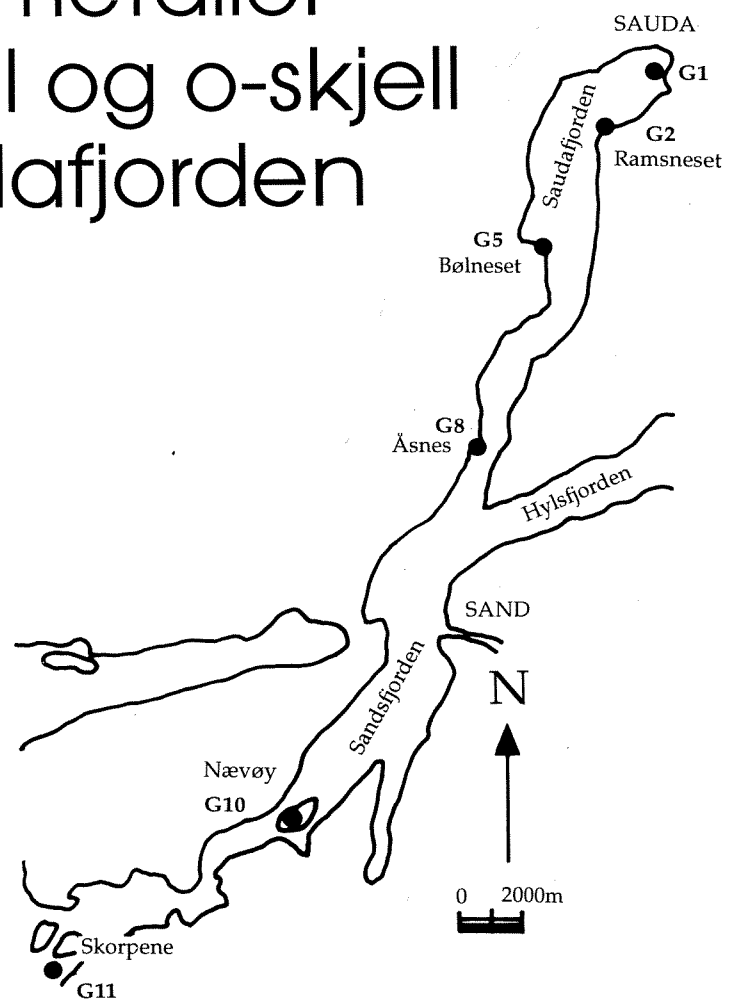


0-90168

PAH og metaller i blåskjell og o-skjell fra Saudafjorden

1993-1994



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.: O-90168	Undernr.:
Løpenr.: 3251	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 173, Kjelsås 0411 Oslo Telefon (47) 22 18 51 00 Telefax (47) 22 18 52 00	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47) 37 04 30 33 Telefax (47) 37 04 45 13	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47) 62 57 64 00 Telefax (47) 62 57 66 53	Vestlandsavdelingen Thormøhlensgt 55 5008 Bergen Telefon (47) 55 32 56 40 Telefax (47) 55 32 88 33	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47) 77 68 52 80 Telefax (47) 77 68 05 09
--	---	--	---	--

Rapportens tittel: PAH og metaller i blåskjell og o-skjell fra Saudafjorden 1993 - 1994.	Dato: 3/5-95	Trykket: NIVA 1995
	Faggruppe: Marin økologi	
Forfatter(e): Jon Knutzen	Geografisk område: Rogaland	
	Antall sider: 23	Opplag:

Oppdragsgiver: Elkem Mangan Sauda.	Oppdragsg. ref.:
---------------------------------------	------------------

Ekstrakt:

I 1993 - 1994 ble det fortsatt registrert forhøyet innhold av polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i blåskjell og o-skjell fra Saudafjorden. Overkonsentrasjonene var ca. 7 - 20 ganger i blåskjell og omkring 8 - 120 ganger i o-skjell. avtagende fra innerst til 5 km ut i fjorden. Motsatt den nedadgående tendens i de senere år, ble det i 1994 konstatert en økning, som var særlig markert i o-skjell. Også avløpsanalysene tydet på økte utslipp av PAH. Sammenhengen mellom utslippstall og PAH-nivåene i skjell blir usikker ved bare én prøvetaking av skjell i året. Metallanalysene ga 2 - 5 ganger overkonsentrasjon av bly og mangan i blåskjell. Dette er omlag som tidligere.

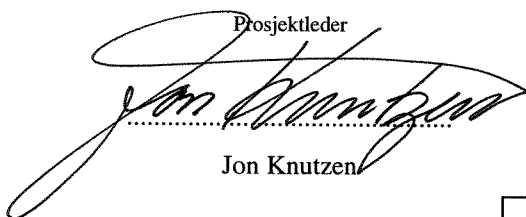
4 emneord, norske

1. PAH
2. Metaller
3. Overvåking
4. Industriutslipp

4 emneord, engelske

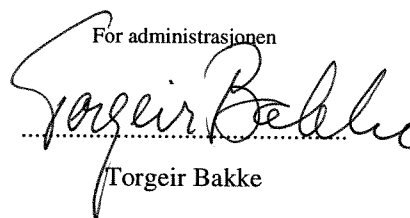
1. PAH
2. Metals
3. Monitoring
4. Industrial effluents

Prosjektleder



Jon Knutzen

For administrasjonen



Torgeir Bakke

ISBN-82-577-2724-5

Norsk institutt for vannforskning

O-90168
PAH OG METALLER I BLÅSKJELL OG O-SKJELL FRA
SAUDAFJORDEN 1993 - 1994

Oslo,

3. mai 1995.

Prosjektleder:

Jon Knutzen

Medarbeidere:

Lasse Berglind
Frank Kjellberg
Tom Tellefsen

Forord

Denne undersøkelsen er utført på oppdrag fra Elkem Mangan Sauda. Hovedkontakter med oppdragsgiver har vært Jan Rob og siden Anne Kaldheim og Anne Brit Opheim. Bedriften har organisert innsamling av prøver ved lokale dykkere, Tore Abotnes, Vidar Langøy og John Oxaal, og har dessuten gitt opplysninger om utslipp.

Undersøkelsene er en oppfølging av tidligere observasjoner i 1974 - 76, 1980 - 81, 1986 - 87, 1990 og 1991 - 92.

Ved NIVA har Lasse Berglind vært hovedansvarlig for PAH-analysene, mens opparbeidelse av prøvene er gjort av Frank Kjellberg og Tom Tellefsen. Metallanalysene er utført ved gruppen for uorganiske analyser.

Oslo, 3. mai 1995.

