

RAPPORT LNR 3483-96

Kobberbelastning i forbindelse med vasking og impregnering av fiskenøter



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
O-94200	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
3483-96.	

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

Rapportens tittel: Kobberbelastning i forbindelse med vasking og impregnering av fiskenøter	Dato: Mai 1996	Trykket: NIVA 1996
	Faggruppe: Miljøgifter	
Forfatter(e): Torbjørn M. Johnsen Morten Schaanning Ketil Hylland	Geografisk område: Hordaland	
	Antall sider: 51	Opplag:

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn (SFT)	Oppdragsg. ref.: Monika Lathi
--	---

Ekstrakt: Formålet med undersøkelsen har vært å kartlegge i hvilken grad vasking og impregnering av nøter forårsaker kobberbelastning i notvaskerienes nærområder og om kobberet fra notvaskeriavfall har vært biotilgjengelig. Tre lokaliteter i Hordaland med ulike strømforhold og belastningsgrad har vært undersøkt. Resultatene viser at det både i sedimentene og i biologisk materiale nær vaskeriene er betydelige overkonsentrasjoner av kobber. I områder hvor strømforholdene er gode, er belastningen mer diffus enn på lokaliteter med relativt liten strøm. Akkumuleringsforsøk viste at kobberet i notvaskeriavfallet er biotilgjengelig for en del evertebrater, og kobber utvasket fra slikt avfall har en tydelig negativ effekt på planktoniske alger. H₂S i sedimentet synes å binde kobberet kjemisk slik at mindre lekker ut i porevannet og hindrer dermed en del negative miljøeffekter.

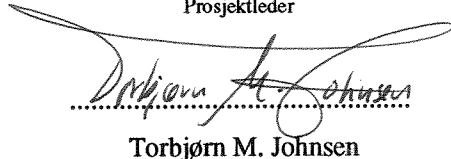
4 emneord, norske

1. Sjøresipient
2. Kobber
3. Effekter
4. Akvakultur

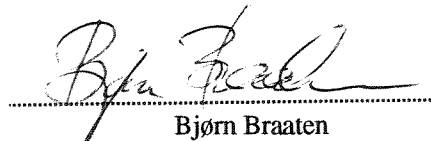
4 emneord, engelske

1. Marine recipient
2. Copper
3. Effects
4. Aquaculture

Prosjektleder


.....
Torbjørn M. Johnsen

For administrasjonen


.....
Bjørn Braaten

ISBN 82-577-3023-8

O-94200

KOBBERBELASTNING

I

FORBINDELSE MED

VASKING OG IMPREGNERING

AV

FISKENØTER

Bergen 17. mai 1996

Prosjektleder: Torbjørn M. Johnsen

Medarbeidere: Morten Schaanning
Ketil Hylland

FORORD

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) fikk i oppdrag av Statens forurensningstilsyn (SFT) å gjennomføre en undersøkelse for å kartlegge utbredelsen av kobber i sediment og organismer rundt notvaskerier og om kobberet i notvaskeriavfall var biologisk aktivt.

Hos Rabben Fiskeredskap A/S har Svein Ove Rabben vært en meget samarbeidsvillig og interessert kontaktperson. Ved Sotra Not og Trål A/S og MOWI A/S har henholdsvis Per Andresen og Svein Lokøy vært kontaktpersoner som velvillig har gitt informasjon om rutiner, vaskemengder osv. ved de to bedriftene.

Dykkerne Rune Byre, Jan Even Ø. Nilsen og Jan Erik Stiansen takkes alle for utmerket arbeid under materiale- og datainnsamling på de tre undersøkte lokalitetene. Ellers rettes en takk til Ågot Gjertsen for assistanse i forbindelse med gjennomføring av toksisitetstester med planktonalger.

Hos NIVA har Morten Schaanning og Torbjørn M. Johnsen hatt hovedansvaret for henholdsvis sedimentundersøkelsene og de biologiske undersøkelsene. Ketil Hylland har gjennomført bioakkumuleringsforsøkene med kobberforurensede sediment. Rapporteringen har vært delt mellom Morten Schaanning (sediment), Ketil Hylland (bioakkumuleringsforsøk) og Torbjørn M. Johnsen (organismer og sluttredigering).

Bergen 17. mai 1996.

*Torbjørn M. Johnsen
prosjektleder*

Innhold

Forord	2
SAMMENDRAG	4
1. INNLEDNING	6
1.1. Generelt.....	6
1.2. Lokalitetsbeskrivelser.....	7
2. MATERIALE OG METODER	14
2.1. Feltundersøkelser.....	14
2.1.1. Sediment og porevann.....	14
2.1.2. Organismer.....	15
2.2. Eksperimentelt arbeid.....	15
2.2.1. Toksitetstest - effekter på marine planktonalger.....	15
2.2.2. Bioakkumuleringsforsøk.....	16
3. RESULTATER OG DISKUSJON	17
3.1. Feltundersøkelse.....	17
3.1.1. Rabben Fiskeredskap A/S.....	17
3.1.1.1. Sediment- og porevann.....	17
3.1.1.2. Organismer.....	23
3.1.2. Sotra Not og Trål.....	25
3.1.2.1. Sediment- og porevann.....	25
3.1.2.2. Organismer.....	28
3.1.3. MOWI A/S.....	30
3.1.3.1. Sediment- og porevann.....	30
3.1.3.2. Organismer.....	33
3.1.4. Korrelasjon mellom sulfid-ion-aktivitet og kobber i porevannet.....	35
3.2. Eksperimentelt arbeid.....	38
3.2.1. Lekkasje-forsøk, effekter på marine planktonalger og akkumulering.....	38
3.2.2. Bioakkumulering - opptak i sedimentlevende evertebrater.....	41
3.2.2.1. Biotilgjengelighet, akkumulering og effekter av kobber i sediment.....	41
4. OPPSUMMERING	45
4.1. Generelt.....	45
4.2. Undersøkelser av sediment og porevann.....	45
4.3. Sammenligning av bioakkumuleringsforsøk med feltstudiene.....	46
4.4. Organismer i fjæresonen og toksitetstester.....	46
5. HOVEDKONKLUSJONER	48
REFERANSER	50

SAMMENDRAG

Formålet med denne undersøkelsen har vært å finne ut i hvilken grad kobberholdig materiale fra vaskerier som vasker og impregnerer fiskeopprett, forurenses resipienten. Derfor har kobberinnholdet i sediment, planter og dyr i nærheten av notvaskerier blitt undersøkt for å forsøke å kartlegge resipientens influensområde. I tillegg har det vært gjennomført forsøk for å se på biotilgjengeligheten av kobber fra vaskeslammet for sedimentlevende dyr og effekten på planktoniske alger.

Undersøkelsen har omfattet tre ulike notvaskeri (Rabben Fiskeredskap A/S (anlegg R), Sotra Not og Trål A/S (anlegg S) og MOWI A/S (anlegg M)). De tre anleggene ligger i områder med forskjellige topografiske og strømmessige forhold og med ulike mengder nøter til vasking i løpet av året.

Ved alle tre vaskeriene ble det i sedimentet funnet forhøyede konsentrasjoner av kobber. Konsentrasjonene økte inn mot utslippspunktene og økte opp mot sedimentoverflaten. Laveste målte kobberkonsentrasjon var $49 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment som tilsvarer tilstandsklasse II "Mindre god" etter SFTs klassifiseringssystem. Ved to av anleggene viste flere sedimentprøver svært høye kobberkonsentrasjoner (tilstandsklasse V "Meget dårlig"). Forholdet mellom kobber og sink var også unormalt høyt i forhold til upåvirkede kystsedimenter.

De laveste kobberkonsentrasjonene i sedimentet ble funnet på lokaliteten med høyest vannstrøm og lavest vaskeaktivitet (anlegg M). Lokaliteten hadde kobberkonsentrasjoner tilsvarende tilstandsklasse II etter SFTs klassifiseringssystem over et større område med økende konsentrasjoner inn mot utslippspunktet. Forholdet mellom kobber og sink var uvanlig høyt, og det var markerte gradienter av kobber i porevannet. Høyest porevannskonsentrasjoner ble registrert nærmest sedimentoverflaten og nærmest utslippspunktet. Samlet viser disse forholdene en betydelig diffus påvirkning også på denne lokaliteten.

Ved anlegg R og S, som begge er lokalisert i bukter med relativt svak strøm i vannet, viste alle undersøkte stasjoner tydelig kobberpåvirkning med sterke gradienter både i sediment- og porevannsfraksjonene og svært høye Cu:Zn forhold. Ved anlegg S ble stasjonen nærmest utslippet klassifisert som "Meget dårlig" (tilstandsklasse V), mens 6 av 12 stasjoner fikk denne klassifiseringen ved anlegg R.

Det ble ikke funnet noen klar sammenheng mellom totalt kobberinnhold i sedimentet og porevannet. En statistisk signifikant sammenheng ble derimot funnet mellom konsentrasjonen av hydrogensulfid (H_2S) og kobber i porevannet. Kombinasjonen av utslipp av organisk påvekstmateriale og langsom vannutskifting nær bunnen vil medføre økt aktivitet av sulfatreduserende bakterier og produksjon av hydrogensulfid i sedimentmiljøet. Kjemisk felling av tungt løselig kobbersulfid var derfor den mest sannsynlige årsaken til at konsentrasjonen av kobber i porevannet på de mest kontaminerte stasjonene var lavere enn på mindre kontaminerte lokaliteter beliggende ut mot mer åpne farvann.

Flytting av utslippspunktet fra havnebasseng med begrenset vannutskifting til åpnere farvann på utsiden av moloen, slik de hadde gjort på anlegg R, vil derfor kunne medføre at en større fraksjon av kobberutslippet blir mobilisert til porevannet. Dermed vil en slik omlegging etter alt å dømme medføre en økning av den biotilgjengelige fraksjonen av kobberutslippet.

I nærområdet til notvaskeriene ble det funnet tildels store mengder kobber akkumulert i de undersøkte tangartene. Bruk av ferskvann til notvaskingen fører til at når utslippsdypet er relativt lite, vil vaskevannet blandes med sjøvann og stige til overflaten, og kan ved ugunstige vind- og strømforhold føres inn til strandsonen hvor kobberet kan tas opp av og akkumuleres i tangen. Som for sedimentundersøkelsen ble de høyeste kobberkonsentrasjonene funnet ved anlegg R og de laveste ved anlegg M.

Forholdsvis lave konsentrasjoner av kobber i strandsnegl og blåskjell har sammenheng med at begge disse artene delvis er i stand til å regulere sitt kobberinnhold slik at ved periodevis kobbereksposering, som er tilfelle ved utslipp fra notvaskeri hvor utslippene er knyttet til vaskeperioder, kan disse artene tildels normalisere sitt kobberinnhold mellom hver eksponering. Disse organismene har derfor begrenset egnethet som indikatorarter for kobber.

Bioakkumuleringsforsøk med sedimentlevende evertebrater viste at etter 4 ukers eksponering i sediment med 59 og 295 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment økte kobberkonsentrasjonen i børstemarken *Nereis diversicolor* med 2 til 5 ganger, mens det i nettsnegl (*Hinia (Nassarius) reticulata*) ikke ble funnet kobberakkumulering. Resultatene for nettsnegl var i overensstemmelse med tidligere studier av kobberopptak i denne arten.

I kar tilsatt 3.400 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment døde både nettsnegl og børstemark i løpet av den første timen. Dette viste at kobber fra notvaskeriene, tilsvarende konsentrasjoner funnet på flere stasjoner rundt to av de undersøkte anleggene, kan ha akutt dødelig effekt på enkelte sedimentlevende evertebrater.

Sammenholdt med de konsentrasjoner som ble funnet i nærområdene rundt de tre anleggene, viste bioakkumuleringsforsøket at det må forventes forhøyet kobberinnhold i enkelte sedimentlevende evertebrater på alle lokaliteter som omfattes av denne undersøkelsen.

Vekstforsøk hvor planktonalgene *Chaetoceros wighamii* (kiselalge, diatome) og *Pyramimonas cf. dissomata* (flagellat) ble dyrket ved ulike konsentrasjoner av kobber utvasket fra notvaskeriavfall, viste at begge artene fikk nedsatt vekst allerede ved laveste kobberkonsentrasjon på 3,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ i vekstemediet. Diatomeen viste en noe høyere kobbertoleranse enn flagellaten som sluttet helt å vokse ved dose 13,9 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$. Forsøkene viser at kobber fra notvaskeriavfallet er svært toksisk i forhold til planteplankton.

1. INNLEDNING

1.1. Generelt

De fleste fiskeoppdrettere benytter fiskenøter for å holde oppdrettsfisken fanget innenfor mærdene. Nøtene fungerer imidlertid også som substrat for bentiske alger og dyr, og spesielt i vekstsesongen (vår, sommer og høst) skaper dette problemer fordi påveksten hindrer vannet i å passere gjennom mærene. Dessuten kan tyngden av påveksten bli så stor at nøtene synker eller revner hvis ikke rensing/vasking gjøres regelmessig. For å redusere dette problemet velges ofte impregnering av fiskenøtene som løsning. Effekten av en notimpregnering er likevel tidsbegrenset slik at vask og nyimpregnering er nødvendig etter en viss tid. Derfor har en del bedrifter spesialisert seg på denne type service ovenfor fiskeoppdretterne, mens noen store oppdrettsfirma utfører både vask og impregnering selv.

For at et impregneringsmiddel skal ha en begroingshindrende effekt, må det inneholde stoffer som forhindrer påvekst. Et slikt begroingshindrende stoff er kobber (Cu) som derfor ofte bli benyttet i impregneringsstoff til fiskenøter. Høye konsentrasjoner av kobber kan imidlertid ha uønskede miljøeffekter, og som et resultat av "føre-var-prinsippet" er derfor utslipp med høye kobberkonsentrasjoner uønsket.

Nøter som bringes inn til vasking og impregnering, har ofte påvekst både av fastsittende alger og dyr. Vaskingen renser nøtene for denne påveksten, men også gammel impregnering fjernes. Dette medfører at det produseres store mengder organisk materiale som inneholder mye rester av impregneringsstoff. På grunn av problemer med å bli kvitt dette avfallet fra vaskingen har mye av det til slutt blitt dumpet på sjøen. Selve vaskevannet, som inneholder betydelige mengder oppløst impregneringsstoff med f.eks. kobber, blir som oftest ført direkte ut i sjøen uten noen form for rensing.

Foreliggende undersøkelse kom i gang for å få kvantifisert kobberinnholdet både i slammet og vannet i oppsamlingskummene og i det materialet som blir tilført resipientene. Dessuten skulle resipientens influensområde forsøkes kartlagt ved å måle kobberinnhold i dyr og planter i strandsonen, i sedimentet og i porevannet. I tillegg ville en undersøke hvilken effekt kobberforurensning har både på bentiske og planktoniske organismer.

I de fleste sammenhenger er det ikke mulig å relatere miljøgiftkonsentrasjoner i sediment direkte til akkumulering i organismer eller gifteffekter i marine økosystem. Noen årsaker til dette er at forskjellige miljøgifter har svært ulike fysiske-kjemiske egenskaper og at egenskaper ved sedimentet som partikkelstørrelse og organisk innhold vil påvirke biotilgjengelighet. Det har vært lagt ned mye arbeid i å finne kjemiske mål for tilgjengelighet, for eksempel ved å relatere konsentrasjonen av en miljøgift til organisk innhold eller partikkelstørrelse i sedimentet. Det er i dag imidlertid generell enighet om at den eneste måten å få et mål for biotilgjengeligheten til et gitt stoff eller en stoffgruppe i marine sediment er å måle opptak eller akkumulering i sedimentlevende organismer.

Kobber er kjent for å hemme planktoniske algers primærproduksjon, men effekten er avhengig av i hvilken grad kobberet forekommer som giftig fritt toverdige kobber (Cu^{2+}) eller om det er bundet til for eksempel humuspartikler som til en viss grad inaktiverer kobberet (Davies 1978, Wood

1983). Den enkleste måten å teste dette på er gjennom vekstforsøk med planktonalger som utsettes for ulike konsentrasjoner av vann med oppløst impregneringsstoff fra vaskingen.

