

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

O - 7612904

OVERVÅKING AV FORURENSNINGER I
GRENLANDSFJORDENE OG SKIENSELVA I 1979.

Delrapport nr. 3

Metaller og partikulært materiale i vannmassene.

Brekke, 29 . oktober 1980

Prosjektleder: Cand.real. Brage Rygg

Saksbehandler: Jens Skei, Ph.D.

Instituttssjef Kjell Baalsrud

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer:	0-76129
Undernummer:	0-7612904
Løpenummer:	1240
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel:	Dato:
OVERVÅKING AV FORURENSNINGER I GRENLANDSFJORDENE OG SKIENSELVA I 1979. Delrapport nr. 3. Metaller og partikulært materiale i vannmassene.	29.10.1980
Forfatter(e):	Prosjektnummer:
Jens Skei	0-76129
	Faggruppe:
	Fjordseksjonen
	Geografisk område:
	Telemark
	Antall sider (inkl. bilag):
	16

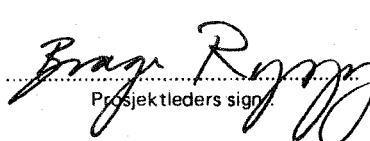
Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
Fylkesmannen i Telemark	

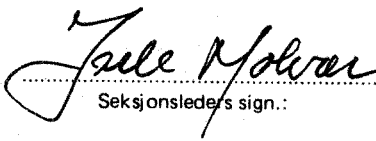
Ekstrakt:

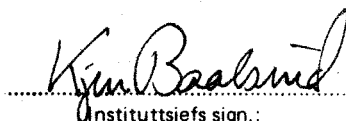
Resultater fra analyser av løste metaller og partikulært materiale i vannprøver fra 1979 er omtalt. Sammenlignet med 1978 er det små endringer. Det ble påvist betydelige kvikksølvkonsentrasjoner utenfor Herøykanalen i mai 1979.

4 emneord, norske:
1. Grenlandsfjordene
2. Overvåking
3. Miljøgifter
4. Vann og partikler

4 emneord, engelske:
1.
2.
3.
4.


Prosjektleders sign.


Seksjonsleders sign.


Instituttetsjefs sign.

ISBN 82-577-0313-3

F O R O R D

Rapporteringen av resultatene av overvåkingen i Grenlandsfjordene og Skienselva i 1979 skjer i form av delrapporter, hvorav tidligere fremlagte rapporter omfatter:

Rapport nr. 1. Miljøgifter i taskekrabbe, blåskjell og alger.

Rapport nr. 2. Vannutskifting og vannkvalitet.

Den foreliggende rapport gir en kort fremstilling av utviklingen i vannmassene med hensyn til deres innhold av metaller og partikulært materiale.

Brekke, 29. oktober 1980


Jens Skei

I N N H O L D S F O R T E G N E L S E

Side:

