



Statlig program for forurensningsovervåking

Oppdragsgiver

Statens forurensningstilsyn

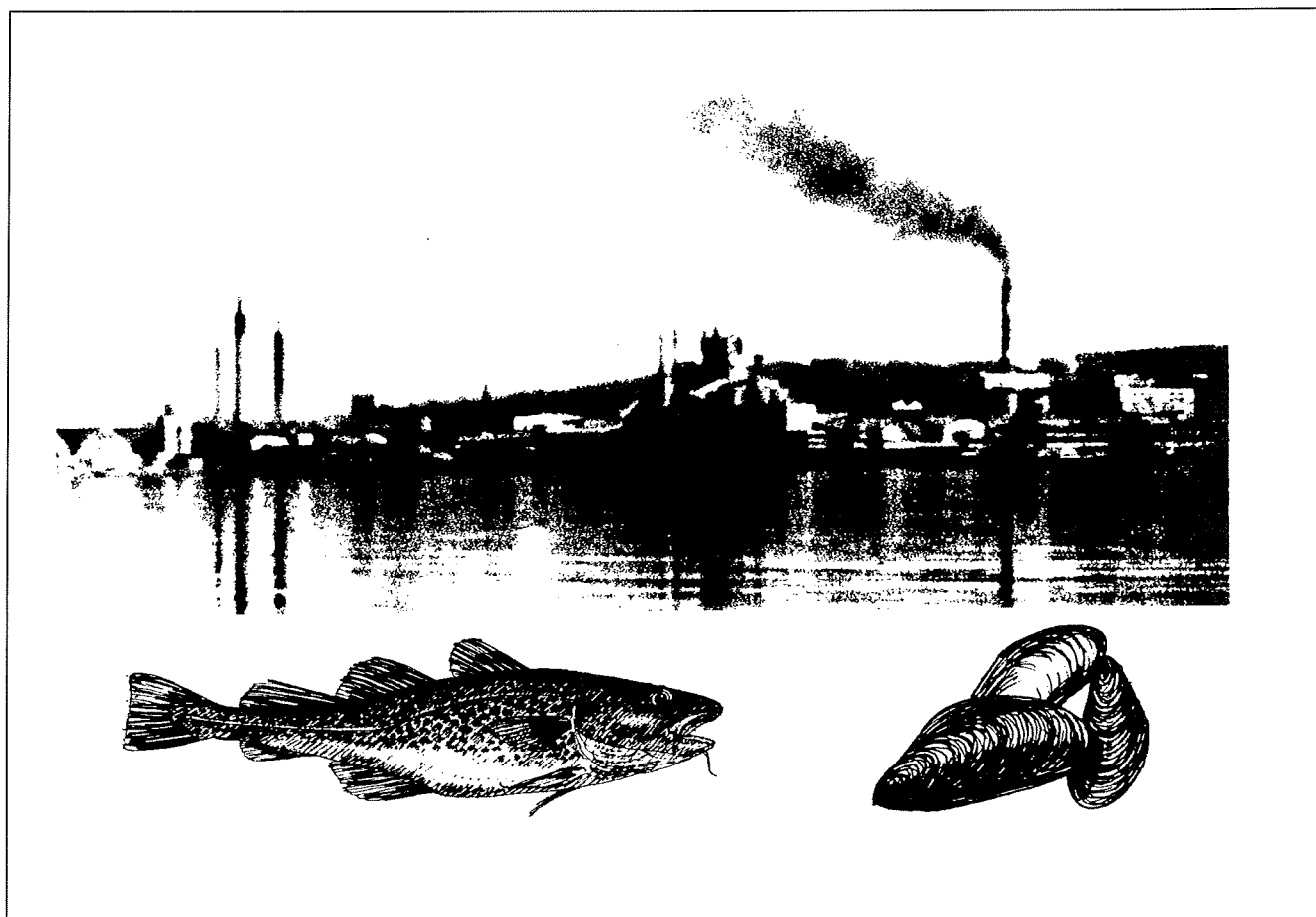
Rapport 795/00

Utførende institusjoner

NIVA

ITM/Stockholm Universitet

Orienterende analyser av polyklorerte dibenzo-
p-dioksiner/dibenzofuraner, polyklorerte
naftalener og non-orto PCB i vann fra Skienselva
og Grenlandsfjordene 1998-1999



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

9296 Tromsø
Telefon (47) 77 75 03 00
Telefax (47) 77 75 03 01

Tittel Orienterende analyser av polyklorerte dibenzo-p-dioksiner/dibenzo-furaner, polyklorerte naftalener og non-orto PCB i vann fra Skiens-elva og Grenlandsfjordene 1998 - 1999.	Løpenr. (for bestilling) 4221-2000	Dato 2000-05.4
	Prosjektnr. Undernr. O-803128	Sider Pris 27
Forfatter(e) Knutzen, Jon Molvær, Jarle Næs, Kristoffer	Persson, Johan, ITM Ishaq, Rasha, ITM Broman, Dag, ITM	Distribusjon
	Fagområde Miljøgifter	Trykket NIVA
	Geografisk område Telemark	

Oppdragsgiver(e) Statens forurensningstilsyn (SFT), Hydro Porsgrunn Industripark, Borealis A/S, Union A/S og Eramet Norway/avd. Porsgrunn (tidligere Elkem Mangan KS), samt kommunene Porsgrunn, Skien og Bamble. Overvåkingsrapport nr. 795/00. TA-nr. 1723/2000	Oppdragsreferanse
---	-------------------

Sammendrag Det er foretatt orienterende analyser av polyklorerte dibenzofuraner/dibenzo-p-dioksiner (PCDF/PCDD, "dioksiner), polyklorerte naftalener (PCN) og dioksinlignende (non-orto) PCB i vann fra Skienselva, Frierfjorden og utenforliggende områder. Resultatene viste høye konsentrasjoner av dioksiner og PCN på elvevannstasjonen ved Porsgrunn (oppstrøms innflytelse av direkte utslipp fra Herøya eller vann fra Gunnekleivfjorden) og på fjordlokalitetene i Frierfjorden og ytterst i Breviksfjorden. Jevnført med registreringer på steder fjernt fra punktkilder representerer tallene fra nedre Skienselva og Grenlandsfjordene overkonsentrasjoner i størrelsesordenen 100 ganger. Observasjonene i nedre del av elva kan tyde på en ekstrabelastning på fjorden som minst er i samme størrelse som det direkte utslippet fra Hydro Porsgrunns magnesiumfabrikk, men beregningsgrunnlaget er foreløpig for spinkelt til sikre konklusjoner. Dioksinmønsteret i elvevann og fjordvann var i hovedsak likt og ga dermed indikasjoner på samme opphav. Fortynningsberegningene for det direkte utslippet ga tall som i størrelsesorden samsvarte med felldata, men med en indikasjon om noe tilleggsbelastning.

Fire norske emneord 1. PCDF/PCDD 2. PCN 3. Non-orto PCB 4. Vannanalyse 5. Overvåking	Fire engelske emneord 1. PCDF/PCDD 2. PCN 3. Non-ortho PCBs 4. Water analysis 5. Monitoring
---	--


Jon Knutzen
Prosjektleder


Ketil Hylland
Forskningsleder
ISBN 82-577-3842-5


Bjørn Braaten
Forsknings sjef

O-803128

**Orienterende analyser av polyklorerte
dibenzo-p-dioksiner/dibenzofuraner,
polyklorerte naftalener og non-orto PCB
i vann fra Skienselva og Grenlandsfjordene
1998 - 1999.**

Oslo, 4. mai 2000

Prosjektleder: Jon Knutzen

Medarbeidere: Jarle Molvær
Kristoffer Næs
Johan Persson, ITM
Rasha Ishaq, ITM
Dag Broman, ITM

Forord

Foreliggende orienterende undersøkelse er foretatt innen rammen av miljøgiftovervåkingen i Grenlandsfjordene (kfr. programforslag for 1998/1999, hhv. av 3/3-98 og 3/2-99). Oppdragsgivere er Statens Forurensningstilsyn, den lokale industrien (Hydro Porsgrunn Industripark, Borealis A/S, Union A/S og Eramet Norway/avd. Porsgrunn (tidligere Elkem Mangan KS)), samt kommunene Porsgrunn, Skien og Bamble.

Foranledningen til disse observasjonene er behovet for å belyse spørsmålet om det finnes andre dioksinkilder enn de kjente direkte utslipp, samt å få en bedre totalforståelse av dioksinforurensningen i Frierfjorden. Registreringene kan betraktes som innledningen til det 3-års forskningsprogrammet som planlegges startet i inneværende år, med bevilgninger fra Hydro Porsgrunn Industripark og Norges Forskningsråd.

Arbeidet er utført i samarbeid mellom NIVA og Institut för tillämpad miljöforskning (ITM) ved Universitetet i Stockholm. Feltarbeidet er gjort av Kristoffer Næs, NIVAs Sørlandsavdeling, sammen med Johan Persson, ITM, og med bruk av Fiskeridirektoratets båt "O/F Munin". Anvarlig for analysene har vært Johan Persson og Rasha Ishaq ved ITM. De foretatte fortynningsberegninger av dioksinutslipp er ved Jarle Mølvær og de multivariate analysene av dioksinmønstre ved Kristoffer Næs. Hovedkontaktene ved ITM har vært Dag Broman og Johan Persson.

