



O-93018

Sedimentundersøkelser
i Dalsbukta
i Eidangerfjorden

For Norcem A.S. Brevik

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.: O-93018	Undernr.:
Løpenr.: 2935	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (47 2) 23 52 80 Telefax (47 2) 95 21 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47 41) 43 033 Telefax (47 41) 44 513	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47 65) 76 752 Telefax (47 65) 78 402	Vestlandsavdelingen Brevikven 5 5035 Bergen - Sandviken Telefon (47 5) 95 17 00 Telefax (47 5) 25 78 90	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47 83) 85 280 Telefax (47 83) 80 509
--	---	--	--	--

Rapportens tittel: Sedimentundersøkelser i Dalsbukta i Eidangerfjorden	Dato: 24.8.93	Trykket: NIVA 1992
	Faggruppe: Marinøkologisk	
Forfatter(e): Aud Helland	Geografisk område: Telemark	
	Antall sider: 25	Opplag: 50

Oppdragsgiver: Norcem A/S Brevik	Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt:

Bunnsedimentene i Dalsbukta utenfor Norcem A/S har et høyt innhold av karbonat, og dette er styrende for innholdet av metaller i sedimentene med unntak av kadmium og kvikksølv. Karbonatkilden antas å være tidligere tiders deponering av kalistøv fra sementproduksjonen, til området hvor det idag er anlagt ny kai. Tilsetningstoffer som kisavbrann, flyveaske og kvarts inneholder metaller og inngikk i produksjonen. Dette er trolig årsaken til de markert forhøyede verdiene av bly og kadmium og de moderat forhøyede verdiene av kobber og sink. Sedimentene hadde sterkt til markert forhøyede konsentrasjoner av PAH fra innerst til ytterst i Dalsbukta, hvilket indikerer en kilde innerst i bukta. PAH-profilen indikerer at kilden er kull eller koks. Avtagende verdier av kvikksølv i sedimentene fra ytterst til innerst i bukta indikerer en tilførsel fra øvrige deler av fjordsystemet.

4 emneord, norske

1. Norcem A.S
2. Sedimenter
3. Metaller
4. PAH

4 emneord, engelske

1. Norcem A.S
2. Sediments
3. Metals
4. PAH

Prosjektleder

Aud Helland

For administrasjonen

Torgeir Bakke

ISBN82-577-2354-1

O-93018

**SEDIMENTUNDERSØKELSER I DALSBUKTA I
EIDANGERFJORDEN**

For Norcem A.S Brevik

Forord

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) ble i brev av 23.6.1992 forespurt av Miljøindustri A.S om å utarbeide et forslag til måleprogram i resipienten utenfor Norcem A.S Dalen Fabrikker i Brevik. Bakgrunnen var fabrikkens nye utslippstillatelse gitt av Statens Forurensningstilsyn (SFT) den 26.3.92. NIVA utarbeidet forslag til undersøkelses program i Dalsbukta etter befaring på fabrikkområdet 25.8.92.

Takk rettes til Grenland havnevesen ved Skipper Egland for godt samarbeid i forbindelse med feltarbeidet samt leie av båt. Prøvetakingen i Dalsbukta ble utført av Frank Kjellberg og Aud Helland.

Ved NIVAs laboratorium har Unni Efraimsen stått for bestemmelse av finfraksjon av sedimentene. Bestemmelse av karbon og nitrogen ble utført av Roy Beba. Øvrige organiske analyser ble utført av Lasse Berglind, Einar Magne Brevik og Tom Tellefsen. Marit Villø har stått ansvarlig for metallanalysene.

Oslo, 24. august 1993


Aud Helland
prosjektleder

KONKLUSJONER OG SAMMENDRAG

Konklusjoner

Bunnsedimentene i Dalsbukta utenfor Norcem A.S. har et høyt innhold av karbonat. Analyser har vist at karbonatet er styrende for innholdet av metaller i sedimentene med unntak av kadmium og kvikksølv. De markert forhøyede verdiene av bly og kadmium og moderat forhøyede verdiene av kobber og sink antas å skyldes tilførsler fra bedriftens gamle deponeringsområde for kalistøv. Avtagende konsentrasjoner av PAH fra innerst til ytterst i Dalsbukta (fra sterkt til markert forhøyet) indikerer en kilde innerst i bukta. PAH profilen indikerer at kilden er kull og koks. Avtagende konsentrasjoner av kvikksølv fra ytterst til innerst i bukta (fra markert til moderat) indikerer en tilførsel fra andre deler av fjordsystemet.