*Jon Knutzen
prosjektleder*

INNHold

SIDE

FORORD	2
1. KONKLUSJONER OG TILRÅDINGER	4
2. BAKGRUNN OG FORMÅL	5
3. MATERIALE OG METODER	7
4. RESULTATER OG DISKUSJON	8
4.1 PAH i skjell	8
4.2 Skjellenes metallinnhold	13
5. EVENTUELL VIDERE OVERVÅKING	16
6. REFERANSER	18
VEDLEGG	20

1. KONKLUSJONER OG TILRÅDINGER

- I Analyser av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i blåskjell og o-skjell fra Saudafjorden i 1993 - 94 viste fortsatt forhøyede nivåer. Jevnført med et "antatt høyt bakgrunnsnivå"¹⁾ var det overkonsentrasjoner i blåskjell på ca. 7 - 20 ganger og i o-skjell ca. 8 - 120 ganger; høyest innerst i havnebassenget og avtagende utover mot Bølneset (figur 1). Overkonsentrasjonene av de potensielt kreftfremkallende forbindelsene (KPAH) var av samme størrelsesorden, men sannsynligvis noe større enn for sum PAH i o-skjell fra innerste stasjon.
- II Motsatt den tendens til minsket forurensningsnivå som har gjort seg gjeldende til 1993, ble det i 1994 observert en økning i særlig o-skjells PAH-innhold. Økningen faller sammen med større utslipp i 1994. Realiteten i observasjonene må likevel anses som usikker pga. bare en prøvetaking i året og dermed mulig tilfeldige utslag av variasjoner i skjellenes PAH-innhold gjennom året.
- III Blåskjell viste 2 - 5 ganger forhøyet blyinnhold, men med et ikke forstått utbredelsesmønster i relasjon til stasjonenes avstand fra Sauda. Også manganinnholdet i blåskjell viste overkonsentrasjoner på 2 - 5 ganger.
- For alle metallene ble det - i likhet med tidligere - registrert markerte høyere konsentrasjoner i o-skjell enn blåskjell. Pga. sparsomme eller manglende referanseverdier i o-skjell er det vanskelig å angi overkonsentrasjoner, men mye av forskjellen fra blåskjell må tilskrives artsspesifikke akkumuleringsegenskaper.
- IV Sammenlignet med 1986 viste skjellene lavere metallinnhold. Unntatt for bly i blåskjell fra Ramsneset og Bølneset var det også en delvis og usikker tendens til minskning jevnført med 1990 - 1992.
- V Skjellenes spiselighet må vurderes av næringsmiddelmyndighetene. I denne forbindelse er det ønskelig med en særlig vurdering av blyinnholdets betydning både alene og sammen med PAH (relevans for om det har noen hensikt å fortsette overvåkingen av metaller).
- VI Det nåværende overvåkingsopplegget dekker bare spørsmålet om spiselighet av skjell fra området innenfor Bølneset. For eventuell revurdering av kostholdsråd trengs data for skjell fra Åsnes og for lever av torskefisk fanget henholdsvis på strekningen Bølneset - Åsnes og innenfor Ramsneset (figur 1).

For å bedømme om det er noen utvikling fra år til år trenges hyppigere observasjoner i skjell på minst en lokalitet (eventuelt bare i én av artene).

Det tilrås at Statens forurensningstilsyn og bedriften drøfter hvilke formål overvåkingen skal ha og legger opp til et undersøkelsesprogram i samsvar med konklusjonene. Den nå reduserte analysefrekvensen for PAH i avløpsvann anses som utilstrekkelig for å beregne utslippsmengde.

¹⁾ På bakgrunn av nyere data nedjustert til det halve av øvre grense for kl. I i SFTs klassifiseringsstystem for miljøkvalitet.

2. BAKGRUNN OG FORMÅL

Elkem Sauda har hatt store utslipp til Saudafjorden av bl.a. polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). En del av disse forbindelsene er potensielt kreftfremkallende. I de senere år er PAH-utslippene blitt sterkt redusert; i 1991 - 1994 til omkring 2 - 4% av 1988-belastningen (tabell 1). Også utslippene av suspendert stoff (partikkelmateriale), mangan og sink har minsket betraktelig.

Tabell 1. Utslipp av PAH, mangan, sink og suspendert stoff fra Elkem Sauda 1988 - 1994, kg/døgn (middel/månedlig variasjon).

ÅR	PAH	MANGAN	SINK	SUSP.STOFF
1988	≈ 9 (2 - 27)	94 (20 - 205)	20 (6 - 56)	1317 (600 - 2600)
1989	≈ 7 (3 - 14)	15 (4 - 43)	10 (1.1 - 39)	1130 (150 - 2000)
1990	1.1 (< 0.1 - 5.4)	4.5 (0.5 - 12)	4.6 (0.3 - 11)	219 (13 - 1050)
1991	0.25 (0.07 - 1.15)	1.2 (0.4 - 3.5)	2.2 (0.2 - 8.3)	18 (9 - 26)
1992 ¹⁾	0.13 (0.07 - 0.23)	1.3 (0.8 - 2.4)	2.1 (0.1 - 8.2)	16 (9 - 26)
1993	0.13 (0.05 - 0.30) ²⁾	0.9 (0.7 - 1.3)	2.5 (0.3 - 9.1)	17 (9 - 27)
1994	0.39 (0.33 - 0.44)	1.6 (0.7 - 3.2)	8.8 (4.5 - 16.9)	24 (10 - 46)

¹⁾ Produksjonsstans i desember (utslipp i bare 11 mnd.).

²⁾ Ikke målinger i mars - april.

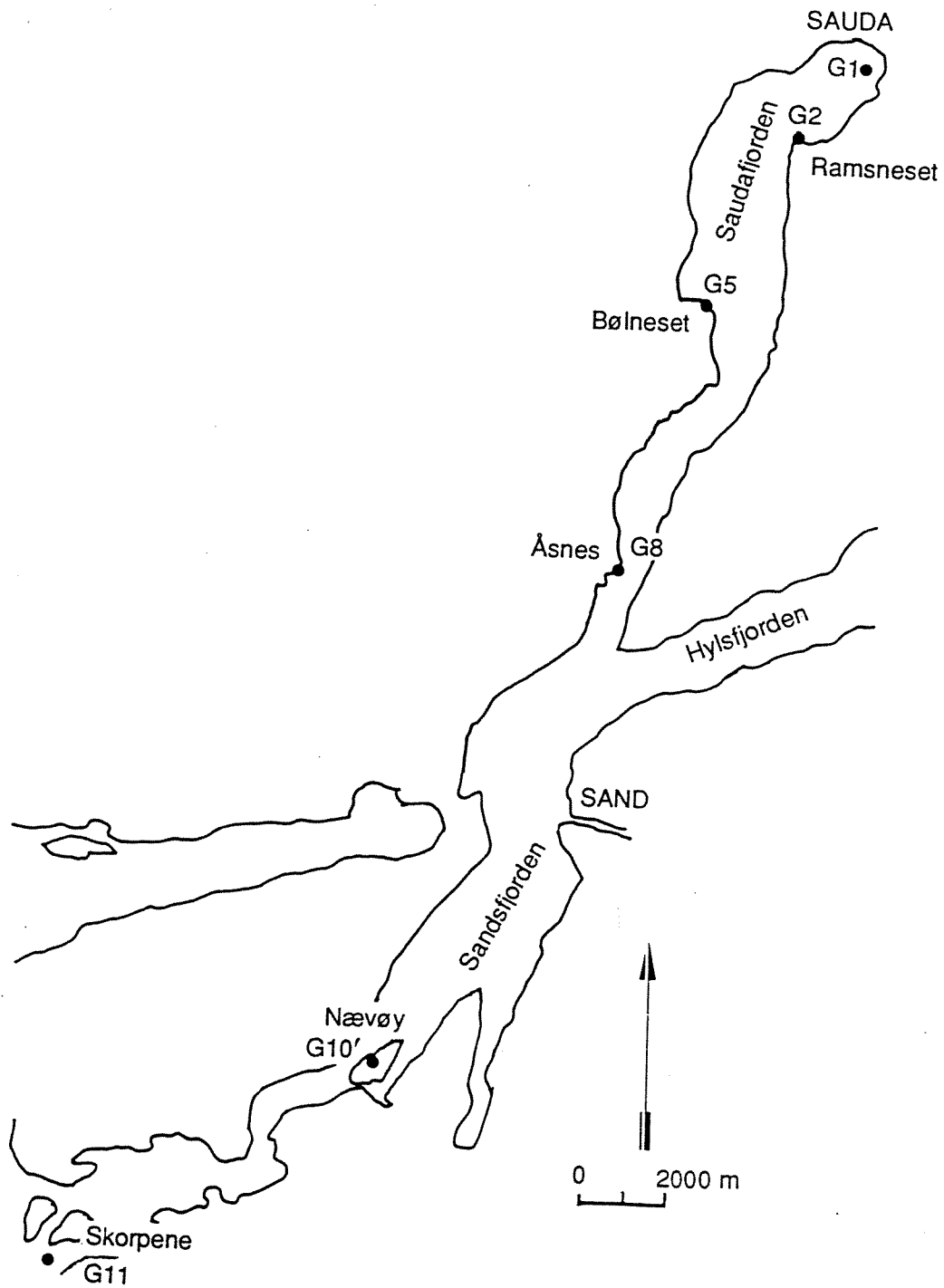
For suspendert stoff, mangan og sink baserer tallene i tabellen seg på døgnprøver analysert av bedriften. Metallene er analysert på filtrerte prøver (Whatman GF/C). PAH er analysert ved NIVA, inntil 1993 i månedlige blandprøver, i 1994 redusert til 5 månedsblandprøver.