FORORD	1
1. TILBAKEBLIKK - FORHOLDENE I 1978	4
2. UTVIKLINGSTENDENS 1978 - 1979	5
3. REFERANSER	16

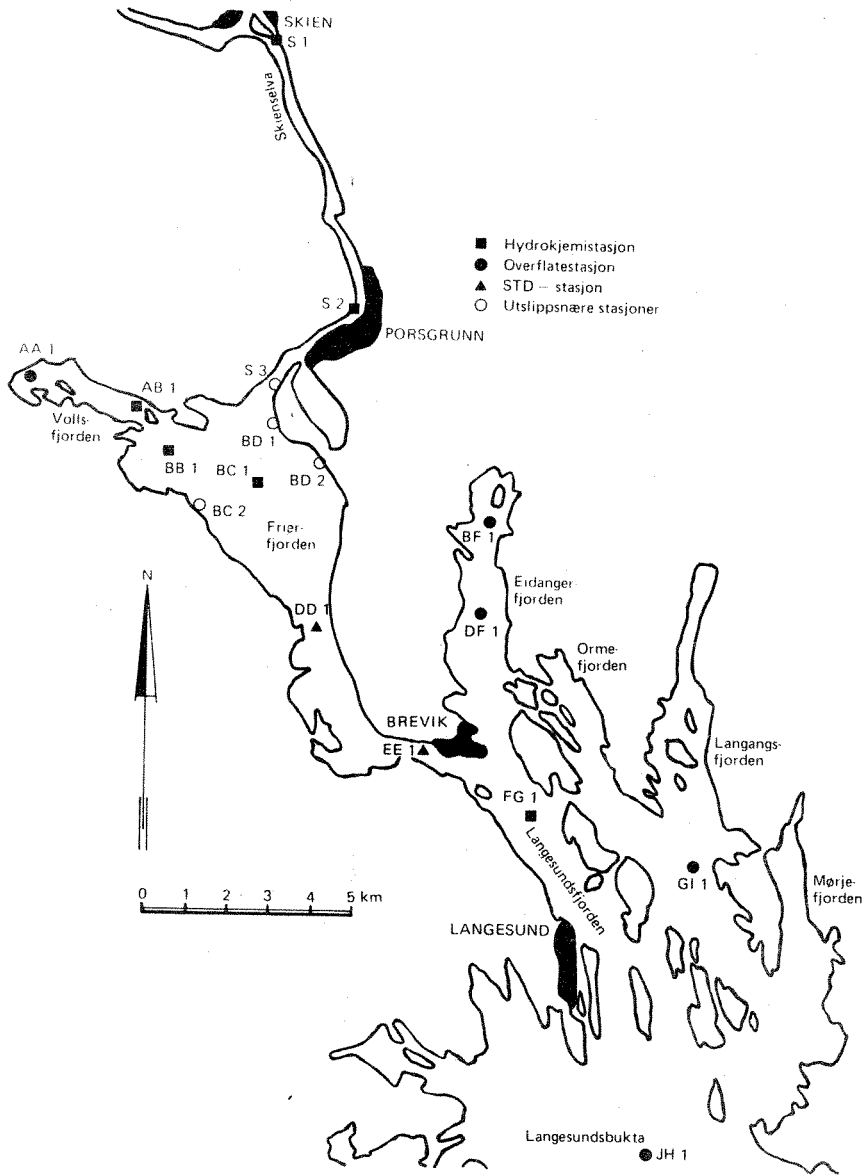


Fig. 1. Stasjoner for undersøkelser av vannutskiftning og vannkvalitet.

1. TILBAKEBLIKK - FORHOLDENE I 1978.

Kvikksølv

Resultatene av målinger av løst kvikksølv i vannmassene i 1978 viste en tendens til høyere konsentrasjoner ved intermediære dyp og i dypvannet enn i overflatelaget. Dette gjaldt både Frierfjorden og Brevikfjorden. Resultatene tyder således på at den primære kvikksølvbelastningen på overflatelaget (m.a.o. utslipp) var forholdsvis liten i forhold til sekundær belastning av dypvannet som følge av allerede avsatt kvikksølv på bunnen. Det ble målt konsentrasjoner helt opp til 0.5 µg/l i bunnvannet.

Bly

Bly så ut til i noen grad å følge kvikksølv i fordeling i vannmassene. En høy deteksjonsgrense i forhold til antatte naturlige konsentrasjoner i sjøvann hindrer en detaljert diskusjon av blyresultatene.

Kopper

Her var det tendens til jevnt over høyere konsentrasjoner i overflatevannet enn i dypvannet. Konsentrasjonene var imidlertid lavere enn det som kan betraktes som forurenset vann.

Mangan

Analysene av mangan er ikke gjort ut fra forureningsmessige hensyn, men fordi mangan er en god indikator på hva som skjer med hensyn til redoksforholdene i dypvannet (m.a.o. vannutskiftningen). Det var således en klar sammenheng mellom mengdene av løst mangan og oksygen i dypvannet.

Partikulært materiale

En kjemisk karakteristikk av partikler som svever i vannmassen gir et bilde av partiklenes opphav. Transporten av uorganiske partikler i Skienselva varierte med vannføringen, mens mengden av partikulært fosfor i elva økte betydelig i 1978 i forhold til 1977. Det siste må antas å skyldes større utslipp av organiske partikler til elva i 1978 enn i 1977.

2. UTVIKLINGSTENDENS 1978-79

Den hydrografiske utviklingen må legges til grunn ved vurdering av vannkjemiske data (se rapport nr. 2). I grove trekk artet vannutskiftningsforholdene seg på den måten at det skjedde en delvis utskiftning av dypvannet i Frierfjorden i januar-februar, men at dypvannet forøvrig var stagnant resten av året. Dette førte til at det ble registrert hydrogensulfid opp til 55 m i Frierfjord-bassenget i november-desember 1979. Undersøkellesåret 1979 viste således karakteristisk dårlige oksygenforhold i dypvannet i Frierfjorden.

