

Utslipp til sjø – kan enkle modeller gi tilstrekkelig grunnlag for vurdering av spredning, fortykning og surhetsgrad?

Av John Arthur Berge, Morten Thorne Schaanning og André Staalstrøm

John Arthur Berge (cand. real. i marin zoologi) er seniorforsker ved Norsk institutt for vannforskning (NIVA).

Morten Schaanning (cand. real. marin kjemi) er seniorforsker ved NIVA.

André Staalstrøm (doktorgrad i fysisk oseanografi) jobber som forsker ved NIVA.

Summary

Discharges to the sea - can simple models provide adequate results for estimation of dispersion, dilution, and acidity. There are about 2500 permits for discharges of effluents to coastal waters in Norway. Despite efforts to reduce the discharge of pollutants and nutrients to coastal waters it is expected that significant discharges will be present in the future. To accept this one must ensure least possible concentrations of contaminants in the effluent water and that the discharge arrangement is constructed to minimize environmental effects. To achieve this, it is important to know where the discharged water will end up. Models are important tools for optimizing discharge arrangements for minimizing the risk of harmful effects. 3D models are complicated and more time-consuming to use than 2D models and not always appropriate when there is a need for simpler evaluations. We will here give examples of how simple 2D models and the use of a tracer dye can be used to determine the dispersion and dilution of a discharge. We will also address how a discharge of acid and base can affect the pH of a recipient.

Sammendrag

Det forelå i 2016 ca. 2500 utslippstillatelser for utslipp til kystvann i Norge. Til tross for mange bestrebelser på å redusere utslippene må en forvente at en også i fremtiden må leve med betydelige utslipp til sjø. For at dette skal være akseptabelt må det bestrebes å redusere innholdet av forurensende stoffer i utslippsvannet og benytte utslippsarrangement som gir minst mulig skadelige effekter. For å få til det er det nødvendig å få kartlagt i hvilke dyp et utslipp vil innlagres og den videre fortykningen. Modeller er viktige verktøy for optimalisering av utslippsarrangementet for å minimalisere risikoen for skadelige effekter. 3D-modeller er kompliserte og mer tidkrevende å bruke enn 2D modeller og ikke alltid hensiktsmessige når det er behov for enklere vurderinger. Vi vil her gi eksempler på hvordan enkle 2D modeller og sporstoff-forsøket med et fargestoff har vært brukt som grunnlag for å bestemme spredning og fortykning av et utslipp. Vi vil også vise hvordan utslipp av syre og base kan påvirke pH i en resipient.

Innledning

Ideelt sett skulle en ønske at det ikke var nødvendig å slippe ut avløpsvann med innhold av potensielt skadelige stoffer fra industri og

kommunale renselanlegg til vann. Dessverre er vi fremdeles langt fra en slik nullvisjon. I følge opptegnelser på Norske utslipp (innhentet 24.08.2017) foreligger det ca. 3500 virksomheter (rensanlegg:1888, landbasert industri:1361, deponier:149 og petroleumsvirksomhet:83) som har utslippstillatelse og innrapporterer utslippstallene. Av disse gjelder i overkant av halvparten utslipp til kystvann.

For at et utslipp skal være akseptabelt er det viktig i planleggingsfasen å kunne forutsi hvor utslippsvannet havner og hvilke fysisk kjemiske forhold som ventes å opptre i ulike deler av resipienten. Dette er viktig informasjon for å kunne optimalisere et utslippsarrangement med tanke på å minimalisere miljøeffekter. I denne artikkelen ønsker vi å sette lys på hvordan enkle 2D modeller og sporstofforsøk kan brukes til å bestemme innlagringsdyp, spredning og fortykning av et utslipp. Vi vil også vise hvordan et planlagt utslipp av vann med en pH som avviker fra sjøvann vil endre seg etter fortykning i resipienten.

Utslipp til sjø

For de miljøgiftene som overvåkes i organismer langs kysten er hovedtrenden at konsentrasjonsnivåene er nedadgående (Green et al., 2016) og for enkelte forbindelser, som tributyltinn, er også effektene på marine organismer redusert (Green et al., 2016).

Til tross for bestrebelsene på å redusere utslippene av miljøgifter, næringssalter og andre stoffgrupper må en forvente at en også i fremtiden må leve med mange og samlet sett betydelige utslipp til sjø både fra industri og kommunale renselanlegg.

For at et utslipp skal være akseptabelt er det viktig å benytte et utslippsarrangement som gir minst mulig skadelige effekter i resipienten. For å få til det er det viktig på forhånd å få kartlagt hvor utslippsvannet havner, hva som befinner seg av organismer der vannet havner og hvilke konsentrasjoner som vil opptre i vann og biota og om, eventuelt gjeldende *Environmental Quality Standards* (EQS) verdier overskrides.

Regulatoriske forhold

Siden slutten av 1900-tallet har mye skjedd i form av bygging av kommunale renselanlegg, sanering av spredte avløp og reduksjon av industriutslippene. Det er også et uttalt mål fra Miljødirektoratet om at bruk og utslipp av miljøgifter skal ned både nasjonalt og internasjonalt (Miljødirektoratet, 2014). Ved implementeringen av vannforskriften har alle vannforekomster fått konkrete og målbare miljømål, ved at minimum «god tilstand» skal oppnås, og det er en ambisjon at norsk prosessindustri skal være den reneste i verden, med null utslipp innen 2050 (<http://www.gronkonkurranseskraft.no/2015/11/05/stemningsskifte-i-prosessindustrien/>).

Ved punktutslipp i en vannforekomst åpner imidlertid Artikkel 4 i EQS-direktivet for at såkalt innblandingssoner kan etableres (se Ranneklev et al., 2013). I innblandingssonen kan EQS-verdier overskrides, uten at dette får betydning for tilstandsklassifiseringen forutsatt at EQS-verdiene i den resterende delen av vannforekomsten overholdes (Ranneklev et al., 2013).

Sjøvannets evne til å nøytralisere syrer og baser

Utslipp til sjø kan også være en måte å uskadeliggjøre syrer og baser som ufortynnet er akutt toksiske, men som etter tilstrekkelig fortykning i sjøvann er harmløse. Rester fra sterke, mineralske syrer (f.eks. SO_4^{2-} ioner fra svovelsyre, F fra flussyre) og baser (Na^+ fra lut) er hovedkomponenter i sjøvannets innhold av salter, og et lokalt tilskudd av noen av disse er ikke antatt å gi miljømessige konsekvenser. Et vanlig eksempel på utslipp av syre er utslipp fra sjøvannsvaskeanlegg (scrubbere) som mange industribedrifter og etterhvert også en del større skip benytter for å fjerne sulfitt (SO_2) fra røykgassene. Det finnes også utslipp av sterke baser (lut) og svake baser som amoniakk. Disse utslippene er ikke helt uproblematiske etter fortykning fordi ammoniakk vil kunne gi en gjødslingseffekt og sulfitt kan være giftig inntil den er fullstendig omdannet til sulfat.

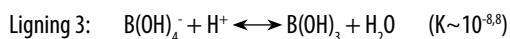
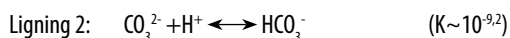
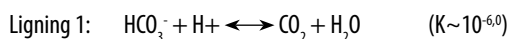
Alkaliniteten (T_A) er et mål på sjøvannet evne til å nøytralisere syrer og baser og er i

hovedsak et resultat av sjøvannets innhold av bikarbonat (HCO_3^-), karbonat (CO_3^{2-}) og borat $\text{B}(\text{OH})_4^-$:

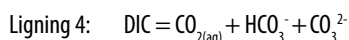
$$\text{Ligning 5: } T_A = 2^* \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{B}(\text{OH})_4^- + (\text{OH}^- - \text{H}^+)$$

Det siste leddet har liten betydning ved normal pH i sjøvannet, men vil kunne være betydelig i nærheten av store utslipp av syrer eller baser. Sjøvannet inneholder flere andre svake baser som f.eks. PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , NH_3 og under anoksiske forhold vil hydrogensulfid (HS^- og S^{2-}) også kunne bidra til alkaliniteten, men normalt er konsentrasjonene av disse forbindelsene så lave at de kan sees bort fra.