Oslo, 4.mai 2000

Jon Knutzen

Innhold

Sammendrag og konklusjoner	5
Summary	7
1. Bakgrunn og formål	8
2. Materiale og metoder	9
3. Dyp (m)	Error! Bookmark not defined.
4. GPS-posisjon	9
3. PCDF/PCDD-resultater og foreløpig vurdering	11
3.1 Jevnføring med andre registreringer, anslag for overkonsentrasjoner og vurdering av konsekvenser	11
3.2 Kjent og indikert tilleggsbelastning vurdert ut fra fortynningsanslag for utslippet fra magnesiumfabrikken	14
3.3 PCDF/PCDD-mønstre	14
3.4 Biokonsentrasjonsfaktor (BKF) for TE _{PCDF/PCDD} i blåskjell	17
4. Polyklorerte naftalener (PCN) og dioksinlignende (non-orto) PCB	18
5. Referanser	20

Sammendrag og konklusjoner

I. Til bedre orientering om tilstanden i Frierfjorden med utenforliggende områder er det gjort de første analyser av polyklorerte dibenzofuraner/dibenzo-p-dioksiner (PCDF/PCDD, ”dioksiner”) i vann fra Skienselva og på flere stasjoner fra innerst i Frierfjorden til ytre del av Langesundsfjorden. Undersøkelsene omfatter også antatte referansestasjoner (dvs. bare diffust belastet, langt fra punktkilder) henholdsvis i Skienselva ovenfor Klosterfoss og ved Nevlunghavn.

II. Analysene viste sterkt forhøyet dioksininnhold i overflatelaget fra nederst i Skienselva og i alle fjordprøvene sammenlignet med de to referansestasjonene, og for de marine prøvene også sammenlignet med data fra Østersjøen. Overkonsentrasjonene kan anslås til i størrelsesordenen 50-100 ganger. Tilsvarende forhøyelse ble funnet for polyklorerte naftalener (PCN), mens overbelastningen med PCB var moderat (2-3 ganger). Mesteparten av dioksininnholdet var knyttet til partikler (over 90 %). Stort sett gjaldt det samme PCN, men for denne gruppen var det større variasjon mellom prøvene og tilfeller med høyere konsentrasjon av den ”løste” (fracfiltrerte) fraksjonen.

Resultatene representerer stikkprøver fra en tilstand som vil variere betydelig på den enkelte stasjon. Særlig må registreringene i elvevann og fjordens overflatelag tas med forbehold for utslag av varierende tilførsel, vannføring og hydrografiske forhold. Ytterligere målinger er nødvendig for å få pålitelige inngangsdata til et inn/ut budsjett og en transport- og omsetningsmodell for dioksiner i Frierfjorden.

III. Det høye dioksininnholdet i prøven fra Skienselva ved Porsgrunn, tatt oppstrøms utslippet fra Hydro Porsgrunns magnesiumfabrikk og kanalen fra elven inn til Gunnekleivfjorden, tyder på en tilleggsbelastning i samme størrelse eller mer enn Herøyutslippet (med ovenstående forbehold). Antas) prøven som representativ ved middelvannføring i elva, betyr registreringen en belastning med 3-5 g TE_{PCDF/PCDD}/år utover de 1-2 g/år fra magnesiumfabrikken (TE = toksisitetsekvivalenter).

IV. Multivariate analyser viste stor grad av likhet i prøvenes dioksinmønstre, med unntak for de to referansestasjonene. Dette indikerer at også dioksinene i prøven fra nedre Skienselva også stammer fra Hydro. Forklaringen kan være avrenning fra grunn som er forurenset ved tidligere nedfall fra luftutslipp. Dette er imidlertid forhold som må undersøkes nærmere.

Høyest konsentrasjon og et noe avvikende dioksinmønster i en prøve fra 40 meters dyp i området utenfor Herøya antydte mobilisering fra de sterkt forurensede sedimentene.

V. En enkel fortynningsberegning for utslippet på 1-2 g/år fra HPI gir konsentrasjoner i overflatevannet ut til Brevikterskelen som samsvarte rimelig godt med de foretatte målinger, men med en indikasjon på at tilførslene var større enn det som punktutslippet bidrar med. Mer nøyaktige fortynningsberegninger vil kreve informasjon om dioksinholdige partiklers sedimenteringsegenskaper.

Observasjonen av høyest dioksininnhold i overflatevannet ved Langesund antas å være et utslag av varierende tilførsler og frakt av pakker med overflatevann som har varierende dioksininnhold.

VI. Ut fra overvåkingsdata er det gjort anslagsmessige beregninger av biokonsentrasjonsfaktor (BKF) for TE_{PCDF/PCDD} i blåskjell. (BKF er forholdet mellom innholdet i blåskjell og vann). Med forbehold om usikkerheten som ligger i beregningene

viste disse lavere BKF i skjell fra Grenlandsområdet enn det man kan anslå for skjell fra bare diffust belastede områder. Hvis opptakseffektiviteten skulle være høyere ved lav enn høy belastning, vil ikke dioksininnholdet i blåskjell avta proporsjonalt med reduksjonen i tilførslene.

VII. Registreringene fra de orienterende undersøkelsene aktualiserer at man ved gjentatte målinger ved forskjellige nedbørs- og vannførings situasjoner får sikrere data for mengden av dioksiner som belaster fjorden via Skienselva. Hvis det bekreftes at bidraget er av den størrelse som er antydnet, dvs. minst like stort som det direkte utslippet fra magnesiumfabrikken, bør det klarlegges hva som ligger bak belastningen. Det betyr bl.a. orienterende dioksinanalyser i mulig forurensede bivasdrag og av grunnen i nedbørfeltene til disse.

Summary

Title:

Year:

Author:

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-xxxx-x

I. The Frierfjorden in Southern Norway is heavily contaminated with polychlorinated dibenzofurans/dibenzo-p-dioxins (PCDF/PCDDs) and other persistent organochlorines, among them polychlorinated naphthalenes (PCNs). Commercial fishing is prohibited and it has been issued advice against consumption of fish liver and carapace content of crabs (brown meat) also outside the fjord. The conditions have improved considerably after a more than 99 % reduction in the discharge from a magnesium factory in 1990 to the present level of 1-2 g TE_{PCDF(PCDD)}/year, but far from enough to lift the ban on fishing. The waste outfall is situated at the head of the fjord, just outside the mouth of the river Skienselva.

The purpose of the present study is part of the monitoring in the fjord and the endeavours to reach a better understanding of the cause of the still very high dioxin contamination in biota, in which an initial decrease has been followed by a levelling off of dioxin concentrations after 1991-92.

II. Introductory studies of the content of PCDF/PCDDs and PCNs in water showed high levels in samples from the lower part of the river Skienselva and in surface as well as deep waters of Frierfjorden (Southern Norway). Concentrations of TE_{PCDF/PCDD} exceeded registrations from reference localities and the Baltic about 100 times.

III. With reservation for varying conditions not covered in this study the results from the river locality indicate an additional load from the local catchment area of about the same size or larger than the known direct discharge.

IV. From multivariate analyses it is concluded that the dioxin pattern of all samples except from the reference localities was largely similar. This means that the observed dioxins in the river water probably also is waste from the magnesium factory, possibly deposited on the local catchment area from previous emission of stack gas.

V. To get an improved basis for calculation of the dioxin load from the river it is recommended to repeat sampling of river water at different flow conditions.

1. Bakgrunn og formål

Foranledningen til undersøkelsen er de mange spørsmål som reiser seg i forbindelse med å forklare det vedvarende høye dioksininnholdet i organismer fra Grenlandsfjordene til tross 98-99 % reduksjon i kjente direkte utslipp til vann etter 1990 (kfr. utslippsdata i Knutzen et al. 2000). Ett av disse spørsmål er om det foreligger andre tilførsler til fjorden enn de man kjenner til.

For å full klarhet i problemkomplekset kreves en transport- og omsetningsmodell for dioksiner i Frierfjorden. En vesentlig side ved en slik modell er et best mulig budsjett for transport inn og ut. Et annet aspekt er den interne omsetning og sirkulasjon av dioksiner, herunder hvilken rolle dioksiner i vann spiller for opptak i organismer.

Hovedformålene med de foretatte orienterende studier har således vært å:

- Belyse spørsmålet om tilførsler fra Skienselva, dels fra hovednedbørfeltet, dels i det mistenkt forurensede lokale nedbørfelt (oppstrøms Hydros utslipp og mulig påvirkning fra Gunnekleivfjorden)
- Få en indikasjon på hvilke dioksinnivåer man har i vann fra ulike dyp og ulike deler av fjordsystemet, herunder antatte referansedata fra et område nord for munningen av Grenlandsfjordene

Et delformål har vært å følge et antatt fortynningsforløp for utslippet av dioksiner i overflatevann innerst i Frierfjorden til Langesundsbukta og sammenligne med teoretiske beregninger.

Videre tilsiktet man å beregne den omtrentlige biokonsentrasjonsfaktor (BKF) i blåskjell og - såvidt mulig – jevnføre med data fra Østersjøen (Broman et al. 1991, 1992). (BKF er forholdet mellom innholdet av et stoff i en organisme og konsentrasjonen i det omgivende vannet).

Ut fra modellproblematikken var det ønskelig å se på fordelingen mellom partikkelbundet og ”løst ” dioksin.

Polyklorerte naftalener (PCN) og non-orto PCB er inkludert i undersøkelsen fordi dioksinlignende PCN og non-orto PCB utgjør en stor andel av giftighetspotensialet (sum toksisitetsekvivalenter (TE)) i lever av torsk fra særlig Frierfjorden (Knutzen et al. 1999, 2000). Tilleggsomkostningene ved å ha med PCN og non-orto PCB er ubetydelige. PCN har vært en ledsagende gruppe av stoffer i avløpet fra Hydro Porsgrunns magnesiumfabrikk, mens det så langt ikke er kjent punktkilder av noen størrelse for PCB (utenom dekalobifenyli).