1.2. Lokalitetsbeskrivelser

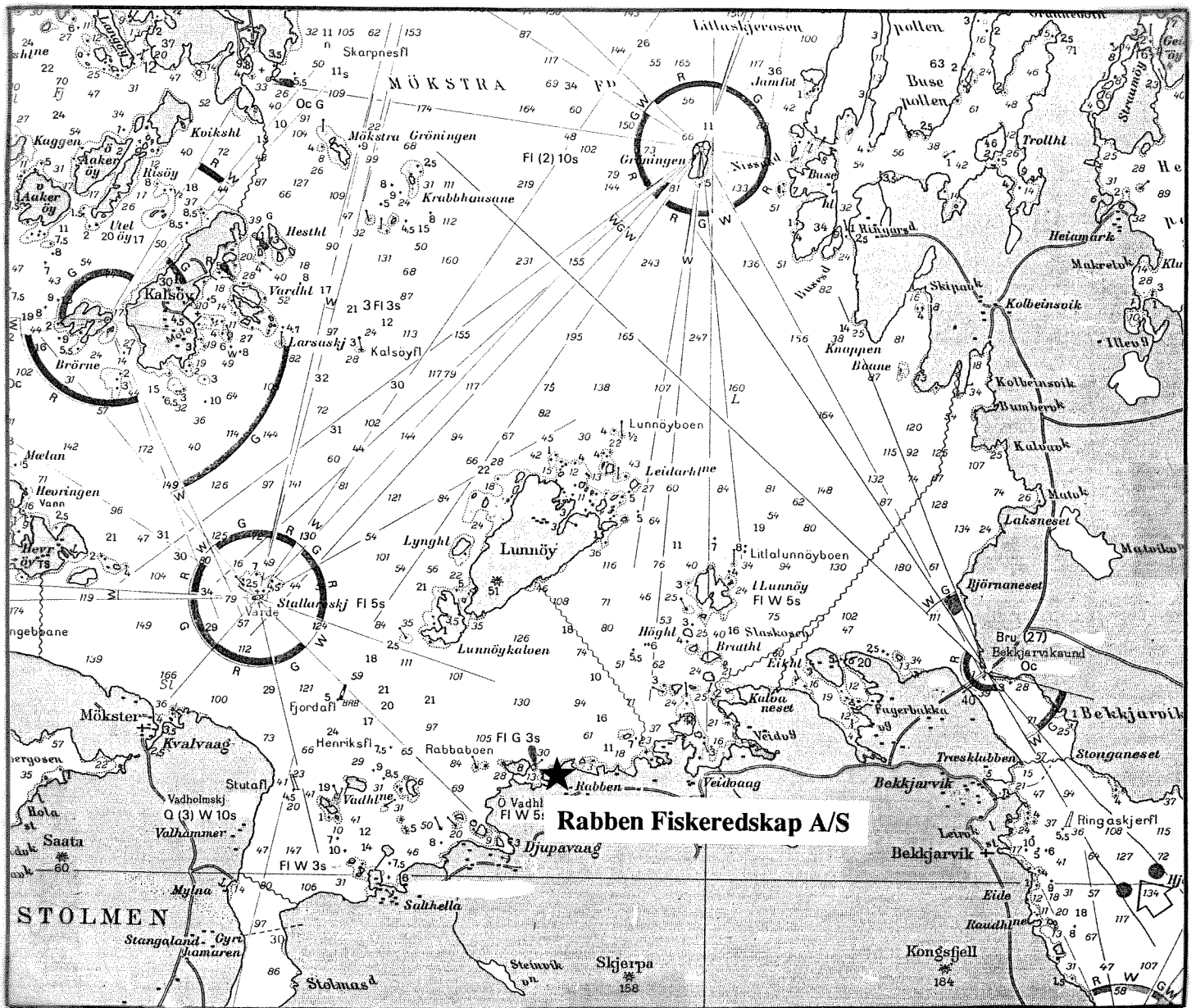
RABBEN FISKEREDSKAP A/S

Denne lokaliteten ligger på Rabben på nordvestsiden av øya Selbjørn i Austevoll kommune (fig. 1.1) og er relativt godt eksponert mot den sørlige delen av Møgstrafjorden. Rabben Fiskeredskap A/S er en bedrift som siden 1989 har hatt vasking og nyimpregnering av oppdrettsposer som et av sine tilbud til fiskeoppdrettere i området. I denne perioden er det ved bedriften foretatt vasking av ca. 800 notposer pr. år. Alt organisk og uorganisk avfall fra vaskingen av posene har blitt samlet opp i egen oppsamlingskum, mens vaskevannet har gått urensert ut i resipienten. På grunn av vanskeligheter med å få levert det kobberholdige avfallet til mottakerstasjoner, ble vaskeavfallet tømt i sjøen like ved bedriften. I de senere årene er avfallet blitt tatt vare på og deponert på land. Vaskevannet går imidlertid, som tidligere, urensert rett ut i resipienten. Impregneringen av nøtene foregår i kar uten avløp slik at denne delen av arbeidet ikke forurenser resipienten, og dette er felles for alle de tre undersøkte vaskeriene.

Selve vaskeriet ligger inne i en innestengt bukt (Rabbavika), men vaskevannet ble fram til 1994 ført gjennom ledning ned på 26 meter dyp i fjordområdet utenfor bukta. På fjellgrunnen inne i Rabbavika (se fig. 3.4) kunne det tydelig sees både grønne/blågrønne og røde/orange avsetninger i flomålet (fig. 1.2). Enverdig kobber (f.eks. CuCl_2 , Cu_2O) er ofte rødfarget, mens toverdig kobber ofte er grønn eller blågrønn (f.eks. $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (malakit), $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (azurit)). Anbefalt forbruk av impregneringsmiddel er 1 liter til 1,1 kg tørr not, og impregneringen kan for eksempel inneholde 10-30% kobberoksyd (Cu_2O). Det sier seg selv at både avfallet og vaskevannet derfor vil inneholde relativt store mengder kobber selv om mye av impregneringen forsvinner fra nota på selve oppdrettslokaliteten. Inne i selve bukten var det relativt lite planter og dyr i strandsonen og hverken blåskjell (*Mytilus edulis*) eller strandsnegl (*Littorina littorea*) var å finne. Utenfor bukten var plante- og dyrelivet mer normalt.

I dag føres imidlertid vaskevannet i ledning ned til 80 meters dyp. Dessuten planlegger bedriften å iverksette effektiv oppsamling av alt avfall fra vaskeprosessen og igangsette rensing av vaskevannet. Med effektiv rensing av vaskevann håper bedriften å kunne resirkulere vaskevann som sammen med rensing, totalt sett vil kunne gi en betydelig reduksjon i belastningen av resipienten.

Lenger inn i Rabbabukta ligger også Rabben Mekaniske Verksted A/S som siden ca. 1960 har drevet med båtrepasjoner o.l. på stedet, men som i de siste årene har hatt en dreining mot nyproduksjon av anlegg for fiskeoppdrett.



Figur 1.1. Kart over nordlige del av Selbjørn og Møkstrafjorden. Rabben Fiskeredskap A/S er markert med ★.



Figur 1.2. Bilder som viser fargeavsetninger i flomålet i Rabbavika.

SOTRA NOT OG TRÅL A/S

Sotra Not og Trål A/S ligger i Valen like sør for Knarrevik på østsiden av Lille Sotra (fig. 1.3). Bedriften har med varierende intensitet drevet med vasking av nøter siden 1986. Ved vasking av nøter impregnert med kobberholdig stoff har avfallet blitt samlet i oppsamlingskum. Avfallet fra uimpregnerte nøter har blitt sluppet ut på 10-15 meters dyp rett utenfor bedriften. Fram til 1995 vasket bedriften ca. 250 notposer pr. år. I hovedsak produserer bedriften nye nøter til forskjellige formål og bøter notposer o.l. for fiskebåter. Dette resulterer i en betydelig trafikk av større båter inn til bedriftens kai og som sannsynligvis resulterer i resuspensjon av sedimentert materiale.

Ingen andre potensielt kobberforurensende bedrifter ligger i nedslagsfeltet til Valen.

Valen må betraktes som en bukt med åpen forbindelse ut mot seilingsleden mellom Lille Sotra og fastlandet. Området står videre i forbindelse med Arefjordpollen innenfor (jfr. fig. 1.3) slik at vannstrømmen forbi bedriften er relativt god. Likevel må det antas at mye av det organiske materialet som sedimenterer utenfor bedriften, blir liggende. I hele nærområdet vokste det rikelige mengder av både grisetang (*Ascophyllum nodosum*) og blåskjell.

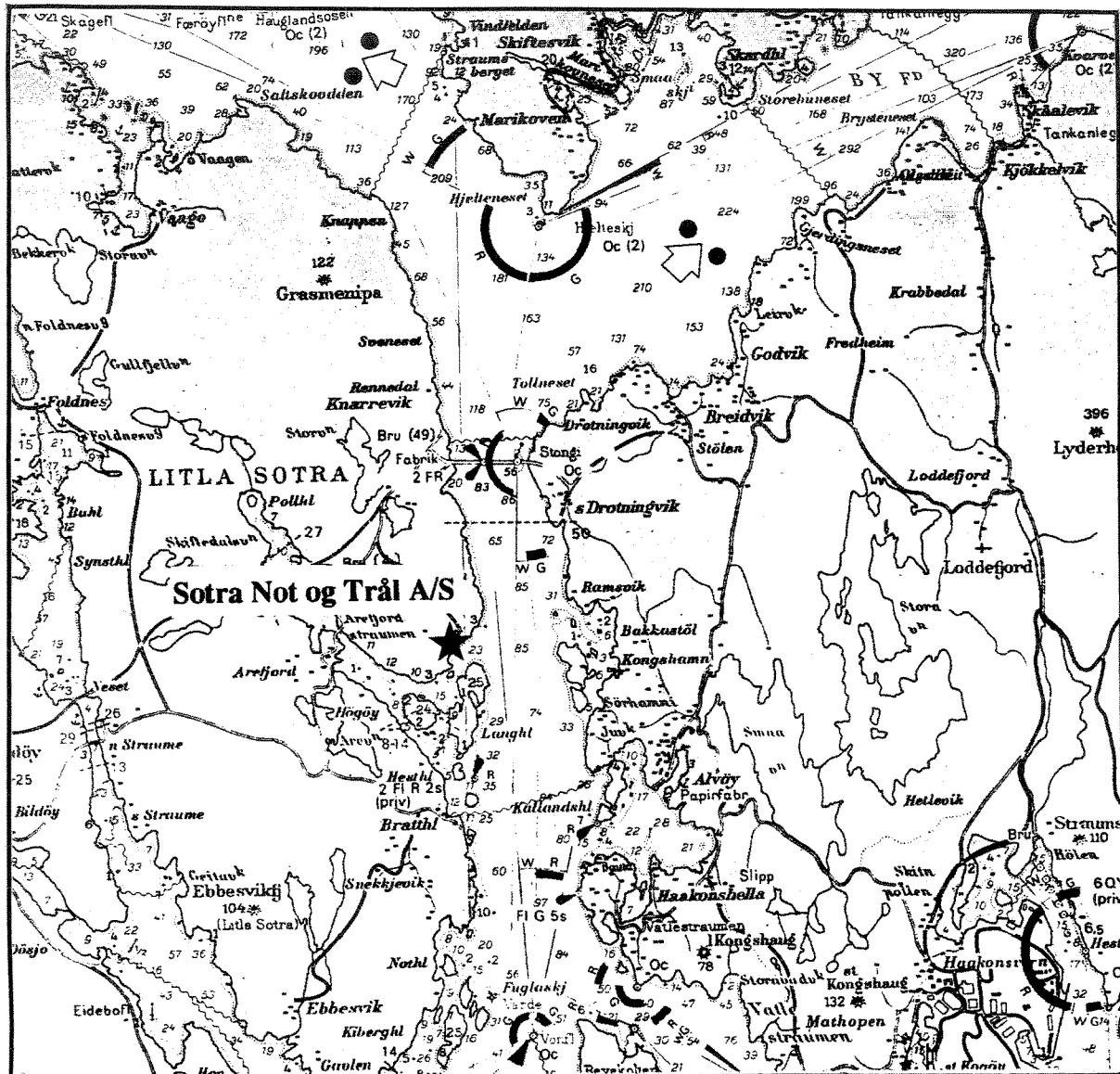
I 1995 ble det startet et eget selskap hvor Sotra Not og Trål A/S er medeier, som har vasking av notposer fra fiskeoppdrettsanlegg som sitt hovedtilbud. Selskapet har kjøpt inn en eldre bilferje og montert notvaskemaskin ombord på denne. Båten samler inn begroddede nøter hos kundene og foretar vasking på stedet eller under fart. Derfor foregår det nå bare unntaksvis vasking av notposer hos Sotra Not og Trål A/S i Valen.

MOWI A/S

MOWI A/S er et stort fiskeoppdrettsfirma med flere oppdrettsanlegg i Hordaland. For å effektivisere vaskingen og gjenimpregneringen av notposene har firmaet valgt å utføre dette arbeidet selv. De har derfor etablert et vaskeri ved Svelgen på Toftøy i Øygarden kommune like nord for Sotra (fig. 1.4). Vaskevannet føres ut på 15-20 meters dyp i sundet mellom øyene Misje og Toftøy, mens det organiske materialet og de faste restene av impregnering blir samlet opp i tank. Når tanken er full, blir innholdet levert til renholdsverket. Vaskingen har pågått på samme sted siden 1988 med en årlig aktivitet på ca. 120 notvaskinger pr. år.

Svelgen er et trangt sund som forbinder kystvannet på vestsiden av Øygarden med Hjeltefjorden. Strømmen i sundet er tildels meget sterk slik at tilført materiale lett blir fraktet bort og lite eller ingenting sedimenterer her. Plante- og dyrelivet her bar tydelig preg av å være utsatt for sterk strøm. Grisetang ble funnet kun på litt beskyttede steder, mens sagtangen (*Fucus serratus*) og taren dominerte på de mer strømutsatte stedene. Blåskjell vokste på steder som ikke var alt for sterkt eksponert for strøm og bølger.

Ingen andre kobberforurensende bedrifter eller utslipp finnes nær Svelgen.

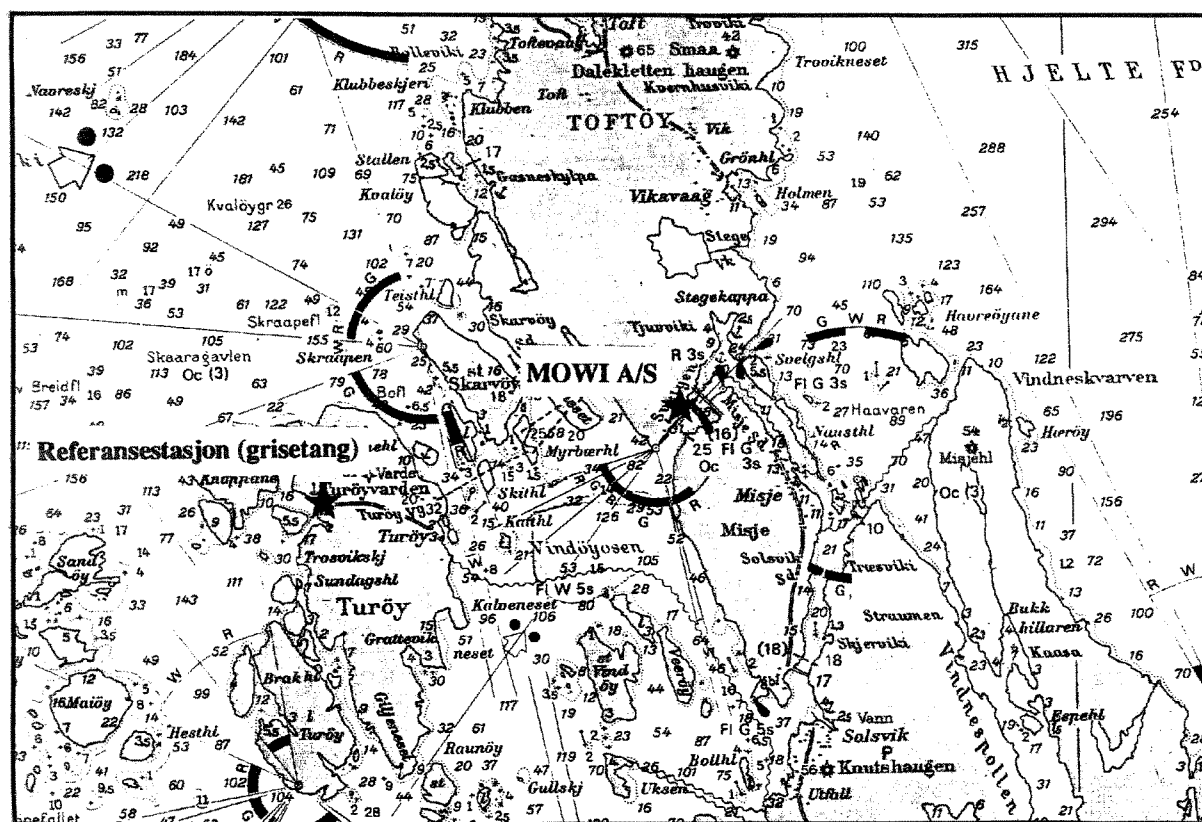


Figur 1.3. Kart over seilingsleden mellom Lille Sotra og fastlandet. Sotra Not og Trål er markert med ★.

REFERANSESTASJONER

Innsamling av grisetang til bruk som kontroll (referanse) ble foretatt på yttersiden av Turøy helt nord i Fjell kommune. Det finnes ikke noe forurensende industri e.l. i området, og stasjonen eksponeres hovedsaklig mot rent kystvann.

Som referansestasjon for blåskjell ble Herdla valgt. Skjellene ble tatt på østsiden av Valen (fig. 1.5). Herdla ligger nordvest for Askøy i et område med liten industriell aktivitet og kan derfor betraktes som et rent område.



Figur 1.4. Kart over nordlige del av Store Sotra og Toftøy. Plassering av MOWI A/S sitt notvaskeri ved Svelgen og referansestasjon på Turøy er markert med ★.

2. MATERIALE OG METODER

2.1 Feltundersøkelser

2.1.1. Sediment og porevann

Feltarbeidet ble gjennomført i perioden 20.-23. september 1994. Sedimentprøver ble innhentet fra 12 stasjoner ved Rabben Fiskeredskap A/S, 9 stasjoner ved Sotra Not og Trål A/S og 3 stasjoner ved MOWIs vaskeri. Stasjonenes plassering er inntegnet på kartene i (fig. 2.1, 2.4 og 2.7).

Kjerneprøver ble innsamlet av dykkere som benyttet acrylrør med indre diameter på 6 cm. I et provisorisk feltlaboratorium på land ble pH, redokspotensial og aktivitet av sulfid-ioner målt med elektroder, og kjernene ble snittet i 2 cm tykke sedimentskiver. Elektrodemålingene ble utført mindre enn to timer etter at prøvene ble tatt ut av sjøbunnen og mindre enn ett minutt etter at prøvens overflate ble eksponert mot oksygen i lufta.

Potensialet på sulfidelektroden, E_s , er proporsjonalt med aktiviteten av S^{2-} -ioner:

$$\text{Lign. 1} \quad E_s = E_o' + 0,0295 \text{ pS}^{2-}$$

der $\text{pS}^{2-} = -\log\{S^{2-}\}$. Omorganisert gir dette:

$$\text{Lign. 2} \quad \text{pS}^{2-} = (E_o' + E_s)/0,0295$$

Kalibrering av elektroden ga $E_o' = 0,65 \text{ V}$. Konsentrasjonen av hydrogensulfid ble beregnet fra pS^{2-} og pH som beskrevet i Schaanning (1991). For å markere at konsentrasjonen av H_2S er bestemt potensiometrisk, brukes betegnelsen pS for $-\log[\text{H}_2\text{S}]$.

Prøvene ble lagt i plastkopper og lukket tett. Prøvene ble oppbevart ved -20°C fra mindre enn 12 timer etter prøvetaking frem til opparbeiding for analyse.

Ved NIVAs laboratorium ble prøvene tint, og porevannet ble separert ved sentrifugering ved 20 000 g i 15 minutter. Mineralpartikler fjernes effektivt, men meget små og/eller organiske partikler kan følge med i porevannsprøver separert med denne metoden.

Et annet problem var at lett synlige sedimentpartikler avsatt på veggene i sentrifugerørene kunne løsne og følge med ved dekantering av sentrifugerørene. For å unngå dette problemet, ble prøvene dekantert ved å suge over porevannet med en spiss pipette. Enkelte prøver av porevannet inneholdt likevel uventet mye kobber og kan ha vært utsatt for kontaminering fra slike partikler. Disse prøvene er merket i resultattabellene.