I 1979 ble vannprøver for metallanalyser og partikulært materiale innsamlet i mars, mai, juni, august og november. Innsamlingen i mai var tilknyttet et forskningsprosjekt for å se på fordelingen mellom løst og partikulært kvikksølv. Data er vist i tabell 1, 2 og 3.

Kvikksølv

Ved vurdering av kvikksølvdata for 1979 er det nødvendig å ta hensyn til den utførte mudringen utenfor PEAs og Hydros kaianlegg i tidsrommet 15.3. - 27.4.

I mars 1979 varierte konsentrasjonene av løst kvikksølv mellom < 0.05 og $0.15 \mu\text{g/l}$. Høyest var konsentrasjonene i Herrebukta (BB-1) og ved intermediære dyp i Frierfjorden (BC-1) (Fig. 1). Denne prøveserien ble tatt før den omtalte mudringen startet.

I mai etter at mudringen var avsluttet ble det målt konsentrasjoner mellom < 0.05 og $0.35 \mu\text{g/l}$ løst kvikksølv, med høyeste konsentrasjon nærmest utløpet fra Gunnekleivfjorden (Fig. 1). På samme tokt ble det også analysert på partikulært kvikksølv frafiltrert vannprøvene ved hjelp av Nuclepore membranfiltre ($0.4 \mu\text{m}$ porestørrelse). Konsentrasjonene av partikulært kvikksølv varierte mellom < 0.001 og $0.40 \mu\text{g/l}$ (utenfor Herøya-kanalen). Det betyr en totalkonsentrasjon på $0.75 \mu\text{g/l}$ på denne aktuelle lokaliteten. Selv om det kun dreier seg om en prøve og at resultatet derfor ikke kan tillegges større vekt, er det naturlig å sette den høye konsentrasjonen i sammenheng med den forutgående mudringen og dumping av muddermasser i Gunnekleivfjorden. Undersøkelser utført av Norsk Hydro før, under og etter

Tabell 1. Løste metaller i vannmassene i Frierfjorden
($\mu\text{g/l}$, bortsett fra Mn; mg/l).

Stasjon	Dyp (m)	Mars -79					Juni -79				
		Cu	Pb	Zn	Mn	Hg	Cu	Pb	Zn	Mn	Hg
G-1	1	0.7	<0.5	1.2	0.01	<0.05	1.2	<0.5	3.6	<0.05	<0.05
JH-1	1	0.7	"	1.2	0.01	0.08	1.1	"	3.7	"	"
DF-1	1	0.1	"	1.2	0.01	0.05	1.0	"	3.3	"	0.10
S-1	1	1.2	"	10	0.01	0.10	2.7	"	11	"	<0.05
S-2	1	0.9	"	8.0	0.01	0.10	1.0	"	8.8	"	"
S-3	1	1.1	"	9.4	0.07	0.10	1.4	"	8.0	"	0.26
BC-1	1	1.8	"	7.4	0.02	0.08	1.2	"	7.4	"	0.09
"	4	1.1	"	2.0	0.02	0.10	1.5	"	6.2	"	<0.05
"	20	0.4	"	1.2	<0.01	0.08	0.8	"	2.1	"	"
"	30	0.5	"	0.8	"	0.05	2.9	"	2.9	"	"
"	40	0.3	"	0.8	"	0.08	0.4	"	2.7	"	0.07
"	50	0.5	"	1.1	"	0.05	0.4	"	2.7	0.05	<0.05
"	60	0.5	"	9.1	"	0.13	0.7	"	2.4	<0.05	"
"	70	0.7	"	0.9	"	0.05	0.5	"	1.3	0.1	"
"	80	0.5	"	1.3	0.04	"	0.2	"	2.1	0.6	0.17
"	90	0.4	"	1.2	0.5	"	0.2	"	1.9	1.4	0.05
BC-2	1	1.1	"	2.4	0.02	"	1.2	"	14	<0.05	0.09
BB-1	1	1.7	"	2.3	0.03	"					
"	4	1.3	"	4.5	0.03	0.15					
"	55	0.3	"	0.4	0.11	0.11					
BD-2	1	1.1	"	2.3	0.03	0.05	2.1	"	3.7	"	0.06
BD-1	1	1.6	"	9.7	0.03	"	1.1	"	2.7	"	0.19
FG-1	1	0.7	"	1.4	0.01	"	1.7	"	4.9	"	<0.05
"	4	0.5	"	0.7	<0.01	"	1.7	0.7	5.0	"	"
"	20	0.5	"	0.5	"	"	0.5	<0.5	2.4	"	"
"	40	0.5	"	0.4	"	"	0.2	"	1.5	"	0.05
"	60	0.4	"	0.4	"	"	1.7	"	6.5	"	<0.05
"	80	0.4	"	0.4	"	"	1.0	"	6.5	"	"
"	90	0.6	"	0.6	"	"	0.4	"	3.1	"	"
"	100	0.3	"	0.4	"	"	0.6	"	3.6	"	0.13