2. Materiale og metoder

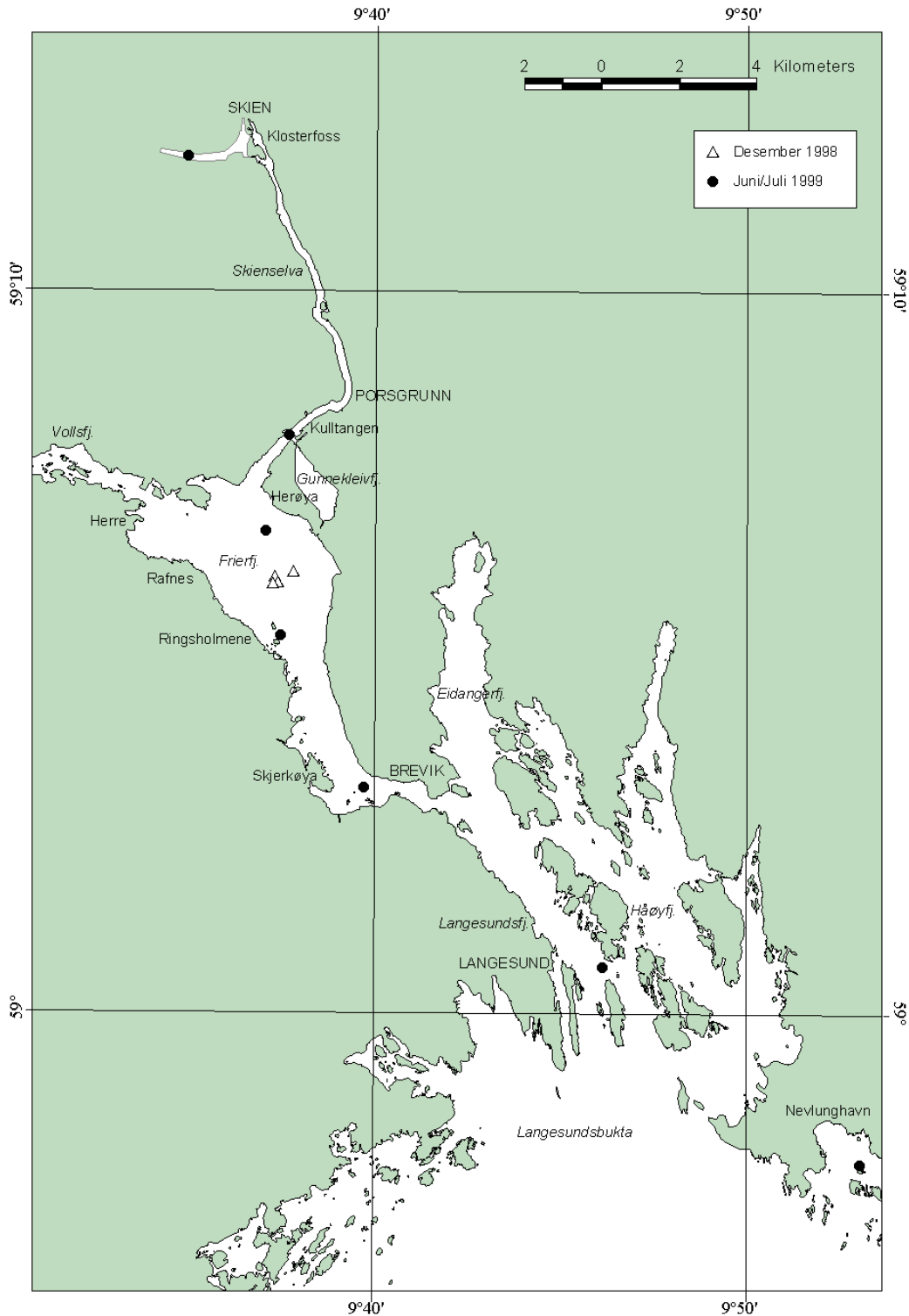
Feltarbeidet ble utført 15-16/12 1998 og 29/6-1/7 1999 i samarbeid med Institut för tillämpad miljöforskning (ITM) ved universitetet i Stockholm. ITM har stått for prøvetakingsutstyr og analyser. Prøvestedene fremgår av stasjonskartet i figur 1 og posisjonsangivelse, prøvedyp og tidspunkt ses av tabell 1.

Prøvene er samlet inn ved et eget pumpe-/filtreringsoppsett, utviklet ved ITM. Vannet filtreres gjennom et GF/F filter, deretter gjennom plugg av polyuretanskum (PUF). Dette muliggjør analyse på både dioksiner knyttet til partikler og den "løste" fraksjonen. For å få tilstrekkelig materiale var det nødvendig å pumpe 600-2000 liter pr. prøve, hvilket krevde minimum 4-5 timer. Til sammen på de to toktene er det samlet inn 13 prøver, som gir i alt 26 analyser.

Foruten polyklorerte dibenzofuraner/dibenzo-p-dioksiner (PCCF/PCDD) er prøvene analysert på dioksinlignende (non-orto) PCB og polyklorerte naftalener (PCN), som delvis også opptrer i uønsket høye konsentrasjoner i fisk og krabbe fra Frierfjorden. ITMs analysemetoder for PCDF/PCDD, non-orto PCB og PCN er beskrevet i Bandh et al. (1996). Deteksjonsgrensen er 0,01pg/prøve.

Tabell 1. Prøvesteder med posisjonsangivelse og prøvedyp ved innsamling av vann til dioksinanalyse i desember 1998 og juni/juli 1999 (se også figur 1).

Sted/tid	Tokt-/Stasjonsnr.	Dyp (m)	GPS-posisjon
Frierfj. vest. av Versvika 15/12-98	1-1	2	59 ⁰ 06,157' 09 ⁰ 37,800'
Frierfj. 15/12-98	1-2	87	59 ⁰ 06,085' 09 ⁰ 37,302'
Frierfj. 16/12-98	1-3	89	59 ⁰ 05,998' 09 ⁰ 37,390'
Frierfj. 16/12-98	1-4	2	59 ⁰ 05,989' 09 ⁰ 37,247'
Nevlunghavn ved liten øy, 29/6-99	2-1	2	58 ⁰ 57,932' 09 ⁰ 53,066'
Breviksfjorden ved Langesund 29/6-99	2-2	2	59 ⁰ 00,686' 09 ⁰ 46,149'
Frierfj. v. Skjerkøya 29/6-99	2-3	2	59 ⁰ 03,175' 09 ⁰ 39,738'
Frierfj. ved nedre Ringsholm. 29/6-99	2-4	2	59 ⁰ 05,278' 09 ⁰ 37,483'
Farelva (oppstr. Klosterfoss) 30/6-99	2-5	2	59 ⁰ 11,959' 09 ⁰ 34,973'
Porsgrunnbrua 30/6-99	2-6	2	59 ⁰ 08,043' 09 ⁰ 37,678'
Frierfj.-Herøya 1/7-99	2-7	2	59 ⁰ 06,712' 09 ⁰ 37,073'
Frierfj.-Herøya 1/7-99	2-7	12	59 ⁰ 06,712' 09 ⁰ 37,073'
Frierfj.-Herøya 1/7-99	2-7	40	59 ⁰ 06,712' 09 ⁰ 37,073'



Figur 1. Stasjonskart for innsamling av vann fra Skienselva og Grenlandsfjordene til dioksinanalyse i desember 1998 (trekanter) og juni/juli 1999 (sirkler). (For stasjonenes beliggenhet, se nærmere i tabell 1. (MERK: Stasjonen ved Porsgrunn er plassert oppstrøms kanalen inn til Gunnekleivfjorden).

3. PCDF/PCDD-resultater og foreløpig vurdering

Dioksinkonsentrasjonene i vann må forventes å variere mer enn i organismer fra samme område. På grunn av skiftende tilførsel (dels variasjoner i utslipp, dels i utvasking/tilførsel fra det sannsynligvis forurensede lokale nedbørfelt, dels ved lekkasje fra eventuelle deponier, samt varierende vannutskiftingsforhold), vil innholdet i vann kunne svinge betraktelig, mens fluktuasjonene avdempes i organismer. Ut fra det lave antall observasjonstidspunkter må de data som presenteres og gis en foreløpig bedømmelse nedenfor, følgelig betraktes som orienterende.

3.1 Jevnføring med andre registreringer, anslag for overkonsentrasjoner og vurdering av konsekvenser

I tabell 2 presenteres et sammendrag av resultatene fra de to toktene, mens figur 2 illustrerer resultatet av registreringene i 1999. Rådata er gitt i Vedlegg 1-2.

Sum toksisitetsekvivalenter (ΣTE) er beregnet her ut fra nordisk modell (Ahlborg 1989), slik som tidligere innen Grenlandsfjordovervåkingen. Resultatet ville bare blitt ubetydelig endret ved anvendelse av den nye beregningsmodellen fra en arbeidsgruppe nedsatt av Verdens Helseorganisasjon (Van den Berg et al. 1998), der forskjellen fra den nordiske modellen består i at 1,2,3,7,8-PeCDD (PnCDD) er gitt TEF (toksitetsekvivalentfaktor) 1 mot tidligere 0,5 og dessuten at TEF for de oktaklorerte forbindelsene (OCDF og OCDD) hos Van den Berg et al. er redusert fra 0,001 til 0,0001.

Tabell 2. PCDF/PCDD i vann fra Skienselva, Grenlandsfjordene og ved Nevlunghamn (kfr. figur 1 og tabell 1) 1998-1999, $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tid/stasjoner /dyp	Partikulært				Løst			
	PCDF	PCDD	$\Sigma\text{PCDF}/\text{PCDD}$	ΣTE	PCDF	PCDD	$\Sigma\text{PCDF}/\text{PCDD}$	ΣTE
Desember 1998								
St. 1-1, 2m	25230	2535	27765	432	510	73	583	9,7
St. 1-2, 87 m	27071	2278	29349	460	2129	416	2544	40,8
St. 1-3, 89 m	25966	2993	28959	561	2445	295	2740	38,9
St. 1-4, 2m	15075	2081	17156	322	830	117	946	14,4
Desember 1999								
St. 2-1, 2 m	148	111	259	3,85	60	32	92	0,10
St. 2-2, 2m	27097	3153	30250	352	386	92	478	8,62
St. 2-3, 2m	15376	1964	17340	224	535	182	717	8,42
St. 2-4, 2 m	12214	1573	13787	190	430	94	524	7,23
St. 2-5, 2m	286	227	513	7,26	85	68	153	0,83
St. 2-6, 2m	18091	2329	20420	292	504	220	724	18,7
St. 2-7, 2m	13815	1842	15658	220	522	106	628	7,54
St. 2-7, 12m	16587	1556	18143	279	1446	212	1659	25,4
St. 2-7, 40 m	55150	5646	60796	957	1946	683	2629	34,2

Av tabell 2 ses at konsentrasjonene for $\Sigma\text{PCDF}/\text{PCDD}$ og ΣTE både i det frafiltrerte partikkelmaterialet og i den løste fraksjonen spenner over 2-3 størrelsesordener.