Selve bufringen skjer ved forskyvning av likevektene:



Ligningene over forskyves mot høyre ved utslipp av syre og mot venstre ved utslipp av base. Likevektskonstantene (K) for de tre likevektene er avhengig av temperatur og saltholdighet og kan beregnes etter ligninger utviklet spesielt for sjøvann (Dickson & Millero, 1987). Forskyvningen av likevektene gjør at konsentrasjonen av de enkelte ionene (f.eks. HCO_3^-) ikke oppfører seg konservativt slik som saltholdigheten eller sporstoffer der konsentrasjonen endres lineært med fortynningen. Dette kompliserer beregningene av pH i vannmasser påvirket av syre/base utslipp. Summen av karbonsyre som vanligvis betegnes oppløst uorganisk karbon (DIC, se Ligning 4), er derimot en størrelse hvor konsentrasjonen kan beregnes lineært fra fortynningen.



Det samme gjelder alkaliniteten (T_A) og i havmodeller som beskriver karbonsyklusen, er det derfor vanlig at DIC og T_A er de to størrelsene som beregnes. Dersom disse to er kjent kan pH beregnes (Zeebe og Dieter, 2001). Målinger av pH i utslippet og på et punkt i resipienten er

svært enkelt, men ikke tilstrekkelig for å beregne fortynningen. Den enkleste måten å beregne denne på er å måle alkaliniteten.

Det finnes ikke myndighetsbestemte grenseverdier for avvik i pH i sjøvann, men litteraturen om biologiske effekter er raskt økende p.g.a. den store oppmerksomheten rundt havforurening som skyldes øket opptak av CO_2 fra atmosfæren. CO_2 løses i vannet og danner karbonsyre (H_2CO_3) som dissosierer til bikarbonat og driver Ligning 1 mot venstre. Derved øker konsentrasjonen av H^+ og havet blir surere.

Spredning og fortynning

Ved utslipp til en resipient skiller man mellom primærfortynning, innlagring og sekundærfortynning. Primærfortynningen er den umiddelbare fortynningen som finner sted ved utslipp i resipienten. Primærfortynning er hovedsakelig bestemt av avløpsstrålens kinetiske energi, utslippsdyp og tetthetsforskjeller mellom avløpsvann og omliggende vannmasser. Når både den kinetiske og potensielle energien som dette representerer er dissipert («brukt opp») har utslippet nådd innlagringsdypet. På det tidspunkt starter sekundærfortynningen som skjer samtidig med den videre horisontale spredningen av avløpsvannet i resipienten.

Primærfortynning og innlagringsdyp

Dyputslipp tas ofte i bruk for å oppnå optimal primærfortynning, samt begrense effekter av utslipp nær overflaten der utslippene oftere kan skape konflikt med andre brukere og prosesser (strandsoner, badeplasser, primærproduksjon m.m.). Ideelt sett bør derfor et utslippsarrangement innrettet slik at primærfortynningen bidrar til at avløpsvannet ikke når opp til overflaten.

Modellen Visual PLUMES utviklet av U.S. EPA (Frick et al., 2001) kan benyttes til beregningene av innlagringsdyp og fortynning. Modellen bruker informasjon om utslippsdyp, strømhastighet, årstidsvariasjoner i egenvekten i vannmassen og utslippsvannet, rørdiameter, strålehastighet og utforming av eventuell diffusor.

Figur 1 illustrerer hvordan et dyputslipp med positiv oppdrift kan spre seg i resipienten. Vannet

stiger til tettheten i utslippet er lik tettheten i de omkringliggende vannmassene. Siden det er en viss fart i utslippsskyen vil den fortsette å stige litt til før den synker tilbake til innlagringsdyp der videre spredning skjer horisontalt eller langs vannplan med samme tetthet. Omvendt vil et avløpsvann som er tynge enn vannet i resipienten i utslippsdyp synke ned og innlagres i dypvannet eller spres ut langs bunnen dersom bunnen begrenser nedsynkingen.

Prosessen som er illustrert i Figur 1 foregår svært nær utslippspunktet, og et typisk dyputslipp har nådd sitt innlagringsdyp innen 10-50 m fra utslippspunktet. Visual PLUMES inneholder også en rutine for å beregne sekundærfortynningen i området nærmest utslippet, det vil si noen hundre meter fra utslippet, som ofte er nok for å avgjøre hvor stor en eventuell innblandingssone vil bli i henhold til Ranneklev et al. (2013).

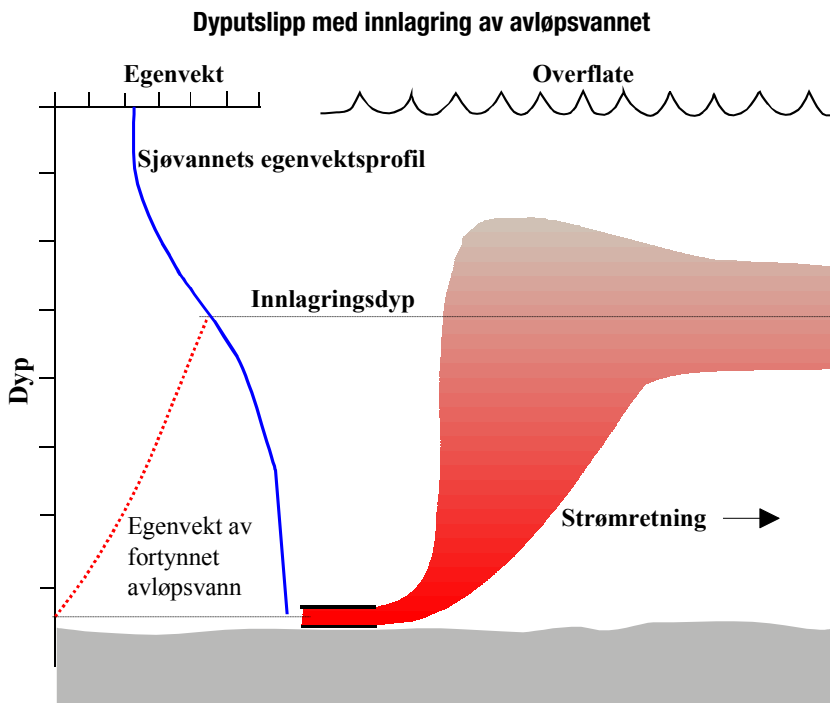
Et dyputslipp plasseres typisk på 30-60 m dyp, med innlagring 5-30 meter høyere opp i

vannsoylen. Primærfortynningen som oppnås midt i utslippsskyen kan typisk variere mellom 10 og 500 ganger.

Sekundærfortynning

Sekundærfortynningen er styrt av de naturgitte egenskapene til resipienten (vær, vind, strøm, tidevann, lagdeling) og skjer hovedsakelig i «innlagringsdyp». Det matematiske grunnlaget for disse prosessene er redegjort for av blant andre Liseth (1977) eller Rye (1991).

For å beregne sekundærfortynningen kan 3D strømmodeller benyttes. ROMS (myroms.org) er et eksempel på en slik modell som kan beregne strømmen i resipienten med høy oppløsning. Selv havmodeller med høy horisontal oppløsning, kan ikke beskrive fysikken i nærområdet til utslippspunktet (primærfortynningen). Beregning av sekundærfortynningen med en 3D modell må derfor ta utgangspunkt i primærfortynning og innlagring slik det er beregnet med f.eks. Visual PLUMES.



Figur 1. Prinsippkisse som viser hvordan et dyputslipp av avløpsvann (med lavere tetthet enn omkringliggende vann) fungerer i forhold til innlagring. En forutsetning for innlagring er at egenvekten for fjordvannet øker med dypet (vertikal sjikning).

Et eksempel på bruk av ROMS er FjordOs-modellen (Røed et al., 2016, Staalstrøm & Hjelmervik, 2017). Dette er en havmodell som dekker hele Oslofjorden fra Indre Oslofjord og Drammensfjorden og helt ut til Færder.

Det ligger et omfattende arbeid bak utvikling av en havmodell, og der dette verktøyet ikke er tilgjengelig med tilstrekkelig horisontal oppløsning, kan det ofte bli for ressurskrevende å utvikle/tilpasse en slik modell for et enkelt utslipp. I tillegg er det betydelig usikkerhet knyttet til beregning av sekundærfortynning selv med en god 3D havmodell.

Case 1. Spredning og fortynning av utslipp fra NOAH-Langøya

Modellene vi bruker ble validert i 2008 ved tilsetting av det fluoriserende stoffet Fluorescein til NOAH sitt utslipp på Langøya i Ytre Oslofjord. Fluorescein kan detekteres i sjøvannet med en profilerende sonde som måler ned til en konsentrasjon på 0,001 µg/ml. Stoffet er nedbrytbart og i lave konsentrasjoner har det ikke noen skadelige effekter på miljøet.