forts. tabell 1.

Stasjon	Dyp (m)	August -79					November -79				
		Cu	Pb	Zn	Mn	Hg	Cu	Pb	Zn	Mn	Hg
BC-1	1	2.1	-	-	<0.01	<0.05	1.1	12	<0.5	0.02	<0.05
"	4	1.3	6.2	<0.5	"	"	1.0	6.5	"	0.01	"
"	20	0.8	0.5	"	"	"	1.0	1.6	"	0.01	"
"	30	2.5	-	-	"	"	0.9	1.1	"	0.01	"
"	40	0.4	1.4	<0.5	"	"	0.3	1.8	"	0.01	"
"	50	0.4	1.0	<0.5	"	"	0.3	2.4	"	0.16	"
"	60	0.8	2.6	<0.5	"	"	<0.2	3.5	"	0.23	"
"	70	0.3	2.1	<0.5	0.20	"	"	<0.5	"	0.47	"
"	80	0.2	-	-	0.63	"	"	1.3	"	0.76	"
"	90	0.2	-	-	1.24	"	"	0.9	"	1.28	"
FG-1	1	0.2	-	-	<0.01	"	1.6	7.5	"	<0.01	"
"	4	1.3	1.5	0.6	"	"	0.8	3.4	"	"	-
"	20	1.0	-	-	"	"	0.8	3.0	"	"	-
"	40	0.5	-	-	"	"	0.6	3.5	"	"	-
"	60	0.6	-	-	"	"	0.6	3.7	"	"	-
"	80	1.4	3.9	0.7	"	"	0.7	2.1	"	"	<0.05
"	90	0.3	-	-	"	"	0.6	2.3	"	"	0.13
"	100	0.5	4.0	1.3	"	"	0.6	1.5	"	"	<0.05
BB-1	1	0.6	8.0	<0.5	"	"	0.5	5.0	"	0.01	"
"	4	0.4	-	-	"	"	0.6	6.1	"	0.01	"
"	55	0.2	-	-	"	"	<0.2	0.6	"	0.24	"
BC-2	1	0.2	-	-	"	"	0.5	7.5	"	<0.01	"
BD-1	1	0.7	-	-	"	"	0.8	6.4	"	0.11	"
BD-2	1	1.3	7.8	1.0	"	"	1.0	9.3	"	<0.01	"
S-1	1	0.5	6.4	<0.5	"	"	1.2	8.2	0.8	0.02	"
S-2	1	0.7	9.0	1.5	"	"	0.7	5.6	0.8	0.02	"
S-3	1	0.4	-	-	"	0.10	1.8	2.5	0.8	0.01	"
JH-1	1	1.0	-	-	"	<0.05	0.7	2.1	0.8	<0.01	"
GI-1	1	0.9	3.5	0.6	"	"	0.8	3.6	<0.5	"	"
DF-1	1	1.7	-	-	-	-	1.8	6.3	0.8	"	"

Tabell 3. Partikulært og løst kvikksølv i vannmassene i mai 1979
(Forskningsprosjekt F-80603)