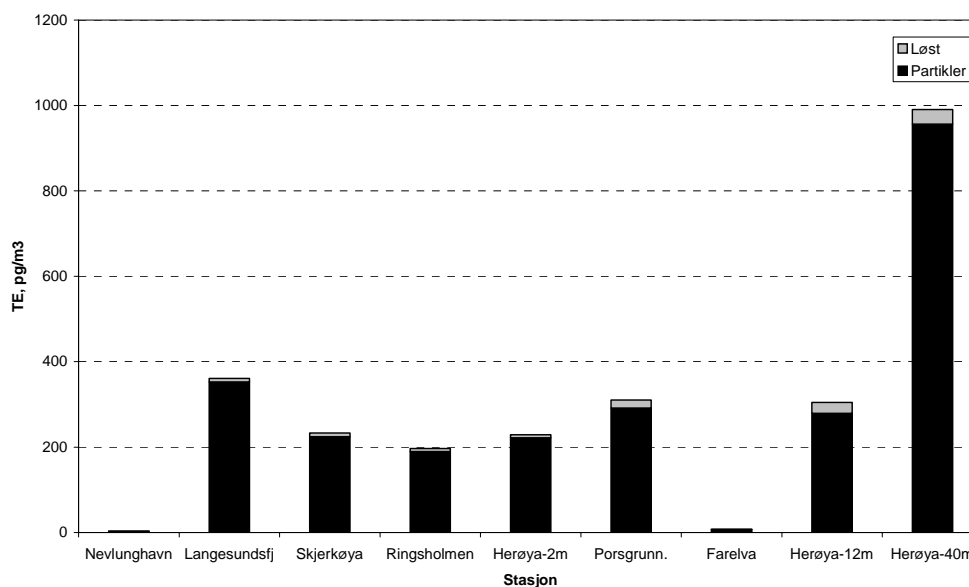
Mesteparten var bundet til partikler. For stasjonene med høye verdier dreier det seg om 92-98% både når det gjelder Σ PCDF/PCDD og Σ TE. Også på referansestasjonene (2-1 Nevlunghamn og 2-5 Farelva) utgjorde partikkelbundet TE opp mot 90 % eller mer, mens den "løste" fraksjonen her sto for omkring 25% av Σ PCDF/PCDD.

Fra litteraturen er det bare kjent få undersøkelser av dioksiner i vann. Som gjennomsnitt av 9 prøver fra det blandede overflatelaget (prøvedyp 5 til 13 m) i Østersjøen/Bottenviken fant Broman et al. (1991) et totalinnhold av PCDF/PCDD på 350 pg/m^3 , derav (i gjennomsnitt) 230 pg/m^3 i den partikulære fraksjonen. Tilsvarende tall for Σ TE (nordisk modell) var 2,8 og $1,8 \text{ pg/m}^3$. Dette samsvarer med det som tabell 2 viser for overflatevannet fra referansestasjonen ved Nevlunghamn (st. 2-1), mens den antatt bare diffust påvirkede elvestasjonen (st. 2-5 ved Farelva ovenfor Skien) viste svakt høyere konsentrasjoner.

Ut fra Østersjøtallene lå totalinnholdet av Σ TE i vann fra Grenlandsfjordene og fra Skienselva ved Porsgrunn (st. 2-6) omkring 100 ganger høyere enn på lokaliteter utenfor sporbar innflytelse fra punktkilder, mens det for den løste fraksjonen (antatt mest biotilgjengelig) dreier seg om overkonsentrasjoner på ca. 10-40 ganger. I forhold til innholdet i prøven fra Nevlunghamn oversteg verdiene fra Grenlandsfjordene/Skienselva ved Porsgrunn disse med omkring 50-250 og ca. 70-400 ganger, henholdsvis for Σ TE totalt og løst.

Av andre observasjoner i vann kan særlig nevnes Götz et al. (1994), som for totalinnholdet av PCDF/PCDD på to prøvesteder i Elbenestuaret fant $86000/277000 \text{ pg/m}^3$, tilsvarende henholdsvis $1211/3149 \text{ pg TE/m}^3$ (internasjonale TE-enheter, som gir svakt høyere TE-verdier enn den nordiske modellen). 98 % av TE-innholdet var partikkelbundet. Videre har Seike et al. (1998) i overflatevann (?) fra Sethavet/Japan registrert Σ PCDF/PCDD på $15000 - 170000 \text{ pg/m}^3$, mens Yamashita et al. (1998) i 10-12 meters dyp i Tokiobukten observerte vel 4600 pg/m^3 , derav ca. 60 % i den partikkelbundne fraksjonen (beregnet her ut fra Yamashita et al, 1997, 1998). Ved sammenligning med tabell 2 ses at konsentrasjonene fra Elben var høyere enn i vannet fra Skienselva/Grenlandsfjordene. Imidlertid må det tas et generelt forbehold for mulige utslag av ulikheter i metodikk, som her ikke er nærmere vurdert.

Total dioksinkonsentrasjon, juni/juli 1999



Figur 2. Dioksininnhold i vann fra Skienselva (Farelva og Porsgrunn), Frierfjorden, ytre Breviksfjorden (Langesund) og Nevlunghamn (referansest.) i juni /juli 1999, angitt som pg TE/m^3 og fordelt på partikkelbundet (Filter) og "løst" fraksjon (PUF).

Mens det måtte ventes høye dioksinverdier i vann fra Frierfjorden, er det særlig grunn til å merke seg resultatet av analysene fra Skienselva ved Porsgrunn (oppstrøms innflytelse fra magnesiumfabrikkens utslipp og fra utstrømming i den øvre av kanalene til Gunnekleivfjorden). Sammenlignet med vann fra Farelva ovenfor Klosterfoss var innholdet av PCDF/PCDD og Σ TE ca. 40 ganger høyere.

Dette er et resultat som tyder på en betydelig ekstra belastning på fjorden jevnført med det nåværende direkte utslippet til vann fra magnesiumfabrikken på 1-2 g TE i året.

Vannprøvene i Skienselva ble tatt den 30/6-99 da vannføringen ved Klosterfoss var steget til ca. 460 m³/s som følge av nedbør. Imidlertid varierer vannføringen mye gjennom året, og det samme gjelder sannsynligvis også dioksinkonsentrasjonen; enten fordi tilførselen fluktuierer eller ved at varierende vannføring gir ulike grader av fortykning. Hvis den målte konsentrasjonen antas noenlunde representativ, dreier det seg om en tilførsel via Skienselva på 3-5 g TE i året. I virkeligheten kan tilførselen være betydelig lavere eller høyere.

For å forstå bakgrunnen for situasjonen i Frierfjorden og dessuten i hvilken grad dioksiner transporteres til utenforliggende områder er det sentralt å få dette resultatet enten bedre belagt eller eventuelt avkreftet ved gjentatte analyser av vann fra denne delen av elva. Hvis resultatet i hovedsaken bekreftes, må det i sin tur utløse søk etter mulige punktkilder og/eller sonderende analyser av jordsmonn/grunn som er utsatt for erosjon/utvasking, spesielt ved regnskyll (men muligens også ved snøsmelting). Nedbørsdata fra Planteforsks stasjon på Gjerpen viser at det regnet i dagene 26-30/6 og særlig mye den 28/6. At dioksinmønsteret i prøven fra Porsgrunn var samsvarende med fjordvannprøvene med høyt dioksininnhold (se nærmere under pkt. 3.3 nedenfor), tyder mer på utvasking av dioksinnedfall fra magnesiumfabrikkens utslipp til luft enn på en (eller flere) ukjente kilder, men for å si noe sikrere om dette trengs ytterligere analyser av såvel elvevann som jordprøver fra det lokale nedbørfeltet.

Også resultatet fra måling i overflatevann fra så langt ut som ved Langesund er bemerkelsesverdig ved at dioksininnholdet var høyere enn på innenforliggende stasjoner prøvetatt i samme tidsrom (Figur 3). Det er ikke grunnlag for å ha noen bestemt formening om årsaken til dette tilsynelatende ulogiske forhold. Mulige faktorer som kan gi en slik effekt er at varierende belastning innerst i Frierfjorden medfører at det transporteres ut "pakker" av overflatevann med varierende dioksininnhold. Prøven ved Langesund ble tatt før prøvene i Frierfjorden og 1-2 dager før prøvene i Skienselva og utenfor Herøya. Alternativt kan man tenke seg at det har vært en episode med lokal oppvirvling av forurensede grunnvannsavleiringer eller en ukjent kilde utenfor Frierfjorden, men intet av dette kan underbygges.

Når det gjelder sannsynligheten for en større lokal kilde i det ytre fjordområde, kan det tvert imot anføres at indikasjoner på slike kilder mangler fra registreringen av dioksininnholdet i organismer og sediment. (Riktignok har man fra analysene av blåskjell eksempler på ganske varierende dioksinbelastning i skjell fra ytre områder og dessuten på omvendte avstandsgradienter på prøvestedene Helgeroa og Klokkartangen –kfr. Knutzen et al. 1999, tabell 11 og vedlegg 10.).

Om resultatene for Skienselva ved Porsgrunn og for Langesund kan tilføyes at disse er dobbeltsjekkert av ITM.

3.2 Kjent og indikert tilleggsbelastning vurdert ut fra fortynningsanslag for utslippet fra magnesiumfabrikken

I forbindelse med møter i Miljøstatusutvalget for nedre Telemark har NIVA tidligere gjort overslagsberegninger av forventet gjennomsnittlig dioksinkonsentrasjon i brakkvannslaget ved munningen av Frierfjorden. Premissene for denne enkle beregningen var:

Utslipp:	2 g/år, som tilsvarer $2000 \cdot 10^9$ pg/år
Vannføring i Skienselva:	250 m ³ /s. Med en saltholdighet på 6 i brakkvannslaget og 30 i sjøvannslaget innenfor Brevikbrua gir dette en brakkvannsstrøm på 310 m ³ /s (250 m ³ /s av ferskvann og 60 m ³ /s sjøvann). Dette tilsvarer en utstrømning av ca. $10 \cdot 10^9$ m ³ /år.