Målsetting

Målet med undersøkelsen har vært å undersøke bunnsedimentenes innhold av miljøgifter i Dalsbukta, samt vurdere hvorvidt det skjer en avrenning fra Norcem A.Ss utelagrene av koks og kull. I tillegg vurdere om utslipp av kloakk og gruvevann bidrar med forurensningskomponenter til resipienten.

Sammendrag

1. Det ble utført analyser av metallene Pb, Cu, Zn, Ni, Co og Li samt total organisk karbon, total karbon og nitrogen, polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og andel silt og leire i overflatesedimenter (0-2 cm) fra 9 stasjoner i Dalsbukta utenfor Norcem A.S.
2. Sedimentene var finkornete (ca. 80 % silt og leire) med et høyt innhold av uorganisk karbon. Verdiene tilsvarte et karbonatinnhold fra 30% innerst til 14% ytterst i Dalsbukta. Det høye karbonatinnholdet antas å skyldes tilførsler fra tidligere tiders deponering av kalistøv fra produksjonen av sement.
3. Innholdet av total organisk karbon lå mellom 2 - 4%. Mesteparten av dette var av terrestrisk opprinnelse. Høye forholdstall mellom total organisk karbon og nitrogen innerst i Dalsbukta skyldes trolig kloakkutslippet innerst i bukta.
4. Sedimentene var moderat til markert forurenset av kvikksølv og kadmium. Kilden til de forhøyede kadmiumverdiene antas å være tilførsler fra kalistøvdeponiet. Høyest konsentrasjon av kvikksølv ytterst i bukta kan tyde på en tilførsel fra øvrige forurensede deler av fjordsystemet.
5. Sedimentene var markert forurenset av bly og moderat forurenset av kobber og sink. Kilden til de forhøyede verdiene antas å være den samme som for karbonat, dvs. gammel deponering av kalistøv. Innholdet av nikkell var moderat mens kobolt var bare svakt forhøyet. Generelt ble de høyeste verdiene registrert innerst i bukta.
6. Innholdet av PAH i sedimentene var fra sterkt til markert forhøyet, med de høyeste verdiene innerst i bukta. PAH-profilen viste en relativt høy

konsentrasjon av alkylerte forbindelser. Dette er typisk for ikke-forbrent fossilt brennstoff. I tillegg var andelen av potensielt kreftframkallende PAH lavt sammenlignet med typiske smelteverkspåvirkede fjordsedimenter. Resultatene indikerer at kilden til det forhøyede PAH-innholdet i sedimentene ligger innerst i Dalsbukta, og at de for en stor del stammer fra kull og koks.

INNHOOLD

	Side
Forord.....	2
KONKLUSJONER OG SAMMENDRAG.....	3
1. BAKGRUNN.....	6
2. MÅLSETTING.....	7
3. FELTARBEID OG METODE.....	7
3.1. Innsamling av prøvemateriale.....	7
3.2. Analysemetoder.....	7
3.3. Klassifisering av forurensningsgrad.....	9
4. RESULTATER OG DISKUSJON.....	10
4.1. Sedimentbeskrivelse.....	11
4.2. Metaller.....	11
4.3. Organiske miljøgifter.....	18
5. REFERANSER.....	20
VEDLEGG.....	21

1. BAKGRUNN

Norcem A.S startet sin virksomhet i Dalen ved Brevik i 1918. Bedriften produserer sement hvor råstoffet opprinnelig ble hentet fra et dagbrudd i nærheten av fabrikkområdet. Forekomsten tilhører Oslofeltets sedimentære lagpakke, en 40m tykk kalkbank med 13° fall mot sjøen. I dag foregår brytingen under havnivå, men deler av kalken blir fortsatt tilført fra dagbrudd.