Stasjon:	Dyp (m)	Løst Hg	Part. Hg	Total Hg
BC-1	1	0.05	0.03	0.08
	4	0.31	0.02	0.33
	20	< 0.05	0.004	< 0.054
	30	0.05	0.004	0.054
	40	0.20	< 0.001	< 0.201
	50	0.15	0.003	0.153
	60	< 0.05	0.004	< 0.054
	70	0.06	0.002	0.062
	80	< 0.05	0.004	< 0.054
	90	0.05	0.02	0.066
EE-1	1	0.06	0.003	0.063
	3	0.05	0.07	0.12
BD-2	1	0.35	0.40	0.75
BD-1	1	0.08	0.006	0.086
	20	0.06	0.033	0.093
S-3	1	0.16	0.008	0.243
	6	< 0.05	0.009	< 0.059

mudringsperioden bekrefter høye konsentrasjoner av kvikksølv i kanalene ut fra Gunnekleivfjorden. Målinger i mai i selve Frierfjorden (BC1, Tabell 3) viser små endringer i forhold til mars-toktet.

Forholdet mellom partikulært og løst kvikksølv i mai viser at mengden av partikulært kvikksølv varierte mellom 5-60% av totalmengden.

I juni viste vannmassene et kvikksølvinnhold mellom < 0.05 og $0.26 \mu\text{g/l}$, med høyeste konsentrasjoner utenfor PEAs og Hydros kaianlegg og i dypvannet i Frierfjorden som da inneholdt hydrogensulfid.

I august var konsentrasjonene av kvikksølv redusert til $< 0.05 \mu\text{g/l}$ i alle prøver bortsett utenfor PEA hvor det ble målt $0.10 \mu\text{g/l}$. Forholdene i november 1979 var ikke forskjellig fra august og viste lave og normale kvikksølvkonsentrasjoner. Resultater av prøver fra 4-60 m dyp i Brevikfjorden (FG1, Fig. 1) er utelatt fordi det her var mistanke om kontaminering av prøvene ved prøvetaking.

Generelt sett var det små forskjeller i kvikksølvkonsentrasjonene i Frierfjorden og Brevikfjorden i 1978 og 1979. Lokalt (nær utløpene fra Gunnekleivfjorden, PEAs og Hydros kaianlegg) var det høyere konsentrasjoner etter den omtalte mudringen i 1979 (mai og juni) enn før (mars). På samme måte som i 1977 og 1978 var det fortsatt tendens til noe høyere kvikksølvkonsentrasjoner i dypvannet og ved intermediære dyp. Alternative forklaringer til dette er gitt i forrige årsrapport (NIVA, 1979). Nyere litteratur som omhandler frigjøring av kvikksølv fra sedimenter, viser at tidligere teorier om at kvikksølv i anoksiske (sulfidholdige) sedimenter er bundet som tungtløselige sulfider ikke alltid er riktig (se Bothner et al., 1980). Frigivelsen av kvikksølv fra anoksiske sedimenter til bunnvannet over er målt opp til $2.8 \times 10^{-5} \text{ ng/cm}^2/\text{sec}$, når sedimentene inneholdt 27-81 ppm kvikksølv. Porevannet i disse sedimentene inneholdt $3.5 \mu\text{g/l}$ kvikksølv. Disse undersøkelsene er gjort i tilknytning til utslipp av kvikksølv fra en klor-alkalifabrikk til en fjord i Canada. Det er således åpenbart viktig å overvåke hva som skjer med de forurensede sedimentene i Frierfjorden og spesielt i Gunnekleivfjorden i årene fremover, i lys av nyere forskningsresultater.

Bly

Målinger av bly i vannmassen ble avsluttet i 1979 fordi deteksjonsgrensen for bly er for høy i forhold til konsentrasjonsnivået i uforurenset sjøvann og fordi det stadig har vært problemer med utfelling under ekstraksjon av prøvene (se NIVA, 1979).

I mars og juni var konsentrasjonene lavere enn 0.5 µg/l (deteksjonsgrensen). I august derimot ble det målt opp til 1.5 µg/l bly i Skienselva. Det bør påpekes at en rekke resultater fra dette toktet mangler pga. problemer med ekstraksjonen (interfererende stoffer). I november var også konsentrasjonene lavere enn deteksjonsgrensen bortsett fra i Skienselva hvor det ble målt 0.8 µg/l.

Sammenlignet med 1978 var det små forskjeller.

Kopper

Analysene av kopper gir et langt bedre resultatsett enn for bly. Konsentrasjonene av kopper varierte mellom 0.1 og 1.8 µg/l. Høyest var konsentrasjonene i overflatevannet i Frierfjorden og Herrebukta. Også i 1977 og 1978 ble de høyeste konsentrasjonene målt i overflatevann. Men konsentrasjonene var så vidt lave at det neppe kan sies å skyldes forurensning. Mest sannsynlig er kopper bundet til løste organiske komponenter over sprangsjiktet.