Etter dekantering ble porevannet fortynnet med destillert og ionebyttet vann, og konsentrasjonen av kobber og sink ble bestemt med atomabsorpsjon/grafittovn.

Sedimentfraksjonen ble frysetørket, knust og ekstrahert med salpetersyre. Kobber (Cu) og sink (Zn) ble bestemt mot referensemateriale med atomabsorpsjon/flamme etter akkreditert metode. Deteksjonsgrensene var henholdsvis $5 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ og $1 \mu\text{g Zn g}^{-1}$.

På grunn av gjennomgående høyt nivå av kobber etter første gangs analyser ble tre av prøvene reanalyisert. Disse lå alle innenfor $\pm 5\%$ av de opprinnelige verdiene.

2.1.2. Organismer

Kobber løst i vann har vist seg å bli effektivt akkumulert i en del tangarter slik som grisetang (*Aschophyllum nodosum*). Konsentrasjonen av tungmetaller i tang har vist seg å være godt korrelert til belastningsgraden, og denne korrelasjonen gjør at tang kan benyttes til å fastslå belastning over tid.

Blåskjell (*Mytilus edulis*) skaffer seg mat ved å filterere partikler fra vannmassene og kan derfor være en god indikatorart for en del forurensninger.

På hver lokalitet ble det forsøkt samlet inn grisetang og blåskjell like ved bedriftenes utslippssteder og i økende avstand fra kilden. På to av lokalitetene viste det seg imidlertid vanskelig å finne de søkte artene slik at andre arter som sagtang (*Fucus serratus*), spiraltang (*Fucus spiralis*) og vanlig strandsnegl (*Littorina littorea*) måtte inngå i materialet.

Av tang ble det samlet inn ca. 25 spisser fra omtrent like mange planter, mens antallet for blåskjell og strandsnegl var henholdsvis 50 og 100. Alt materiale ble frosset ned samme dag som det ble innsamlet. Senere ble blåskjellene lengdemålt for å finne største og minste skjell og for å beregne gjennomsnittlig størrelse. Deretter ble skjellene rensset og mengden rensset materiale veiet. På strandsneglene ble huset og operculum fjernet og materialemengden veiet. Både plante- og dyrematerialet ble sendt i frosset tilstand til NIVAs laboratorium i Oslo for analyse av kobberinnhold.

2.2. Eksperimentelt arbeid

2.2.1. Toksisitetstester - effekter på marine planktkonalger

I et utlekkingsforsøk ble 143,9 g vått sediment fra sedimenteringskum ved Rabben Fiskeredskap A/S fylt på en Erlenmeyerkolbe og tilsatt 0,9 liter rent sjøvann og plassert i kjølerom ved 10°C . Etter 3 og 7 dager ble det tatt ut prøver for analyse av kobber i vannet over sedimentet.

Ved utlekkingsforsøkets 7. dag ble det tatt ut vann for gjennomføring av vekstforsøk med kiselalgen *Chaetoceros wighamii* og flagellaten *Pyramimonas cf. dissomata*. Vannet ble filtrert gjennom et $0,45 \mu\text{m}$ cellulose-nitrat filter for å fjerne partikler, og det ble tatt prøve av vannet både før og etter filtrering for å se på andelen kobber knyttet til partikler i vannet. Vekstforsøkene

ble satt opp i 200 ml Erlenmeyerkolber tilsatt 150 ml vekstmedium (Guillards medium f/2, uten EDTA-tilsetning). Til hvert forsøk ble det satt opp 6 kolber med fra 0-1.000 ml lekkasjevann (dvs. 0 - 139,3 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$). Til forsøksseriene ble det tilsatt alger slik at startkonsentrasjonen var 5 millioner celler pr. liter for begge testartene. Forsøkene ble kjørt i batchkulturer i temperatur-regulerte kulturrom ved 16°C og med en lysstyrke på ca. 60 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ med en lysperiode på 12 timer pr. dag. For å følge algenes vekstkurve, ble det daglig tatt prøver til telling. Etter 6 døgn ble forsøkene avsluttet. Algene ble talt i mikroskop ved bruk av Fuchs-Rosenthal tellekammer.

Ved forsøksavslutningen ble det også tatt prøve av en av forsøksartene (*P. cf. dissomata*), som hadde gått i det kobberholdige vannet, for å se om det i løpet av denne perioden hadde funnet sted en akkumulering av kobber i algecellene. Som kontroll ble det samtidig tatt prøve av samme art som hadde gått i vanlig vekstmedium. Algene ble filtrert ned på cellulose-nitrat membranfilter, frosset hurtig ned og sendt i frosset tilstand til NIVAs laboratorium i Oslo for analyse av kobber.

2.2.2. Bioakkumuleringsforsøk

Under feltarbeidet ble det foretatt innsamling av materiale fra oppsamlingskummene ved notvaskeriene. Til gjennomføringen av bioakkumuleringsforsøkene ble materialet fra oppsamlingskum ved Rabben Fiskeredskap A/S fraktet til NIVAs forsøksstasjon Solbergstranda ved Drøbak.

Referansesediment ble innsamlet fra Bjørnhodebukta, Håøya. Dette sedimentet har tidligere vært brukt som referansesediment og har lavt innhold av miljøgifter (se tabell 2.1). Før bruk ble sedimentet silt gjennom en 1 mm sil for å fjerne makrofauna. Det silte sedimentet inneholdt henholdsvis 1,2 μg nitrogen og 12,6 μg karbon pr. mg sediment, og 46% av partiklene var mindre enn 63 μm .

I testsystemet ble børstemarken *Nereis diversicolor* og nettsnegl *Hinia (Nassarius) reticulata* benyttet. Ingen av disse artene lever direkte av sediment. Børstemarken er relativt omnivor (altetende), men lever hovedsakelig av mindre organismer. Nettsnegl er en åtseleter, men kan også nyttiggjøre seg organisk materiale i sedimentet. Ingen av artene vil derfor ha sediment i

Tabell 2.1. Beskrivelse av testsediment.

Betegnelsen	Mengde tilsatt materiale i %	Cu (mg/kg tørrvekt)	Zn (mg/kg tørrvekt)
A = Bjørnhodebukta-sediment	0	10,4	56,9
B = 99%A + 1%E	1	192,0	107,0
C = 80%A + 20%E	20	3.400,0	900,0
D = 99,8%A + 0,2%E	0,2	59,0	70,1
E = Materiale fra oppsamlingskum	100	56.700,0	14.200,0

tarmen ved avsluttet eksponering og kan derfor analyseres direkte (etter skylling). Årsaken til at det brukes to organismer, er at det kan være artsforskjeller når det gjelder akkumulering av miljøgifter.

Materialet fra oppsamlingskummen ved Rabben Fiskeredskap A/S ble homogenisert (ved risting), og ulike mengder av dette ble blandet inn i sediment fra Bjørnhodebukta ved bruk av sementblander. Også referansesedimentet ble blandet på tilsvarende måte (men uten tilsetning av Cu-holdig materiale). Testsedimentene ble overført til glassakvarier (4 replikater av hver), og akvariene tilkoblet vann fra 60 m dyp. Etter 2-4 timer med vanngjennomstrømning ble organismer tilsatt (15 børstemark og 5 nettsnegl). Børstemarken ble veid individuelt før tilsetning. Etter 28 dagers eksponering ble det tatt prøver av sedimentet, og organismene silt ut, veid, fordelt i syrevaskede glass og frosset. Prøvene ble oppbevart nedfrosset før analyse. Det ble analysert for Zn og Cu i tre replikater fra hver art (alle individ i hvert av tre akvarier) og i en samleprøve fra hvert sediment (en blandprøve av en kjerne fra hvert akvarium).

3. RESULTATER OG DISKUSJON

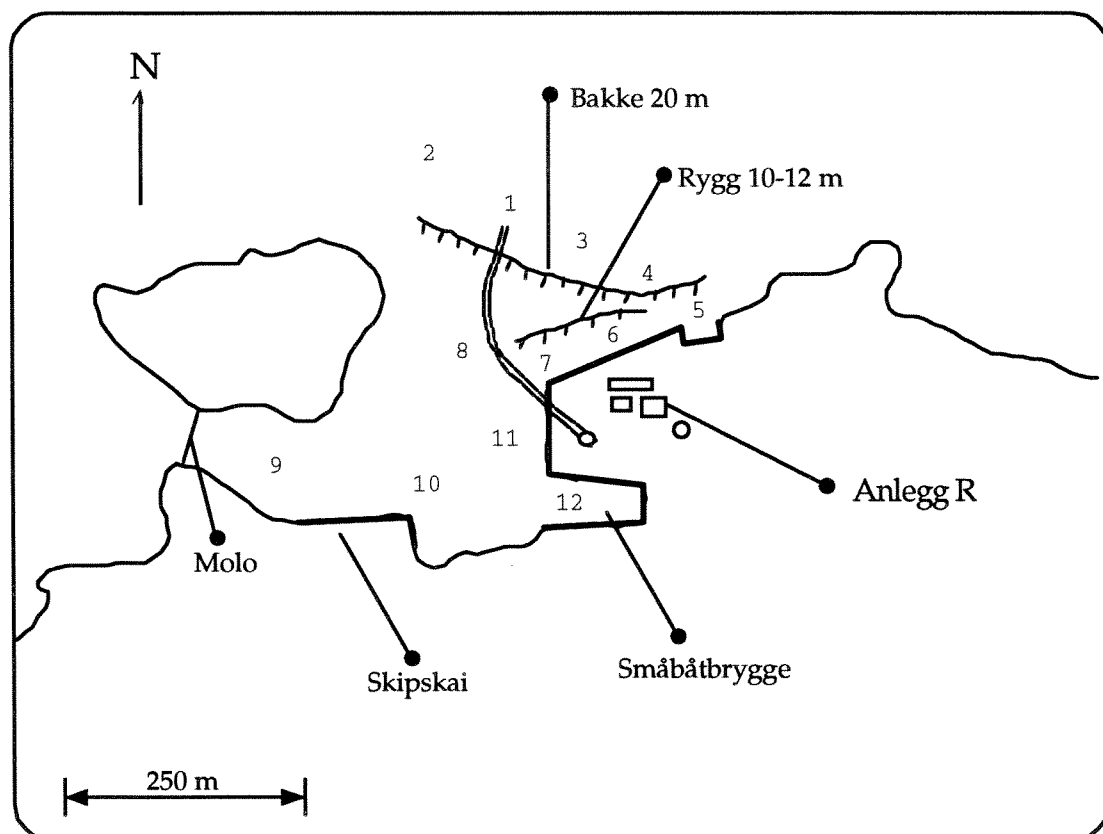
3.1. Feltundersøkelse

3.1.1. Rabben Fiskeredskap A/S

3.1.1.1. Sediment- og porevann

All vasking og impregnering av nøter foregikk i bygninger og kummer i et avgrenset område som vist på figur 3.1. Det ble tatt prøver på 12 stasjoner i nærheten av Rabben Fiskeredskap A/S (senere kalt anlegg R). Det var ingen terskel mellom havnebassenget med stasjonene 9, 10, 11 og 12 og det ytre området.

Dykkerne fant utslippsledningens åpne ende på 26 m dyp like ved stasjon 1. Fra området rundt utslippspunktet ble det rapportert et tynt gjørmelag over lys sandbunn. Stasjonene 1-4 lå på 24-30 m dyp på utsiden av skråningen vist på kartet. En bratt fjellskrent skilte stasjon 4 på 24 m dyp fra stasjon 5 som ble tatt på 7 m dyp like utenfor østre ende av bryggeområdet. Bunnen på stasjon 5 var dekket av rester av organisk materiale fra notvaskeriet. Materialet var grønnfarget og lignet materiale som ble observert i kummer og som påvekst på uvaskete nøter både på anlegg R og S (= Sotra Not og Trål A/S, se side 24).



Figur 3.1. Kart over anlegg R med prøvetakningsstasjoner.

Kjerneprøvene fra stasjonene 6, 7, 11 og 12 ble tatt på 8-14 m dyp like utenfor anleggsområdet. Stasjon 8 var lokalisert midt i innseilingen til havnebassenget, mens stasjon 10 ble tatt på 12 m dyp inne i havnebassenget like ved skipskaia. Stasjon 9 ble tatt på 7 m dyp i den perifere enden av havnebassenget lengst unna området med antropogen aktivitet i form av notvaskeri, skipskai og småbåthavn.

Som vist i Fig. 3.2, ble det observert meget høye konsentrasjoner av kobber på alle stasjonene tatt tett inntil notvaskeriområdet ($R5 > R11 > R6 > R7 > R12$). Laget av påvekstmateriale på stasjon R5 var homogent ned til minst 4 cm i sedimentet og inneholdt over 1 % kobber. Stasjon R10 midt i havnebassenget var også sterkt påvirket, og relativt høye kobberkonsentrasjoner ble observert i innseilingen og på alle stasjonene i det ytre området. Laveste konsentrasjon i 0-2 cm sjiktet ble funnet på stasjon R9 i den perifere enden av havnebassenget. Laveste konsentrasjon totalt ble observert i 2-4 cm dyp på stasjon R2. Konsentrasjonen var der nede i $66 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment som var i samme størrelsesorden som de laveste konsentrasjoner observert ved anleggene til Sotra Not og Trål A/S og MOWI A/S.

Samtlige sedimentprøver hadde et unormalt høyt Cu:Zn forhold - noe som var karakteristisk også for prøvene tatt ved de to andre anleggene. Det laveste forholdet på 1,0 ble funnet på 2-4 cm sedimentdyp på stasjon R10 nærmest skipskaia og gjenspeiler sannsynligvis tidligere forhold da aktiviteten på notvaskeriet var mindre enn idag. Påvirkningen dengang var sikkert mer dominert av sink som følge av aktivitetene ved skipskaia. Det høyeste forholdet mellom Cu og Zn på 9,8 ble funnet på stasjon 1 like ved utslippsledningens munning. Til sammenligning viste målingene et forhold på 5,0 i materialet dumpet på stasjon 5. Dette kan indikere en viss fraksjonering mellom det faste avfallet som håndteres på land og det flytende avfallet som slippes ut gjennom ledningen.

I forhold til grenseverdien for tilstandsklasse I ble det observert overkonsentrasjoner av sink i alle prøver unntatt prøven fra stasjon R9 i den perifere enden av havnebassenget. Bortsett fra de ekstreme forholdene på stasjon R5 ble de høyeste konsentrasjonene av sink observert i topplagene på stasjonene R10 og R11. Forholdene tilsvarte her klasse III "Nokså dårlig", og det kan ikke utelukkes at aktivitetene tilknyttet skipskaia har bidratt til sinkpåvirkningen i dette området.

Overkonsentrasjoner av kobber i forhold til grenseverdien for tilstandsklasse I ble observert i samtlige sedimentprøver fra anlegg R. I 0-2 cm sjiktet varierte overkonsentrasjonene fra 5,5x (tilsvarer tilstandsklasse III "Nokså dårlig") på stasjon R9 til 368x på stasjon R11 og med ekstremverdien på stasjon R5 som gir en overkonsentrasjon på 3.100x. Toppsjiktet på samtlige stasjoner langs kaikanten, dvs R5, R6, R7, R11, R12 og R10, inneholdt mer kobber enn grenseverdien for tilstandsklasse V "Meget dårlig". Stasjon R8 i innseilingen og stasjon R2 lengst ute oppstrøms utslippsledningens munning inneholdt kobber tilsvarende tilstandsklasse III "Nokså dårlig", mens de resterende stasjoner i det ytre området inneholdt kobber tilsvarende tilstandsklasse IV "Dårlig".

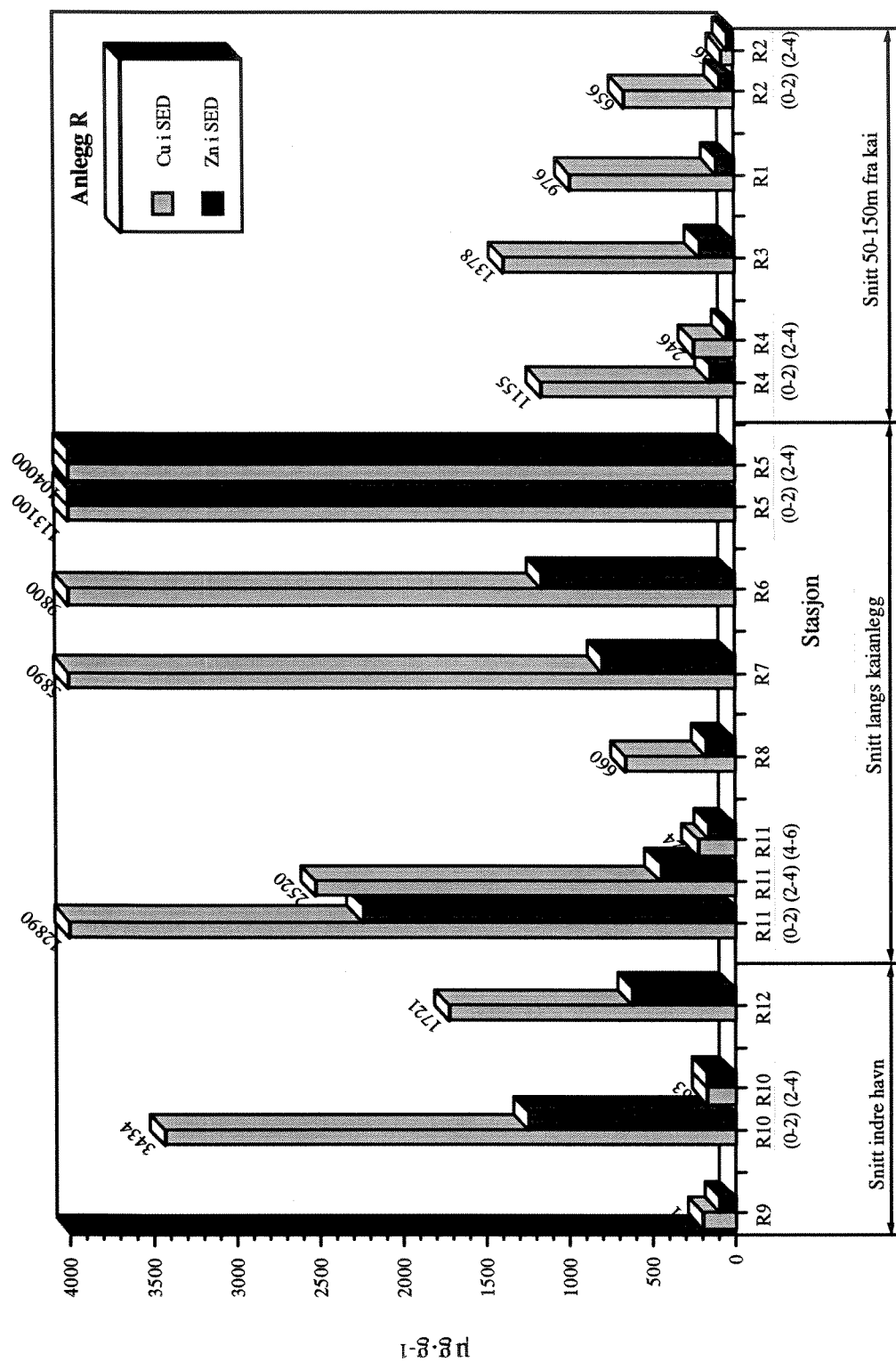
Konsentrasjonene av kobber og sink i porevannet er vist i figur 3.3. Stasjon R5 skilte seg igjen markert ut fra de øvrige stasjonene ved et meget høyt innhold av både kobber og sink. Relativt høye konsentrasjoner ble funnet i porevannet fra stasjonene langs utsiden av kaiområdet (R6 og R7), mens konsentrasjonene var svært lave på innsiden (stasjon R11 og R12). På stasjon R10 var

Tabell 3.1. Resultater av elektrodemålinger og konsentrasjoner av kobber og sink i sedimenter og porevann gjennomført ved anlegg R, 20-23. september 1994. $pS^{2-} = -\log\{S^{2-}\}$ ble beregnet fra potensialet observert på sulfidelektroden etter Lign. 2. Konsentrasjonen av hydrogensulfid ble beregnet fra pS^{2-} og pH og er oppgitt som $pS = -\log[H_2S]$.