Videre forutsettes at all dioksin i utgangspunktet tilføres brakkvannslaget. Avløpsvannet som inneholder dioksin fra Hydro Porsgrunns magnesiumfabrikk har gått gjennom et renseanlegg og inneholder små partikler, som i liten grad vil sedimentere i Frierfjorden. (En usikkerhet er imidlertid i hvilken grad disse små partiklene adsorberes til større partikler, eller aggregerer til større partikler). Antatt at 25% sedimenterer ut av brakkvannslaget før dette når Brevik, gir dette en **beregnet gjennomsnittskonsentrasjonen i det utstrømmende brakkvannet på ca. 150 pg/m³**.

Anslaget tyder følgelig på at utslipp av 1-2 g/år vil gi høye dioksinkonsentrasjoner i Frierfjordens brakkvannslag og i brakkvannet som strømmer forbi Brevik til det ytre fjordområdet. Imidlertid må det ventes betydelige variasjoner i rom og tid. Med dette forbehold synes konsentrasjonene som er målt i desember 1998 og i juni/juli 1999 å passe med den foretatte beregning, men med en indikasjon på at tilførselen er større enn det som HPIs punktutslipp bidrar med.

Det er ikke grunnlag for en tilsvarende teoretisk beregning av forventet dioksinkonsentrasjon i brakkvannslaget i Langesundsfjordens søndre del. Men tatt i betraktning at:

- saltholdigheten i brakkvannslaget i denne delen av fjordområdet vanligvis er minst det dobbelte av det som måles i Frierfjorden (dobbel så stor fortynning), og at
- partikulært bundet dioksin har hatt lenger tid til å sedimentere ut av brakkvannslaget enn tilfellet er lenger inne i fjordområdet,

er det innlysende at uten ekstra tilførsel av dioksin vil konsentrasjonen i brakkvannslaget i dette området normalt være betydelig lavere enn i Frierfjorden.

Når dette ikke var tilfellet ved observasjonene sommeren 1999, synes det å være tre mulige forklaringer: feilanalyse, betydelig dioksintilførsel fra en ukjent kilde utenfor Brevik eller ovennevnte teori om at brakkvannsstrømmen fra Frierfjorden har varierende dioksininnhold og i gitte situasjoner bevirker en omvendt avstandsgradient (kfr. at prøvene i Frierfjorden og Skienselva ble tatt 1-2 dager senere enn prøven ved Langesund). Da det ikke er noe konkret som tyder på de to førstnevnte mulighetene, anses den tredje som mest sannsynlig. Forholdet må imidlertid kontrolleres med gjentatte observasjoner, også for å få mest mulig representative data for Frierfjordvannets dioksininnhold og mengden som transporteres ut.

3.3 PCDF/PCDD-mønstre

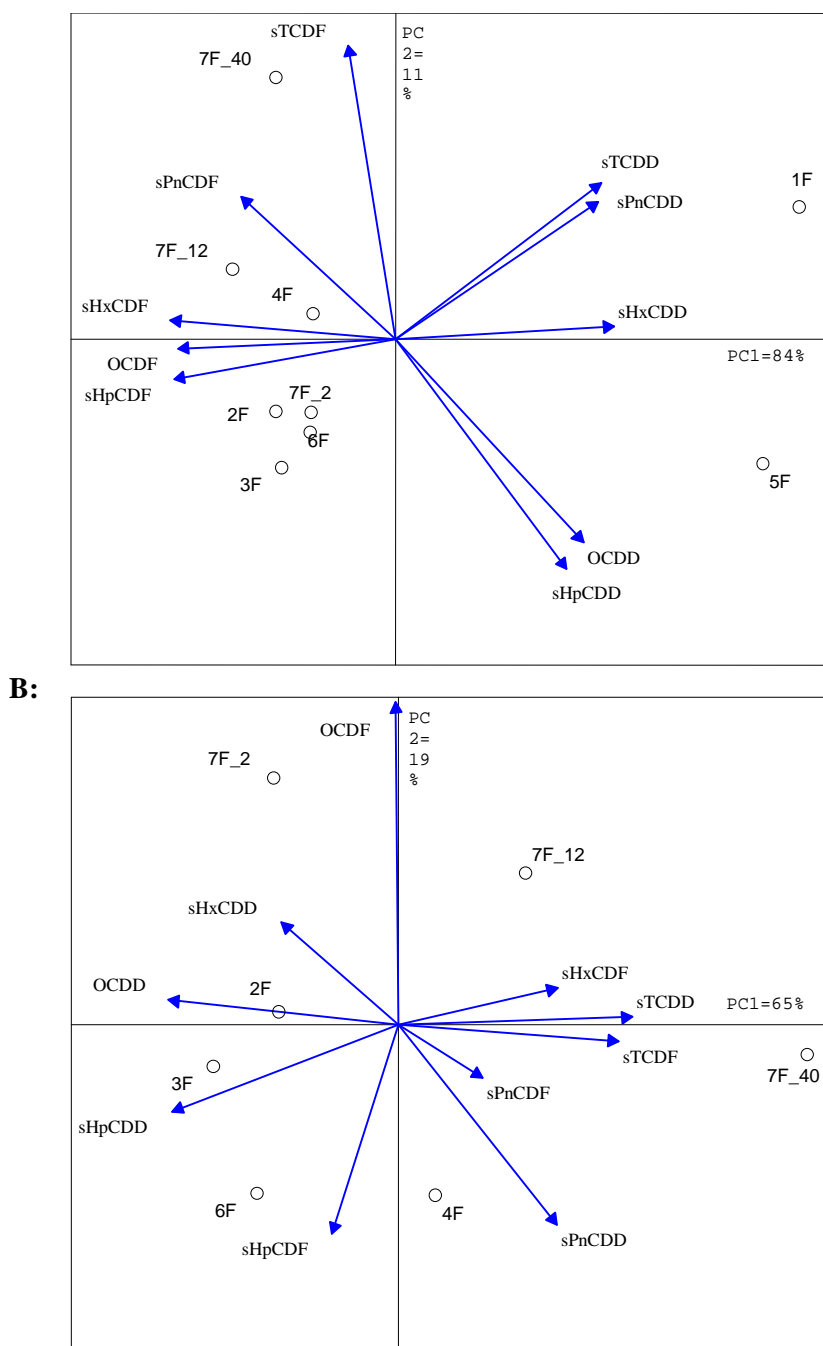
Av tabell 2 fremgår at i de sterkt forurensede prøvene kom det dominerende bidraget til Σ TE fra klorerte dibenzofuraner, samsvarende med at Σ PCDF utgjorde 88-94 % av den dominerende partikkelbundne fraksjonen og 70-89 % av løst PCDF/PCDD.

Som forventet var det et markant innslag av klorerte hexadibenzofuraner (HxCDF). Bidraget til Σ TE fra denne gruppen var 50-53 % i 1998-prøvene og 43-48 % i 1999-prøvene fra Langesund (st. 2-2), (Skjerkøya/Frierfjorden (2-3), nedre Ringsholmene/Frierfjorden (2-4), utenfor Herøya (2-7/8/9) og i elva ved Porsgrunn (2-6). Denne dominansen er i god overensstemmelse med sammensetningen av avløpsvann fra senere år (Knutzen et al. 1999/opplysninger fra Hydro Porsgrunn), men noe lavere enn i avløpsvannet før utslippsreduksjonen i 1989-90 (Knutzen og Oehme 1988, vedlegg med resultater fra avløpsvannanalyser).

For ytterligere vurdere PCDF/PCDD-mønsteret på de forskjellige stasjonene, er resultatene fra juni/juli 1999 analysert ved hjelp av Prinsipal komponent analyse (PCA). Forenklet sagt søker metoden å finne hovedtrendene i tallmaterialet. Dette representeres ved uavhengige akser. Akse 1 (PC1) angir dermed hovedtrenden i datamaterialet, akse 2 (PC2) den nest viktigste trenden, osv. I analyseplottet representeres variablene med piler og prøvene ved punkter. Variabelpiler som ligger nær hverandre er positivt korrelert. Piler som danner 90° er ukorrelerte, mens piler som peker motsatt vei er negativt korrelerte. Lengden på variabelpilene representerer forbindelsens variansbidrag: jo lengere pil, jo sterkere bidrag. Prøvepunkter som plasseres nær hverandre har stor innbyrdes likhet. Ved å se hvor prøvene plasseres i forhold til variablene i plottet, får man informasjon om hvilke variable som relativt sett er "særlig fremtredende" for en prøve. Ytterligere beskrivelse av metoden kan finnes hos Næs og Oug (1997) og Nortvedt (1999a,b).

I Figur 3 er mønsteret basert på homologgrupper for de forskjellige prøvene. I Figur 3A er alle prøvene inkludert. Plottet viser at den sterkeste trenden i materialet (fanget av akse 1) er at prøvene med konsentrasjoner på bakgrunnsnivå (stasjonene 1 og 5 ved henholdsvis Nevlunghavn og oppstrøms Klosterfoss) har et annet mønster enn de andre prøvene. Mønsteret skiller seg ut ved at det relativt sett er mer av dioksinforbindelser på disse to stasjonene i forhold til de andre. På akse 2 viser figuren at særlig prøven fra 40 m dyp nær Herøya skiller seg ut med relative mye av tetrafuraner. Det er interessant å merke seg at dette er forbindelsen med høyest løslighet. En mulig tolking av dette er utlekking fra sedimentet.

I Figur 3B er prøvene fra Nevlunghavn og oppstrøms Klosterfoss tatt bort. Figuren gir dermed et bilde av mønsteret på stasjonene i Skienselva rett nedenfor Porsgrunn, i Frierfjorden og i Langesundsfjorden. Hovedtrenden er at dypprøven på stasjon 7 nær Herøya skiller seg ut tilsvarende det vi så på akse 2 når alle stasjonene var med i analysen. Også 12-meters prøven på stasjon 7 skiller seg noe ut, men ikke så sterkt som prøven nærmest bunnen. Blant de andre prøvene er det små forskjeller i mønsteret. Det betyr at både prøven fra Skienselva og den fra Langesundsfjorden har en sammensetning som er temmelig lik resten av prøvene fra Frierfjorden.