For 1994 kan bemerkes at det synes å ha vært en tydelig økning i utslippene av PAH og sink.

På grunn av PAH-forurensningen i fisk og muslinger fra 1986 - 87 og 1990 (Knutzen og Skei, 1988; Knutzen 1991a) frarådet Statens Næringsmiddeltilsyn i 1992 konsum av skjell og lever av fisk fanget innenfor Åsnes (figur 1).

Undersøkelser i 1991 og 1992 viste markert lavere PAH-konsentrasjoner i både skjell og fisk (Knutzen og Berglind, 1993). Imidlertid var det fremdeles overkonsentrasjoner i lever av torsk fra indre fjord, og i enda større grad for muslinger. Forholdene i ytre del av fjorden var vanskelig å bedømme fordi torskeprøvene i 1992 var fra munningen av Hylsfjorden, m.a.o. utenfor Saudafjorden. Dessuten ble det bare samlet inn o-skjell fra ytterste stasjon, ikke blåskjell, som er mer utsatt for lette sotpartikler i overflatelaget. Mye av de tidligere utslippene er lagret i sedimentene, der det særlig i indre fjord er høye PAH-konsentrasjoner (Knutzen og Skei, 1988, Næs, 1991).

Overvåkingen i 1993 - 94 omfatter skjellprøver fra st. G5 og innover (figur 1). Formålet begrenser seg dermed til å følge utviklingen mht. PAH og metaller i o-skjell og blåskjell fra denne del av fjorden.



Figur 1. Overvåkingsstasjoner for PAH i muslinger fra Saudafjorden/Sandsfjorden (1993 - 1994 bare i Saudafjorden ut til st. G5).

3. MATERIALE OG METODER

Blåskjell og o-skjell er samlet inn ved lokale dykkere i oktober 1993 fra stasjonene G1 og G2 (figur 1) og 24. - 26. oktober 1994 fra G1, G2 og G5.

St. G1 ved fyrlykt i havnebassenget er preget av svart mudder, men rapporteres bedre utseende-messig enn før. St. G2, Ramsneset, hadde en bunn med blanding av sand og stein. På begge lokalitetene er blåskjell samlet i 2 - 5 m, o-skjell fra 6 til 9 meters dyp. På st. G5, Bølneset, er begge arter samlet på sandbunn, blåskjell i ca. 10 meters dyp og o-skjell på omkring 25 m.

Av blåskjellene ble det i 1993 laget blandprøver av bløtdelene fra 50 stk.; fra st. G1 i størrelsesintervallet 5 - 9, mest 6 - 7 cm, fra G2 7 - 10, mest 8 - 9 cm. I 1994 var det noe færre blåskjell fra hver stasjon: 29 stk. (5 - 9 cm) fra st. G1, 25 stk. (6 - 10 cm) fra st. G2 og 22 stk. (6 - 10 cm) fra st. G5. Blandprøvene av o-skjell besto av 9 - 10 eksemplarer fra hver stasjon, i det alt vesentlige i størrelsen 10 - 14 cm. Fra 1993, men ikke i 1994, ble det notert skjøre blåskjellskall fra st. G1.

Før analyse er blandprøvene homogenisert i en TEFAL food processor.

Ved bestemmelse av PAH-komponenter ved NIVA tilsettes prøven 7 deutererte PAH-komponenter som indre standarder. Prøvene forsåpes med lut (KOH) og metanol (modifisert Grimmer og Bøhnke, 1975). Ekstraksjonen av PAH foretas med n-pentan og ekstraktet renses med DMF/vann (9:1) og ved kromatografering på silicagel. Identifisering og kvantifisering er utført med GC/MSD (masseselektiv detektor). Resultatene kontrolleres ved jevnlig analyse av internasjonalt sertifisert referansemateriale for blåskjell (SRM 1974) og eget biologisk materiale. GC/MSD-instrumentet kalibreres hyppig ved bruk av sertifiserte PAH-standardblandinger. Relativt standardavvik for gjentatte bestemmelser av enkeltforbindelser av PAH er i middel 6.4% (1.2 - 13.4%) og deteksjonsgrensen er vanligvis ca. 0.2 µg/kg våtvekt.

For metallanalysene er en innveid del-subprøve av tint homogenisert oppsluttet med salpetersyre i autoklav ved 120°C og fortynnet med destillert og avionisert vann (Norsk Standard 4780, 1. utg. juni 1988). Bestemmelsen utføres på den klare væskefasen og foretas med atomabsorpsjon i flamme eller grafittovn. Sink bestemmes ved atomabsorpsjon i flamme (NS 4770, NS 4773, 1. utg. mai 1980), mens bly, kadmium og kobber er bestemt ved flammeløs atomabsorpsjon (grafittovn) i henhold til NS 4780, NS 4781, 1. utg. juni 1988. Deteksjonsgrensene er 2.0/0.1/0.02 mg/kg våtvekt, henholdsvis for sink, bly/kobber og kadmium. Kvikksølv analyseres ved kalddamp/gullfelle, deteksjonsgrense 0.02 mg/kg. Standardavviket ved analyse av paralleller er < 2% for sink og < 5 - 10% for de øvrige. Analyse kvaliteten kontrolleres mot sertifisert referansemateriale.

4. RESULTATER OG DISKUSJON

4.1. PAH i skjell

De fullstendige resultatene for PAH i blåskjell og o-skjell 1993 - 1994 er gjengitt i vedlegg, mens hovedtallene er presentert i tabell 2 sammen med resultater fra tidligere. Utviklingen siden 1986 er også vist i figur 2 - 3, der konsentrasjonene er omregnet til tørrvektbasis for å utligne eventuelle forskjeller grunnet ulikt vanninnhold.

Tabell 2. PAH, KPAH ¹⁾ og B(a)P ²⁾ i blåskjell (*Mytilus edulis*) og o-skjell (*Modiolus modiolus*) fra Saudafjorden 1986 - 1992, µg/kg våtvekt. i.p. = ikke påvist.