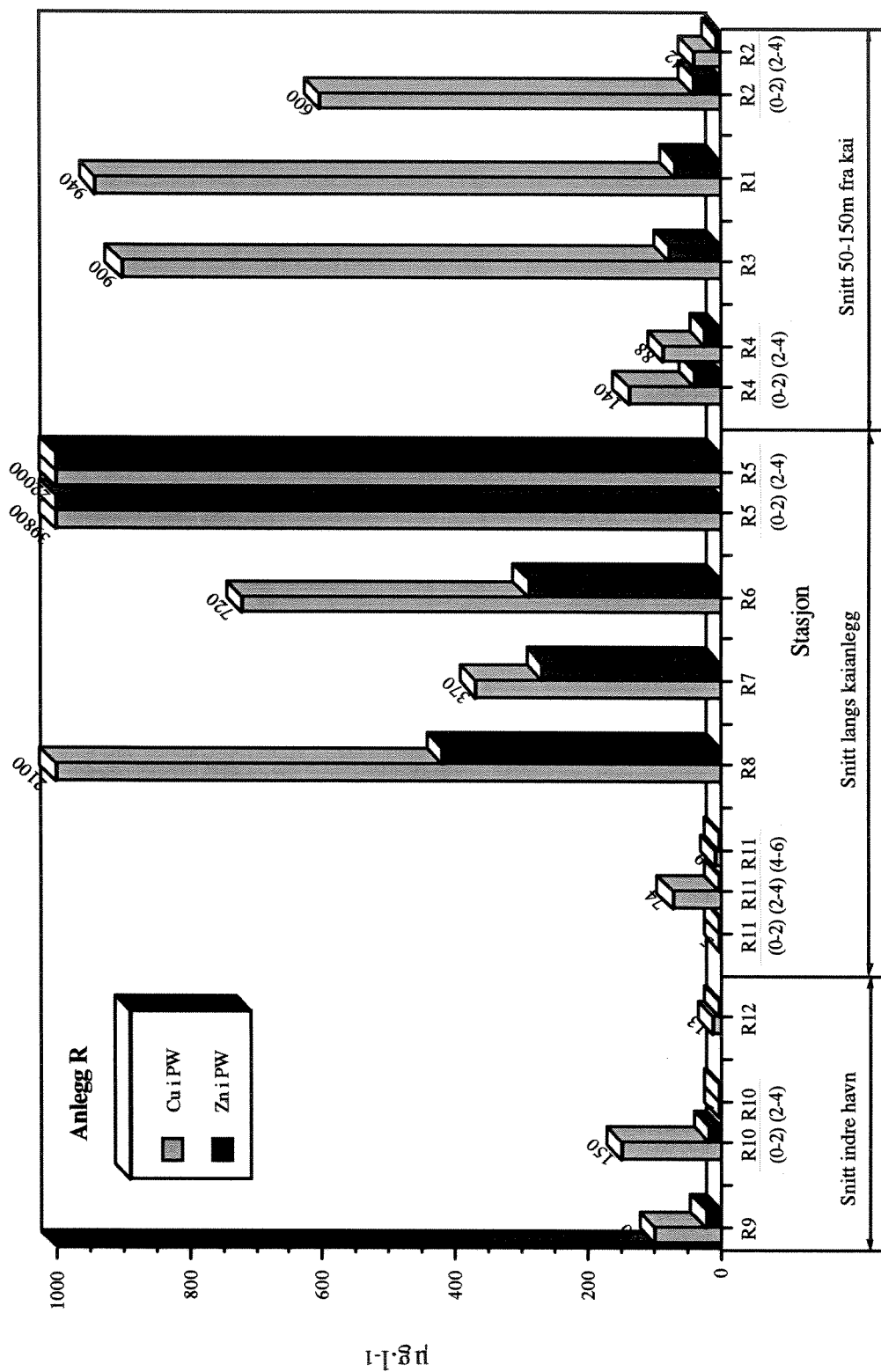
St.	Dyp (cm)	Porevann		Sediment					Elektroder i sediment			
		Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu:Zn	Zn:150** (overkons.)	Cu:35**	pH	Eh (mV)	pS^{2-}	pS (M)
R9	0-2	24	100	95	191	1,9	0,6	5,5	7,9	194	19,1	12,7
R10	0-2	19	150	1 242	3 434	2,8	8,3	98,1	7,5	75	11,9	5,1
	2-4	5	5	165	163	1,0	1,1	4,7	7,4	66	11,2	4,3
R12	0-2	5	13	623	1 721	2,8	4,2	49,2	7,8	10	11,3	4,8
									7,8	27	13,1	6,6
R11	0-2	5	5	2 237	12 890	5,8	14,9	368	7,8	6	11,0	4,6
	2-4	5	74	450	2 520	5,5	3,0	72,0	7,5	-150	9,5	2,7
	4-6	5	9	155	224	1,4	1,0	6,4	7,5	-106	9,8	2,9
R8	0-2	420	2 100*	170	660	3,9	1,1	18,9	7,5	62	19,9	13,0
R7	0-2	270	370	790	5 890	7,5	5,3	168	7,7	85	12,4	5,8
R6	0-2	290	720	1 160	9 800	8,4	7,7	280	7,7	131	29,9	23,4
	2-4								7,7	195	27,7	21,2
R5	0-2	8 000	39 800	22 600	113 100	5,0	151	3 231	7,5	230	30,4	23,7
	2-4	7 600	22 000	26 300	104 000	4,0	175	2 971	7,4	232	30,5	23,6
R4	0-2	41	140	141	1 155	8,3	0,9	33,0	7,5	289	20,4	13,5
	2-4	25	88	46	246	4,9	0,3	7,0	7,3	166	12,0	5,0
R3	0-2	80	900	210	1 378	6,6	1,4	39,4	7,5	316	20,9	14,1
	2-4								7,6	221	16,8	10,1
R1	0-2	70	940	103	976	9,8	0,7	27,9	7,6	337	17,6	10,9
	2-4								7,7	338	16,2	9,6
R2	0-2	42	600	78	656	8,2	0,5	18,7	7,7	247	19,0	12,5
	2-4	6	42	27	66	2,2	0,2	1,9	7,7	199	18,9	12,3

* Urimelig høye verdier kan skyldes partikkelkontaminering av porevannsprøvene.

** Øvre grenseverdi for tilstandsklasse I.



Figur 3.2. Konsentrasjoner av kobber og sink i sedimenter ved anlegg R.



Figur 3.3. Konsentrasjoner av kobber og sink i porevannet ved stasjon R.

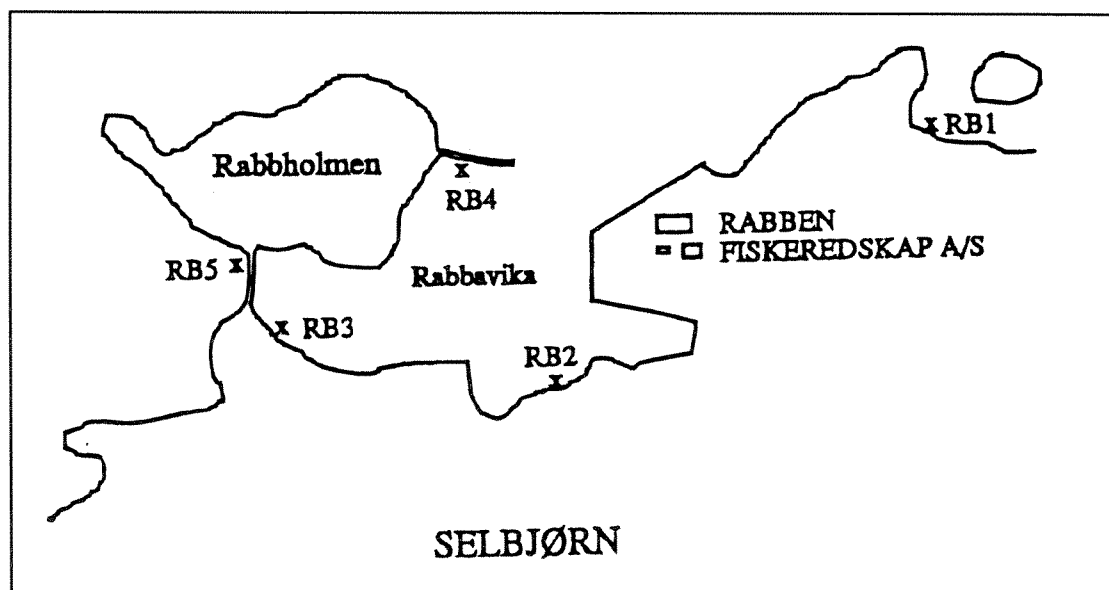
det et skarpt skille mellom $150 \mu\text{g CuI}^{-1}$ i 0-2 cm sjiktet og ned mot deteksjonsgrensen på $5 \mu\text{g CuI}^{-1}$ i 2-4 cm sjiktet.

Som vist i tabell 3.1, ble det observert lave pS-verdier mellom 2,7 og 6,6 på R11 og R12, så vel som på stasjon R10 midt i havnebassenget. Dette viste klart at kobber fjernes fra porevannet i sulfidholdige sedimenter. Korrelasjonen mellom kobber i porevannet og aktiviteten av sulfidioner målt direkte med sølv-sølv-sulfid er nærmere omtalt i kap. 3.14.

3.1.1.2. Organismer

Ved Rabben Fiskeredskap A/S ble det samlet inn grisetang (*A. nodosum*) på de tre stasjonene som ligger inne i Rabbavika (RB2, RB3, RB4), mens denne arten ikke var å finne på de to andre stasjonene (figur 3.4). Nord for Rabbavika (RB1) og sør for moloen mellom Selbjørn og Rabbholmen (RB5) vokste det ikke grisetang slik at her ble henholdsvis sprialtang (*F. spiralis*) og sagtang (*F. serratus*) tatt til analyse. Blåskjell var ikke å finne på noen av lokalitetene, mens vanlig strandsnegl (*L. littorea*) kun ble funnet på stasjon RB1.

Høyest kobberinnhold i tang ble funnet på stasjon RB1 (figur 3.4) med $673 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ på tørrvektbasis (tabell 3.2). Inne i selve Rabbavika (RB2, RB3, RB4) inneholdt tangen mellom 377 og $422 \mu\text{g Cu g}^{-1}$, og alle disse resultatene havner innenfor tilstandsklasse V "Meget dårlig" etter SFTs klassifiseringssystem (tabell 3.3). At stasjon RB1 ga høyest kobberinnhold stemmer godt overens med observasjonene som ble gjort under innsamlingen. På denne stasjonen ble



Figur 3.4. Kart med inntegnede stasjoner for prøvetakning av tang og vanlig strandsnegl i området rundt Rabben Fiskeredskap A/S.

det observert relativt mye organiske rester fra vaskingen (mosdyr, små grønne partikler) som fløt i sjøen og delvis var vasket inn i strandsonen.

Prøven fra sørsiden av moloen mellom Selbjørn og Rabbholmen (RB5) ga $23,2 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ og havner dermed i tilstandsklasse II. Dette resultatet viser at det enten er mulig for vann å trenge gjennom moloen ut til Rabbholmen eller at det finns andre kobberkilder i området. I den forbindelse kan det nevnes at det på yttersiden av moloen på Selbjørnsiden var en fylling med gammelt jernskrot o.l. som lå ned i sjøen.

Analyseresultatene av vanlig strandsnegl fra stasjon RB1 ga ikke forhøyede kobberverdier. Dette er en organisme med et naturlig høyt innhold av kobber i kroppsvæsken, og den er i stor grad i stand til å regulere sitt kobberinnhold. Når så kobberbelastningen kommer pulsvis, kan det tenkes at sneglen får tid til å kvitte seg med overflødig kobber mellom hver eksponering. Strandsnegl synes dermed ikke å være en god indikatorart når belastningen ikke er kontinuerlig.

Tabell 3.2. Analyseresultater av organisk materiale samlet inn ved Rabben Fiskeredskap A/S.

Stasjon nr.	Organisme	Cu-innhold ($\mu\text{g/g}$ tørrvekt)	Klassifisering etter SFTs klassifiseringssystem
RB1	Spiraltang (<i>F. spiralis</i>)	673,0	Meget dårlig
RB2	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	377,0	Meget dårlig
RB3	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	380,0	Meget dårlig
RB4	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	422,0	Meget dårlig
RB5	Sagtang (<i>F. serratus</i>)	23,2	Mindre god
RB1	Vanlig strandsnegl (<i>L. littorea</i>)	48,5	God
Kontroll	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	2,7	God

Tabell 3.3. Klassifisering av tilstand etter i innhold av kobber ($\mu\text{g Cu g}^{-1}$ (tørrvektbasis)).

Art	Tilstandsklasser				
	I "God"	II "Mindre god"	III "Nokså dårlig"	IV "Dårlig"	V "Meget dårlig"
Tang	<10	10-25	25-75	75-200	>200
Blåskjell	<10	10-30	30-100	100-200	>200
Vanlig strandsnegl	<150	150-300	300-750	750-1500	>1500

3.1.2. Sotra Not og Trål A/S

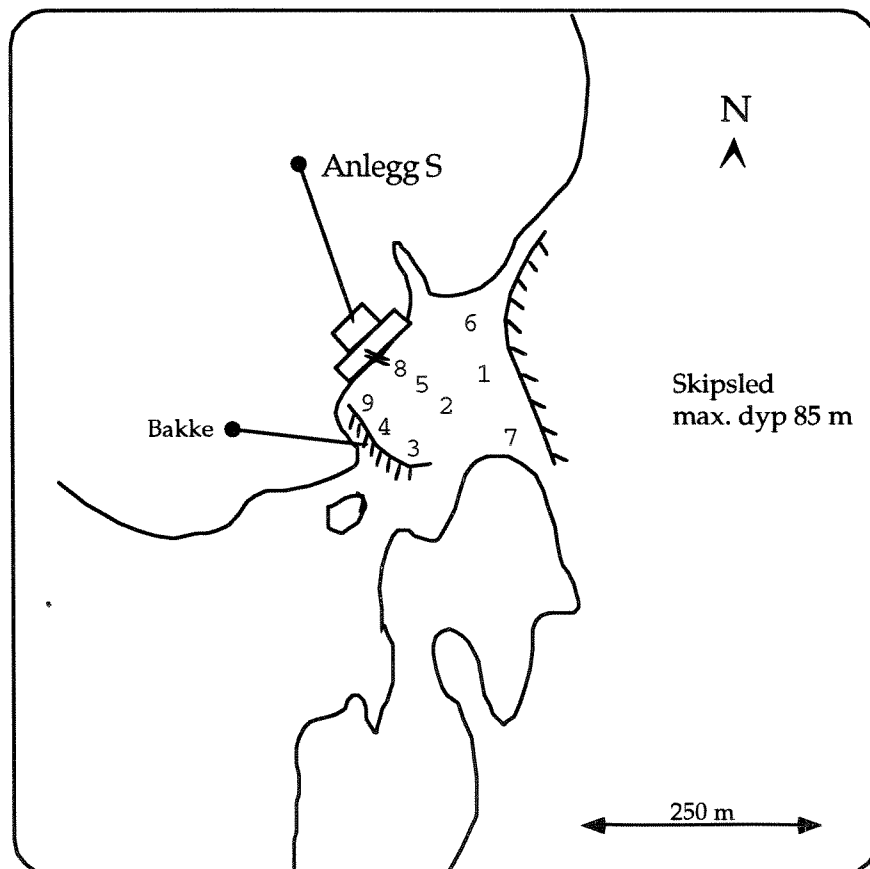
3.1.2.1. Sediment- og porevann

Alle stasjonene ved Sotra Not og Trål A/S (senere kalt anlegg S) ble tatt på flat, relativt grovkornet sandbunn avgrenset av land i nord og syd og av en skråning like vest for stasjonene S3 og S4 (figur 3.5). Området var åpent østover mot skipsleden. Utslippsledningen munnet ut på 12 m dyp, ca 10 m ut fra bryggekannten.

Nøtene, som leveres til vaskeriene, er tett begrodd med bl.a. blåskjellyngel. Disse vaskes av i trommelvaskeren før impregnering. Bunnen rundt utslippspunktet og i noe mindre grad på stasjon S9, var dekket av skall av små blåskjell. Tilsvarende skallrester ble funnet i sedimenteringskum på brygga. Det ble ikke tatt prøve ved stasjon S8.

På stasjon S9 ble det funnet betydelige mengder kobber i sedimentets topplag 0-2 cm (figur 3.6). Dybdeprofilen fra stasjon S4 viste at konsentrasjonen avtok raskt med økende dyp i sedimentet. Kobberkonsentrasjonene i området (S3>S2>S5>S6) indikerte et strømningsmønster som medfører transport og sedimentasjon av kobberholdig materiale over store deler av det prøvetatte området.