Råmaterialet til sementproduksjonen er kalkstein, bauxitt, kvarts, kisavbrann /jernslig, gips og flyveaske som knuses og blandes før oppvarming til 1500°C. Da fåes et produkt som kalles klinker. Klinkeren avkjøles og males sammen med tilsetningsstoffer til ferdig sement. Restmaterialet fra brytingen går til pukk.

Til fyring benyttes i dag kull/petrolkoks og fyringsolje/spillolje. I tillegg forbrennes spesialavfall som også gir et energitilskudd. Bedriften importerer/håndterer kull for eget bruk samt for distribusjon og salg. Bedriften har tillatelse for mottak av inntil 1.000.000 tonn kull/petcoke pr. år og lagring av inntil 300.000 tonn på området. Kull/petcoke har vært benyttet som fyringsmiddel i hele produksjonsperioden med unntak av 20-30 år med oljefyring fram til 1979 da kull igjen ble benyttet.

Kullet lagres i dag på et nytt kaianlegg som ble bygget i 1980-82. Området var opprinnelig en vik med småbåthavn avgrenset med fast fjell mot Eidangerfjorden. Tidligere ble kullet lagret lenger inne på det gamle kaiområdet (se vedlagt kart). For å unngå spredning av kullpartikler ved langvarig tørt vær er det innstallert et vanningsanlegg som holder massene på eksisterende kullager fuktige. Kaiområdet har stort sett fast dekke. Overflatevann som regn og overrissingsvann ledes via kulvert bestående av kalkstein i forskjellige fraksjoner som skal fange opp kullpartikler før utslipp går til sjøen. Det er tidligere foretatt analyser av denne avrenningen. Analyse av vannfasen viste et innhold av <0,01 µg (polysykliske aromatiske hydrokarboner) PAH / l vann. Kullpartikler kan imidlertid tilføres resipienten under lossing.

Teknologien for sementfremstilling har siden oppstart av sementproduksjon i Brevik endret seg vesentlig. Frem mot slutten av 50-årene ble betydelige mengder delvis brent råmel behandlet i et separat vaskeanlegg. Støv (såkalt kalistøv) fra dette anlegget ble tilført det området som i dag kalles "Søla" og overdekket med grovere masser før anlegging av det nye kaianlegget. Dette støvet inneholdt karbonater og endel sporelementer.

Dalsbukta mottar også vann fra gruen, som pumpes opp og går via ledning til utslipp under det nye kaiområdet. En del av gruen raste sammen i 1975. Denne er siden 1978 benyttet som lager for fast avfall som bygningsmaterialer, murstein, betong rester o.l fra gruveområdet.

Innerst i Dalsbukta er det et utslipp av kloakk og overflatevann. Overflatevannet renner via en bekk fra gruveområdet. Kloakken er fra industriområdet og går via septiktank hvor alt fast stoff skilles fra og vannet pumpes ut. Dette utslippet opphører i løpet av 1993 da fabrikken kobles på det kommunale kloakknettet.

Bedriften ligger ved Eidangerfjorden som er en av Grenlandsfjordene. Det er utført en rekke undersøkelser over flere år i Frierfjorden / Eidangerfjorden, spesielt under

det statlige programmet for forurensningsovervåking. Undersøkelsene har omfattet bunnsedimenter, bløtbunnsfauna, vannkjemi, hydrografi, fauna og flora. Siden 1981 er det gitt anbefalinger om begrenset konsum av fisk fra fjordområdet innefor Brevik. Siste undersøkelse av miljøgifter i fisk og blåskjell fra Grenlandsfjordene i 1990 viste en nedgang av PAH og kvikksølv. Undersøkelsen viste imidlertid fortsatt høye konsentrasjoner av dioksiner og enkelte klorerte organiske forbindelser (Knutzen og Green, 1991). Siste sedimentundersøkelse i området ble utført i oktober 1989 (Næs og Oug, 1991). Det ble da påvist forhøyede konsentrasjoner av bl.a kvikksølv (15 X overkonsentrasjon), polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH ca 40 X overkonsentrasjon). Det var avtagende verdier fra Frierfjorden til verdier ned mot bakgrunnsnivå i ytre deler av Langesundsfjorden.