Figur 3. Prinspal komponent analyse (CPA) av profilmønsteret basert på homologgrupper av partikulært bundne dioksiner og furaner i vann fra Skienselva, Grenlandsfjordene og ved Nevlunghavn 29/6 - 1/7-99. De forskjellige homologgruppene er representert med piler. Benevningen er forkortet ved at sum av tetra-, penta-, heksa-, hepta- og oktaforbindelser er angitt som henholdsvis sT, sPn, sHx, sHp og O. Siste bokstav angir dioksiner (D) eller furaner (F). Åpne sirkler representerer prøvene gitt ved stasjonsnummeret (se tabell 1) og "F" for filter. For stasjon 7 er prøvedypet i tillegg gitt ved at f.eks. pr.ve 7F-2 er prøven fra 2 m vandndyp på stasjon 7. Variansforklaringen er gitt i prosent for de to første aksene (PC1 og PC12). **A:** Alle stasjoner, **B:** Stasjonen ved Nevlunghavn (1F) og oppstrøms Klosterfoss (5F) ekskludert.

3.4 Biokonsentrasjonsfaktor (BKF) for $TE_{PCDF/PCDD}$ i blåskjell

Biokonsentrasjonsfaktorer for dioksiner har bl.a. interesse i relasjon til om det kan tenkes forholdsmessig mer effektivt opptak ved lav/moderat versus høy belastning. Dette spørsmålet har relevans for utviklingen som har vært i Frierfjorden/indre Breviksfjorden etter den store reduksjonen i dioksinutslipp fra HPI fra 1989/1990 og også for effekten av eventuelle fremtidige tiltak. Hvis det skulle være slik at akkumuleringen er mer effektiv ved moderat eksponering, kan man ikke vente en minskning av dioksininnholdet i organismer som er fullt proporsjonal med reduksjonen i eksponering.

Det følgende er bare overslagsbetraktninger fordi de spinkle data for det første ikke dekker den variasjon som må ventes i vannets dioksininnhold, videre at målingene i vann hverken i tid eller rom er knyttet til registreringene i blåskjell. Bl.a. foreligger ikke resultatene av analysene i blåskjell fra 1999 og vannprøvene fra 1998 er samlet 8 måneder senere enn skjellprøvene fra dette året.

I 1998 ble det registrert 2,9 ng TE/kg våtvekt i skjell fra Croftholmen innerst i Breviksfjorden og 1,0 ng TE/kg i skjell fra Helgeroa (Knutzen et al., under rapportering). Dette er noe lavere enn i perioden 1994-1997, som henholdsvis for de to stasjonene viste 4-5 og 1,5-2 ng/kg (Knutzen et al. 1999, vedlegg 10).

Antas 3 ng TE/kg våtvekt (= 3000 pg/kg) representativt for skjell innerst i Breviksfjorden, og ses dette i relasjon til dioksininnholdet i vannprøven fra Skjerkøya/Frierfjorden (st. 2-3 i tabell 2), fås en biokonsentrasjonsfaktor (BKF) på ca. 10000-15000. "Høyt bakgrunnsnivå" av TE i blåskjell samlet langt fra punktkilder er 0,2 ng/kg våtvekt (Molvær et al. 1997). Settes dette i forhold til et antatt høyt bakgrunnsnivå av dioksiner i vann på 5 pg TE/m³ (kfr. tabell 2, st. 2-1), fås en "bakgrunns-BKF" på ca. 40000, m.a.o. høyere enn i de kontaminerte skjellene fra indre Breviksfjorden. Forskjellen blir enda større i relasjon til skjell fra Helgeroa, hvis man (med store forbehold) betrakter vannkonsentrasjonen observert ved Langesund tilnærmet representativ for denne bestandens omgivelser (biokonsentrasjonsfaktor på omkring 3000).

Så vidt vites er det ikke gjort andre forsøk på anslå/beregne BKF for dioksiner i blåskjell, men i utgangspunktet ble det antatt mulig å foreta en sammenligning med data fra Østersjøen basert på observasjoner referert i Broman et al. (1991, 1992). Imidlertid er det her angitte innhold i blåskjell merkelig høyt: 9,2 ng TE/kg tørrvekt, eller ca. (neppe mindre enn) 1,0 ng/kg våtvekt. En slik verdi indikerer nærhet til en punktkilde og er neppe sammenlignbar med de målte bakgrunnsverdier i Østersjøvann fra Broman et al. (1991, med totalinnhold (beregnet her) på 1,4-5,0 pg TE/m³). Ut fra posisjonen som angis i Broman et al. (1992) synes imidlertid blåskjellene å være samlet i hvert fall 20-30 km ut i havet øst for Stockholm, m.a.o sannsynligvis langt fra større kilder. Bruker man ovennevnte ca. våtvektskonsentrasjon i skjell og middelverdien av totalinnholdet i vann (Broman et al. 1991), fås BKF for ΣTE på omkring 300000, dvs. nesten en størrelsesorden høyere enn det anslag som fås fra norske observasjoner ved bare diffus belastning.

4. Polyklorerte naftalener (PCN) og dioksinlignende (non-orto) PCB

Resultatene for analysene av PCN og non-orto PCB er oppsummert i tabell 3, mens rådata fremgår av vedlegg 1-2.

Jevnført med referansestasjonene ved Farelva (st. 2-5) og Nevlunghavn (st. 2-1) var det sterkt forhøyet innhold av PCN i Skienselva ved Porsgrunn (st. 2-6) og på fjordstasjonene inkludert Langesund (st.2-2). For sum av partikulært og løst PCN lå nivået i overflatevannet på de belastede fjordlokalitetene 30-60 ganger høyere. Forskjellen i PCN-innholdet mellom elvelokalitetene ved Porsgrunn og Farelva var vel 20 ganger. Tilsvarende overkonsentrasjoner for TE_{PCN} lå i brakkvannslaget på fjordstasjonene på 50-100 ganger, mens differansen mellom de to prøvestedene i Skienselva var ca. 70 ganger.

Motsatt det som var tilfellet for dioksiner (kfr. tabell 2 og figur 3) ble det for PCN i brakkvannslaget funnet avtakende konsentrasjoner ut gjennom fjordområdet. Den høyeste konsentrasjonen (40 m dyp ved Herøya, st. 2-7) samsvarer med dioksinresultatene.

Den høye konsentrasjonen av PCN i vann fra elvestasjonen ved Porsgrunn støtter antagelsen begrunnet i dioksinresultatene om at fjorden mottar en belastning fra magnesiumproduksjonen utover de nåværende direkte utslipp. Om det her dreier seg om virkninger av nedfall fra tidligere utslipp til luft må som nevnt undersøkes nærmere ved analyser av jordsmonn og sidevassdrag til nederste del av Skienselva.

ΣTE_{PCN} i vann fra de belastede prøvestedene lå mer enn en størrelsesorden under $\Sigma TE_{PCDF/PCDD}$ (kfr. tabell 2), hvilket stemmer med det man vet om sammensetningen av avløpsvannet fra magnesiumfabrikken (med forbehold om sparsomme data for PCN).

Av resultatene for non-orto PCB ses i overflatevannet fra Frierfjorden og Langesund bare en mindre forhøyelse på 2-3 ganger sammenlignet med Nevlunghavn. Noe sterkere påvirkning ble registrert på 40 meters dyp innerst i Frierfjorden 1999.

Tabell 3. PCN og non-orto PCB i vann fra Skienselva, Grenlandsfjordene og ved Nevlunghamn (kfr. figur 1 og tabell 1) 1998-1999, pg/m^3 .

Tid/stasjoner/ dyp	Partikulært			Løst		
	ΣPCN	$\Sigma\text{TE}_{\text{PCN}}$	$\Sigma\text{TE}_{\text{n.o. PCB}}$	ΣPCN	$\Sigma\text{TE}_{\text{PCN}}$	$\Sigma\text{TE}_{\text{n.o. PCB}}$
Desember 1998						
St. 1-1, 2m	24197	22,2	2,54	2002	0,73	0,35
St. 1-2, 87 m	24453	25,1	2,02	2786	1,30	0,78
St. 1-3, 89 m	51040	19,1	3,04	73118	3,96	1,20
St. 1-4, 2m	19450	6,35	1,18	24490	1,27	0,45
Juni/juli 1999						
St. 2-1, 2 m	92	0,07	1,03	401	0,08	0,44
St. 2-2, 2m	13795	12,0	3,10	2912	0,53	0,65
St. 2-3, 2m	20649	13,7	3,45	8618	0,79	1,00
St. 2-4, 2 m	20881	13,5	2,67	6210	0,72	0,98
St. 2-5, 2m	318	0,13	0,53	612	0,15	0,52
St. 2-6, 2m	19442	16,8	3,48	3095	0,49	0,84
St. 2-7, 2m	20830	15,2	3,09	5460	0,77	1,09
St. 2-7, 12m	18075	16,3	1,31	14156	2,40	0,84
St. 2-7, 40 m	133865	84,7	6,98	31090	4,73	1,43

Man kan merke seg at dominansen av TE_{PCN} i vann over $\text{TE}_{\text{n.o. PCB}}$ (ca. 3-10 : 1 for sum av partikulært + løst) ikke gjenspeiles i organismer. Der er bidraget til giftighetspotensialet funnet å være like stort eller større fra non-orto PCB, unntatt i torskelerver fra Frierfjorden (Knutzen et al. 1999, 2000).

Forholdet mellom partikulært bundet og "løst" PCN var mer varierende enn for dioksiner. Mens den partikulære dioksinfraksjonen var helt dominerende (over 90 % på forurensede stasjoner), ses av tabell 3 at man i enkelte tilfeller har funnet mer løst enn partikkelbundet PCN (stasjonene 1-3 og 1-4 fra 1998-toktet), dessuten en andel av totalen som ellers varierte mellom ca. 10 og 40 %. Også på referanselokalitetene skilte PCN seg fra PCDF/PCDD ved at den løste fraksjonen utgjorde nær halvparten av summen (TE_{PCN}) eller mer.