Tilsetningen startet mandag 18. februar kl. 08:40. Det ble tilsatt 0.7 ml/s til avløpsvannet som dermed fikk en konsentrasjon (C_0) av fluorescein på 27 µg/ml. Utpumpingen pågikk til onsdag morgen og totalt var da 100 liter av fargestoffet tilsatt avløpsvannet, som tilsvarer 108 g Fluorescein. Sporing av Fluorescein i sjøen fra Universitetet i Oslo sitt forskningsfartøy F/F Trygve Braarud startet onsdag morgen klokken 09:16 og pågikk til neste dag kl. 15:05. I løpet av dette tidsrommet ble det tatt ca. 70 profiler av vannsøylen fra overflaten og ned til bunnen.

Utslippsskyen hadde en vertikal utbredelse, og for å beregne fortynningen i en gitt avstand fra utslippspunktet ble konsentrasjon av sporstoffet midlet over tykkelsen av vannlaget der sporstoffet ble observert. Fortynningen (f) vil da være konsentrasjonen i utslippsrøret dividert med den midlede konsentrasjonen (C), ($f = C_0 / C$).

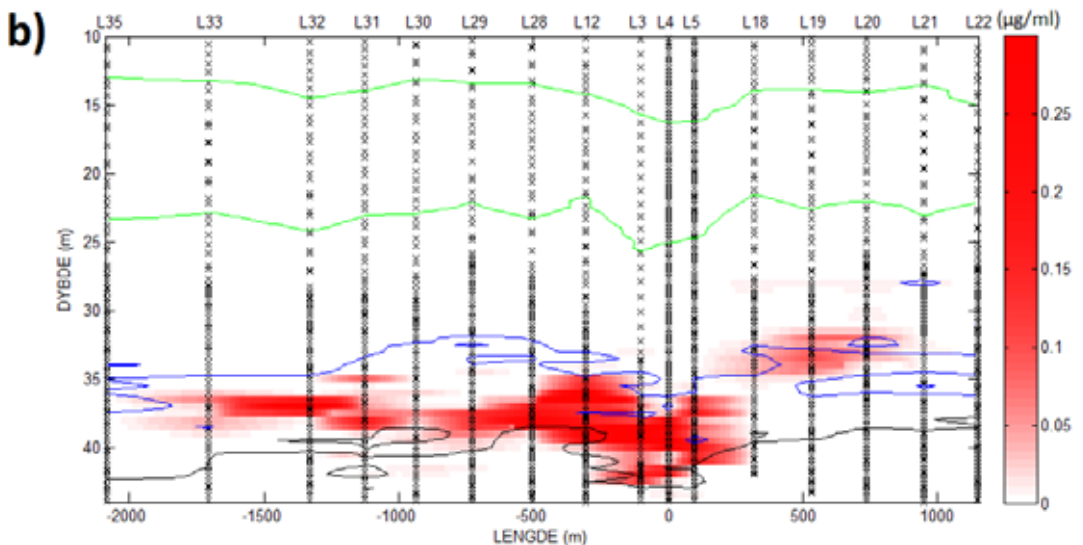
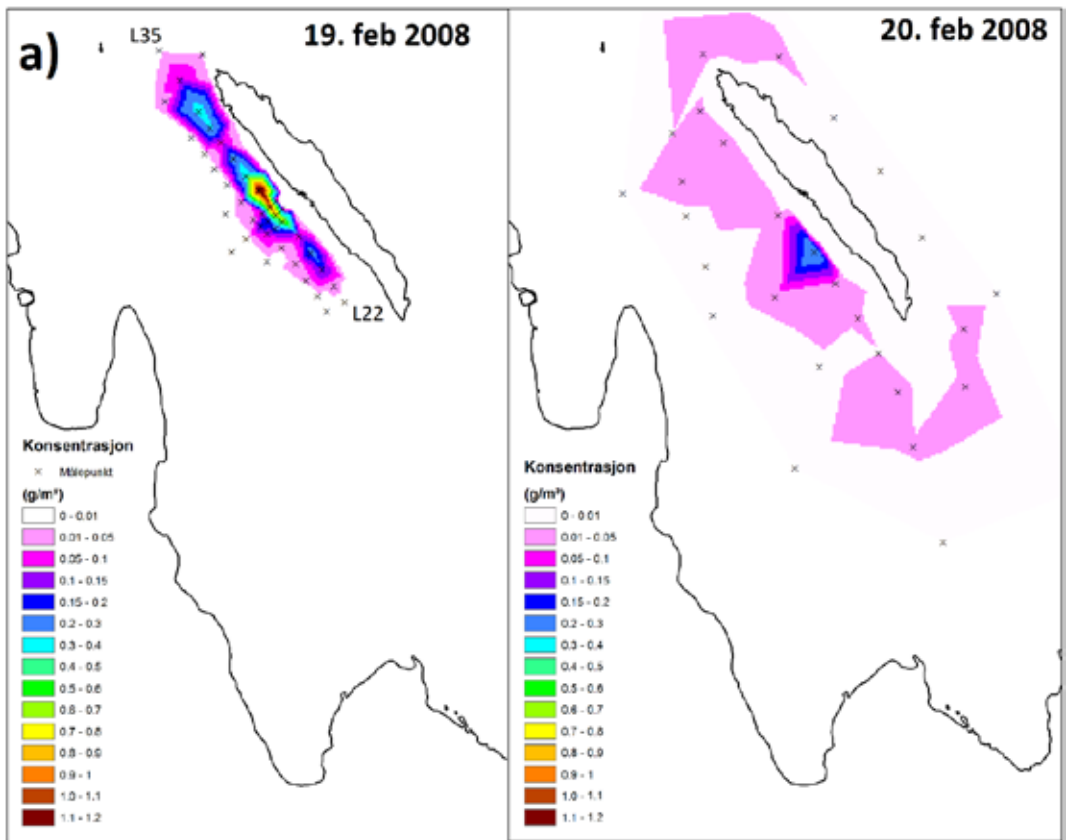
Dataene fra sporstoff-forsøket i avløpet til NOAH på Langøya, gir mulighet til å måle hvordan både primærfortynning, innlagring og sekundærfortynning faktisk er i resipienten. Det

ble registrert sporstoff mellom 27,4 og 45,9 meters dyp. Den høyeste konsentrasjonen var 1,06 µg/ml og ble målt omtrent 300 m unna utslippet nordover langs Langøya. Skyen befant seg da mellom 33,5 og 44,9 m dyp. Gjennomsnittskonsentrasjonen i skyen i dette dybdeintervallet var 0,10 µg/ml. Med en konsentrasjon i utslippsrøret på 27 µg/ml, gir dette en fortynning på 270x som var noe lavt sammenlignet med 750x fortynning beregnet med Visual plumes (fig. 9).

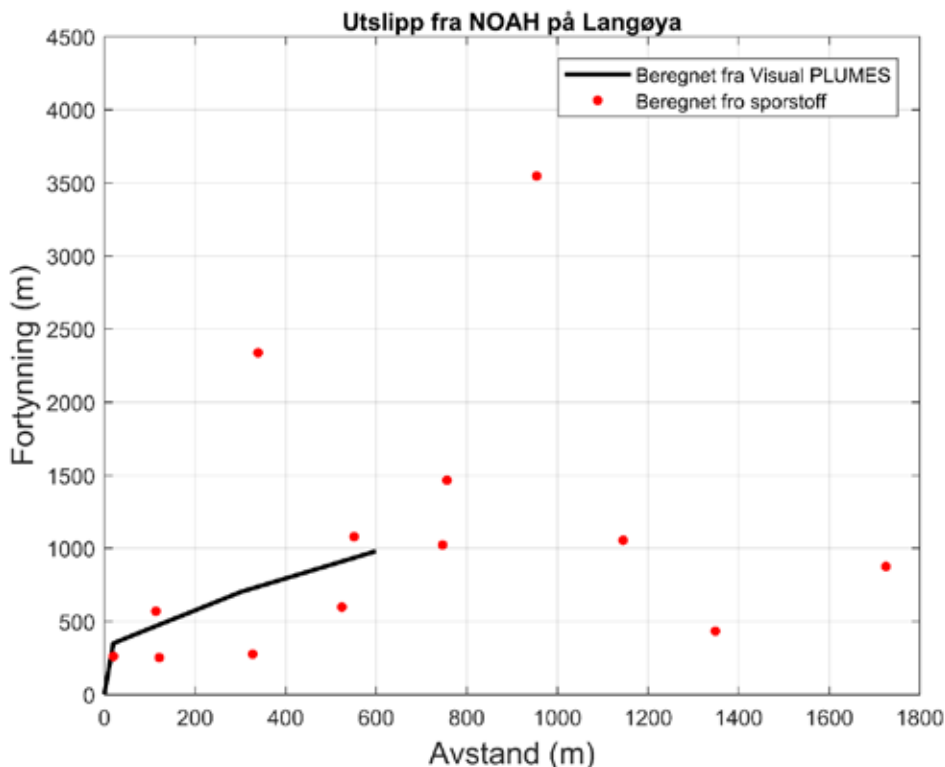
Figur 2a viser den horisontale utbredelsen av utslippet langs sydvest siden av Langøya. Konsentrasjonen er summert opp i hvert dyp, så enheten blir g/m², og deretter interpolert med lineær interpolasjon for hver tjuende meter. Multiplisert med arealet får vi en «gjenfangst» av fluorescein på ca. 134 g (124 l) første dag og 85 g (79 l) den andre dagen. Selv om vi burde ha funnet mindre fargestoff etter bare en dags utslipp, så var det rimelig god overenstemmelse mellom de to estimatene av total mengde fargestoff i sjøen med utslippet på totalt 108 g (100 l) fluorescein.