2. MÅLSETTING

Foreliggende undersøkelse skal undersøke bunnsedimentenes innhold av miljøgifter i resipienten. Dette skal danne grunnlag for å vurdere hvorvidt det skjer en avrenning fra utelagrene av koks og kull. Undersøkelsen vil også kunne gi indikasjoner på om utslippet av kloakk og gruvevann bidrar med forurensningskomponenter til resipienten.

3. FELTARBEID OG METODE

3.1. Innsamling av prøvemateriale

Innsamling av sedimentprøver ble foretatt 15 januar 1993 vha. en kjerneprøvetaker operert fra båt.

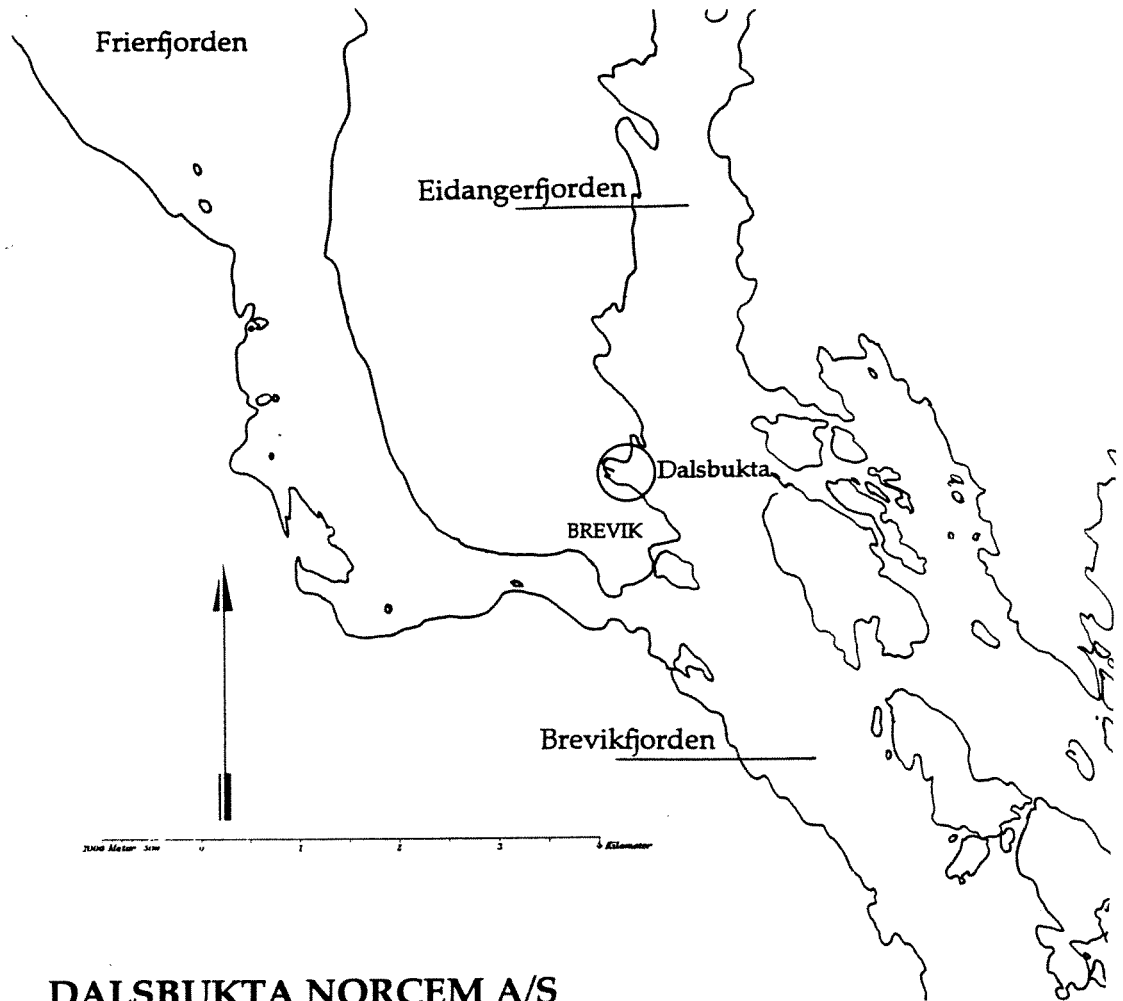
Det ble tatt to kjerner fra 9 stasjoner (figur 1) hvor de øvre 2 cm ble slått sammen til en prøve for analyser.