Stasjonnr.	År	Blåskjell			O-skjell		
		PAH	KPAH	B(a)P	PAH	KPAH	B(a)P
St. G1	1986	278417	125606	23456	69498	37317	8202
	1990	4310	2521	332	27811	13087	2383
	1991	1996	634	109	6312	2843	446
	1992	1621	523	92	4523	1762	295
	1993	712	134	16	1639	659	231
	1994	1030	265	35	5961	3841	692
St. G2	1986	89553	44216	6173	60476	30740	5518
	1990	589	243	10	4367	2847	464
	1991	467	155	26	937	445	61
	1992 ³⁾	332	145	23	498	224	35
	1993	449	144	16	209	98	12
	1994	468	139	25	867	398	59
St. G5	1986	58276	23428	2401	13477	8309	1425
	1990	841	179	6	2330	1399	157
	1992	283	75	11	247	103	11
	1994	344	75	10	395	156	16
St. G8	1986	11886	4086	89	1816	1238	94
	1990	251	108	i.p.	279	78	2
	1992	⁴⁾	⁴⁾	⁴⁾	80	26	3

1) Sum av potensielt kreftfremkallende PAH etter IARC (1987).

2) Benzo(a)pyren, den mest kjente av KPAH.

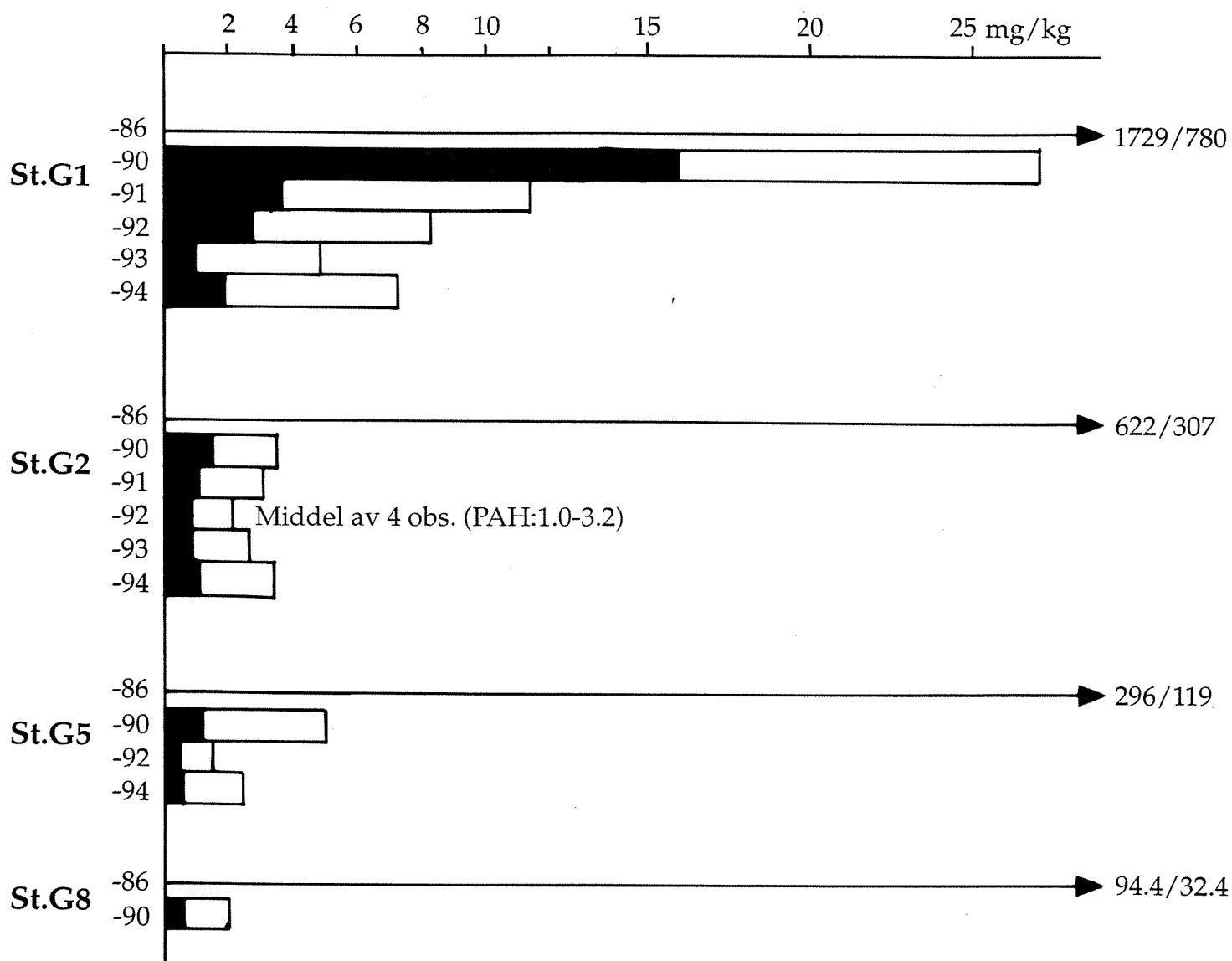
3) Middell av 4 obs. Variasjon i sum PAH 191 - 473 og 291 - 750 µg/kg i hhv. blåskjell og o-skjell.

4) Ikke funnet blåskjell.

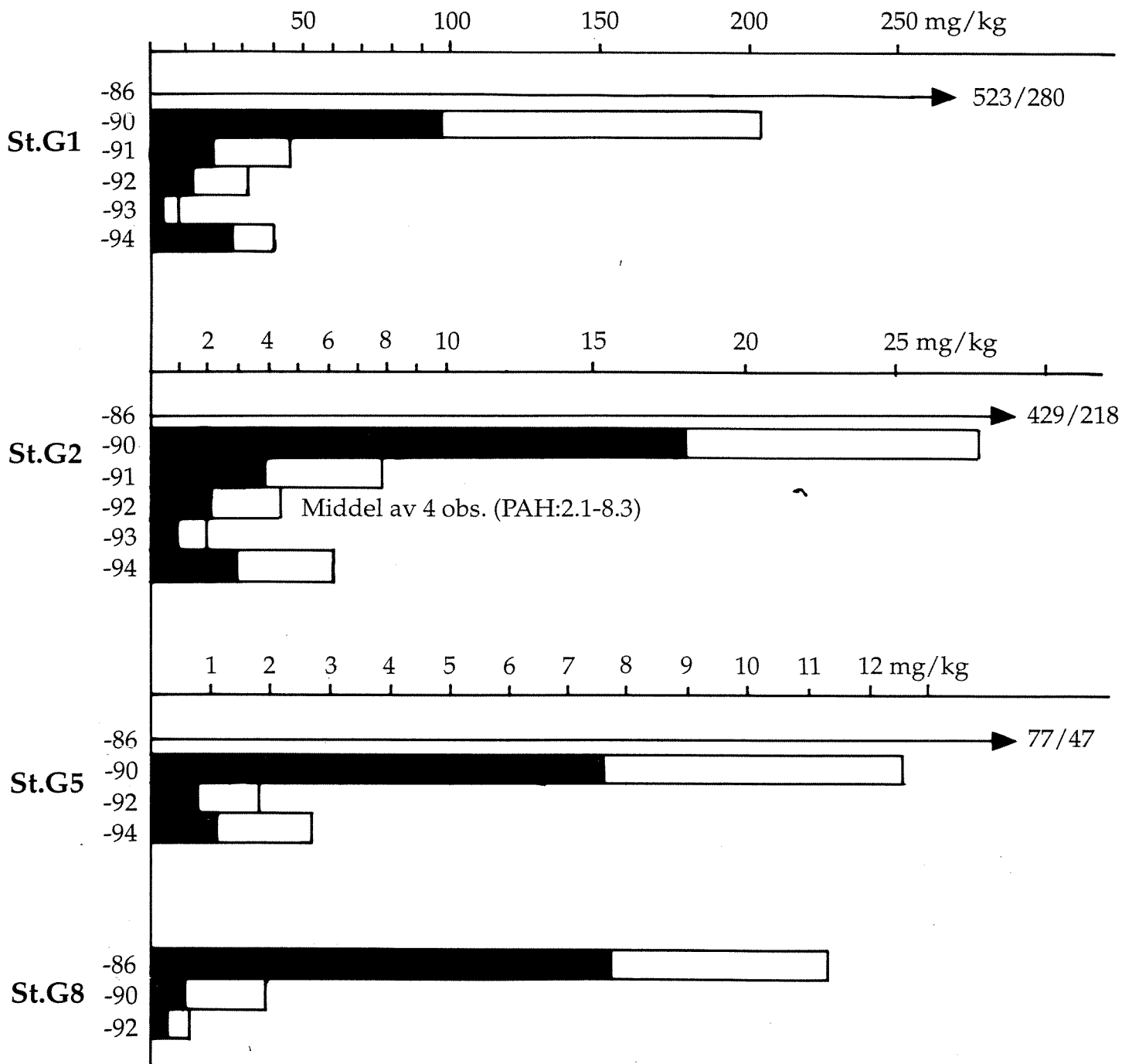
Av tabell 2 og figur 2 - 3 ses at nedgangen i PAH-innhold i skjell fra innerste prøvested fortsatte i 1993; i o-skjell også på st. G2. I 1994 ble det derimot konstatert en forholdsvis klar økning i o-skjell og en utflating av nivået hos blåskjell.

