aromatiske hydrokarboner, kvikksølv og pyrolyseolje. NIVA-rap. O895903,E-90406/2570, 193 s.
- Rognerud, S. og E. Fjeld 1990. Landsomfattende undersøkelse av tungmetaller i innsjøsedimenter og kvikksølv i fisk. Statlig progr. forurensn.overvåk. rapport 426/90. SFT/NIVA, 79 s.
- Rosseland, B. O., O. K. Skogheim og T. Bremnes 1981. Avrenning fra manganslamdeponi. Vannkjemiske og fiskeribiologiske forhold i Sagevassdraget, Kvinesdal 1980. Direktoratet for vilt og ferskvannsfisk.
- Rygg, B. og J. Skei 1986. Undersøkelser i Fedafjorden 1984-1985. Delrapport 1. Sedimenter og bløtbunnsfauna. Statlig progr. forurensn.overvåk. rapport 214/86. SFT/NIVA, Oslo, 53 s.
- Tryland, Ø. 1976. Utvasking av slamprøver fra Tinfos Jernverk A/S, Øye Smelteverk. NIVA-rap. O-97/75, O-107/75, 30s.
- Tryland, O. og K.J. Aanes 1983. Slamdeponering ved norske mangansmelteverk. Fysisk-kjemisk karakterisering av dremsvann og virkning av dremsvann på biologiske forhold i resipienten. VA 21/93. NIVA-rapport O-80058.

VEDLEGG Innhold av polysykliske aromatiske hydrokarboner i sedimentene.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Øye Smelteverk
 Oppdragsnr. : 91096
 Prøver mottatt : 17.6.91
 Lab.kode : KPC 1-6
 Jobb.nr. : 91/80
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. 1 : U/g g tørrvekt
 Dato : 6.8.91
 Analytiker : Brg

1: S2 12.6
 2: S7 12.6
 3: F1 12.6
 4: B 12.6
 5: R1+R2 12.6
 6: F4 12.6

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen						
2-M-Naf.						
1-M-Naf.						
Bifenyl						
Acenaftylene						
Acenaften						
Dibenzofuran						
Fluoren						4.7
Dibenzotiofen						3.3
Fenantren	2.7	2.3	16.2	5.2	0.5	112
Antracen			5.6	1.8	1.4	24.8
2-M-Antracen				3.1	2.7	8.5
1-M-Fenantren						3.4
9-M-Antracen			2.6			12
Fluoranten	2.1		8.8	3	0.8	40.1
Pyren	5.2	3.2	6.4	2.4	0.8	31.2
B(a)A*	4.8	2.8	28.5	8	0.4	147
Trif/Chry.	20	21.1	145	41.6	1.9	466
B(b)fluoranten*	58	51.9	222	68.7	ca 7	513
B(j,k)fluoranten*	22.8	18.3		26.8		149
B(e)P	48.7	43.7	184	58.1	4	317
B(a)P*	14.1	8.8	60	20.1	0.7	125
Ind. (1,2,3-cd)pyr.*	25.1	23.3	93.7	31.1	3.3	186
Dibenz. (a,c/a,h)ant.* 1	10.2	8.5	35.1	11.6		70
B(ghi)perylene	26.1	21.1	93.7	30.8	3	194
Coronen						
Dibenzopyrener*	8.5		30	10.8		50
SUM	248.3	205	931.6	323.1	26.5	2457
Derav KPAH(*)	143.5	113.6	469.3	177.1	11.4	1240
%KPAH						
%Tørrstoff						

Ann. Deteksjonsgrense $\mu\text{g/g}$

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).

Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomerer.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
ISBN 82-577-2150-6