I Figur 2b vises konsentrasjonen den 19. februar i et vertikalt snitt lagt gjennom utslippsskya. Innlagringsdyper på den delen av skya som bredte seg nordover lå hovedsakelig mellom 35 og 40 m, og hadde en horisontal utstrekning på ca. 2000 m. Den delen av skya som bredte seg sørover lå innlagret høyere oppe i vannmassen (32-35 m), og hadde en horisontal utstrekning på ca. 900 m. En kan legge merke til hvordan utslippsskyen følger linjene med samme tetthet.

Fortynningen for alle profilene i Figur 2.b er beregnet slik som beskrevet tidligere, og plottet opp som funksjon av avstand fra utslippet (Figur 3). I samme figur er fortynningen beregnet med Visual PLUMES tegnet inn. Visual PLUMES gir en primærfortynning på 350 etter at avløpsvannet har nådd sitt innlagringsdyp etter 22 m. Visual PLUMES beregner sekundærfortynningen ut til en avstand på 600 m fra utslippet og figuren viser at den virkelige fortynningen ligger i samme størrelsesorden innenfor dette området. Det som Visual PLUMES ikke fanger opp er at utslippsskyen sprer seg langs Langøya i et



Figur 2a) Konsentrasjon av sporstoffet (Fluorescin) rundt Langøya 19. og 20. februar. Figur 2b) Konsentrasjon av sporstoff sammen med tetthetsflatene i et vertikalt snitt som gikk gjennom makskonsentrasjonene langs Langøya 19. februar 2008. Flatene hvor tettheten ($\sigma\text{-t}$) er 24 og 25 er tegnet inn med grønne linjer. Flatene hvor tettheten er 25.45 og 25.65 (tetthet målt som $\sigma\text{-t}$) er tegnet inn med henholdsvis blå og svart linje. (Kilde: Staalstrøm et al., 2008).



Figur 3. Beregnet fortynning i resipienten basert på sporstoff (røde punkter) sammenlignet med resultater fra Visual PLUMES (sort heltrukken linje).

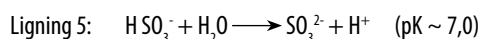
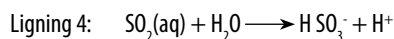
ganske smalt bånd (Figur 2.a), og at det er liten videre fortynning av utslippet etter 600 m.

Case 2. Utslipp av sulfitt fra sjøvannsvasker

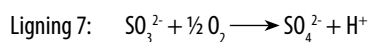
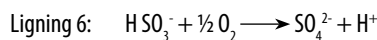
I Karmsundet planlegges økte utslipp fra en sjøvannsvasker ved aluminiumsverket på Karmøy. I fravær av nasjonale retningslinjer ble det vurdert at en pH-endring (ΔpH) på 0,5 i resipienten ville gi tilstrekkelig sikkerhet mot uønskede effekter i resipienten.

Oksidasjon av sulfitt til sulfat

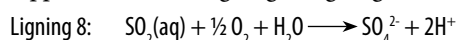
For utslipp av SO_2 er det flere forhold som må vurderes. For det første er det noe toksisitet knyttet til sulfitt og det er derfor gunstig at omdanningen til svovelsyre går raskt. SO_2 gass løses lett i vann og danner svovelsyring (H_2SO_3). Dette er en sterk syre som ved normal pH i sjøvann (8,0-8,2) vil dissosiere og foreligge ca. 90% som sulfitt (SO_3^{2-}) og 10% som bisulfitt (HSO_3^-):



I det surere vannet i sjøvannsvaskeren vil bisulfitt dominere og bufre mot stor reduksjon av pH. Sulfitt og bisulfitt er imidlertid ustabil i nærvær av oksygen og omdannes raskt til svovelsyre.



Oppsummert kan Ligning 4-Ligning 7 skrives:

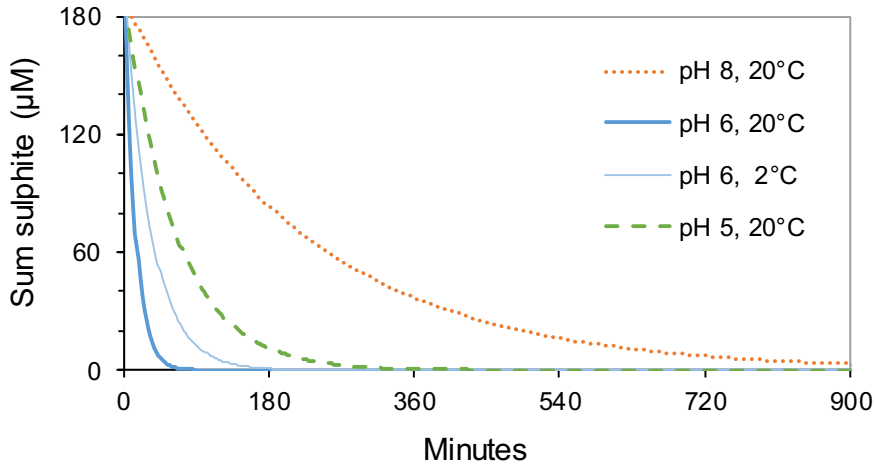


Både opptaket av gassen og dissosiasjonen er spontane prosesser. Kinetikken begrenses derfor av oksidasjonen til sulfat. Dette er en rent kjemisk prosess som ikke er avhengig av biologiske enzymer. Så lenge det er tilstrekkelig oksygen i vannet, er reaksjonshastigheten funnet å

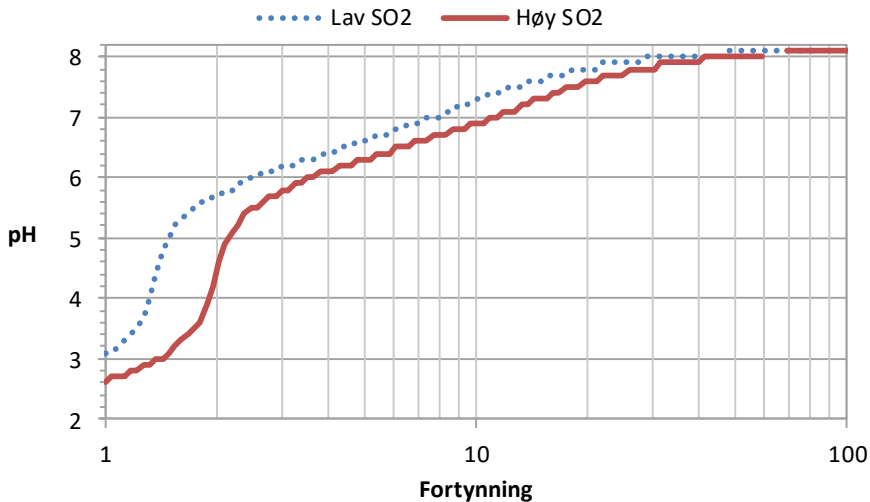
være avhengig av bl.a. temperatur, saltholdighet og pH (Hemmeler, 1947, Clarke & Radojevic, 1983, Zhang & Millero, 1991). Variasjoner i konsentrasjonen av O_2 har imidlertid liten betydning (Vidal & Ollero, 2001). Modellberegningene vist i Figur 4 er basert på forsøkene til Vidal & Ollero (2001) og illustrerer at oksidasjonen er raskest ved pH 6 og at temperaturfølsomheten er relativt liten.