Fra st. G1 og utover til st. G5 ble det i 1994 observert et tydelig fall i konsentrasjonene. Mest fremtredende var dette i o-skjell, der forskjellen mellom de to stasjonene var omkring 15 ganger for sum PAH og 10 ganger for KPAH (tabell 2). I blåskjell var konsentrasjonsforskjellene mellom de to prøvestedene ikke mer enn ca. 3 ganger. Mesteparten av reduksjonen på denne strekningen synes å skje ut til st. G2, Ramsneset.

ha gitt større utslag i blåskjell enn i o-skjell, ikke omvendt, slik som registrert. PAH er delvis knyttet til lette sotpartikler som fraktes utover i brakkvannslaget, som belaster blåskjell mest. O-skjell er derimot mer utsatt for omgivende sedimenter og partikkeltransport langs bunnen. På grunn av at tidligere utslipp til dels gjenfinnes i bunnavleiringene, tilsier dette en stort sett jevnere belastning på o-skjell.



Figur 2. PAH og KPAH (sladdet) i blåskjell (*Mytilus edulis*) fra Saudafjorden 1986 - 1994, mg/kg tørrvekt. (OBS! - korrigeret fra Knutzen og Berglind (1993), der verdiene for stasjonene G5 og G8 ved en feil er angitt på våtvektsbasis).



Figur 3. PAH og KPAH (sladdet) i o-skjell (*Modiolus modiolus*) fra Saudafjorden 1986 - 1994, mg/kg tørrvekt. Bemerk ulike målestokker.

PAH-oppgangen i o-skjell kan sannsynligvis i hvert fall delvis forklares ved tilfeldigheter. I tillegg til individuelle variasjoner i skjellenes PAH-innhold kommer flekkvis fordeling av PAH i sediment og variasjon i utslipp.

Individuelle variasjoner i muslingers PAH-innhold er lite undersøkt, men er kjent som en betydelig usikkerhetsfaktor ved akkumulering av f.eks. metaller i blåskjell (Lobel. 1987; Lobel et al., 1989) og klororganiske stoffer i fisk (Knutzen et al., 1994, vedlegg 4) og krabbe (NIVA, unpubl.). Stor variasjon i sedimentets PAH-innhold over svært korte avstander (paralleller fra samme stasjon) er vist i Årdalsfjorden (Næs og Rygg, 1990). Det er således et kompleks av faktorer som er med på å bestemme muslingers PAH-innhold. De resulterende variasjonene gjenspeiles i svingninger gjennom året, der også biologiske forhold (gyting, fettinnhold, aktivitetsnivå) kan spille inn. Slike sesongvariasjoner, som ikke nødvendigvis har samme forløp fra år til år, kan være betydelige (f.eks. Rygg et al., 1986 og Knutzen, 1991b. Se også 1992-verdiene på st. G2 i figur 2 - 3).

Overkonsentrasjonene i Saudafjordens blåskjell 1994 kan angis til i størrelsesordenen 7 - 20 ganger fra ytterste til innerste stasjon. Tilsvarende for o-skjell i 1994 var ca. 8 - 120 ganger. Overkonsentrasjonene er da angitt i forhold til et "antatt høyt bakgrunnsnivå" (dvs. bare diffus belastning, langt fra punktkilder) på 50 µg/kg våtvekt. Dette representerer en nedjustering til halvparten av øvre grense for klasse I i SFTs klassifiseringssystem for miljøkvalitet (Knutzen et al., 1993). Bakgrunnen for denne nedjusteringen er nylige registreringer av PAH-innholdet i blåskjell fra referansestasjoner innen den norsk del av det felles internasjonale overvåkingsprogram i regi av Oslo-/Pariskommisjonen (Knutzen og Green, 1995). Middelverdi/standardavvik for 24 prøver fra denne undersøkelsen var 36/14 µg PAH/kg våtvekt, derav disykliske (ikke egentlig PAH) 19/7 µg/kg.

Intervall for overkonsentrasjoner 1994 av B(a)P og andre KPAH kan ut fra Knutzen og Green (1995) anslås til ca. 5 - 25 og 10 - 350 (?) i henholdsvis blåskjell og o-skjell. Anslaget for o-skjell er usikkert og med forbehold fordi data fra referanseområder mangler for denne arten. Mht. sum PAH er det liten grunn til å tro at "bakgrunnsnivået" i de to artene er vesentlig forskjellig. O-skjell synes imidlertid i større grad enn blåskjell å ha en selektiv anrikning av PAH med relativt høy molekylvekt, herunder de potensielt kreftfremkallende forbindelsene som vanligvis dominerer KPAH (se imidlertid nedenfor).

I tabell 3 er det gjort en oppsummerende sammenstilling av PAH-profilene (PAH-mønstrene) i blåskjell og o-skjell sammenlignet med avløpsvannet fra Elkem Sauda (rådata oppbevart på NIVA). Profilene er gitt som % av sum PAH for benzo(a)pyren, (B(a)P), KPAH og fire grupper av forbindelser karakterisert ved **avtagende** løselighet og (delvis) **økende** molekylvekt.

- F + Fl + P (Fenantren, fluoranten, pyren)
- BA + T/C (Benz(a)antracen og trifenylen/chrysen)
- BFl + BP (benzofluorantener og benzopyrener)
- IP + BPe (Indeno (1,2,3,cd) perylen og benzo(ghi)perylene).

For detaljer i PAH-sammensetningen henvises til rådata i vedlegg.

Av tabellen ses at begge arter anriker de "tyngre" PAH jevnført med avløpsvannets sammensetning. Videre fremgår at o-skjell gjør dette i større grad enn blåskjell, hvilket er i samsvar med det som også har vært observert i andre smelteverksresipienter (f.eks. Knutzen, 1989, 1991b).

I resultatene fra 1993 - 1994 gjenspeiles denne forskjellen i artenes akkumuleringsegenskaper også i den andel KPAH utgjør av totalt PAH-innhold - gjennomsnittlig 47% i o-skjell mot 26% i blåskjell. Ved tidligere registreringer i Saudafjorden har andelen KPAH i blåskjell vært høyere, men da forårsaket av et til dels bemerkelsesverdig høyere innslag av den "lettere" og mest løselige av de kreftfremkallende forbindelsene - benz(a)antracen. Særlig i 1990 var dette markert (Knutzen, 1991a), men også i 1991 - 92 og 1993 - 94 utgjorde BA alene 30 - 60% av KPAH i blåskjell, mot 10 - 25% i o-skjell.