De laveste konsentrasjonene ble observert på stasjonene S1 og S7 ytterst i bukta og lengst vekk fra anlegget. Likevel var Cu:Zn forholdet $\geq 1,5$ i samtlige prøver fra området ved anlegg



Figur 3.5. Kart over anlegg S med prøvetakningsstasjoner.

Tabell 3.1. Resultater av elektrodemålinger og konsentrasjoner av kobber og sink i sedimenter og porevann ved anlegg S gjennomført 20.-23. september 1994. $pS^{2-} = -\log\{S^{2-}\}$ ble beregnet fra potensialet observert på sulfidelektroden etter Lign. 2. Konsentrasjonen av hydrogensulfid ble beregnet fra pS^{2-} og pH og er oppgitt som $pS = -\log[H_2S]$.

St.	Dyp (cm)	Porevann		Sediment					Elektroder i sediment			
		Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu:Zn	Zn:150** (overkons.)	Cu:35**	pH	Eh (mV)	pS^{2-}	pS (M)
S9	0-2	20	160	501	3 370	6,7	3,3	96,3	8,1	235	17,4	11,2
S4	0-2	75	136	185	1 408	7,4	1,2	40,2	8,0	293	24,3	18,0
	2-4	45	92	111	445	4,0	0,7	12,7	7,8	194	17,5	11,0
	4-6	50	86	97	143	1,4	0,6	4,1	7,7	177	11,7	5,2
	6-8								7,7	176	10,8	4,3
S3	0-2	110	5 150*	42	361	9,0	0,3	10,3	8,0	375	25,2	18,8
	2-4								7,9	391	25,2	18,8
S2	0-2	43	284	56	300	5,0	0,4	8,6	8,0	248	25,6	19,3
	2-4	100	244	66	202	2,9	0,4	5,8	7,9	171	25,0	18,6
S5	0-2	130	410	75	235	2,9	0,5	6,7	8,0	312	15,8	9,5
S6	0-2	13	610	40	171	4,3	0,3	4,9	8,0	293	17,1	10,8
S1	0-2	79	680	38	102	2,6	0,3	2,9	7,9	304	25,3	18,8
S7	0-2	10	70	45	119	2,4	0,3	3,4	7,9	300	17,9	11,5
	2-4	6	23	62	146	2,4	0,4	4,2	7,8	184	17,8	11,4
	4-6	5	15	81	119	1,5	0,5	3,4	7,8	194	17,4	11,0

* Se fotnote tabell 3.1.

** Øvre grenseverdi for tilstandsklasse I.

S, og overkonsentrasjonene i forhold til grenseverdien for tilstandsklasse I "God" (Rygg og Thelin, 1993) varierte fra 2,9 på stasjon S1 til 96,3x på stasjon S9. Konsentrasjonen på stasjon S9 var 2,2x grenseverdien for tilstandsklasse V "Meget dårlig".

Konsentrasjonene av sink var innenfor øvre grense for tilstandsklasse I i alle prøver bortsett fra 0-2 cm fraksjonen på stasjonene S4 og S9 nærmest utslippet.

I porevannet (figur 3.7) ble de laveste konsentrasjoner av kobber observert på største dyp sedimentdyp (4-6 cm) på stasjon S7 lengst vekk fra utslippspunktet. Økende konsentrasjoner mot grenseflaten mellom sediment og vann viser at kobber tilføres porevannet fra en kilde ved sedimentvann grenseflaten selv på stasjonen lengst unna anlegget. På stasjonene S9 og S4 nærmest anlegget og innerst i bukta var konsentrasjonen i porevannet om lag 10x så høy som laveste konsentrasjon på S7 og dobbelt så høy som i topplaget på S7. De høyeste konsentrasjonene i porevannet ble imidlertid observert på stasjonene som lå lenger ut mot åpent farvann (S1>S6>S5>S2) og som hadde et klart lavere innhold av kobber i sedimentfraksjonen.

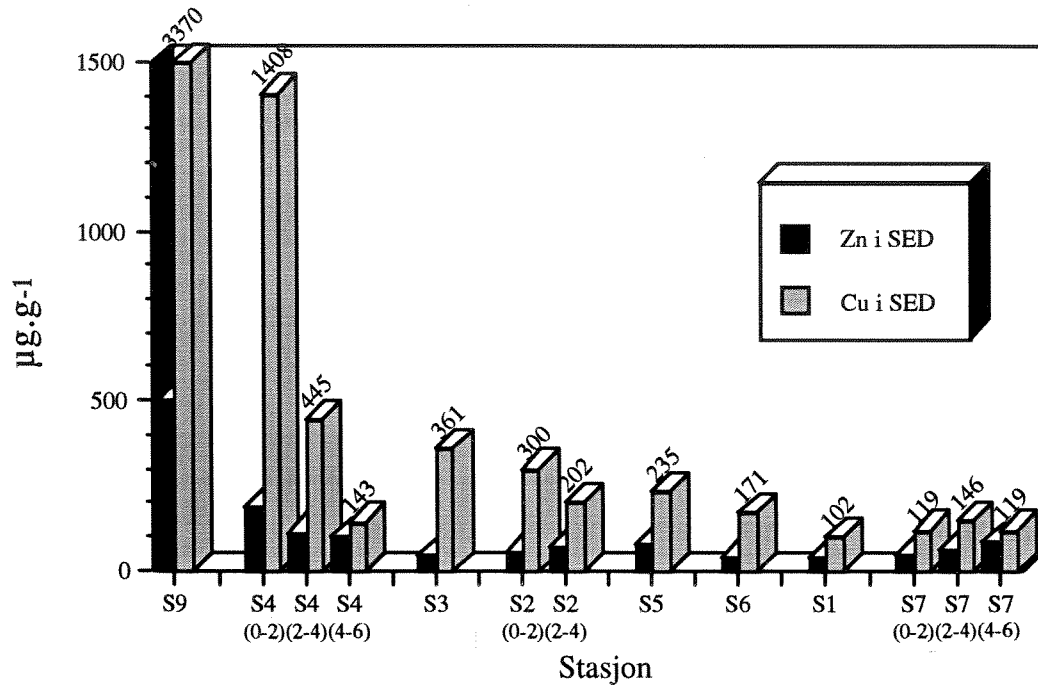


Figure 3.6. Konsentrasjoner av kobber og sink i sedimenter ved anlegg S.

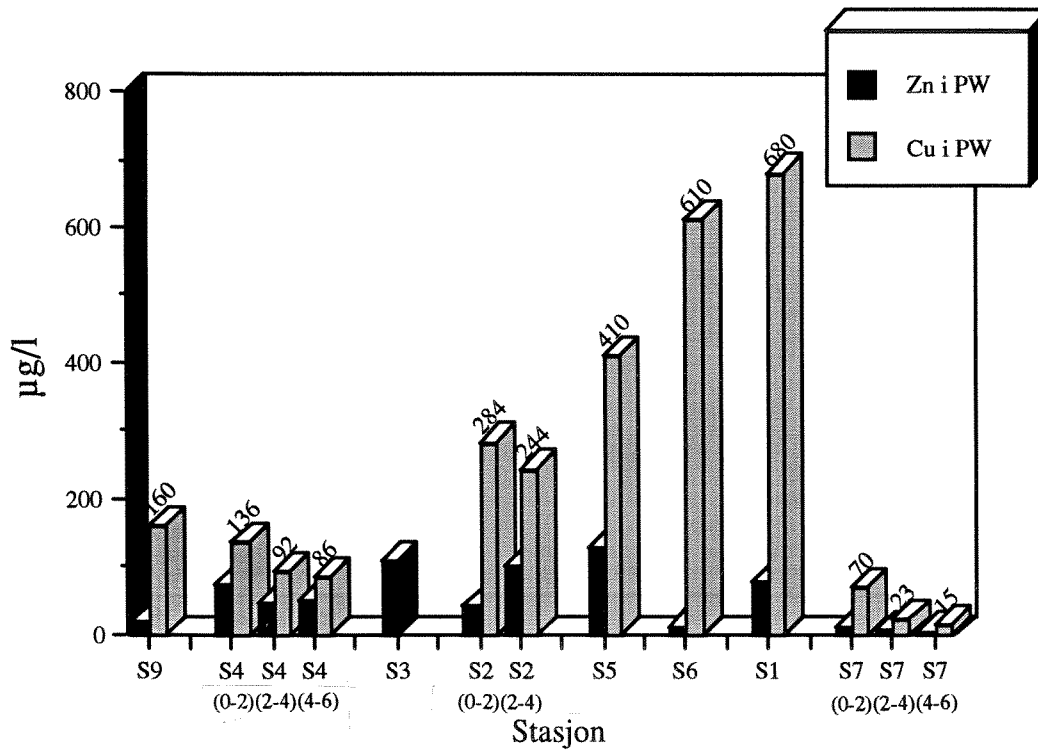


Figure 3.7. Konsentrasjoner av kobber og sink i porevannet ved anlegg S.

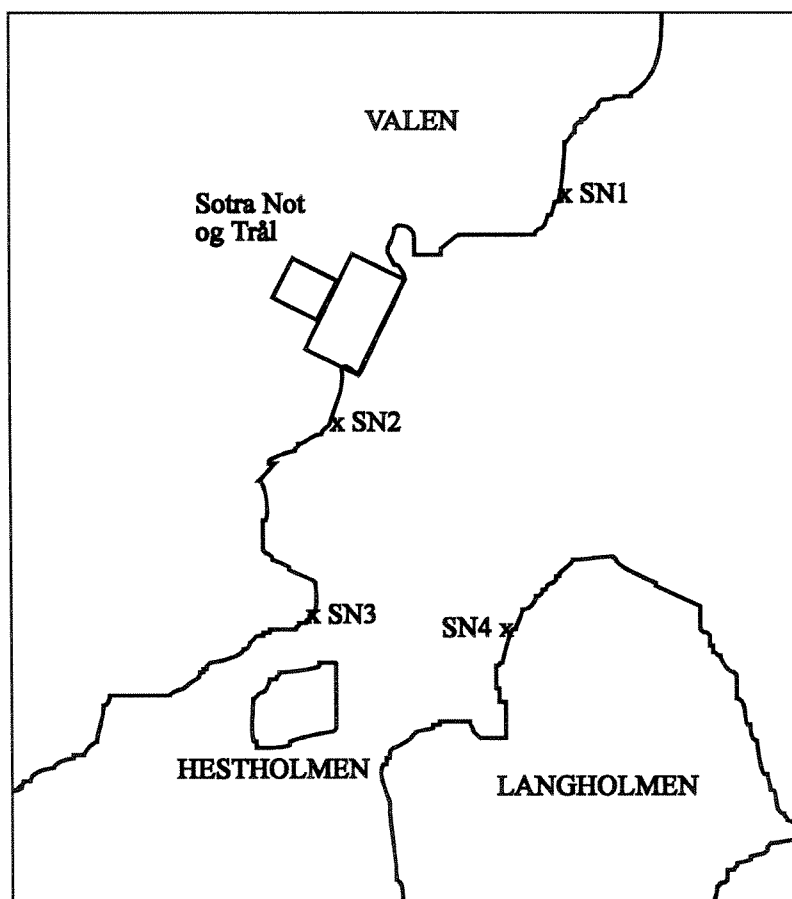
I nærvær av hydrogensulfid danner kobber tungt løselig kobbersulfid. I prøvene samlet ved anlegg S ble det observert løst dynn på toppen av sedimentene innerst ved skråningen (S4 og S3). På stasjon S4 falt pS til 4,3-5,2 under 4 cm dyp. Kobbersulfidfellingene kan derfor være en årsak til at konsentrasjonene i porevannet på de innerste stasjonene var lave til tross for høyt innhold av kobber i sedimentfraksjonene.

Sink viste i hovedtrekk samme variasjonsmønster som kobber både i sedimenter og porevann, men konsentrasjonene var lavere både absolutt og i forhold til grenseverdier.

Det uvanlig høye Cu:Zn forholdet (overkonsentrasjon i forhold til grenseverdien for "høyt bakgrunnsnivå") og endringer i porevannskonsentrasjonen fra overflaten mot dypere sedimentlag var klare indikasjoner på at den mest perifere stasjon S7 var påvirket av tilførsel av kobberholdig materiale. Gradientene av kobber og til dels sink innover mot utslippspunktet knyttet denne påvirkningen til notvaskeriet.

3.1.2.2. Organismer

I Valen ble det gjort innsamlinger på 4 stasjoner (SN1-SN4) (figur 3.8) hvor det ble funnet både grisetang og blåskjell på alle stasjonene.



Figur 3.8. Skisse over deler av Valen med stasjoner for innsamling av tang og blåskjell inntegnet.

Analyseresultatene viste at det ved de to stasjonene på hver side av bedriften (SN1 og SN2) ble målt kobberkonsentrasjoner på 245 og 261 $\mu\text{g g}^{-1}$ i griselang (tab. 3.5). Dette gir tilstandsklasse V "Meget dårlig" for begge stasjonene. På stasjonene SN3 og SN4 var kobberinnholdet i griselangen betydelig lavere (32,1 og 31,7 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$), og konsentrasjonene lå innenfor tilstandsklasse III "Nokså dårlig" (jfr. tab. 3.3). Resultatene viser at belastningen er størst like ved vaskestedet, og at forurensningen fra vaskingen er større nordover enn innover mot Arefjorden. Dette har sannsynligvis sammenheng med at vannstrømmen i hovedsak går i nordøstlig retning forbi bedriften slik at mestparten av det forurensede vaskevannet føres nordøstover.

Kobberinnholdet i blåskjellene, som ble tatt i dette området, var på alle stasjonene godt under 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ og som etter SFTs klassifiseringssystem gir tilstandsklasse 1 "God". Analyseresultatene viste imidlertid høyere kobberinnhold på stasjon SN1 og SN2 enn på SN3 og SN4, og dette er samme trend som for griselang. Også blåskjell inneholder naturlig en del kobber og er til en viss grad i stand til å regulere mengden av kobber i kroppsvæsken. Dette gjør at blåskjellene som kun periodevis eksponeres for høye kobberkonsentrasjoner, kan kvitte seg med en del av kobberet før neste eksponering skjer. På grunn av blåskjellenes evne til å regulere sitt eget kobberinnhold er de ikke gode indikatorer når eksponering kun skjer periodevis. At det er mer kobber i blåskjellene samlet inn like ved bedriften enn de som ligger i litt lenger avstand fra utslippsstedet, viser at det også på grunnlag av blåskjellanalysene kan konkluderes med en viss kobberbelastning i området.

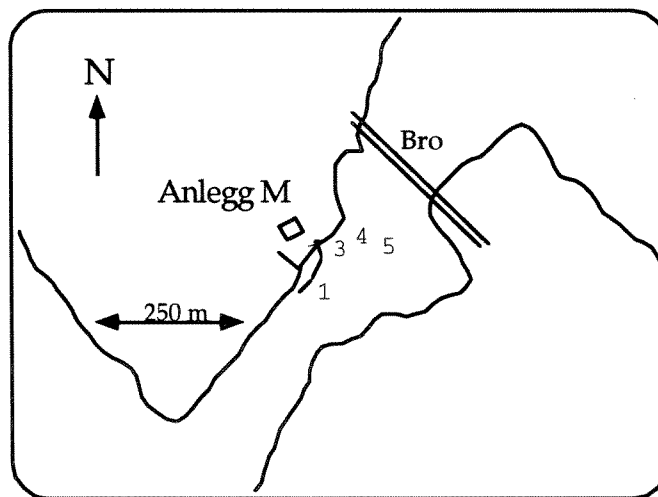
Tabell 3.5. Analyseresultater av organisk materiale samlet inn ved Sotra Not og Trål A/S.

Stasjon nr.	Organisme	Cu-innhold ($\mu\text{g/g}$ tørrvekt)	Klassifisering etter SFTs klassifiseringssystem
SN1	Griselang (<i>A. nodosum</i>)	261,0	Meget dårlig
SN2	Griselang (<i>A. nodosum</i>)	245,0	Meget dårlig
SN3	Griselang (<i>A. nodosum</i>)	32,1	Nokså dårlig
SN4	Griselang (<i>A. nodosum</i>)	31,7	Nokså dårlig
SN1	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	4,35	God
SN2	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	6,22	God
SN3	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	0,34	God
SN4	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	0,22	God
Kontroll	Griselang (<i>A. nodosum</i>)	2,69	God
Kontroll	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	0,28	God

3.1.3. MOWI A/S

3.1.3.1. Sediment- og porevann

Nordavind og sterk sydgående strøm i sundet gjorde dykkingen vanskelig ved MOWI A/S (senere kalt anlegg M) sitt anlegg ved Svelgen (figur 3.9), og stasjonenes lokalisering er derfor noe usikker. Utslippsledningen var strukket langs bunnen sydover fra anlegget. Ved M1 registrerte dykkerne noe utslipp fra ledningen. Det var bare fjellbunn i området og prøver ble ikke tatt på denne lokaliteten. Prøvene fra stasjon M3 og M4 ble tatt i grov sand/skjellsand i fjellhyller. Prøven fra stasjon M5 ble tatt på lys sandbunn nær midten av sundet. Grovkornete sedimenter indikerte relativt sterk strømeksposering i hele området rundt anlegg M.



Figur 3.9. Kart over anlegg M med prøvetakningsstasjoner.

Tabell 3.1. Resultater av elektrodemålinger og konsentrasjoner av kobber og sink i sedimenter og porevann ved anlegg M gjennomført 20.-23. september 1994. $pS^{2-} = -\log\{S^{2-}\}$ ble beregnet fra potensialet observert på sulfidelektroden etter Lign. 2. Konsentrasjonen av hydrogensulfid ble beregnet fra pS^{2-} og pH og er oppgitt som $pS = -\log[H_2S]$.

St.	Dyp (cm)	Porevann		Sediment					Elektroder i sediment			
		Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu:Zn	Zn:150** (overkons.)	Cu:35**	pH	Eh (mV)	pS^{2-}	pS (M)
M3	0-2	20	450	41	110	2,8	0,3	3,1	7,87	324	20,0	13,6
	2-4	10	79	39	94	2,4	0,3	2,7	7,85	319	19,8	13,4
M4	0-2	7	72	27	64	2,1	0,2	1,8	7,87	318	19,7	13,3
	2-4	5	15	30	62	2,1	0,2	1,8	7,84	265	19,8	13,4
M5	0-2	9	4 200*	31	49	1,6	0,2	1,4	7,86	313	20,0	13,6
M5	2-4	23	5 800*	26	51	1,7	0,2	1,5	7,85	318	20,1	13,7

* Se fotnote tabell 3.1.