Beregning av pH

Hvis all sulfitt oksideres i anlegget planlagt på Karmøy, slik vi har antatt i våre beregninger, vil pH bli ca. 3 i utslippsvannet. Ifølge bedriften selv faller pH sjelden under 4-5 i slike anlegg. Dette skyldes mest sannsynlig høyt innhold av bisulfitt (Ligning 5), som hindrer lavere pH. I det eksisterende røykgassanlegget ved Karmsundet er det imidlertid målt pH 3-4 i flere vannprøver fra en fangdam mellom røykgass-



Figur 4. Oksidasjon av sulfitt i sjøvann 35 PSU (etter Vidal og Ollero, 2001).



Figur 5. Fortynningskurver for pH beregnet for et mulig, fremtidig utslipp fra røykgassvasker ved Karmsundet til sjøvann med typisk saltholdighet ($S=35\text{psu}$), temperatur ($t=10^\circ\text{C}$) og alkalinitet ($At=69,7\cdot 10^{-6}\text{S}$). Beregningene er gjort for utslipp med hhv 1,67 mM (lav) og 2,36 mM (høy) $\text{SO}_2(\text{aq})$ i utslippsvannet, og det er antatt fullstendig oksidasjon av sulfitt til sulfat for fortynning.

Tabell 1. Inngangsdata for forfynningsberegninger og innlagringsberegninger i forbindelse med planlagt utslipp av ammoniakk til Sunndalsfjorden.

Parameter	Scenario 1	Scenario 2
Utslippsdyp i resipienten (m)	30	30
Diameter på utslippsrør (mm)	600	600
Volumstrøm (m ³ /døgn)	45000	5000
pH	10	10,5
Temperatur (°C)	7-10	7-10
Saltholdighet på utslippet (psu)	11	11
Empirisk innhold av ammoniakk (basert på analyser av utslippet) (g/L)	2,08	3,73

anlegget og sundet utenfor (Schaanning, Staalstrøm og Berge, 2014). Dette indikerer at det meste av sulfitten er oksidert i anlegget og fangdammen før videre forfynning i resipienten på utsiden av fangdammen. Risiko for skadelige effekter på miljøet ansees derfor knyttet til pH-endringen og ikke til rester av sulfitt.

I Figur 5 gir det egendefinerte kriteriet på $\Delta\text{pH} \leq 0,5$ et forfynningsbehov på ca. 25x for å være rimelig sikker på å unngå skadelige effekter i resipienten. I terminologien foreslått av Ranneklev og Molvær (2015) vil innblandingssonen rundt dette utslippet være det området der forfynning mindre enn 25x vil kunne forekomme.

Case 3. Utslipp av ammoniakk i Sunndalsfjorden

I Sunndalsfjorden planlegges et utslipp av ammoniakk (NH₃) på 30 m dyp (se Tabell 1). I tillegg til ammoniakk var hovedkomponentene i bedriftens avløp metaller og en del salt (NaCl, KCl).

Primærforfynning Sunndalsfjorden

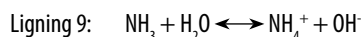
Innlagringsdyp og primærforfynning vil ofte variere sterkt over tid, dels som følge av varierende vannføringer i utslippet, men også varierende tetthetssjiktning. Ved svak sjikting vil gjennombrudd til overflatelaget kunne skje, men utslippet vil i slike tilfeller være sterkt forfynnet.

I Figur 6 vises eksempel på resultater fra innlagring og forfynningsberegninger foretatt på et

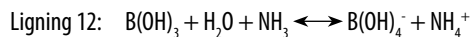
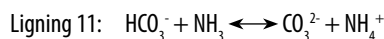
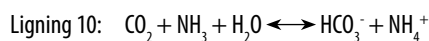
utslipp i 30 m dyp i Sunndalsfjorden. Som antydnet har tetthetsprofil (varierer med dato) en klar betydning for innlagringsdyp som varierer fra 20 m til nær overflaten. Resultatene viser viktigheten av å modellere med et representativt utvalg av tetthetsprofiler. Uten et tilstrekkelig utvalg av profiler vil en fort få et galt bilde av hvordan innlagringsdyp og forfynning vil kunne variere.

Beregning av pH Sunndalsfjorden

Ammoniakk (NH₃) er en svak base som i vandig løsning står i likevekt med ammonium (NH₄⁺):

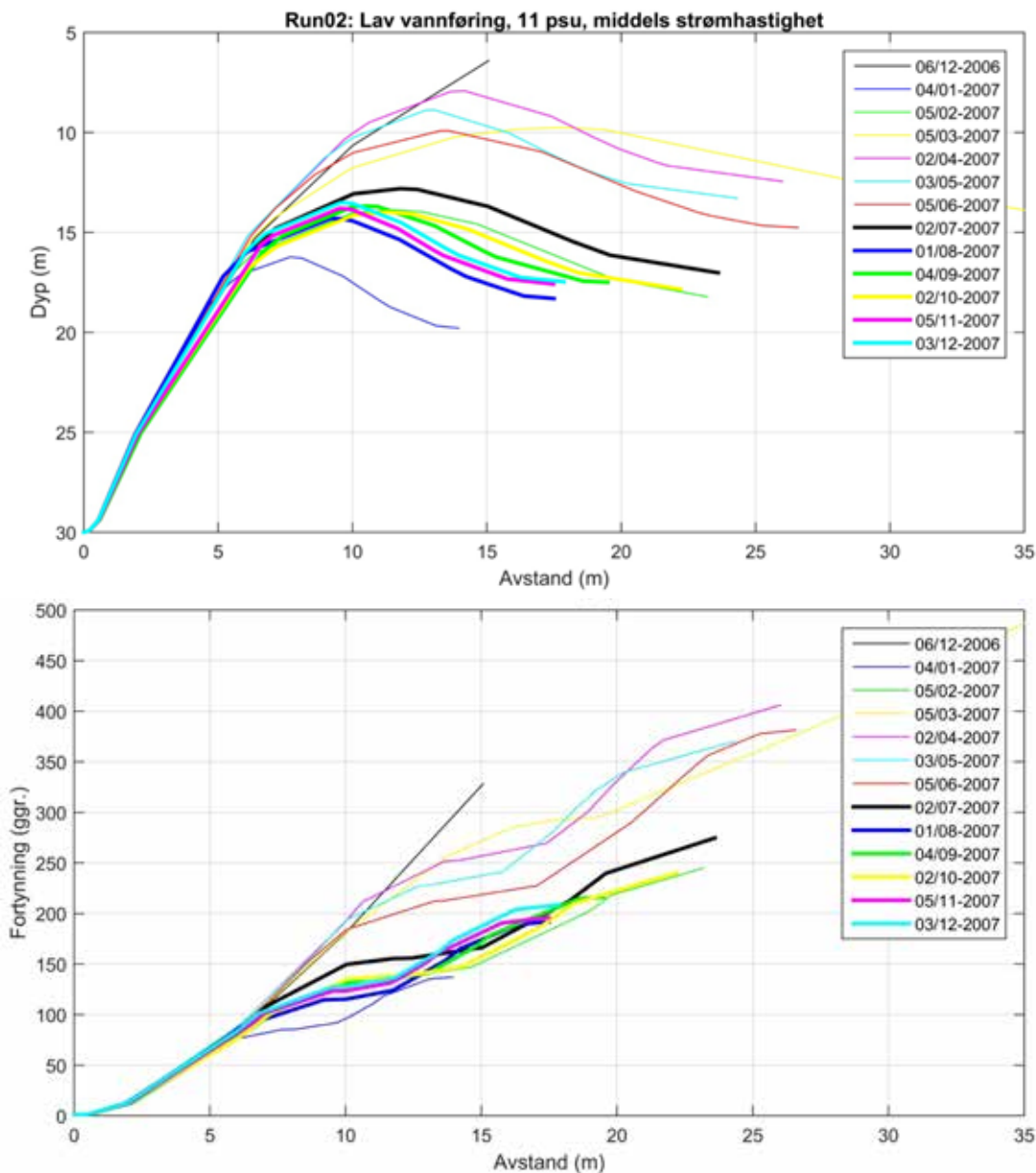


Prøver av utslippet har vist pH-verdier rundt 10. Når ammoniakkutslippet blandes med sjøvann vil pH normaliseres etterhvert som ammoniakken omdannes til ammonium:



NIVA har gjennomført en vurdering av hvilken pH som vil opptre i resipienten som en konsekvens av utslippet. Det er 2 hovedscenarier som er vurdert Tabell 1.