Tabell 3. Gjennomsnittlig PAH-profil i avløpsvann (n = 15), blåskjell (n = 5) og o-skjell (n = 5) fra Saudafjorden 1993 - 1994. Profilene er gitt som % av sum PAH (middel/standard-avvik/variasjon) for utvalgte grupper av forbindelser (se tekst) og benzo(a)pyren (B(a)P).

Stoffer	Avløpsvann	Blåskjell	O-skjell
F + Fl + P	54/11/33 - 79	48/5/43 - 56	13/4/7 - 19
BA + T/C	5/2/2 - 9	16/5/13 - 25	13/4/8 - 18
BFl + BP	7/4/1 - 15	22/7/15 - 29	52/6/43 - 58
IP + BPe	≈ 2/-/ < 0.5 - 4	5/1/4 - 6	14/7/6 - 24
SUM	67/12/37 - 88	92/2/89 - 94	92/3/88 - 93
KPAH	8.3/3.8/ < 2 - 15	25.6/5.4/19 - 32	47.4/10.0/40 - 64
B(a)P	1.4/0.9/0 - 3.0	3.5/1.1/2 - 5	8.4/4.2/4 - 14

I utslippet er det også et betydelig innslag av lettere komponenter (25 - 30%), som nesten ikke gjenspeiles i analysene av muslinger (ikke vist i tabell 3). Det mest slående eksemplet er acenaftylen, som i avløpsvannet opptrådte i varierende, men ofte høye konsentrasjoner ((0) 7 - 37% av sum PAH, mot bare 1 - 2% av muslingenes PAH-innhold).

Sammenlignet med 1989 (Knutzen, 1991a) og 1991 - 92 (Knutzen og Berglind, 1993), synes avløpet å ha fått relativt mindre innhold av BFl + BP og BA + T/C og dermed også av KPAH. Når KPAH likevel ikke avtar i muslingene, indikerer også dette at de tyngre PAH har størst bestandighet i omgivelsene og som gruppe senest omsetning/utskillelse i de to indikatorartene.

4.2. Skjellenes metallinnhold

Resultatene fra 1993 - 94 er vist i tabell 4 (våtvektsbasis), mens utviklingen siden 1986/1990 ses av tabell 5 (tørrvektsbasis).

Tabell 4. Bly, kadmium, sink, mangan og kobber i blåskjell (*Mytilus edulis*) og o-skjell (*Modiolus modiolus*) fra Saudafjorden 1993 - 94, mg/kg våtvekt.

Art, st., år	Pb	Cd	Zn	Mn	Cu	% tørrst. ¹⁾
Blåskjell						
G1 1993	1.82	0.22	25.8	23.0	0.82	14.7
1994	1.34	0.21	33.0	18.4	-	14.0
G2 1993	3.54	0.39	24.5	13.2	0.83	16.9
1994	2.57	0.32	16.7	10.6	-	13.7
G5 1994	2.00	0.29	22.6	14.9	-	14.3
O-skjell						
G1 1993	7.19	2.82	133	107	8.61	17.5
1994	6.59	1.69	188	124	-	14.2
G2 1993	16.0	4.17	313	84	5.35	14.3
1994	11.5	3.22	228	113	-	13.7
G5 1994	10.3	2.74	193	96	-	14.5

¹⁾ Fra bestemmelse av PAH i parallelle prøver.

Tabell 5. Utvikling 1986 - 1994 i metallinnhold i blåskjell og o-skjell fra Saudafjorden, mg/kg tørrvekt.

Art, st., år	Pb	Cd	Zn	Mn	Cu
Blåskjell					
G1 1990	20.8	5.2	377	152	13.2
1991	≈ 3.0	≈ 1.8	≈ 250	≈ 225	-
1992	9.0	2.0	212	1580 ¹⁾	3.1
1993	12.4	1.5	176	156	5.6
1994	9.6	1.5	235	131	-
G2 1986	21.3	7.7	546	396	13.9
1990	14.0	2.6	305	115	14.6
1991	≈ 5.6	≈ 2.2	≈ 230	≈ 175	-
1992	8.0	2.4	158	210	4.1
1993	20.9	2.3	145	78	4.9
1994	18.8	2.3	122	77	-
G5 1986	24.2	6.0	233	152	8.9
1990	6.0	1.1	180	91	18.0
1994	14.0	2.0	158	104	-
O-skjell					
G1 1992	131	34.3	2292	1168	62.8
1993	41	16.1	760	611	49.2
1994	46	11.9	1324	873	-
G2 1992	130	31.8	3188	1652	55.8
1993	112	29.2	2189	587	37.4
1994	84	23.5	1664	825	-
G5 1994	71	18.9	1331	662	-

¹⁾ Reanalysert med omlag samme resultat.

Målinger av **metallinnholdet i blåskjell** (tabell 4) viste **mangan**verdier 2 - 5 ganger høyere enn et "antatt høyt bakgrunnsnivå" (Knutzen og Skei, 1900). Et "normalnivå" på under 30 mg/kg tørrvekt (≈ 5 - 6 mg/kg våtvekt) bekreftes av data hos Børnes (1994) fra midtre/ytre Hardangerfjorden. Imidlertid må det fremdeles tas forbehold for manglende observasjoner av mangan i blåskjell fra sterkt brakkvannspregede områder (som Saudafjorden), der bakgrunnsverdiene kan være noe høyere. Det må likevel antas at forhøyelsen primært har sammenheng med bedriftens manganutslipp (tabell 1).

Tilsvarende overkonsentrasjoner (2 - 5 ganger "høyt bakgrunnsnivå") er konstatert for **bly** i blåskjellene fra 1993 - 94. Den øvre grense for klasse I på 5 mg/kg tørrvekt (< 1 mg/kg våtvekt) i SFTs klassifiseringssystem (Knutzen et al., 1993) er bekreftet ved analyse av vel 100 prøver fra referansestasjoner langs norskekysten (Knutzen og Green, 1995).

Fordelingen av blynivåene er bemerkelsesverdig ved at de høyeste nivåene opptrer ved st. G2, og at 1994-skjellene fra st. G5 inneholdt mer bly enn ved innerste stasjon. Det samme mønster ses i o-skjell (tabell 4). Det er ikke kjent noe om utslipp/tilførsler som kan forklare en slik fordeling.

Innholdet av de øvrige metaller i blåskjell - **kadmium, sink og kobber** - lå omkring "høyt bakgrunnsnivå" (kadmium, sink) eller under.

Metallnivået i o-skjell ses (tabell 4) å ligge generelt og markert over det som er registrert i blåskjell (3 - 10 ganger høyere). Som nevnt i forrige rapport fra overvåkingen i Saudafjorden, er det sparsomt med referansedata for o-skjell, men en betydelig del av forskjellen er naturlig betinget (kfr. ref. i Knutzen og Berglind, 1993).

Sammenlignet med 1986 har det vært større eller mindre nedgang i konsentrasjonene av alle metaller i blåskjell (tabell 5). Unntatt bly i prøvene fra st. G2 og G5, har det også delvis vært en tendens til minskning etter 1990 - 92. Den relativt betydelige økning fra 1993 til 1994 i utslippet av sink (tabell 1) ble ikke, eller bare i liten grad, reflektert i blåskjellverdiene.