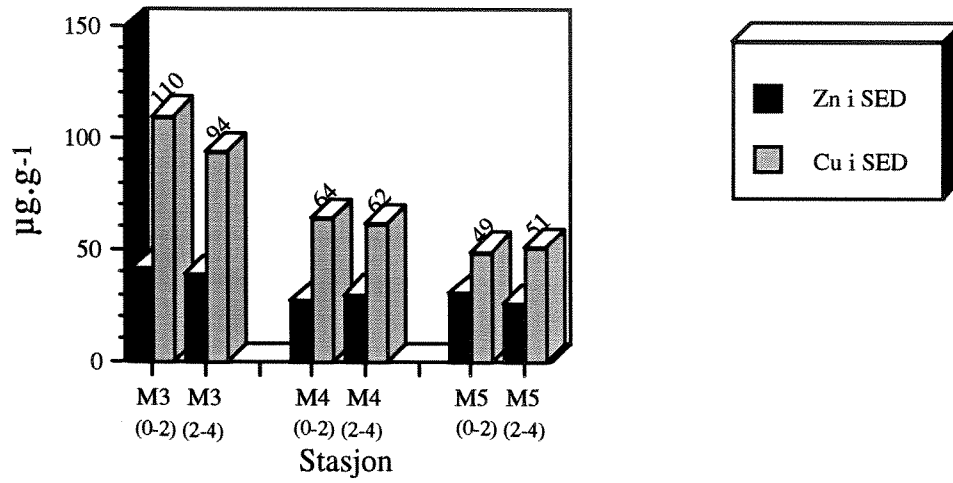
** Øvre grenseverdi for tilstandsklasse I.

Sedimentenes innhold av kobber og sink (figur 3.10) varierte fra 49 til 110 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment og fra 26 til 41 $\mu\text{g Zn g}^{-1}$ (tabell 3.6). Både kobber og sink var noe høyere ved stasjon M3 nærmest anlegget, sammenlignet med stasjon M4 på 10 m dyp nord for anlegget og M5 på 27 m dyp midtveis ut i sundet nord for anlegget. Gradienten var sterkest for kobber. Dette vises av forholdet mellom Cu og Zn som avtok fra 2,4-2,8 nærmest anlegget til 1,6-1,7 midt i sundet. Normalverdier for Cu:Zn-forholdet er mindre enn 1,0. De globale Cu:Zn-forholdene er for eksempel for jordskorpa, elvevann og sjøvann mellom 0,5 og 0,8 (Chester 1990).

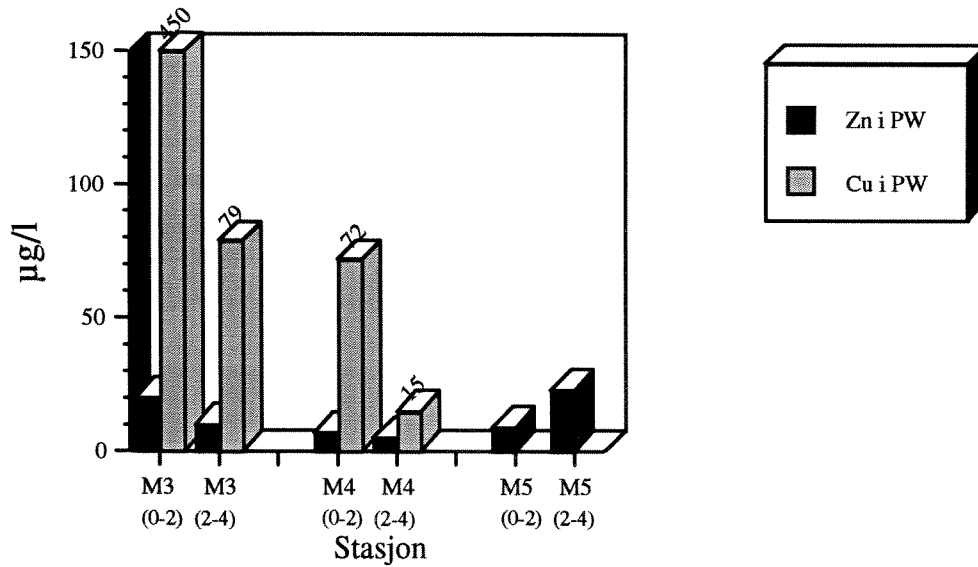
I forhold til grenseverdiene 35 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$ og 150 $\mu\text{g Zn g}^{-1}$ for tilstandsklasse I (Rygg og Thelin 1993) var innholdet av sink i prøvene samlet ved anlegg M lave (mellom 0,17 og 0,27x overkonsentrasjon), mens kobber viste overkonsentrasjoner på 1,4-3,1x.

Porevannet (figur 3.11) viste generelt høyere konsentrasjoner i 0-2 cm dyp sammenlignet med 2-4 cm dyp. Observerte konsentrasjoner på 450 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$ på stasjon M3 var betydelig høyere enn 72 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$ som ble observert på stasjon M4. Det var mindre variasjon i konsentrasjonene av sink i porevannet, men det geografiske fordelingsmønsteret var identisk med det som ble funnet for kobber.

Den moderate økningen av både kobber og sink i sedimentene, så vel som den noe sterkere økningen av kobber i porevannet på stasjon M3 nærmest anlegget, indikerte en viss påvirkning av utslipp fra notvaskeriet. Normaliserte konsentrasjoner av kobber mot sink såvel som mot tilstandsklassekriterier, indikerte at alle sedimentprøver innhentet ved anlegg M var påvirket av en antropogen kilde. Det var ingen andre kjente kilder i området. Det kan derfor være liten tvil om at påvirkningen må stamme fra notvaskeriet. Meget gode strømforhold i resipienten gjorde at akkumuleringen i sedimentene nærmest utslippspunktet var moderat sammenlignet med de to andre anleggene.



Figur 3.10. Konsentrasjoner av kobber og sink i sedimenter ved anlegg M.



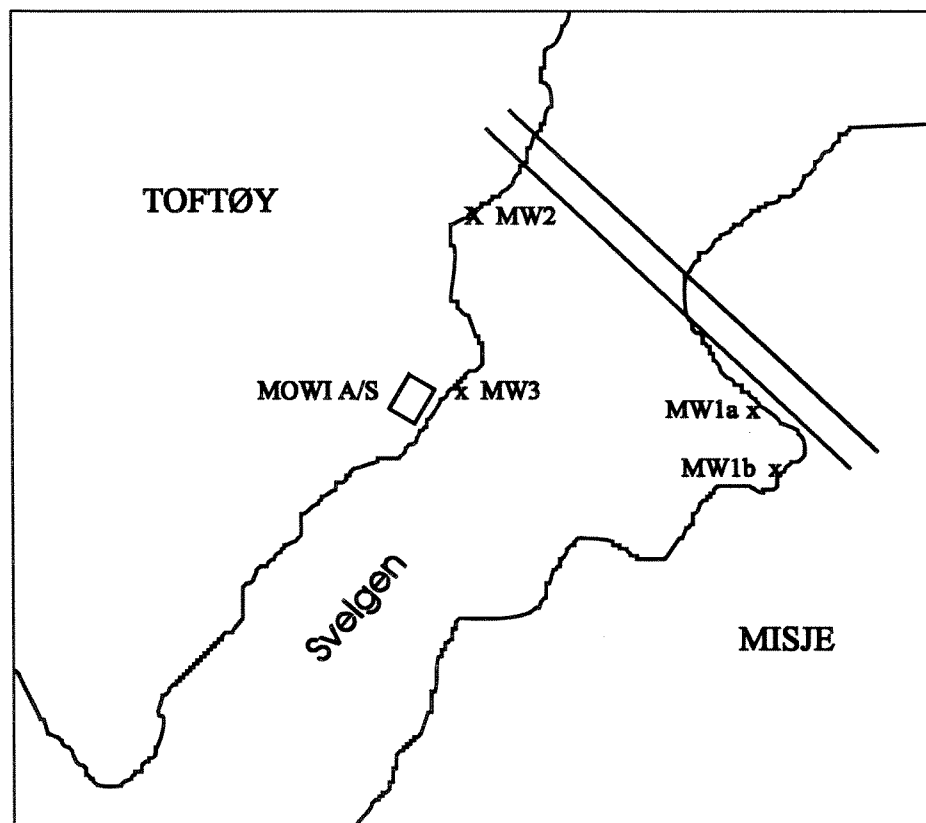
Figur 3.11. Konsentrasjoner av kobber og sink i porevannet ved anlegg M.

3.1.3.2. Organismer

MOWIs notvaskeri ligger i et område med sterk strøm og bratte, blankskurte berg, og det var derfor vanskelig å finne de riktige artene nær anlegget. På stasjon MW1a og MW2 ble grisetang funnet, men like ved anlegget (st. MW3) vokste ikke denne tangarten slik at her ble sagtang tatt istedenfor (fig. 3.11). Blåskjell ble kun funnet på stasjon MW1b.

I grisetangen ble det funnet en tydelig gradient med den høyeste kobberverdien ($39,6 \text{ g } \mu\text{g g}^{-1}$) nærmest notvaskeriet (st. MW3) og den laveste ($4,55 \text{ g } \mu\text{g g}^{-1}$) lengst borte fra forurensningskilden (st. MW1a) (tabell 3.7). Stasjonen MS3 kommer imidlertid inn under tilstandsklasse III "Nokså dårlig" etter SFTs klassifiseringssystem, og flere hundre meter borte fra utslippsstedet (st. MW2) kan forurensningen fremdeles spores. Dette viser at selv om kobberbelastningen her er mindre enn på de to andre undersøkte lokalitetene, så fører et urensset utslipp av kobber til et relativt stort eksponeringsområde hvor forurensningen kan spores.

Blåskjellene som ble tatt på stasjonen MW1b, viste ingen tegn til kobberakkumulering.



Figur 3.12. Kart over innsamlingsområde og med stasjonsangivelse for biologiske prøver tatt ved MOWIs notvaskeri ved Svelgen.

Tabell 3.7. Analyseresultater av organisk materiale samlet inn i Svelgen ved notvaskeriet til MOWI A/S.

Stasjon nr.	Organisme	Cu-innhold ($\mu\text{g/g}$ tørrvekt)	Klassifisering etter SFTs klassifiseringssystem
MW1a	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	4,55	God
MW2	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	10,5	Mindre god
MW3	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	39,6	Nokså dårlig
MW1b	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	0,14	God
Kontroll	Grisetang (<i>A. nodosum</i>)	2,69	God
Kontroll	Blåskjell (<i>Mytilus edulis</i>)	0,28	God

3.1.4. Korrelasjon mellom sulfid-ion-aktivitet og kobber i porevannet

I kystnære sedimenter forbrukes alt oksygen bare noen få mm under grenseflaten mellom sediment og vann (Revsbech et al. 1980) og målt som nedbrytning av organisk carbon til CO₂ er sulfatreduksjon anslått å være omtrent av samme kvantitative betydning som oksygen-respirasjon (Jørgensen 1982, Canfield 1989). I sedimenter med liten eller moderat sulfatreduksjonsaktivitet kan metallioner av tungt løselige sulfider virke som buffere mot økning av konsentrasjonen av H₂S til deteksjonsgrensene for klassiske kjemiske metoder eller vår egen luktesans. Nylig gjennomførte forsøk ved Marin Forskningstasjon Solbergstrand har vist at sølv-sølv-sulfidelektroder kan detektere meget små sulfid aktivitetsøkninger i sedimenter som ikke hadde noen av de karakteristiske kjennetegn som vanligvis forbindes med H₂S, dvs råtten lukt og mørk farge.

Dersom kobbersulfider felles i sulfatreduksjonslag, vil det oppstå konsentrasjonsgradienter rettet fra den oksygenerte sedimentoverflaten og nedover i sedimentet. Slike gradienter ble observert på de fleste stasjoner der det ble tatt flere sedimentdyp (jfr M3, M4, S4, S7, R2 og R10). Prosessen vil representere en transportmekanisme der kobber avsatt på sedimentets overflate kan overføres til dypere lag, så vel som en felle som gjør kobber utilgjengelig for biologiske kretsløp.

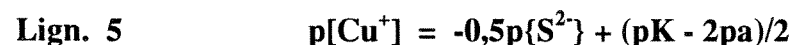
Dersom kobber felles i nærvær av sulfid, f.eks. ved:



kan løselighetsproduktet, K, uttrykkes som:



der a er aktivitetskoeffisienten for kobberionet. Brukes betegnelsen p for negativ logaritme (-log₁₀) kan Lign. 4 omskrives til:



Som tidligere vist, ble aktiviteten av S²⁻-ionet beregnet fra potensialet E_s målt på sulfidelektroden ved:



Cu₂S er tungt løselig med en litteraturverdi for pK på 48,9. Aktivitetskoeffisienter for 2-verdige ioner er i størrelsesorden 0,2, men i naturlige vannmasser kan kompleksdannelse gi praktiske aktivitetskoeffisienter av en helt annen størrelsesorden. Som en teoretisk tilnærming for felling av Cu₂S forventes dermed at det siste leddet i Lign. 5 vil være (48,9 + 2 log 0,2)/2 eller:



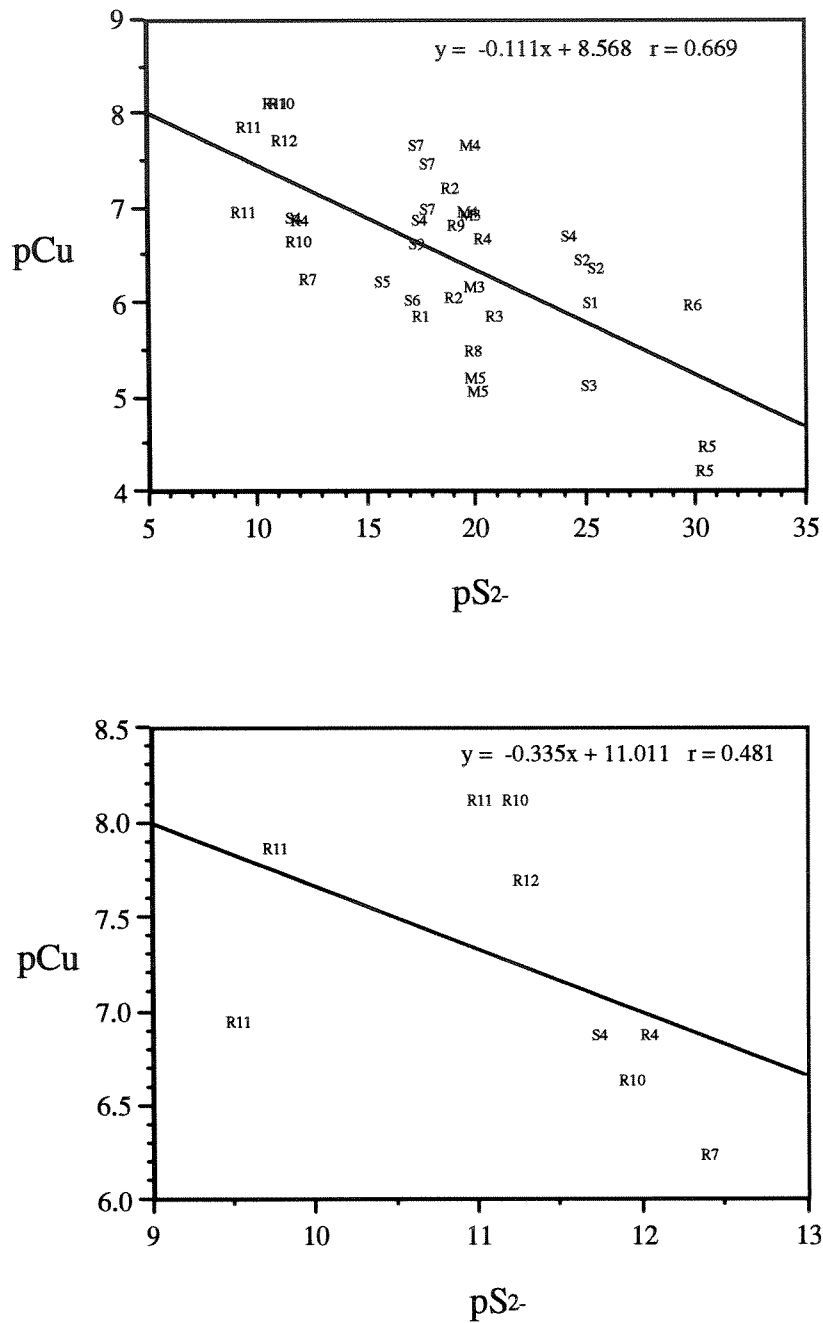
Til tross for at de fleste registreringene på elektroden lå utenfor området for lineær respons, viste regresjonen i øvre plot i figur 3.13 signifikant sammenheng mellom aktiviteten av sulfidioner og

konsentrasjonen av kobber i porevannet. Stigningskoeffisienten og konstantleddet var imidlertid relativt ulikt modellen i Lign. 7.

Stigningskoeffisienten på -0,3 i regresjonslinjen:

Lign. 8 $p[\text{Cu}_{\text{pw}}] = -0,3\{S^{2-}\} + 11,0$

for de prøvene som lå innenfor elektrodens lineære responsområde (figur 3.13, nedre plot), var i så god overenstemmelse med modellverdien -0,5 (Lign. 7) som det var rimelig å forvente utifra det begrensede antall prøver og de forhold som det ble arbeidet under i felt. En tilsvarende modell for toverdige kobbersulfid (CuS) tilsier en koeffisienten på -1,0. Observasjonene viste derfor at felling av Cu₂S var et mer sannsynlig produkt enn felling av CuS. Konstantleddet 11,0 var imidlertid svært lavt sammenlignet med modellmaksimumsverdien på 23,8. Dette kan skyldes kompleksbundet kobber og/eller en fraksjon av organisk bundet kobber som ikke bunnfeller ved den anvendte sentrifugering.



Figur 3.13. Korrelasjon mellom aktiviteten av sulfidioner og kobber i porevann fra sedimentprøver innsamlet rundt notvaskerier i perioden 20.-23.09.94. Øvre plot viser samtlige prøver. Nedre plot viser bare prøver med sulfidaktivitet innenfor elektrodens område for lineær respons. Regresjonsanalyse på sistnevnte ga ligningen $p[\text{Cu}] = 11,0 - 0,34 p\text{S}_2^-$. Korrelasjonskoeffisienten $r = 0,481$ viste at korrelasjonen ikke var signifikant ved 95% signifikansnivå.