På grunnlag av analyser av ammonium og pH i ca. 20 prøver av avløpsvannet ble totalinnholdet av ammoniakk (NH₃ + NH₄⁺) ved pH gitt for de to scenariene anslått til hhv. 2.08 og 3.73 g/L (Tabell 1). Beregnet pH ved økende forfyn-



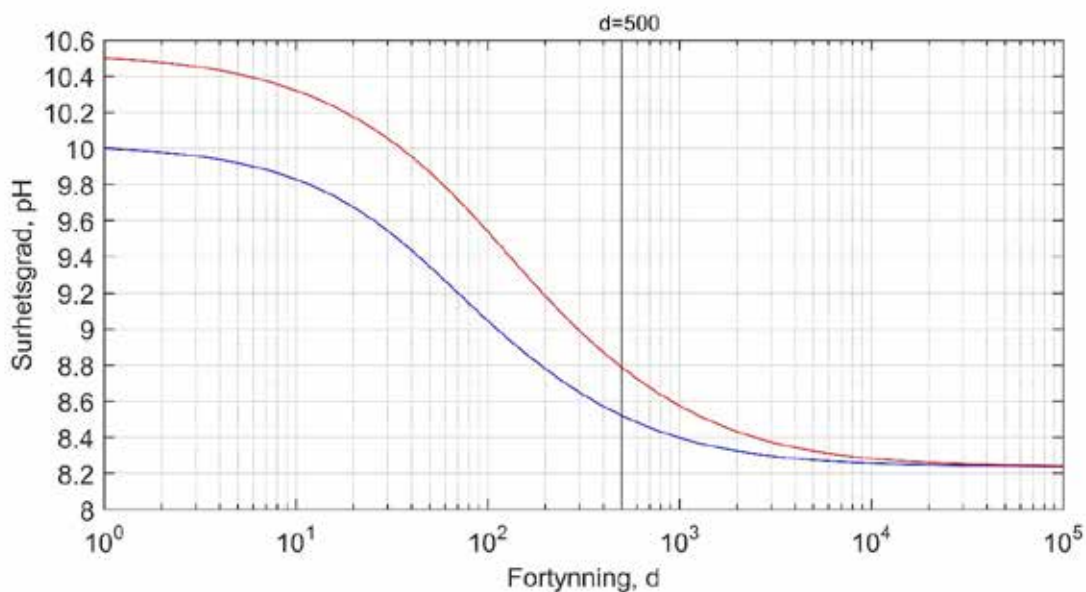
Figur 6. Beregnet innlagringsdyp (øverst) og primær fortynning (nederst) for 13 tidspunkter (tetthetsprofiler) gjennom sesongen ved utslipp på 30 m dyp i Sunndalsfjorden (Kilde: Berge et al 2016).

ning av det ammoniakkholdige avløpsvannet er vist i Figur 7. Beregningene ble utført på grunnlag av Ligning 10-Ligning 12, sjøvann med temperatur 10°C, pH 8,2 og antatt innhold av CO₂ og borat ved saltholdighet 35 psu, og ved hjelp av ligninger gitt i Zeebe et al. (2001).

Vurdering av utslipp av ammoniakk

Beregningene (Figur 7) viste et fortynningsbehov på hhv 250x (scenario 1) og 800x (scenario 2) for å tilfredsstille det egendefinerte kriteriet på $\Delta\text{pH} \leq 0,5$.

Fortynningsberegningene viser også at en ved en fortynning på 1000x ved senario 1 kommer



Figur 7. Fortynningskurver for ammoniakkholdig avløpsvann i sjøvann med typisk saltholdighet ($S=35\text{psu}$), temperatur ($t=10^\circ\text{C}$) og alkalinitet ($At= 69,7 \cdot 10^{-6} \cdot S$). Konsentrasjoner av ammoniakk i utslippet er satt til hhv 2,08 g/L (scenario 1, blå kurve) og 3,73 g/L (scenario 2, rød kurve).

ned i pH 8,4 (Figur 7) som tilsvarer et avvik (ΔpH) på +0,2 fra pH i resipienten. Ved betingelsene knyttet til scenario 2 må vi opp i en fortynning på 3000x for å oppnå tilsvarende, tilnærmet normal pH for sjøvann. Beregningene av fortynning og innlagring viste at primærfortynning frem til innlagring eller gjennombrudd til overflaten var mindre enn 500x ved alle gjennomførte innlagringsberegninger.

En sammenligning av de to scenariene viser at ved et utslipp på pH 10 og høy vannføring, middels saltholdighet og lav strømhastighet fikk vi gjennombrudd til overflaten i alle unntatt et tilfelle ved fortynning 30-45x. Modelleringen viser at pH i denne vannmassen vil være 9,3-9,5. Etter senario 2 med pH 10,5 og lav vannføring, middels saltholdighet og lav strømhastighet fikk vi innlagring på 15-20m dyp i 8 av 13 tilfeller med en primærfortynning 90-120x. pH i denne vannmassen vil være i området 9,0-9,6, dvs. verken bedre eller verre enn ved senario 1. Fordele- ne med scenario 2 synes å være at det påvirkede vannvolumet ved innlagring vil ha et 3-4x mindre volum og sjeldnere gjennombrudd til overflaten.

Diskusjon

Det er mulig å påvirke innlagringsdyp og fortynning gjennom endringer i diffusorgeometrien og ved å endre tettheten på utslippet og utslippsdyp. Ved å minske diameteren på strålene vil en for en gitt tetthetssjiktning få innlagring dypere ned, dvs. en kortere stighøyde, og med høyere fortynning. Strålene er som oftest horisontalt rettet i utløpet, og da kan også økt hastighet bidra til mer effektiv fortynning, men det kan også virke motsatt, avhengig av hvilket område hastigheten ligger i. For å holde hastigheten i strålene innenfor rimelige grenser, og for å få inn tilstrekkelig fortynningsvann fra sidene kan det være nødvendig at utslippet blir fordelt på flere stråler over en viss avstand (diffusor). Økning av utslippsdyp og utslippets tetthet gir øket innlagringsdyp. Innlagring på dypere vann er i de aller fleste tilfeller ønskelig.

Innlagring ved overflaten

Det er først og fremst i overflatevannet at en har primærproduksjonen som er grunnlaget for så godt som all sekundærproduksjon, også på dypere vann. Dermed er det gunstig at et utslipp

ikke når overflatevannet. Dette har relevans både for planeplanktonet i de frie vannmasser og langs land der en har vekst av fastsittende tang, tare og andre algegrupper. Særlig ved utslipp av nitrogen og fosforforbindelser er det viktig at utslippene ikke når den eufotiske sone og dermed potensielt kunne forårsake eutrofi-effekter.

Det er også andre grunner til at en ikke ønsker at et utslipp skal havne i overflatene. For kommunale avløp skyldes dette blant annet hensynet til at avløpsvann kan påvirke de hygieniske forholdene på nærliggende badeplasser (for nærmere informasjon om smittespredning gjennom badevann se Folkehelseinstituttets informasjon: <https://www.fhi.no/nettpub/mihe/vann/02.-smittespredning-gjennom-badevan/#om-smittespredning-gjennom-badevan>). Av rent estetisk hensyn kan det også være ønskelig at avløpsvannet ikke når overflaten. Det kan også være forurensningskomponenter i utslippet som gjør at en ikke ønsker at utslippsvannet skal nå strandsonene med det fokus som den har i fm rekreasjon og friluftsliv.

Så lenge en resipient er lagdelt har en store deler av året gode muligheter for innlagring under overflaten. Vinterstid med lav ferskvannstiltførsel og sterk omrøring pga. værmessige forhold kan imidlertid føre til at lagdelingen blir mindre sterk og dermed gi forhold som gjør at en likevel får innlagring nær overflaten. Planteplanktonoppblomstringen kan imidlertid finne sted så tidlig som i slutten av februar og dermed bli påvirket av kommunale utslipp som måtte innlagres nær overflaten. Selv om en har en fjord som normalt er sterkt lagdelt kan en ikke utelukke at et dykket utslipp når overflaten. Det ser en tydelig i Figur 6. øverst og dette bekreftes av annen modellering som er gjort i for eksempel Sundalsfjorden (Molvær og Jaccard, 2009).

Innlagring under overflaten.

I de fleste situasjoner ønsker en at et utslipp innlagres en viss avstand fra overflaten. Da unngår en i hovedsak de hygieniske effekter som kan ha konsekvenser for badevannskvalitet, friluftsliv og rekreasjon og eutrofi-effekten blir mindre.