Siden det ikke finnes tilførselsdata, er det høyere blyinnholdet på lokalitetene G2 og G5 vanskelig å bedømme. Uansett dreier det seg ikke om store forskjeller, og tilsynelatende tendenser må anses usikre.

For o-skjell finnes ingen tilsvarende økning i blyinnholdet jevnført med 1992-registreringene, men heller en nedgang (tabell 5). Også for de øvrige metaller ses at det har vært en tendens til minskning.

5. EVENTUELL VIDERE OVERVÅKING

Det nåværende overvåkingsopplegg har meget begrenset informasjonsverdi for fjordens bruker-interesser. Programmet kan anses å dekke spørsmålet om spiselighet av skjell fra Bølneset og innover, men én årlig prøveinnsamling neglisjerer usikkerhet knyttet til variasjoner gjennom året og gjør en sammenligning fra år til år tvilsom. Når skjellene har et hurtig opptak og en halverings-tid for utskillelse av PAH på dager/få uker (kfr. ref. i Knutzen, 1989b og Knutzen og Næs, 1994), vil ikke varierende utslipp utjevnes nok i blåskjellene for slike sammenligninger.

Rådet fra Statens Næringsmiddeltilsyn om ikke å spise lever av fisk fanget innenfor Åsnes, vil neppe justeres geografisk uten data fra fisk som er fanget på strekningen Bølneset - Åsnes. Data for fisk fra munningen av Hylsfjorden (Knutzen og Berglind, 1993) gir ikke tilstrekkelig grunnlag for en slik vurdering. For eventuelle opphevelse av rådet også for indre fjord, kreves analyse av fisk fanget innenfor Ramsneset.

Også spørsmålet om mulig spiselighet av skjell i ytre fjord er udekket ved det nåværende opplegg.

Konklusjonen av dette er at overvåkingsprogrammet bør endres til i hvert fall å dekke noen av følgende mulige formål:

- A. Utvikling fra år til år mht. PAH-forurensningen i skjell og dermed en sjekk på om gjennomførte og mulige nye forurensningsbegrensende tiltak virker etter hensikten. (Dette vil også belyse om de diffuse tilførsler er så store at de i seg selv bidrar sterkt til å bevare nåværende forurensningsnivå).
- B. Spiseligheten av skjell i ytre fjord.
- C. Spiseligheten av fisk.
- D. Årsaken til og utbredelsen av blyforurensning i skjell.
- E. PAH-utslippets influensområde.

For punkt A isolert sett, vil det være hensiktsmessig å begrense PAH-observasjonene i skjell til én stasjon, eventuelt også bare en av artene (blåskjell), men med prøvetaking 5 - 6 ganger i året. Samtidig må kontrollprogrammet for avløpsvann holdes på et tilforlatelig nivå, dvs. i hvert fall analyser av 2-måneders blandprøver 6 ganger i året. 2 analyser pr. år er utilstrekkelig.

For å dekke punkt B, kreves minst én observasjon i året av PAH-innholdet i o-skjell og blåskjell fra st. G5 og st. G8

Hvis man skal gjøre noe med punkt C, trenges blandprøver av minst 10 torsk (alternativt hvitting, hyse) som er fanget mellom Bølneset (st. G5) og Åsnes (St. G8), eventuelt det samme fra innenfor st. G2, Ramsneset. Bare lever behøves analysert.

Punkt D faller delvis utenfor resipientovervåkingens ramme, idet kartlegging av mulige kilder må antas mest viktig. Oppgaven kan være vanskelig og omfattende pga. det ovennevnte fordelingsmønster, med delvis høyere verdier ved st. G2 enn st. G5 og forhøyelser så langt ut som st. G5. Hvorvidt saken er anstrengelsene verdt, bør derfor gjøres avhengig av om næringsmiddelmyndighetene anser skjellenes blyinnhold som begrensende for spiseligheten. Sporing av blykontamineringens utbredelse krever prøver fra ytre fjord og helst også fra Sandsfjorden. (Det

moderate forurensningsnivået og utbredelsesmønsteret kan indikere uvanlig høyt blyinnhold i ferskvannsavrenningen til fjorden).

Spørsmålet om PAH-utslippets influensområde (pkt. E) er muligens mest av generell interesse for forskning og sentralforvaltning, men kan i tilfellet kombineres med eventuell sporing av blyforurensningens utbredelse (punkt D).

6. REFERANSER

- Børnes, C., 1994. En reevaluering av Hardangerfjorden som produksjonsområde for blåskjell med hensyn på tungmetaller. Hovedfagsoppgave ved Universitetet i Bergen, Institutt for fiskeri- og marinbiologi/Fiskeridirektoratets ernæringsinstitutt. Vårsemesteret 1994, 84 s. + vedlegg.
- Grimmer, G. og H. Bøhnke, 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbon profile analysis of high-protein foods, oils and fats by gas chromatography. *J. AOAC* 58: 725-733.
- IARC (Int. Agency Res. Cancer), 1987. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. Supp. 7, Lyon, 440 s.
- Knutzen, J., 1989a. PAH i det akvatiske miljø - opptak/utskillelse, effekter og bakgrunnsnivåer. NIVA-rapport 2205, 107 S. ISBN 82-577-1497-6.
- Knutzen, J., 1989b. Tiltaksorientert overvåking av Sunndalsfjorden, Møre og Romsdal. Delrapport 2. Miljøgifter i organismer 1987. Rapport 347/89 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 2273, 34 s. ISBN 82-577-1572-7.
- Knutzen, J., 1991a. Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og metaller i blåskjell og øskjell fra Saudafjorden/Sandsfjorden 1990. NIVA-rapport 2582, 25 s. ISBN-82-577-1924-2.
- Knutzen, J., 1991b. Overvåking i Vefsnfjorden for Elkem Aluminium Mosjøen 1989 - 91. Delrapport 2: Miljøgifter i organismer. NIVA-rapport 2622, 48 s. ISBN 82-577-1926-9.
- Knutzen, J. og L. Berglind, 1993. PAH og metaller i fisk og muslinger fra Saudafjorden 1991 - 1992. NIVA-rapport 2960, 25 s. ISBN 82-577-2365-7.
- Knutzen, J. og N. Green, 1995. "Bakgrunnsnivåer" av miljøgifter i fisk, blåskjell og reker. Data fra utvalgte norske prøvesteder innen den felles overvåking under Oslo-Paris kommisjonen (Joint Monitoring Programme - JMP) 1990 - 1993. Rapport 594/95 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport, under trykking
- Knutzen, J. og K. Næs, 1994. Effekter av utslipp fra aluminiumsindustri i det marine miljø. NIVA-rapport 3103, 45 s. ISBN 82-577-2524-2.
- Knutzen, J. og J. Skei, 1988. Tiltaksorientert overvåking i Saudafjorden 1986 - 1987. Rapport 309/88 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 2109, 50 s. ISBN 82-577-1388-0.
- Knutzen, J., B. Rygg og I. Thélin, 1993. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Virkninger av miljøgifter. SFT-veiledning 93:03 (TA-293/1993), 20 s. ISBN 82-7655-103-3.
- Knutzen, J., L. Berglind, E. Brevik, N. Green, M. Oehme, M. Schlabach og J.U. Skåre, 1994. Overvåking av miljøgifter i fisk og skaldyr fra Grenlandsfjordene 1992. Rapport 545/93 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 2989, 127 s. ISBN 82-577-2427-0.