En tilsvarende anslagsmessig beregning av biokonsentrasjonsfaktor for TE_{PCN} som gjort for dioksiner (data for PCN i blåskjell fra Knutzen et al. 1996) fås BKF i samme størrelsesordene som for dioksiner. BKF for $\text{TE}_{\text{n.o. PCB}}$ (kfr. konsentrasjoner i blåskjell fra Knutzen et al. 1996, 1998, 1999, 2000) synes derimot vesentlig høyere. Mulige forskjeller i denne henseende mellom stoffer med likeartede fysikalsk-kjemiske egenskaper har interesse i relasjon til stoffenes omsetning, transport og effekter i naturen.

5. Referanser

Ahlborg, U. G., 1989. Nordic risk assessment of PCDDs and PCDFs. *Chemosphere* 19:603-608.

Bandh, C., Ishaq, R., Broman, D., Näf, C., Rönquist-Nii, Y. og Y. Zebühr, 1996. Separation for subsequent analysis of PCBs, PCDD/Fs and PAHs according to aromaticity and planarity using a two-dimensional HPCL system. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 214-219.

Broman, D., Näf, C., Rolff, C. og Y. Zebühr, 1991. Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the mixed surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic. *Environ. Sci. Technol.* 25:1850-1864.

Bromann, D., Näf, C., Rolff, C., Zebühr, Y., Fry, B. og J. Hobbie, 1992. Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two food chains from the northern Baltic. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:331-345.

Götz, R., Enge, P., Friesel, P., Roch, K., Kjeller, L.-O., Kulp, S.E. og C. Rappe, 1994. Sampling and analysis of water and suspended particulate matter of the river Elbe for polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs). *Chemosphere* 28:63-74.

Knutzen, J. og M. Oehme, 1988. Undersøkelse av klorerte dibenzofuraner og dioksiner i fisk, skalldyr og sedimenter fra Frierfjorden med tilgrensende områder 1987-1988. NIVA-rapport 2189, 145 s.

Knutzen, J., Biseth, Aa., Brevik, E.M., Green, N.W., Schlabach, M. og J.U. Skåre, 1996. Overvåking av miljøgifter og skalldyr fra Grenlandsfjordene 1995. Rapport 681/96 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3590-96, 224 s.

Knutzen, J., Biseth, Aa., Brevik, E.M., Egaas, E., Green, N.W., Schlabach, M. og J.U. Skåre, 1998. Overvåking av miljøgifter og skalldyr fra Grenlandsfjordene 1996. Rapport 730/98 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3834-98, 150 s.

Knutzen, J., Becher, G., Biseth, Aa., Bjerkeng, B., Brevik, E. M., Green, N. W., Schlabach, M. og J. U. Skåre, 1999. Overvåking av miljøgifter i fisk og skalldyr fra Grenlandsfjordene 1997. Rapport 772/99 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4065-99, 195 s.

Knutzen, J., Biseth, Aa., Brevik, E., M., Green, N.W., Schlabach, M. og J.U. Skåre, 2000. Overvåking av miljøgifter og skalldyr fra Grenlandsfjordene 1998. Rapport 792/00 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4207-2000, 109 s.

Molvær, J., Knutzen, J., Magnusson, J., Rygg, B., Skei, J. og J. Sørensen, 1997. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Veiledning. SFT-rapport TA 1467/1997, 36 s.

Nortvedt, R. 1999a. Infometri i Akvakultur. Del 1: Latent informasjon. Norsk Fiskeoppdrett 4:38-39.

Nortvedt, R. 1999b. Infometri i Akvakultur. Del II. Den latente variabel. Norsk Fiskeoppdrett 5:30-32.

Næs, K. og E. Oug 1997. Multivariate approach to distribution patterns and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from smelter-affected Norwegian fjords and coastal waters. Environ. Sci. Technol. 31(5):1254-1258.

Seike, N., Matsumoto, M., Matsuda, M., Kawano, M. og T. Wakimoto, 1998. Distribution and residue patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in coastal, river and pond water and sediments from Matsuyama, Japan. Organohalogen Compounds 39:97-100.

Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T. C. og medarb, 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ Hlth. Perspect. 106:775-792.

Yamashita, N., Imagawa, T. og A. Miyazaki, 1997. Three dimensional distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in sea water using *in-situ* filtration/adsorption water samplers. Organohalogen Compounds 32:204-209.

Yamashita, N., Imagawa, T. og A. Miyazaki, 1998. Dynamics of PCDDs and PCDFs in coastal sea water around Tokyo Bay in Japan. Organohalogen Compounds 39:389-392.

Vedlegg 1: Rådata for ITM-analyser 1998

Frierfjorden

Watersamples, December 1998

Prov	Prov 1	Prov 1	Prov 2	Prov2	Prov 3	Prov 3	Prov 4	Prov 4
Type	Filters	PUFs	Filters	PUFs	Filters	PUFs	Filters	PUFs
POC (g/m3)	1,2	1,2	0,27	0,27	0,45	0,45	0,54	0,54
Volym(m3)	0,52	0,52	0,96	0,96	0,95	0,95	0,70	0,70
DOC (g/m3)	3	3	4,4	4,4	2,3	2,3	2,8	2,8

pg/m3 water**PCDD/Fs**

2348/2378-TCDF	344	36	387	119	426	117	269	47
Tot. TCDF	2455	278	3039	1160	3994	1499	2413	497
2378-TCDD	6,8	<1.0	5,6	<u><1.3</u>	8,5	1,9	6,2	<u>1.1</u>
Tot. TCDD	204	38	208	186	378	154	211	72
12348/12378-PnCDF	683	23	697	92	882	82	520	26
23478-PnCDF	177	7	188	32	245	28	131	9
Tot. PnCDF	3570	138	4141	750	5584	724	641	227
12378-PnCDD	<u>29.8</u>	<u><0.5</u>	<u>33.0</u>	<u>5.9</u>	<u>40.4</u>	<u>3.6</u>	<u>27</u>	<u>1.4</u>
Tot. PnCDD	302	15	382	200	590	85	324	26
123479/123478-HxCDF	1205	14	1388	50	1743	46	916	14
123678-HxCDF	627	8	636	21	803	19	463	7
123789-HxCDF	211	1	215	2	252	3	142	<1
234678-HxCDF	113	Störd	119	8	155	9	80	5
Tot. HxCDF	3711	40	4106	180	5278	152	2668	68
123478-HxCDD	33	<u><1.5</u>	35	<u><2</u>	45	<u><2</u>	38	<u><0.4</u>
123678-HxCDD	74	<u><2.6</u>	85	5	103	4	61	3
123789-HxCDD	59	<u><2.4</u>	62	3	79	2	41	<u><0.6</u>
Tot. HxCDD	568	8	668	24	727	29	465	11
1234678-HpCDF	2447	13	2131	14	2506	20	1622	14
1234789-HpCDF	867	4	829	4	882	5	551	2
Tot. HpCDF	4964	29	4218	20	4476	56	3263	23
1234678-HpCDD	341	3	277	2	349	7	242	3
Tot. HpCDD	583	4,4	443	3	552	13	389	4
OCDF	<u>13161</u>	33	14458	25	8294	18	7613	20
OCDD	<u>878</u>	8	577	2	747	15	692	4
Sum PCDF	25230	510	27071	2129	25966	2445	15075	830
Sum PCDD	2535	73	2278	416	2993	295	2081	117
Sum PCDF/PCDD	27765	583	29349	2544	28959	2740	17156	946

PCNs**Tetra- PCN**

42	9	32	6	5	96	289	26	108
33/34/37	317	295	179	49	12325	25494	2829	9127
44/47	355	91	170	23	8459	22315	2614	4915
36	129	44	68	10	1933	3591	716	810
28/43/45	312	115	101	15	1914	4152	1543	<u>1960</u>
29/27	285	<u>21</u>	92	13	1428	1731	1190	1134
32/30	69	<u>21</u>	24	8	346	496	282	270
39/35	292	53	73	14	<u>823</u>	1407	670	859
38/48/40	646	213	161	32	1497	<u>2475</u>	1271	1658
46	382	37	67	23	593	1116	559	686
31	41	<u>4</u>	16	4	73	68	62	48
44	122	<u>20</u>	50	20	144	218	134	125

Penta- PCN

52/60	1142	29	1324	44	2091	1846	183	490
58	237	5	246	8	350	312	35	79
61	286	19	382	70	551	622	154	177
50	430	10	349	53	492	395	303	172
51	293	6	443	75	566	511	242	124
54	222	7	215	55	289	227	142	71
57	235	20	223	58	311	275	159	86

62	330	34	302	94	422	386	216	126
53/55	237	32	248	78	331	304	182	109
59	203	30	109	47	171	188	130	76
49	88	5	66	16	<u>78</u>	55	56	23
56	<u>44</u>	4	40	14	<u>47</u>	36	26	11
Hexa- PCN								
66/67	4866	223	5345	277	4474	1411	627	491
64/68	2900	164	3484	534	2879	1109	843	266
69	1868	140	1975	406	1665	732	928	<u>190</u>
71/72	605	83	<u>510</u>	155	480	293	307	<u>68</u>
63	629	51	<u>649</u>	139	629	274	313	<u>54</u>
65	115	25	85	29	97	87	60	15
70	111	25	121	93	124	181	56	33
Hepta - PCN								
73	4151	93	4814	247	3497	378	1697	96
74	621	28	589	68	439	87	178	15
Octa - PCN								
75	1623	22	1926	11	1427	57	718	18
Sum PCN	24197	2002	24453	2786	51040	73118	19450	24490
non -ortho PCB								
77	234	90	97	92	114	133	78	103
126	23	3	18	7	28	11	11	4
169	12	<u><1.2</u>	17	3	18	3	4	<u><1.0</u>

Vedlegg 2: Rådata for ITM-analyser 1999

Grenlandsfjorderne water samples. PCDF and PCDD. Summer 1999.