Selv med innlagring under overflaten kan en imidlertid ikke helt utelukke hygieniske aspekter. For eksempel kan en tenke seg at fisk utsettes for bakterier eller virus som så igjen kan få konsekvenser for fritidsfiskere og mattrygghet knyttet til egen fangst. Et annet aspekt er at en del fiskeforedlingsanlegg har behov for sjøvann med god hygienisk kvalitet (Molvær & Golmen, 1994). Variasjonen i innlagningsdyp gjennom året tilsier at det er vanskelig å garantere sjøvann med permanent god hygienisk kvalitet i vann som tas inn over utslippsdypet. Slike inntak bør derfor ligge i god avstand fra et slikt utslipp. Dersom en må legge et slikt sjøvannsinntak i nærheten av et kommunalt avløp bør dette legges vesentlig dypere enn selve utslippet da en da sikrer at innlagring ikke skjer i inntaksdyp.

Innlagring ved bunnen

For at et utslipp av vann skal synke og havne på bunnen må tettheten av utslippsvannet være tyngre enn vannet i utslippsdypet. En slik forhøyet tetthet kan være forårsaket av oppløste forbindelser eller forekomst av tunge partikler. Dersom nedsynkingen ikke stanses ved fortykning og tetthetsutjevning med det omkringliggende vannet, vil utslippsvannet spres utover langs bunnen. I slike tilfeller vil ikke de vanlige fortykningsberegningene gjelde og utslippsvannet vil f.eks. kunne fylle opp og bli liggende i fordypninger og dypåler med langsom videre fortykning.

Dersom bunnen ligger innenfor den eufotiske sonen, vil fastsittende alger påvirkes av utslippet og effekter av eventuelle næringssalter vil kunne bli vesentlig større enn om utslippet innlagres på større dyp. Algene vil også kunne påvirkes av redusert lystilgang dersom det er mye partikler i utslippet.

Effekter av pH

Endringer i pH ut over det som er normalt for sjøvann kan ha en direkte effekt på organismene som eksponeres. Det er derfor ved planlegging av utslipp med pH som avviker fra resipienten viktig å kunne beregne pH-avviket og den rommelige utbredelsen på dette slik at en kan ta stilling til om utslippet er miljømessig forsvarlig.

Innen visse grenser kan organismene regulere pH i kroppsvæsken, men dette krever metabolsk aktivitet som kan gå på bekostning av andre funksjoner som vekst. Et annet forhold er at tilstandsformen til mange forbindelser endrer seg ved pH forandringer. Eksempler på dette er karbonatsystemet (http://www.carboeurope.org/education/CS_Materials/CarbonatesAndpH.pdf) og enkelte kobberforbindelser (Zirino og Yamamoto, 1972). Forandringer i tilstandsform kan endre tilgjengeligheten og giftighet. Eksempelvis vil forekomsten av kobber ionet Cu^{++} og flere av de andre kobberforbindelsene reduseres når pH øker, mens kobberhydroksyd ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) øker. Dette kan ha betydning for giftighet.

Også for andre forbindelser, som for eksempel ammonium, har pH en betydning for giftighet. For denne forbindelsen reduseres giftighet med avtagende pH fordi den mest giftige tilstandsformen ammoniakk (NH_3) da i økende grad foreligger som ionisert ammonium (NH_4^+) som er mindre giftig (Kater et al. 2006).

Det er generelt sett lite kunnskap om effekter av høy pH (8,1-8,3 er ansett som normalt for sjøvann) på marine dyr. Etter hvert er imidlertid blitt mye kunnskap om forsuring ($\text{pH} < 8,1-8,3$). Effekter av pH på marint planteplankton er beskrevet i en artikkel av Hinga 2002. I artikkelen fremgår det at maksimal vekst hos fytoplankton bare unntaksvis finner sted ved pH høyere enn 9, men at flertallet av artene i denne organisme-gruppen har en maksimal vekst i pH-intervallet 8-9 og mange også i intervallet 7-8. Det typiske for forhøyet pH er at vekst/produksjon avtar når pH passerer 9. Også en undersøkelse fra danske områder bekrefter at veksten av planteplankton reduseres ved pH høyere enn 9 (Hansen 2002).

Det har tidligere (1981) vært antatt at marine organismer først påvirkes av redusert pH når reduksjonen av pH (ΔpH) er mer enn ca. 0,4 pH enheter og at det er få eksempler på at selv en reduksjon på 0,5-1 pH enheter gir signifikante effekter (Knutzen, 1981). For en del organismer er nok det også riktig, men fokuset omkring CO_2 økningen i atmosfæren og mulige forsuringseffekter har før til at en i dag er bekymret, selv for CO_2 induuerte reduksjoner i pH på

så lite som 0,2 enheter, og da særlig for larvestadier og organismer som danner kalkskall. Det er imidlertid usikkert i hvilken grad en grenseverdi for ΔpH på 0,2 pH enheter er relevant for syre utslipp fra industri.

Utslipp og fortynning er ofte en kontinuerlig prosess. Fastsittende organismer som befinner i utslippets nærområde vil oppleve en mer permanent eksponering enn pelagiske organismer som følger vannmassene.

Vi har vist hvordan en kan beregne hvordan fortynning påvirker pH ved utslipp av syre og base og vist eksempler på dette (Figur 7). Ved et virkelig utslipp med både primærfortynning og sekundærfortynning er imidlertid situasjonen mer komplisert både fordi innlagingsdypet og fortynning kan variere relativt mye (Figur 6) og at strømmønstrer kan endre seg fra dag til dag.

Effekter av endret innlagingsdyp

Relativt begrensede tiltak som gir øket innlagingsdyp kan gi store positive miljøforbedringer. Dette er tidligere observert i Bekkelagsbassenget etter at utslippet av avløpsvann fra Bekkelaget renseanlegg ble flyttet fra 20 til 50 m dyp i 2001 (Berge et al 2015). Det ble i forkant beregnet at innlagingsdyp skulle bli ca. 30 meter (Magnusson og Bjerkgeng, 1998, Bjerkgeng og Magnusson, 1999), mens det tidligere var på <20 m med fare for gjennombrudd til overflaten. Dette var et forhold som var ventet på basis av modellering gjennomført før tiltaket. Tiltaket medførte imidlertid også en dramatisk forbedring av oksygenforholdene i Bekkelagsbassengets dypvann (Berge et al 2015).

Konklusjoner

Det forelå i 2016 ca. 2500 utslippstillatelser for utslipp til kystvann. I dag er store industrielle punktutslipp i mange tilfeller redusert og diffuse kilder har fått større betydning. Utslippsmengden har også vært for nedadgående for mange elementer og forbindelser der en har satt inn tiltak.

Likevel forventes at en også i fremtiden må leve med mange og samlet sett betydelige utslipp til sjø.

Det finns i dag enkle og gode verktøy for å modellere hvor et utslipp vil havne. Blant annet Visual PLUMES for bestemmelse av innlagringsdyp/primærfortynning og ROMS/FjordOs-modellen for bestemmelse av sekundærfortynningen. Det fins også etablerte måter for å beregne pH i forbindelse utslipp med pH som avviker fra sjøvann.

Det finns også flere mer kompliserte modellverktøy som kan brukes til modellering av partikkelspredning og sedimentering. I mange tilfeller der en har punktutslipp og en oversiktlig resipient kommer en imidlertid langt med relativt enkle modellverktøy som også er lettere å tilpasse enn med mer tyngre verktøy og kan benyttes mer utforskende med mange scenario.

Bruken av sporstoff er en relativt gammel, direkte og vel kjent metode som ikke må glemmes i fokuset rundt modellering. Dette er også en metode som med dagens prøvetagingsutstyr og mer eller mindre kontinuerlig fluoriscensmålinger har blitt mer anvendelig. Bruken av *tracer* ved NOAH på Langøya ga en god «øyeblikks» beskrivelse av sekundærfortynningen i resipienten. Metoden ga noe mer informasjon enn modelleringen med Visual PLUMES, som ikke fanget opp at utslippsskyen spredde seg langs Langøya i et ganske smalt bånd, og at fortynningen var av samme størrelsesorden, og til og med litt lavere nesten tre ganger så langt unna enn det Visual PLUMES beregningene antydde.

Bruken av sporstoff har imidlertid sine begrensninger. Mest avgjørende er nok at det er vanskelig å bruke metoden i forbindelse med planlegging av nye utslipp fordi en da ofte ikke har noe fysisk utslipp hvor en kan utføre undersøkelser. Metoden gir imidlertid et virkelig bilde av både primærfortynningen og sekundærfortynningen på det aktuelle tidspunkt med det strømmønstrer som da opptrer. Vi anser at modellering av primærfortynning av den typen som kan gjøres med Visual PLUMES (Figur 8) er godt egnet for planlegging av et utslipp. Sekundærfortynningen er imidlertid mer problematisk å modellere, blant annet fordi strømningsmønstrer da kommer sterkere inn og dette kan variere betydelig over tid (Figur 5). Model-

lering av sekundærfortynning er derfor avhengig av input fra en strømmmodell der en kan ekstrahere de statistisk sett mest fremtredende strømmønstrene. Bruk av sporstoff er egnet til å verifisere om hovedtrekkene i modelleringen stemmer og kan gi informasjon som ikke fanges opp i modellene.