I juni varierte konsentrasjonene mellom 0.2 og 2.9 µg/l, i august mellom 0.2 og 2.5 µg/l og i november mellom < 0.2 og 1.9 µg/l. Det er således små variasjoner gjennom året og det er ikke noe som tyder på større forurensede utslipp av kopper. Sammenlignet med 1978 var det lite og ingen endring. Også analysene av dette metallet utgår fra overvåkingsprogrammet fra 1980.

Sink

Sink ble ikke analysert i 1978, men ble tatt inn i programmet i 1979. Resultatene viser nokså store forskjeller med de høyeste konsentrasjonene i Skienselva og i overflatevannet i Frierfjorden og Herrebukta. Konsentrasjonene var ikke spesielt høye, men det er tydelig at Skienselva bidrar

med en god del sink til overflatevannet i fjorden. Også sink utgår av programmet fra 1980.

Mangan

Som nevnt innledningsvis er løst mangan en god indikator på oksygenforholdene i dypvannet i Frierfjorden. I mars var konsentrasjonene av løst mangan i dypvannet lave, bortsett fra helt nær bunnen (90 m) hvor de var høye (Fig. 2). Det siste skyldes lave oksygenkonsentrasjoner ved 90 m dyp (0.36 ml/l), til tross for dypvannsutsiftningen som skjedde på etterjuls-vinteren. I juni hadde oksygenkonsentrasjonene i dypvannet sunket ytterligere, og det var hydrogensulfid i vannmassen under 70 m. Dette ga seg utslag i kraftig økning i konsentrasjonen av løst mangan, spesielt i 90 m dyp (1400 µg/l). Det samme var tilfelle i august. I november ble det registrert hydrogensulfid opp til 55 m dyp, og av den grunn ble det målt høye konsentrasjoner av løst mangan fra 50-90 m dyp. Dette skyldes frigivelse av mangan fra sedimentene og delvis omdanning av partikulært til løst mangan som skjer i den reduserte vannmassen.

Fra 1980 går også mangan ut av overvåkingsprogrammet.

Partikulært materiale

Prøver innsamlet av partikulært materiale fra toktene i mars, august og november er analysert for jern, aluminium, fosfor og mangan (Tabell 2).

Mengden av uorganiske partikler illustreres best ved aluminium og resultatene viser at mengden av slike partikler var størst i august da vannføringen i Skienselva var stor og minst i november. Disse partiklene (vesentlig leire) var konsentrert i de øverste 4 m av vannmassen.

I dypvannet i Frierfjorden (BC-1) var konsentrasjonene av partikulært aluminium små hele året, mens i Brevikfjorden (FG-1) var konsentrasjonene nært bunnen nesten like høye som i overflaten. Det tyder på betydelige vannbevegelser i bunnvannet i Brevikfjorden som virvler opp sedimentene. I Frierfjorden derimot var hele undersøkelsesperioden preget av stagnasjon og stillestående bunnvann.

Konsentrasjonene av partikulært jern følger stort sett aluminium, bortsett fra ved intermediære dyp i Frierfjorden. Like over grensen mellom oksygen og hydrogensulfid ble det påvist store mengder jern, trolig som oksyd eller hydroksyd. Dette har naturlige forklaringer og skyldes utfelling av jern som diffunderer ut av det sulfidholdige bunnvannet.

Partikulært fosfor er hovedsakelig av organisk opprinnelse og gir således et godt bilde av fordelingen av partikulært organisk materiale. Det er spesielt overflatevannet (0-4 m) som viser høye fosforkonsentrasjoner. Dette antas å være kombinasjon av organiske utslippkomponenter og plankton. Høye fosforkonsentrasjoner like over overgangen mellom oksygenholdig og sulfidholdig vann i Frierfjorden må skyldes tilstedeværelse av reduserende bakterier (Fig. 3).