Blank Filter and PUF has not yet been subtracted from all samples. Probably they won't change anything.

Station	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8
Type	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter
INTAKE DEPTH (m)	~2	~2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TOTAL DEPTH (m)	4-6	4-6	9-17	9-17	~20	~20	~18	~18	10,1	10,1	~2-4	~2-4	48,8	48,8	48,8
DOC (g/m3)	3,66	3,66	3,61	3,61	3,25	3,25	3,64	3,64	3,11	3,11	3,31	3,31	3,26	3,26	2,21
Volym(m3)	0,774	0,774	0,759	0,759	0,656	0,656	0,617	0,617	0,687	0,687	0,602	0,602	0,671	0,671	1,459
	1 Filter	1 PUF	2 Filter	2 PUF	3 Filter	3 PUF	4 Filter	4 PUF	5 Filter	5 PUF	6 Filter	6 PUF	7 Filter	7 PUF	8 Filter
TCDFs															
2348/2378-TCDF	3	1	197	21	154	22	138	24	4	2	207	12	164	27	186
Tot. TCDF	35	43	1817	201	1381	297	1311	231	68	49	1654	140	1396	280	1545
TCDDs															
2378-TCDD	<dl: 1.00	<dl: 0.14	<dl: 1.45	1	5	<dl: 1.42	<dl: 2.55	<dl: 1.08	1	<dl: 0.11	5	<dl: 0.34	4	<dl: 0.77	5
Tot. TCDD	23	14	328	42	170	73	201	57	27	36	238	51	207	52	236
PnCDFs															
12348/12378-PnCDF	4	<dl: 0.12	421	13	323	13	295	14	5	1	417	11	331	14	270
23478-PnCDF	2	0,5	102	5	77	4	68	5	4	1	103	4	78	5	96
Tot. PnCDF	47	16	3112	128	1961	153	1688	121	68	25	2473	92	2032	131	1802
PnCDDs															
12378-PnCDD	2	<dl: 0.20	53	2	25	4	34	2	1	<dl: 0.19	41	2	25	<dl: 0.66	36
Tot. PnCDD	26	14	680	32	360	62	422	33	35	17	446	53	316	29	357
HxCDFs															
123479/123478-HxCDF	9	0,4	758	8	515	8	415	6	7	1	664	26	531	11	635
123678-HxCDF	3	<dl: 0.14	676	5	382	7	317	4	5	0	448	26	331	5	444
123789-HxCDF	<dl: 1.19	<dl: 0.14	80	0,4	75	<dl: 1.32	65	<dl: 0.67	1	<dl: 0.12	70	17	99	<dl: 0.70	117
234678-HxCDF	<dl: 1.19	<dl: 0.14	94	2	54	<dl: 1.32	53	<dl: 0.67	4	<dl: 0.12	76	20	65	3	101
Tot. HxCDF	21	0,4	4914	42	2705	51	2253	42	49	7	3123	89	2359	58	3270
HxCDDs															
123478-HxCDD	<dl: 1.57	<dl: 0.28	32	0,4	21	<dl: 1.51	23	<dl: 0.91	2	<dl: 0.16	24	20	20	<dl: 0.69	18
123678-HxCDD	<dl: 1.57	<dl: 0.28	85	1	40	4	39	<dl: 0.91	3	<dl: 0.16	56	20	42	<dl: 0.69	45
123789-HxCDD	<dl: 1.57	<dl: 0.28	33	<dl: 0.08	15	<dl: 1.51	<dl: 13.15	<dl: 0.91	2	<dl: 0.16	24	<dl: 5.62	14	<dl: 0.69	18
Tot. HxCDD	25	1	684	11	353	47	256	<dl: 0.91	36	10	411	40	338	13	329
HpCDFs															
1234678-HpCDF	15	<dl: 0.29	5242	13	2802	19	2156	15	44	2	3812	77	2326	24	3131
1234789-HpCDF	4	<dl: 0.29	1241	3	567	<dl: 3.07	487	3	4	<dl: 0.24	866	27	594	<dl: 1.02	1151
Tot. HpCDF	25	<dl: 0.29	11858	8	6902	24	5015	25	64	3	8180	122	4124	37	5954
HpCDDs															
1234678-HpCDD	8	<dl: 0.29	409	2	262	<dl: 2.24	238	<dl: 2.17	32	<dl: 0.21	326	31	258	4	220
Tot. HpCDD	16	1	739	4	603	<dl: 2.24	387	<dl: 2.17	64	1	666	37	433	6	373
OCDF/F															
OCDF	18	1	5396	7	3008	9	1946	11	37	2	2660	61	3904	17	4016
OCDD	20	2	722	3	478	<dl: 3.22	307	4	65	4	568	38	549	5	261

OCDF adjusted with respect to standard comparison

dl = quantification limit / 3

instrument sensitivity: 1 pg = 1:200 (signal to noise)

two significant figures are valid

changed since 22 dec 1999.

changed since 12 jan 2000.

NIVA 4221-2000

Grenlandsfjorderne water samples. PCN and planar PCB. Summer 1999.

Station	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7		
Type	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF	Filter	PUF		
INTAKE DEPTH (m)	~2	~2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
TOTAL DEPTH (m)	4-6	4-6	9-17	9-17	~20	~20	~18	~18	10.1	10.1	~2-4	~2-4	48.8	48.8		
DOC (g/m3)	3.66	3.66	3.61	3.61	3.25	3.25	3.64	3.64	3.11	3.11	3.31	3.31	3.26	3.26		
Volym(m3)	0.774	0.774	0.759	0.759	0.656	0.656	0.617	0.617	0.687	0.687	0.602	0.602	0.671	0.671		
Congener	Substition	1 Filter	1 PUF	2 Filter	2 PUF	3 Filter	3 PUF	4 Filter	4 PUF	5 Filter	5 PUF	6 Filter	6 PUF	7 Filter	7 PUF	
Tetra	42	1357	<bl: 8.75	8	368	289	379	679	602	567	21	15	480	232	560	493
	33, 34, 37	1246/1247/1257	<bl: 27.03	47	620	370	694	994	956	672	<bl: 32.16	62	732	307	901	627
	44/47	1367/1467	<bl: 10.76	66	254	207	340	574	488	373	2	26	420	172	444	364
	36	1256	1	6	82	41	82	70	127	72	2	4	96	34	130	64
	28, 43	1235/1358	<bl: 11.42	32	108	87	181	342	221	189	<bl: 12.18	39	186	97	204	188
	29, 27	1236/1234	<bl: 5.30	14	83	40	105	118	154	71	<bl: 5.12	20	124	45	153	78
	32, 30	1245/1237	<bl: 1.56	4	15	10	26	37	29	19	<bl: 2.16	6	37	11	35	21
	39, 35	1267/1248	<bl: 5.93	18	32	33	67	130	81	85	<bl: 6.37	19	78	50	74	83
	38	1258	<bl: 14.47	47	71	68	189	338	175	207	<bl: 17.16	50	159	118	174	192
	46	1458	<bl: 7.75	27	29	38	72	138	74	94	<bl: 8.66	22	73	50	71	82
	31	1238	<dl: 0.48	1	3	1	6	4	5	2	0	<dl: 0.12	5	<dl: 1.14	8	3
	41	1278	<bl: 1.08	4	8	5	14	14	15	14	<bl: 1.44	5	13	8	15	14
Penta	52, 60	12357/12467	17	15	2823	764	2885	1368	3014	1088	64	41	2774	511	2915	892
	58	12457	1	2	340	96	438	243	504	180	9	8	451	81	482	156
	61	12468	1	11	368	108	995	568	831	329	11	25	691	158	714	290
	50+51	12346/12356	6	11	793	160	975	409	1176	316	16	17	101	161	1152	283
	54	12367	2	4	184	56	182	80	274	80	6	65	259	53	232	58
	57	12456	2	7	192	42	675	348	544	216	9	19	36	112	476	184
	62	12478	3	8	248	74	742	441	667	283	21	25	547	133	609	223
	53	12358	<bl: 5.79	9	179	44	658	368	579	248	10	13	486	115	486	210
	59	12458	10	13	118	9	579	451	500	310	21	31	420	177	399	223
	49	12345	<dl: 1.10	1	46	7	88	39	93	32	3	3	87	21	101	24
	56	12378	<dl: 1.10	<dl: 0.93	24	5	49	23	48	14	2	3	45	9	51	10
Hexa	66, 67	123467/123567	13	14	1988	179	1968	258	2087	218	25	12	2410	130	2208	220
	64, 68	123457/123568	6	4	533	44	913	107	971	92	14	5	1050	64	1018	91
	69	123578	4	2	368	35	837	131	809	93	11	7	792	51	767	85
	71, 72	124568/124578	4	5	145	15	797	137	597	107	12	8	497	59	532	84
	63	123456	3	1	201	12	432	48	433	42	7	3	406	26	399	32
	65	123458	<dl: 0.86	<dl: 0.99	26	4	230	44	159	38	5	4	141	18	128	24
	70	123678	<dl: 0.86	<dl: 0.99	39	<dl: 0.98	50	16	56	15	1	2	64	6	63	12
Hepta	73	1234567	14	18	2664	57	3244	91	3114	95	28	42	3999	78	3578	110
	74	1234568	3	2	343	14	704	14	650	28	5	7	660	8	652	21
OCNs	75	12345678	<dl: 3.70	<dl: 1.12	502	<dl: 1.58	1053	<dl: 2.15	848	19	11	<dl: 1.71	1124	<dl: 4.36	1099	20
SUM PCN			92	401	13795	2912	20649	8618	20881	6210	318	612	19442	3095	20830	5460
Planar PCB	77		49	71	209	99	256	193	175	156	23	41	257	84	170	172
	126		10	4	28	6	32	9	24	9	5	5	32	8	30	10
	169		<dl: 1.54	<dl: 0.73	19	<dl: 1.85	12	<dl: 1.85	18	<dl: 0.63	2	<dl: 0.89	15	<dl: 4.65	<dl: 15.13	<dl: 0.44