I utgangspunktet er det sjelden eller aldri at en ønsker at et utslipp skal havne i overflaten. Innlagringsdyp og primærfortynning vil imidlertid kunne variere over tid blant annet som følge av varierende tetthetssjiktning i resipienten. Ved svak sjikting vil gjennombrudd til overflatelaget kunne skje, men utslippet vil i slike tilfeller være sterkt fortynnet. Det er mulig å påvirke innlagringsdyp og fortynning ved samme utslippsdyp gjennom endringer i diffusorgeometrien.

Ved utslipp av vann med større tetthet enn omkringliggende vann vil bunnen være en endelig barriere mot videre nedsynking. I et slikt tilfelle vil utslippsvannet spres utover bunnen. Dersom bunnen ligger innenfor den eufotiske sonen vil algene kunne påvirkes av eventuelle næringssalter i utslippet. Algene vil også kunne påvirkes av redusert lystilgang dersom det er mye partikler i utslippet.

Utslipp av basisk avløpsvann kan gi effekter i et fjordområde. Beregning av pH ved ulike grader av fortynning kombinert med effektdata kan gi indikasjoner på mulige effekter i en resipient.

For at nåværende og fremtidige utslipp skal være akseptable må en bestrebe seg på å benytte utslippsarrangement som gir minst mulig skadelige effekter i resipienten. For å få til det er det viktig å kunne forutsi hvor utslippsvannet havner, hva som befinner seg av organismer og andre sårbare elementer i den delen av resipienten der vannet oppholder seg og hvilke konsentrasjoner som ventes å opptre i vannet og hvor det er risiko for at grenseverdier kan overskrides. Det eksisterer i dag en del enkle og relativt gode verktøy til å kunne forutsi hvor og hvilke hovedeffekter som vil kunne opptre i en resipient. Dette er nødvendig nøkkelinformasjon for å kunne optimalisere et utslippsarrangement med tanke på å minimalisere miljøeffekter.

Referanser

- Berge, J.A., Amundsen, R. Gitmark, J., Gundersen, H., Hylland, K., Johnsen, T.M., Ledang, A.B., Norli, M., Lømsland, E.R., Staalstrøm, A. & Strand, D.A., 2015. Overvåking av Indre Oslofjord i 2014 - Vedleggsrapport, NIVA rapport 6834-2015, 104 s.
- Berge, J.A., Schaanning, M og Staalstrøm, A. 2016. Mulige miljøeffekter av pH endringer i utslippene til Real Alloy Norway AS til Sundalsfjorden ved Rausand. NIVA-notat av 22. november 2016 (Journalnummer: 1595/16, Prosjektnummer: O-16344), 25s.
- Bjerkeng, B. & Magnusson, J. 1999. Marinøkologisk vurdering av utslippssted – og innlagringsdyp for utslippet til Bekkelaget renseanlegg Fase 2, Niva rapport 3996-1999, 51 s.
- Clarke, A.G. & Radojevic, M., 1983. Chloride ion effects on the aqueous oxidation of SO₂. *Atm. Env.* 17, 617-624.
- Dickson, A.G. & Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep-Sea Res.*, 34, 1733-1743.
- Frick, W.E., Roberts, P.J.W., Davis, L.R., Keyes, J, Baumgartner, D.J. & George, K.P., 2001. Dilution Models for Effluent Discharges, 4th Edition (Visual Plumes). Environmental Research Division, U.S. Environmental Protection Agency, Athens Georgia, USA.
- Green, N.W., Schøyen, M., Øxnevad, S., Ruus, A., Allen, I., Hjermann, D., Severinsen, G., Høgåsen, T., Beylick, B., Håvardstun, J., Lund, E., Tveiten, L. & Bær, K., 2016. Contaminants in coastal waters of Norway 2015. NIVA-rapport 7087-2016, 209 s.
- Hansen, P.J., 2002. Effect of high pH on the growth and survival of marine phytoplankton: implications for species succession. *Aquat Microb Ecol*, 28, 279–288.
- Hemmeler, A., 1947. Su alcuni tentativi di applicazione delle azioni "antiossigeno" all'analisi chimica. *Annali Chim. Appl.*, 37, 515-530.
- Hinga, K.R., 2002. Effects of pH on coastal marine phytoplankton. *Mar Ecol Prog Ser*, 238, 281-300.
- Kater, B.J., Dubbeldam, M. & Postma, J.F. 2006. Ammonium Toxicity at High pH in a Marine Bioassay Using *Corophium volutator*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 347–351.
- Knutzen, J. 1981. Effects of decreased pH on marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*. 12:25-29.
- Ledang, A. B., Jens Skei, Wenche Eikrem, Morten Schaanning & Pia Norling, 2011. Undersøkelse av sjøresipienten utenfor Norwegian Crystallites AS på Drag i Tysfjord. NIVA rapport 6129-2011, 46 s.
- Magnusson, J. & Bjerkeng, B. 1998. Marinøkologisk vurdering av utslippssted – og innlagringsdyp for utslippet til Bekkelaget renseanlegg Fase 1, Niva rapport nr. 3810-1998, 23 s.
- Molvær, J & Jaccard, P. 2009. Undersøkelse for å finne miljømessig gunstig utslippsdyp for kommunalt avløpsvann. NIVA-rapport 5837-2009, 29 s.
- Molvær, J. & Golmen, L., 1994. Hygieniske problem ved utslipp av kommunalt avløpsvann: Ikke bare drikkevann og badevann! *Vann nr. 3*, 1994, 268-269.
- Miljødirektoratet 2014. Strategi 2015-2020, M-268:2014, 7 s.
- NOU, 2010. Et Norge uten miljøgifter. Hvordan utslipp av miljøgifter som utgjør en trussel mot helse eller miljø kan stanses. NOU 2010:9, 129 s.
- Næs, K., Persson, J., Saloranta, T., Andersen, T., Berge, J.A., Hylland, K., Ruus, A., Tobiesen, A., Bergstad, O.A. & Knutsen, J.A., 2004. Dioksiner I Grenlandsfjordene – DIG. Oppsummering av forskningsprosjektet. NIVA rapport 4876-2004, 94 s.
- Ranneklev, S.B., Molvær, J. & Tjomsland, T., 2013. Veileder for fastsetting av innblandingssoner, Miljødirektoratet, M-46/2013, 28 s.
- Rye, H. 1991. Fortynning av kommunalt avløpsvann i resipient. *Vann nr. 3*, 1991, 276-282.
- Røed, L.P., Kristensen, N.M., Staalstrøm, A. & Hjelmervik, K.B., 2016. A high-resolution, curvilinear ROMS model for the Oslofjord. MET Report no. 4/2016, Norwegian Meteorological Institute, Norway.
- Schaanning, M. T., Staalstrøm, A. & Berge, J.A., 2014. Vurdering av miljøeffekter av sjøvannsutslipp fra SO₂ renseanlegg ved Hydro Karmøy. NIVA rapport 6684-2014, 32 s.
- Staalstrøm, A., Nilsson, H.C. & Magnusson, J., 2008. Overvåking av utslipp ved Langøya – Innledende undersøkelser vinteren 2007-2008. NIVA rapport 5630-2008, 32 s.
- Staalstrøm, A. & Hjelmervik, K.B., 2017. Strømforholdene i innløpet til Drammensfjorden. *Vann nr. 1*, 2017, 104-115.
- Thaulow, H. & Faafeng, B., 2014. Indre Oslofjord 2013 – status, trusler og tiltak. NIVA-rapport 6593-2014, 93 s.
- Vidal, F.B. & Ollero, P., 2001. A Kinetic Study of the Oxidation of S(IV) in Seawater. *Environ.Sci.Technol.* 2001, 35, 2792-2796.

Zeebe, R.E. & Dieter, W.-G., 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier Oceanography Series, p.277. Elsevier Science B.V.

Zhang, J.-Z. & Millero, F.J., 1991. The rate of sulfite oxidation in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55, 677-685.

Zirino, A. & Yamamoto, S., 1972. A pH-dependant model for the chemical speciation of copper, zink, cadmium, and lead in seawater. 1972, *Limnology and Oceanography*, 17(5), 661-671.