Fordelingen av partikulært mangan i dypvannet i Frierfjorden er omtrent speilbilde av løst mangan, dvs. hvor løst mangan viser høy konsentrasjon viser partikulært mangan lav konsentrasjon og omvendt. (Fig. 2). Dette skyldes at manganets tilstandsform avhenger av om det er hydrogensulfid eller oksygen tilstede. I mars befant overgangen mellom oksygen og sulfid seg ved sedimentflåten. Høyeste konsentrasjon av partikulært mangan ble målt ved 80 m dyp og ikke i 90 m. Det skyldes at redokspotensialet var såpass lavt ved 90 m dyp at noe partikulært mangan hadde gått over i løst form. I august var det hydrogensulfid i vannet i Frierfjorden opp til ca. 65 m og den høyeste konsentrasjonen av partikulært mangan ble målt i 60 m dyp. I november nådde hydrogensulfidholdig vann opp til 55 m dyp og det førte til at maksimum partikulært mangan ble registrert ved 40 m dyp. Dette illustrerer en situasjon med tiltagende stagnasjon og forverring i oksygenforholdene i dypvannet. Hvis man sammenligner fordeling og mengde av partikulært mangan i november 1978 og november 1979 er de svært forskjellige. Høsten 1978 var det oksygen i bunnvannet og mangan var tilstede i partikulær form. I 1979 derimot forårsaket de reduserende forholdene en omdanning av partikulært mangan til løst mangan. I lys av manganets evne til å binde spormetaller skal man ikke se bort fra at andre metaller påvirkes av denne prosessen.