3.2. Eksperimentelt arbeid

3.2.1. Lekkasjeforsøk, effekter på marine planktonalger og akkumulering

Prøvene fra lekkasjeforsøket viste at konsentrasjonen av kobber i vannet over sedimentet økte over tid (tabell 3.8). Dette viser at det skjer en lekkasje av kobber fra sedimentet og ut til vannet. De høye konsentrasjonene i vannet over sedimentet viser at det i dette materialet ligger store kobbermengder lagret som kan frigjøres hvis sedimentet forstyrres.

Filtrering av prøven ga liten reduksjon i vannets kobberinnhold, og dette betyr at så godt som alt kobber foreligger oppløst i vannet og er med andre ord ikke bundet til partikler.

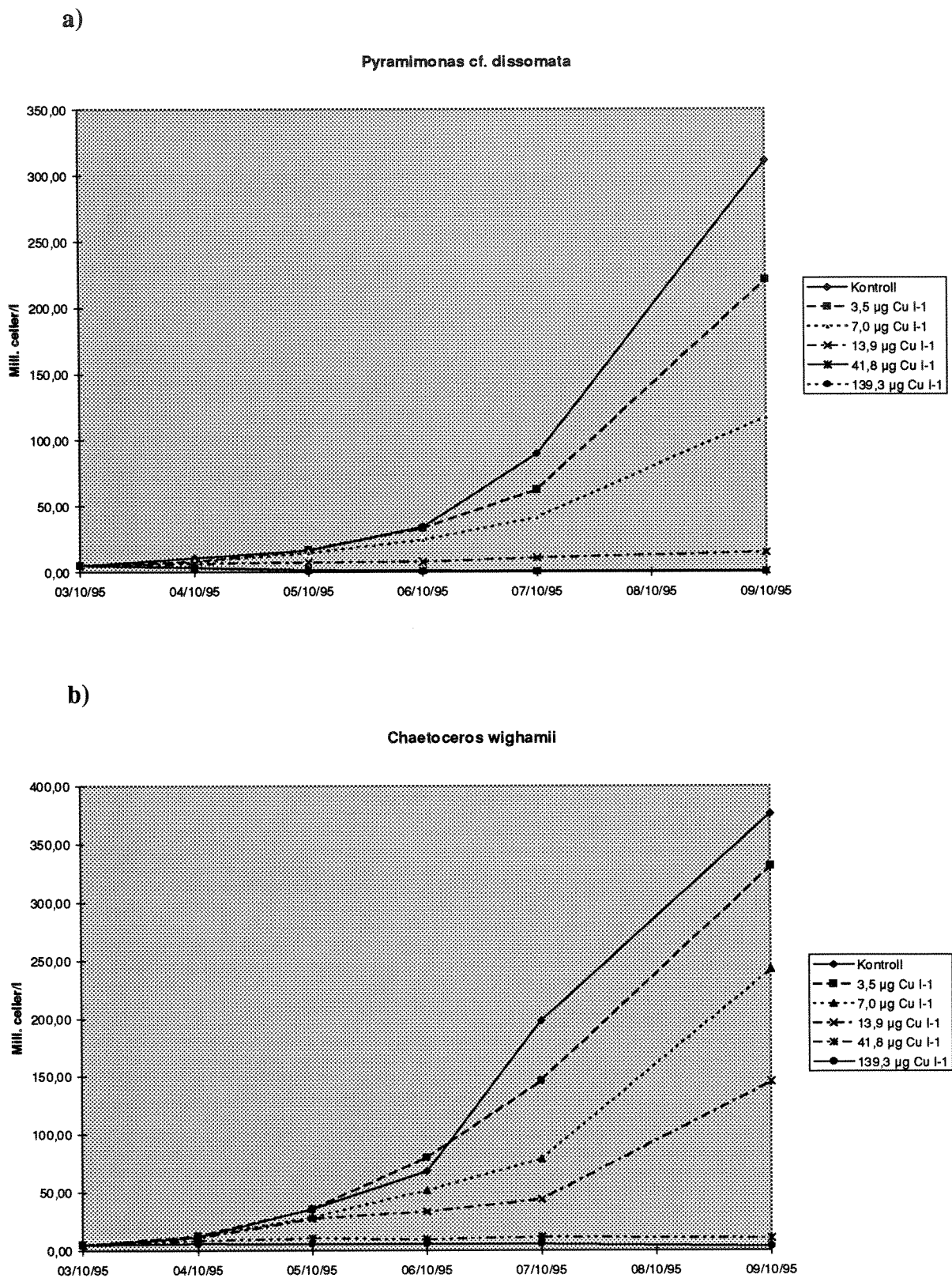
Tabell 3.8. Kobberkonsentrasjon i lekkasjevannet på forskjellige tider etter forsøksoppsett og med og uten filtrering.

Antall dager	Filtrering	Kobberkonsentrasjon (mg l ⁻¹)
3	Uten	16,9
7	Uten	21,2
7	Med	20,9

Vekstforsøkene med både diatomeen *Chaetoceros* og flagellaten *Pyramimonas*, hvor vekstmediet ble tilsatt fra 3,5 til 139,3 µg Cu l⁻¹ (tabell 3.9), viste at selv lave kobberkonsentrasjoner i vekstmediet ga reduksjon i veksthastigheten. Av de to testartene var *P. cf. dissomata* mest sensitiv ovenfor kobber (figur 3.14, a og b). Ved en kobberkonsentrasjon på 13,9 µg Cu l⁻¹ stanset veksten hos flagellaten helt opp, mens konsentrasjoner på 41,8 µg Cu l⁻¹ ga dødelighet. Diatomeen *C. wighamii* vokste ved 13,9 µg Cu l⁻¹ selv om veksthastigheten var betydelig redusert i forhold til kontrollforsøket. Kobberkonsentrasjonene som gir effekter i disse forsøkene, stemmer godt overens med resultater fra tidligere rapporterte forsøk (Jensen et al. 1976, Sanders et al. 1981). Analysene av porevann viste at dette inneholdt betydelige mengder sink, og det er vel kjent at kobber og sink har synergistiske effekter på veksten til mange alger (Bræk et al. 1976). Det vil si at lekkasje av både kobber og sink fra sedimentet har en ennå sterkere negativ effekt enn disse stoffene har hver for seg.

Tabell 3.9. Data for forsøksoppsett med lekkasjevann.

Kolbe nr.	Mengde lekkasjevann tilsatt (ml)	Kobberkonsentrasjon i kolbene (µg l ⁻¹)
1	0	0
2	25	3,5
3	50	7,0
4	100	13,9
5	300	41,8
6	1000	139,3



Figur 3.14. Resultater av vekstforsøk med a) *Pyramimonas cf. dissomata* og b) *Chaetoceros wighamii* hvor vekstmediet har vært tilsatt ulike mengder oppløst kobber.

Forsøkene viste at kobber frigitt fra slammet virket hemmende på algenes vekst, og ved tilstrekkelig høye konsentrasjoner av kobber døde begge forsøksartene (flagellaten var mer sensitiv enn kiselalgen). Dette vil si at i nærområdet rundt utslippene vil i beste fall planteplanktonet få redusert vekst, men etter hvert som vannmassene beveger seg bort fra kilden, vil det skje en fortykning og effekten av kobber reduseres og forsvinner. Hvorvidt arter som har vært eksponert for høye kobberkonsentrasjoner, er i stand til å vokse videre når de kommer i rent vann igjen, ble ikke undersøkt i dette forsøket.

Etter at vekstforsøkene var avsluttet, ble alger som hadde vokst i vann med $3,5 \mu\text{g Cu l}^{-1}$, analysert for kobber. Analyseresultatene viste et kobberinnhold på $0,61 \mu\text{g g}^{-1}$ for kobbereksponeerte alger, mens alger dyrket i rent medium hadde $0,56 \mu\text{g Cu g}^{-1}$, dvs. en økning på ca. 10%. Om forskjellen i kobberinnhold mellom kobbereksponeerte og ueksponeerte alger skyldes akkumulering eller analyttisk usikkerhet, er vanskelig å si. Fra litteraturen er det kjent at algene kan øke sitt kobberinnhold med flere hundre prosent, og det er en sammenheng mellom algenes kobberopptak og vekstmediets kobberinnhold (Jensen et al. 1976).

3.2.2. Bioakkumulering - opptak i sedimentlevende evertebrater

3.2.2.1. Biotilgjengelighet, akkumulering og effekter av Cu i sediment

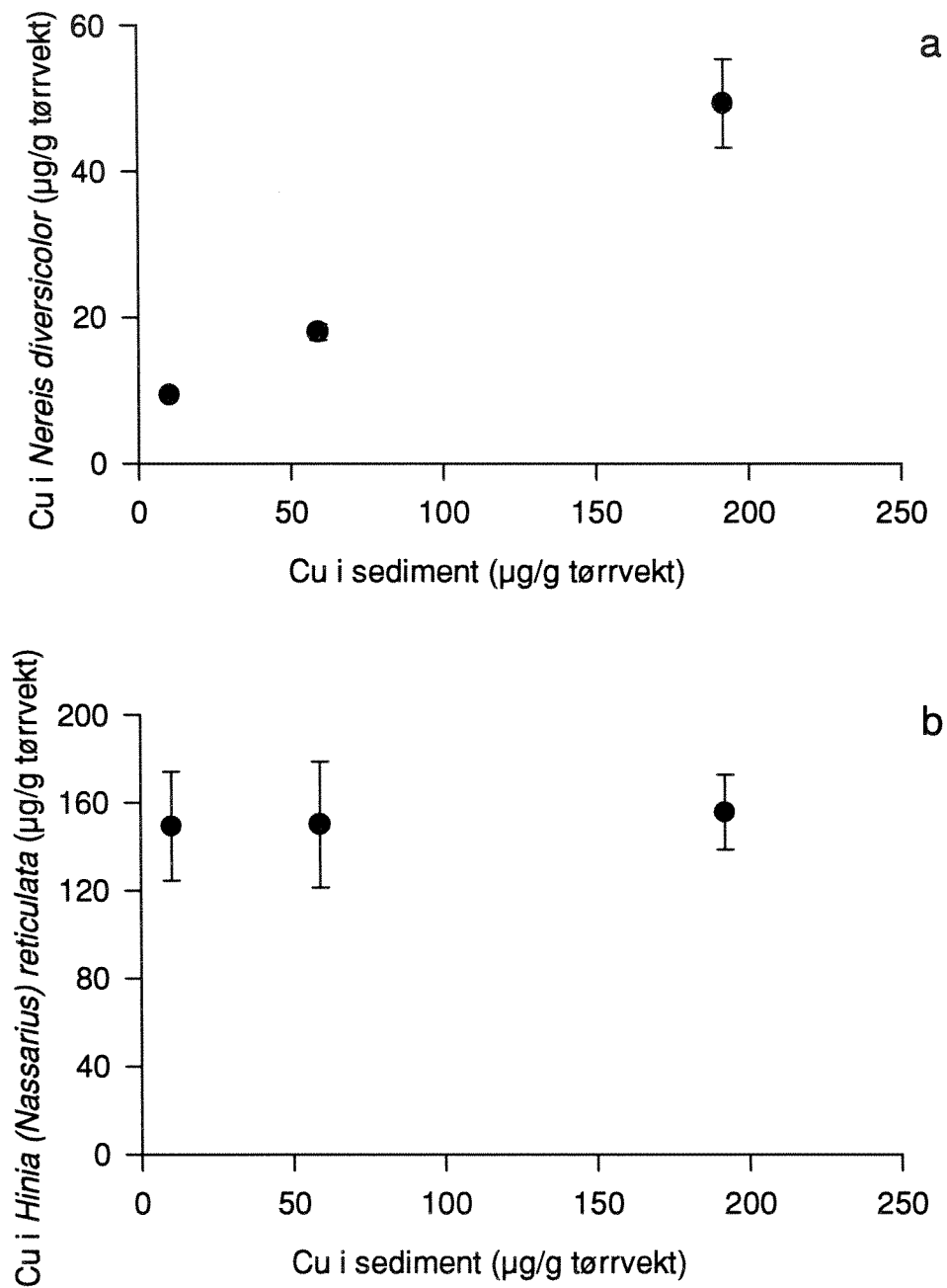
Bioakkumuleringsforsøkene med sediment tilsatt organisk kobberholdig materiale fra notvask viste at kobber ble akkumulert i børstemarken *Nereis diversicolor* (figur 3.15a), men ikke i nettsnegl (figur 3.15b). Selv ved den laveste konsentrasjonen (0,2% - 59 mg Cu/kg sediment) inneholdt børstemark det doble av bakgrunnsnivået etter 4 ukers eksponering. Børstemarken regulerte imidlertid akkumuleringen av kobber til en viss grad slik at forholdet mellom kobber i sediment og kobber i børstemark minket ved økende konsentrasjon (19x økning i sediment i forhold til 5x økning i børstemark ved den høyeste konsentrasjonen (1%)). Bakgrunnsnivået i børstemarken og graden av akkumulering i forhold til sedimentkonsentrasjoner er overraskende likt det som har blitt funnet for *Nereis diversicolor* eksponert for gruveavledet kobber i sør-engelske estuarier (Bryan & Hummerstone 1971). Det er imidlertid verdt å merke seg at børstemark i engelske estuarier overlevde i sediment med kobberkonsentrasjoner i det samme området som ga akutt dødelighet i denne undersøkelsen (3-4.000 mg/kg). Videre akkumulerte børstemark i dette 4-ukers forsøket de samme konsentrasjonene av kobber som børstemark som levde i kontaminert sedimentet i engelske estuarier. Kobber i den form som finnes i slam fra notvask er altså svært tilgjengelig for *Nereis diversicolor*.

Nettsnegl akkumulerte ikke kobber. Dette er et resultatet som er i overensstemmelse med tidligere studier av denne sneglen, der det ble funnet at eksponering til 25% av 96-timers LC_{50}^1 av kobber i vann ga liten akkumulering i de fleste vev over en fire-ukers periode (Kaland et al. 1992).

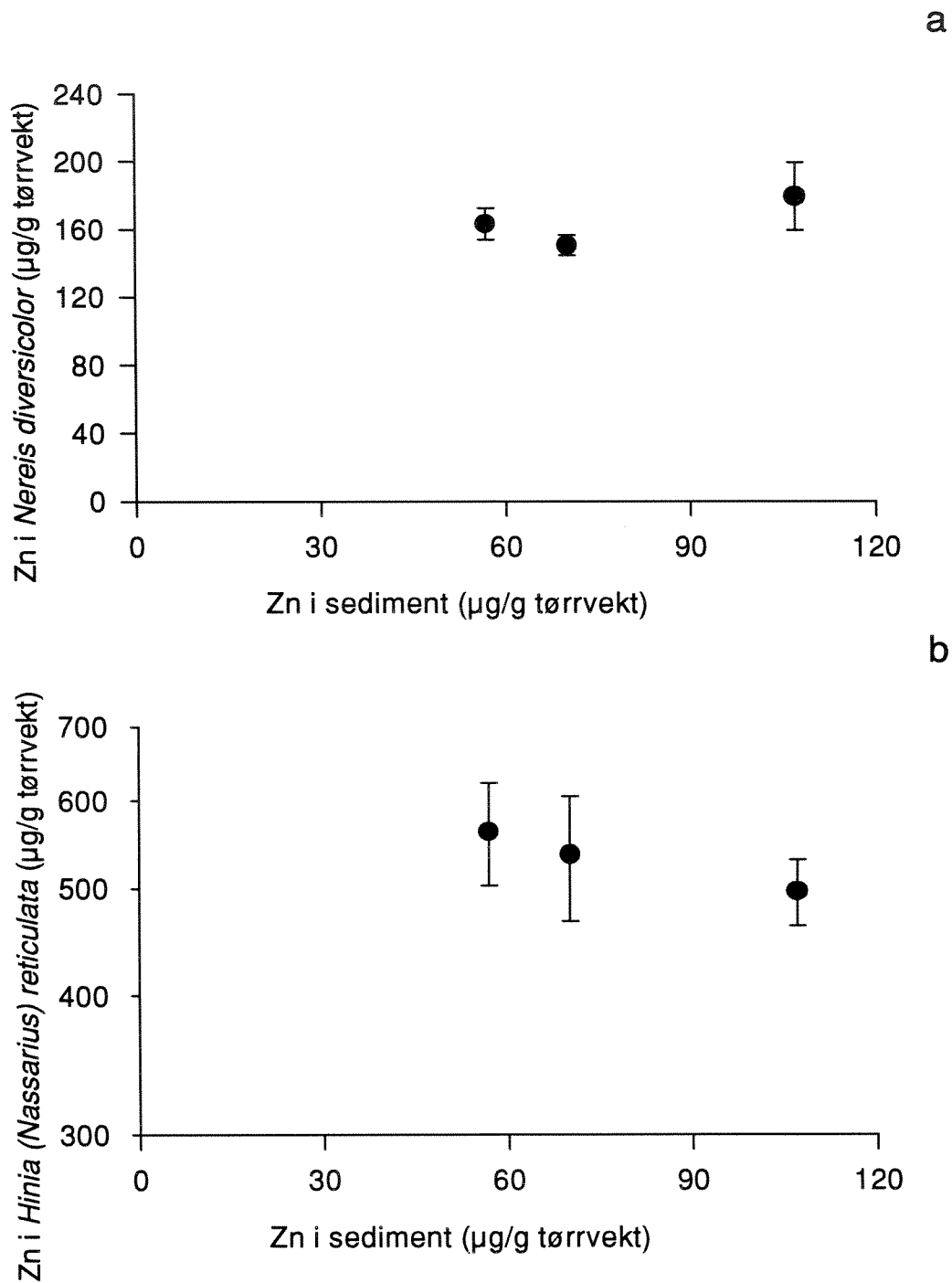
Materialet fra notvaskeriet inneholdt også noe sink, men dette akkumulerte ikke i noen av test-organismene (figur 3.16). Økningen av sink i sedimentet ved den høyeste konsentrasjonen var da også bare noe i underkant av dobbel bakgrunnskonsentrasjon. De fleste marine organismer har også evnen til å regulere akkumulering av sink over flere størrelsesordener av eksponering (Rainbow 1992).