- Lobel, P.B., 1987. Short-term and long-term uptake of zinc by the mussel, *Mytilus edulis*: A study in individual variability. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 16: 723-732.
- Lobel, P.B., S.P. Belkholde, S.E. Jackson og H.P. Longerich, 1989. A universal method for quantifying and comparing the residual variability of element concentrations in biological tissues using 25 elements in the mussel *Mytilus edulis* as a model. Mar. Biol. 102: 513-518.
- Næs, K. og B. Rygg, 1990. Overvåking av Årdalsfjorden. Sedimenter og bløtbunnsfauna i 1989. NIVA-rapport 2385, 51 s. ISBN 82-577-1665-0.
- Næs, K., 1991. Frigivelse av PAH fra forurenset sjøbunn. NIVA-rapport 2667, 74 s. ISBN 82-577-2021-6.
- Rygg, B., B. Bjerkeng og J. Molvær, 1988. Grenlandsfjordene og Skienselva 1985. Rapport 245/86 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVArapport 1900, 79 s. ISBN 82-577-1119-5.

VEDLEGG

Rådata for analyser av PAH og metaller i skjell

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : SAUDAF
 Oppdragsnr. : 90168
 Prøver mottatt : 13.12.94
 Lab.kode : AER 1-4
 Jobb.nr. : 94/217
 Prøvetype : Biologisk materiale fra okt. 1993
 Kons. i : Ug/kg våtvekt
 Dato : 22-2.95
 Analytiker : Brg

- 1: Blåskjell st.G1, fyrlykt
 2: Blåskjell st G2, Ramsneset
 3: O-skjell st G1, fyrlykt
 4: St.G2 Ramsneset okt.-93 O-skjell
 5:
 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	1.7	0.2	1.2			
2-M-Naf.	1.8	0.3	1	0.1		
1-M-Naf.	2	0.5	1.9			
Bifenyl	0.4	0.1	0.4	0		
2,6-Dimetylnaftalen	1	0.4	1.5	0.1		
Acenaftylen	11.8	6	26	0.6		
Acenaften	4.7	2.2	7.8	0.1		
2,3,5-Trimetylnaftalen	0.8	0.6	0.8	0.4		
Fluoren	12	6.5	32	3.2		
Fenantren	42	21	23	1.7		
Antracen	21	8.1	44	1.6		
1-Metylfenantren	7.3	2.7	14	0.2		
Fluoranten	186	101	150	10		
Pyren	173	76	59	2.5		
Benz(a)antracen*	47	86	?	9.2		
Chrysen	43	25	267	12		
Benzo(b)fluoranten*	41	23	236	29		
Benzo(j,k)fluoranten*	8.7	4.7	38.7	11		
Benzo(e)pyren	40	36	196	52		
Benzo(a)pyren*	16	16	231	12		
Perylen	7.8	3.1	35	2		
Ind.(1,2,3cd)pyren*	16	11	103	26		
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)	5.6	3	50	11		
Benzo(ghi)perylene	21	16	120	24		
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	711.6	449.4	1639.3	208.7		
Derav KPAH(*)	134.3	143.7	658.7	98.2		
%KPAH	18.9	32.0	40.2	47.1		
%Tørrstoff	14.8	17	17.5	10.6		

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

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : SAUDAF
 Oppdragsnr. : 90168
 Prøver mottatt : 19.12.94
 Lab.kode : GDQ 1-6
 Jobb.nr. : 94/219
 Prøvetype : Bilogisk materiale (Blå- og O-skjell)
 Kons. i : Ug/kg våtvekt
 Dato : 16.2.95
 Analytiker : Brg

- 1: G1 Fyr v/kai 24.10.94. *Blåskjell*
 2: G2 Ramsnes 24.10.94. B
 3: G5 Bølneset 26.10.94 B
 4: G1 Fyr v/kai 24.10.94. *O-skjell*
 5: G2 Ramsnes 24.10.94. O
 6: G5 Bølneset 26.10.94. O

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	4	3	2	9	3	3
2-M-Naf.	3	3	2	6	3	2
1-M-Naf.	3	2	1	6	2	2
Bifenyl	1	1		4	1	
2,6-Dimetylnaftalen	2	1	1	4	1	1
Acenaftylene	10	3	3	84	12	4
Acenaften	3	1	1	20	3	1
2,3,5-Trimetylnaftalen	1	1		1	1	
Fluoren	7	2	2	64	4	2
Fenantren	31	12	8	33	10	5
Antracen	34	4	3	87	7	3
1-Metylfenantren	6	2	2	23	2	1
Fluoranten	158	133	127	428	128	37
Pyren	296	53	43	255	25	6
Benz(a)antracen*	75	57	26	897	66	16
Chrysen	68	28	19	179	56	17
Benzo(b)fluoranten*	139	49	33	2090	196	74
Benzo(j,k)fluoranten*	x)	x)	x)	x)	34	19
Benzo(e)pyren	99	61	42	603	150	119
Benzo(a)pyren*	35	25	10	692	59	16
Perylen	17	4	2	123	11	2
Ind. (1,2,3cd)pyren*	15	8	6	159	41	28
Dibenz. (a,c/a,h)ant.* 1)	1			3	2	3
Benzo(ghi)perylene	22	15	11	191	50	34
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	1030	468	344	5961	867	395
Derav KPAH(*)	265	139	75	3841	398	156
%KPAH	25.7	29.7	21.8	64.4	45.9	39.5
%Tørrstoff	14	13.7	14.3	14.2	13.7	14.5

Deteksjonsgrense 1 ug/kg

x)-inkludert i benzo(b)fluoranten

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

Sum av * utgjør KPAH.

(lib)jok-90168-2

1) Bare (a,h)-isomeren.

ANALYSERESULTATER fra NIVAS LIMS.

Rapportert: 22/03-94

OBS!! Klagefrist 14 dager f.o.m. rapporterings-dato. Oppgi rekvisisjonsnr og PrNr.

Kontaktperson : JOK Prosjektnr : O 90168 Stikkord : Sauda fj.
 Rekvisisjonsnr: 1993-05032 Godkjent av: IMB Godkjent dato: 940322
 Rekvisisjon registrert : 931102

Analysevariabel		Cd-B	Cu-B	Mn-B	Pb-B	TTS/%	Zn/fl-B
Enhet ==>		µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%	µg/g
Metode ==>		E2	E2	E2	E2	B3	E1
PrNr PrDato Merking							
001		0.22	0.82	23.0	1.82	14.7	25.8
002		0.39	0.83	13.2	3.54	16.9	24.5
003		2.82	8.61	107	7.19	17.5	133
004		4.17	5.35	84.4	16.0	14.3	313

ANALYSERESULTATER fra NIVAS LIMS.

Rapportert: 06/03-95

OBS!! Klagefrist 14 dager f.o.m. rapporterings-dato. Oppgi rekvisisjonsnr og PrNr.

Kontaktperson : JOK Prosjektnr : O 90168 Stikkord : Sauda fj.
 Rekvisisjonsnr: 1994-02813 Godkjent av: IMB Godkjent dato: 950306
 Rekvisisjon registrert : 941219

Analysevariabel		Cd-B	Mn-B	Pb-B	Zn/fl-B
Enhet ==>		µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Metode ==>		E2	E2	E2	E1
PrNr PrDato Merking					
001!	941024	0.211	18.4	1.34	33.0
002	941024	0.322	10.6	2.57	16.7
003	941026	0.285	14.9	2.00	22.6
004	941024	1.69	124	6.59	188
005	941024	3.22	113	11.5	228
006	941026	2.74	96.4	10.3	193

PrNr 001 + Metallres. er oppgitt på våtvekt.



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2724-5