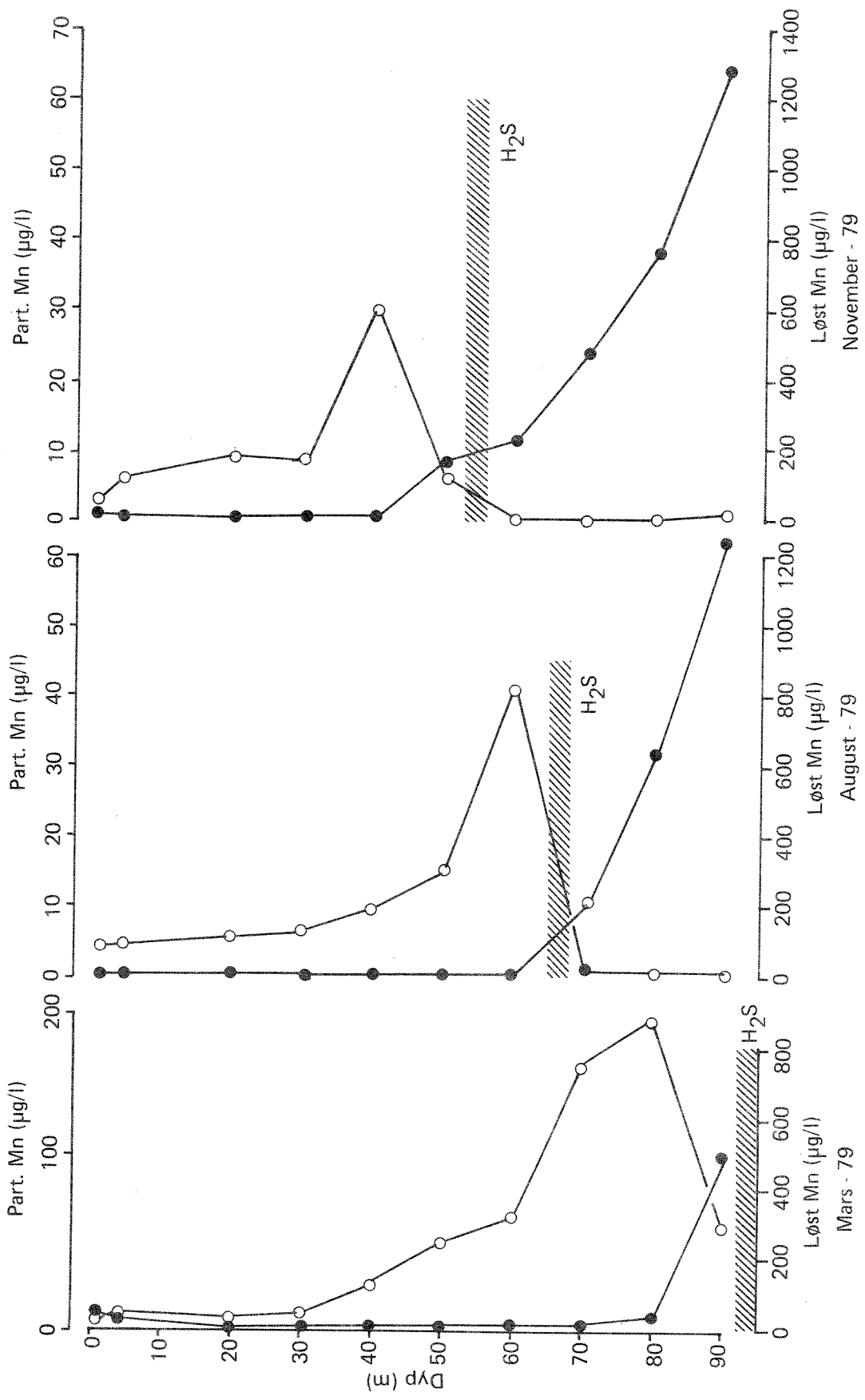


Fig. 2. Vertikal fordeling av løst (●) og partikulært (○) mangan i Frierfjorden (BC-1).

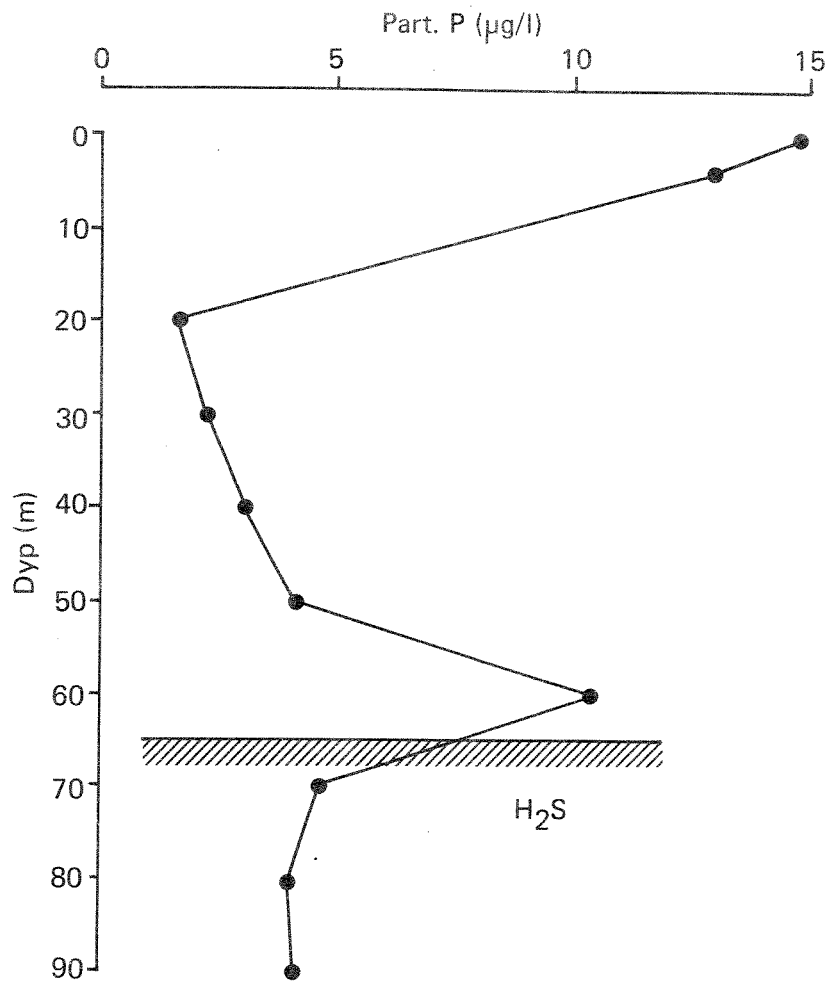


Fig. 3. Vertikal fordeling av partikulært fosfor i Frierfjorden (BC-1, august 1979).

3. REFERANSER

Bothner, M.H., Jahnke, R.A., Peterson, M.L. & Carpenter, R. (1980).
Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments.
Geochimica Cosmochimica Acta, 44, 273-285.

NIVA, 1979.

Overvåking av forurensinger i Grenlandsfjordene og Skienselva i
1978. Delrapport nr 2.

Metaller og partikulært materiale i vannmassene. 0-76129.

Forfatter: Jens Skei. 9 s.

SKE/KON/EDA

22.10.80