Både børstemark og nettsnegl døde innen en time etter tilsetning til sediment med 20% innblanding av materiale fra notvaskeri (3.400 mg/kg Cu i sedimentet). Ved de to laveste konsentrasjonene og i kontrollen var det ingen dødelighet av børstemark. To snegl (av 20) døde ved den midlere konsentrasjonen (1% innblanding) og i kontrollgruppene, men ingen ved den laveste konsentrasjonen. Ingen av konsentrasjonene påvirket vekst hos børstemark (biomasse-forandring; figur 3.17).

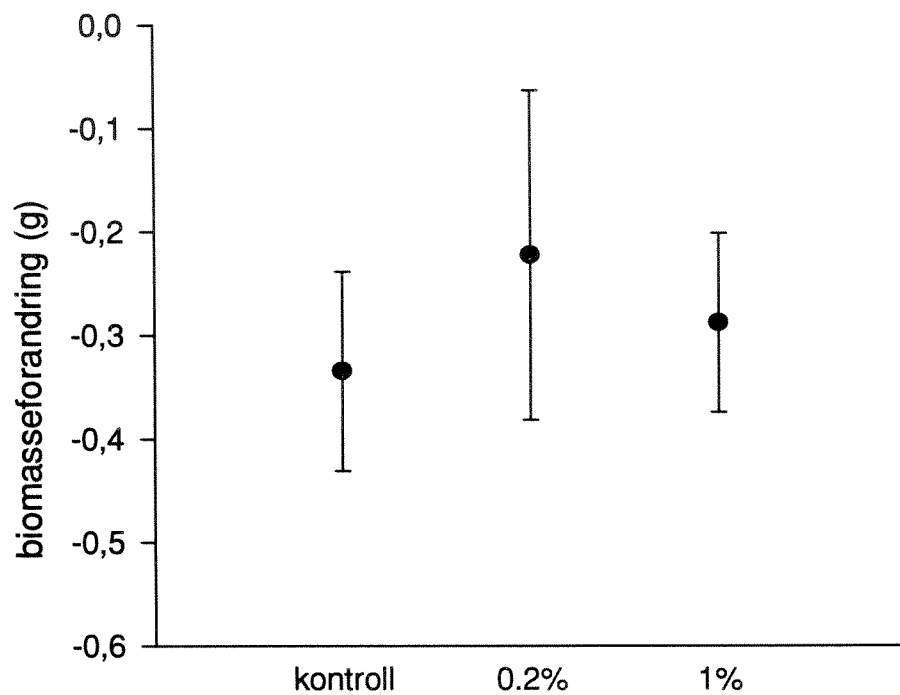
¹ LC_{50} -verdien for Cu-eksponering av nettsnegl er <250 µg/L



Figur 3.15. Konsentrasjoner av Cu ($\mu\text{g}/\text{mg}$ tørrvekt) i (a) *Nereis diversicolor* og (b) *Hinia (Nassarius) reticulata* i forhold til sedimentkonsentrasjoner. Tre parallelle forsøk ($n=3$) er utført og Cu målt i blandprøver av alle individer fra hvert akvarium. Punktene og stolpene angir henholdsvis blandprøvenes gjennomsnittlige Cu-konsentrasjon og \pm standard feil for hvert forsøk.



Figur 3.16. Konsentrasjoner av Zn ($\mu\text{g}/\text{mg}$ tørrvekt) i (a) *Nereis diversicolor* og (b) *Hinia (Nassarius) reticulata* i forhold til sedimentkonsentrasjoner. Tre parallelle forsøk ($n=3$) er utført og Zn målt i blandprøver av alle individer fra hvert akvarium. Punktene og stolpene angir henholdsvis blandprøvenes gjennomsnittlige Zn-konsentrasjon og \pm standard feil for hvert forsøk.



Figur 3.17. Biomasseforandring hos *Nereis diversicolor* eksponert for ulike mengder Cu i sediment. Biomasse er beregnet ut fra de 10 største individene i hvert av fire akvarier (n=4) før og etter eksponering. Punktene og stolpene angir henholdsvis gjennomsnittlig biomasseforandring i akvariene og +/- standard feil for hvert forsøk.

4. OPPSUMMERING

4.1. Generelt

De tre lokalitetene, som ble undersøkt, hadde ulike naturgitte resipientforhold. På en av lokalitetene var strømhastigheten stor og dermed god vannutskifting, mens de to andre lå i nærheten av eller direkte i bukt hvor vannstrømmen var betydelig lavere. Dette resulterte i at både sedimentforholdene og forekomsten av planter og dyr i strandsonen var forskjellig på de tre stedene.

4.2. Undersøkelser av sediment og porevann

Som vist i figur 3.13, var det en signifikant korrelasjon mellom aktiviteten av S^{2-} -ioner og konsentrasjon av kobber i porevannet. Dette kan ha stor praktisk betydning ved at H_2S i sedimentet kan redusere spredning og biotilgjengelighet av kobber i de fleste resipienter og spesielt vil dette være tilfelle i resipienter med stor organisk belastning slik som f.eks. i havnebassenget ved anlegg R og innerst i bukta ved anlegg S. I den grad kobber spres i resipientene ute på oppdrettsanleggene (Schaanning 1991, 1994) kan sulfidfellingene også der ha stor praktisk betydning fordi sedimentene under mærene ofte er sulfidholdige som følge av store tilførsler av organisk materiale som forspill og fekalier.

Vurdert mot tilstandskriterier for kobber i sediment (Rygg og Thelin 1993) inneholdt samtlige sedimentprøver innsamlet rundt de tre notvaskeriene mer kobber enn grenseverdien for klasse I "God". Svært gode strømforhold i resipienten og tilsynelatende mindre aktivitet på vaskeriet på anlegg M resulterte i mer diffus påvirkning på denne lokaliteten. At sedimentene i dette området var påvirket av kobberutslippene fra anlegget, underbygges imidlertid av flere forhold slik som:

- kobberkonsentrasjoner tilsvarende tilstandsklasse II etter SFTs klassifiseringssystem,
- økende konsentrasjon inn mot utslippspunktet,
- uvanlig høye Cu:Zn forhold,
- markerte gradienter av kobber i porevannet med høyeste konsentrasjoner nærmest sedimentoverflaten og nærmest utslippspunktet.

Alle stasjonene, som ble undersøkt rundt anleggene R og S, var tydelig påvirket av kobberutslipp med sterke gradienter både i sediment- og porevannsfraksjonene og svært høye Cu:Zn forhold. 0-2 cm sjiktet ble klassifisert som "Meget dårlig" på stasjonen nærmest utslippet fra anlegg S og på seks av tolv stasjoner ved anlegg R.

Relativt høye kobberkonsentrasjoner i porevannet på de mest åpne og eksponerte lokalitetene er betenkelig i forhold til biotilgjengelighet og akkumulering i lokale næringskjeder. Flytting av utslippene fra lokaliteter med begrenset vannutskifting og sulfidholdige sedimenter, som for eksempel fra havnebassenget på anlegg R, til mer eksponerte lokaliteter som ved stasjon R1, bidrar etter alt å dømme til å gjøre større mengder kobber tilgjengelig for opptak i marine organismer.

4.3. Sammenligning av bioakkumuleringsforsøk med feltstudiene

Det ble benyttet salpetersyreekstraksjon av sediment både ved feltundersøkelsen og bioakkumuleringsforsøket. Denne metoden gir ikke den totale mengden metall i et sediment. Det vil være visse geografiske forskjeller i bakgrunnskonsentrasjoner. Det er imidlertid klart at de overkonsentrasjonene som ble funnet på sedimentstasjonene, enten vil være innenfor et område som vil være akutt toksisk for marine organismer (stasjon 5, 6, 7, 10 og 11 ved Rabben Fiskeredskap A/S, samt 9 ved Sotra Not og Trål A/S) eller føre til en akkumulering av kobber i marine evertebrater (stasjon 1, 2, 3, 4, 8, 9, 12 ved Rabben Fiskeredskap A/S; stasjon 2, 3, 4, 5 og 6 ved Sotra Not og Trål A/S og stasjon 2 ved MOWI A/S).

4.4. Organismer i fjæresonen og toksisitetstester

Undersøkelsene viste at det i nærområdet til notvaskeriene ble funnet tildels store mengder akkumulert kobber i tangartene som ble undersøkt. Ved vaskingen av nøtene benyttes det ferskvann som ikke renses før det slippes ut. Når dette vannet slippes ut, vil det stige mot overflaten samtidig som det blandes med sjøvann. Hvis utslippet ligger relativt grunt, vil dette blandingsvannet sannsynligvis ofte komme opp til overflaten uten at det skjer noen innlagring. Blandingsvannet, som inneholder betydelige mengder kobber, vil dermed ved ugunstige vind- og strømforhold føres inn til strandsonen, og algene i strandsonen vil bli eksponert for vann med relativt høye kobberkonsentrasjoner. Tangen vil ta opp dette kobberet og lagre det slik at en akkumulering over tid skjer.

De høyeste kobberkonsentrasjonene ble funnet i nærområdet til Rabben Fiskeredskap A/S sitt notvaskeanlegg. Dette har nok sammenheng med at notvaskeaktiviteten ved dette anlegget var relativt stor sammenlignet med de to andre undersøkte aktørene. Dessuten kan det se ut som om strømforholdene på denne lokaliteten er ugunstige slik at kobberholdig vann ofte føres inn mot strandsonen. Nå når avløpsledningen fra vaskeriet er ført ned til 80 meters dyp, vil sannsynligvis det kobberholdige vannet innlagres før det når overflaten, og dette skulle gi forbedrede forhold i fjæresonen. Et dyputslipp vil føre til at vaskevannet blir mer fortynnet før det når innlagringsdypet, men den totale kobberbelastningen blir den samme hvis ikke vaskevannet renses før det slippes ut.

Det laveste kobberinnholdet i makroalger ble funnet ved MOWIs notvaskeri ved Svelgen. Sterk strøm i området gjør at vaskevannet raskt blir blandet med sjøvann og ført bort. Likevel ble det i anleggets nærområdet registrert en betydelig kobberbelastning.

Kobbereksposeringen er imidlertid knyttet til vaskeperioder ved vaskeriene og skjer derfor kun periodevis. For blåskjell og strandsnegl, som delvis er i stand til å regulere sitt kobberinnhold, synes denne periodevise eksponeringen å ha en positiv effekt ved at kobber kan skilles ut mellom hver eksponering. Det vil si at hvis utslipp av vaskevann uteblir en lengre periode, vil kobbernivået i disse organismene nærme seg normalt nivå. For sporing av periodevis kobbereksposering synes derfor ulike tangarter å være adskillig bedre som indikatorer enn blåskjell og strandsnegl.

Vekstforsøkene med planktoniske alger, hvor ulike konsentrasjoner av kobber fra lekkasjevann ble tilsatt vekstmediet, viste at relativt lave kobbertilsetninger ga redusert vekst hos testalgene. Høye konsentrasjoner av kobber førte til at algene døde, men dødelighetsgrensen var noe forskjellig for de to algartene som ble testet. Forsøkene viser at hvis utslippene skjer slik at kobberforurenset vann

innlagres i den eufotiske delen av vannsøylen, vil det ha en negativ påvirkning på planteplanktonet i utslippets nærområde. Ved å studere strømningsforhold og innlagringsdyp mer inngående vil man kunne få et mål på influensområde. Dette har imidlertid ligget utenfor dette prosjektets ramme å undersøke.

5. HOVEDKONKLUSJONER

En samlet vurdering basert på innholdet av kobber i sedimenter, porevann og tang viste tildels betydelig kontaminering m.h.p. kobber i nærområdet rundt de tre notvaskeriene. Kobberkontamineringen var større enn antatt slik at undersøkelsen ikke kartlegger influensområdenes utstrekning for sediment og tang.

Konsentrasjonene av kobber i sedimentene økte oppover mot sedimentoverflaten og innover mot utslippspunktene. Ingen av sedimentprøvene inneholdt mindre enn $49 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment, som tilsvarer en overkonsentrasjon på 1,4 i forhold til grenseverdien for tilstandsklasse I "God". Ved to av anleggene ble det funnet konsentrasjoner av kobber tilsvarende tilstandsklasse V "Meget dårlig" i flere prøver både av sedimenter og grisetang. Likeledes var forholdet mellom konsentrasjonene av kobber og sink unormalt høyt sammenlignet med upåvirkete kystsedimenter og globale gjennomsnittsverdier.

Påvirkningene var minst ved anlegg M, men dette må sees i lys av mindre omfattende virksomhet og langt bedre strømforhold i denne resipienten.

Forholdsvis lave konsentrasjoner av kobber i strandsnegl og blåskjell ble tolket som et resultat av disse organismenes begrensede egnetet som indikatorarter for kobber.

Bioakkumuleringsforsøket med sedimentlevende evertebrater viste ingen akkumulering av kobber fra notvaskeriavfall i nettsnegl. Dette var i overensstemmelse med tidligere studier av kobberopptak i denne arten.

Etter fire ukers eksponering i sediment med 59 og $295 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment, ble det funnet henholdsvis to og fem ganger økning av konsentrasjonen av kobber i børstemarken *Nereis diversicolor*.

Sammenholdt med de konsentrasjoner som ble funnet i nærområdene rundt de tre anleggene, viste bioakkumuleringsforsøket at det må forventes forhøyet kobberinnhold i enkelte sedimentlevende evertebrater på alle lokaliteter som omfattes av denne undersøkelsen.

I kar tilsatt $3.400 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ tørt sediment døde både nettsnegl og børstemark i løpet av den første timen. Dette viste at kobber fra notvaskeriene tilsvarende konsentrasjoner funnet på flere stasjoner rundt to av de undersøkte anleggene, kan ha akutt dødelig effekt på enkelte sedimentlevende evertebrater.

Vekstforsøk med planktonalger eksponert mot gradienter av kobber fra notvaskeriavfall viste nedsatt vekst både hos diatomeen *Chaetoceros wighamii* og flagellaten *Pyramimonas cf. dissomata* ved laveste dose tilsvarende $3,5 \mu\text{g Cu l}^{-1}$ i vekstemediet. Flagellaten sluttet helt å vokse ved dose $13,9 \mu\text{g Cu l}^{-1}$, mens diatomeen viste en noe høyere toleranse. De observerte effektkonsentrasjonene var i god overensstemmelse med litteraturverdier for kobber og viser at kobber fra notvaskeriavfallet er svært toksisk i forhold til planteplankton.

Det ble ikke funnet noen klar sammenheng mellom det totale innholdet av kobber i sedimentet og i porevann ekstrahert fra sedimentet. Derimot ble det funnet en statistisk signifikant sammenheng mellom konsentrasjonen av hydrogensulfid og kobber i porevannet.

Kombinasjonen av utslipp av organisk påvekstmateriale og langsom vannutskifting nær bunnen vil medføre økt aktivitet av sulfatreduserende bakterier og produksjon av hydrogensulfid i sedimentmiljøet. Kjemisk felling av tungt løselig kobbersulfid var derfor den mest sannsynlige årsaken til at konsentrasjonen av kobber i porevannet på de mest kontaminerte stasjonene var lavere enn på mindre kontaminerte lokaliteter beliggende ut mot mer åpne farvann.

Flytting av utslippspunktet fra havnebasseng med begrenset vannutskifting til åpnere farvann på utsiden av moloen, slik de hadde gjort på anlegg R, vil derfor kunne medføre at en større fraksjon av kobberutslippet blir mobilisert til porevannet. Dermed vil en slik omlegging etter alt å dømme medføre en økning av den biotilgjengelige fraksjonen av kobberutslippet.

REFERANSER

- Bryan, G.W., & L.G. Hummerstone. 1971. Adaptation of the polychaete *Nereis diversicolor* to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals - I. General observations and adaptation to copper. *J.mar.biol.Ass. U.K.* 51: 845-863.
- Bræk, G.S., A. Jensen & Å. Mohus. 1976. Heavy metals tolerance og marine phytoplankton. III. Combined effects of copper and zinc ions on cultures og four common species. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 25:37-50.
- Canfield, D.E. 1989. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. *Deep-Sea Research*, Vol. 36, No. 1, pp. 121-138.
- Chester, R. 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London. 698 pp.
- Davies, A.G. 1978. Pollution studies with marine plankton. Part II. Heavy metals. *Adv. mar. Biol.* 15:381-508.
- Jensen, A., B. Rystad & S. Melsom. 1976. Heavy metal tolerance of marine phytoplankton. II. Copper tolerance of three species in dialysis and batch cultures. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 22:249-256.
- Jørgensen, B.B. 1982. Mineralisation of organic matter in the sea bed - the role of sulfate reduction. *Nature*, 296, 643-645.
- Kaland, T., T. Andersen & K. Hylland. 1992. Accumulation and subcellular distribution of metals in the marine gastropod *Nassarius reticulatus*. I: Ecotoxicology of metals in invertebrates, P.S. Rainbow, R. Dallinger (red), CRC Press, Boca Raton, s. 37-54.
- Rainbow, P.S. 1992. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates. I: Ecotoxicology of metals in invertebrates, P.S. Rainbow, R. Dallinger (red), CRC Press, Boca Raton, s. 3-23.
- Revsbech, N.P., B.B. Jørgensen & T.H.Blackburn. 1980. Oxygen in the sea bottom measured with a microelectrode. *Science* 207: 1355-1356.
- Rygg, B. og I. Thelin. 1993. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Kortversjon. SFT-veiledning nr. 93:02. 20 s.
- Sanders, J.G., J.H. Ryther & J.H. Batchelder. 1981. Effect of copper, chlorine, and thermal addition on the species composition of marine phytoplankton. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 49:81-102.
- Schaanning, M. 1991. Effekter av fiskeoppdrett på marine sedimenter - Undersøkelser rundt et oppdrettsanlegg i Møre og Romsdal, med vekt på egnethetsvurdering av sediment-kjemiske metoder. *Jordforsk, Report no 212.409-1*, 44 pp. ISBN 82-7467-024-8.

- Schaanning, M.T. 1994. Distribution of Sediment Properties in Coastal Areas Adjacent to Fish Farms and Environmental Evaluation of Five Locations Surveyed in October 1993. NIVA report no 3102. 33pp.
- Wood, A.M. 1983. Available copper ligands and the apparent bioavailability of copper on natural phytoplankton assemblages. *Sci. Tot. Environ.* 28:51-64.

Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00
Telefax: 22 18 52 00

Ved bestilling av rapporten,
oppgi løpenummer 3483-96.

ISBN 82-577-3023-8