3.2. Analysemetoder

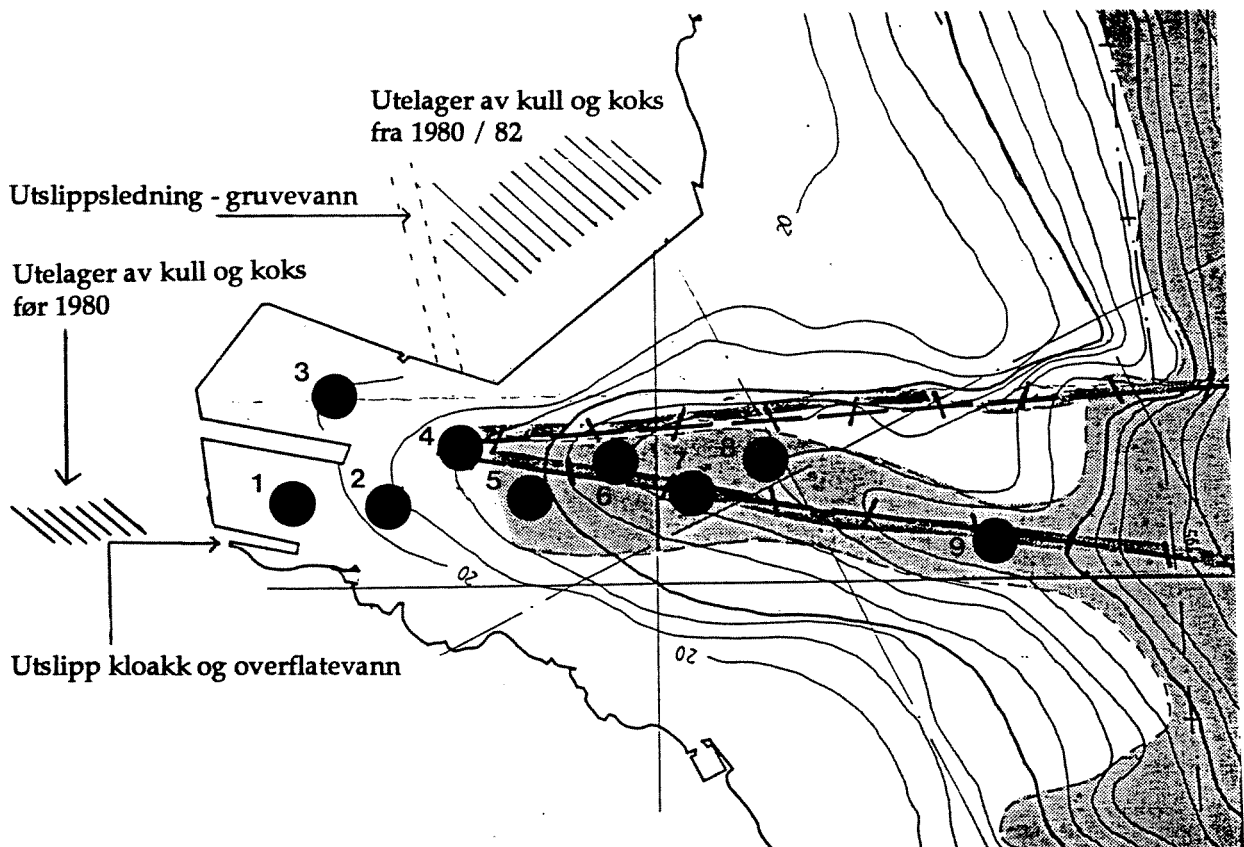
Prøvene ble analysert for metallene bly, kobber, sink, nikkel, kobolt, lithium, kadmium og kvikksølv. I tillegg ble det analysert for polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), total organisk karbon (TOC), total karbon (TC), total nitrogen (TN) samt andel av silt og leire (% < 63µm).

Ved analyse av PAH ble sedimentet tilsatt indre standarder før ekstrahering med henholdsvis aceton/cykloheksan (20:15 v/v) og cykloheksan. Innholdet av PAH ble bestemt ved gaskromatografi -GC/MSD (Hewlett - Packard 5890 Serie II m/HP autoinjektor 7673, tilkoblet en HP 3365 (Chemstation) Identifikasjon og kvantifisering av PAH gjøres ut fra både signifikante ioner, retensjonstid og de relative retensjonstidene sammenlignet med de indre standardene.

Innholdet av bly, kobber, sink, nikkel, kobolt, lithium og kadmium ble bestemt ved atomabsorbsjonspektrometri etter total oppløsning med flussyre/kongevann.



DALSBUKTA NORCEM A/S



Figur 1. Stasjoner for innsamling av sedimentprøver i Dalsbukta, Eidangerfjorden 1993.

Innholdet av Hg ble bestemt ved kalddamp atomabsorpsjonspektrometri etter oppløsning med 1:1 salpetersyre (Norsk standard 4768). Som kvalitetsikring er standard sertifisert referansemateriale BCSS-1 benyttet (se vedlegg).

Innholdet av total organisk karbon (TOC) og total- karbon og -nitrogen (TC, TN) ble bestemt ved en Carlo Erba Elementanalysator modell 1106. Prøvene til TOC ble syrebehandlet før analyse for å fjerne uorganisk karbon. Prøvene forbrennes i oksygenmettet heliumgass ved ca. 1800°C. Ved hjelp av katalysator blir forbrenningen fullstendig. Overskuddet av oksygen fjernes ved hjelp av kobber ved ca. 650°C. Her reduseres også nitrogenoksyder til N₂-gass. Forbrenningsgassene passerer deretter en kromatografisk kolonne, og N₂- og CO₂-gassene detekteres i en varmetrådsdetektor.

Andel av silt og leire ble bestemt ved våtsikting gjennom en 63µm sikt, type Endecote.

3.3. Klassifisering av forurensningsgrad

De analyserte miljøgiftene blir i det følgende klassifisert etter konsentrasjon slik tabell 1 viser. Klasseinndelingen er etter Knutzen og Skei, 1990. Denne klassifiseringen er utarbeidet på oppdrag for SFT, og per i dag finnes ikke andre forslag tilpasset norske forhold.

Metallverdiene i klassifiseringen er basert på total oppløsning av ikke-fraksjonert finkornete sedimenter. Unntatt er kvikksølv som er basert på salpetersyreoppløsning. PAH-verdiene er total PAH.

Tabell 1. Klassifikasjon av forurensningsgrad, alle verdier er i mg/kg = ppm, tørrvekt (etter Knutzen og Skei, 1990).

Stoff	Kl. 1	Kl. 2	Kl. 3	Kl. 4
Kvikksølv	<0,15	0,15-0,6	0,6-3	>3
Kadmium	<0,25	0,25-1	1-5	>5
Bly	<30	30-120	120-600	>600
Kobber	<35	35-150	150-700	>700
Sink	<150	150-650	650-3000	>3000
Nikkel	<30	30-130	130-600	>600
Kobolt	<35	35-150	150-700	>700
PAH	<0,3	0,3-1	1-6	>6

- Kl. 1 Lite eller ubetydelig forurenset
- Kl. 2 Moderat forurenset
- Kl. 3 Markert forurenset
- Kl. 4 Sterkt forurenset

4. RESULTATER OG DISKUSJON

4.1. Sedimentbeskrivelse

Sedimentkjernene ble beskrevet i felt slik tabell 2 viser. Nøyaktig stasjonsposisjoner er gitt i vedlegg.

Tabell 2. Sediment og stasjons beskrivelse ved prøvetaking i Dalsbukta 1993.

Stasjon	Vanndyp (m)	Kjerne-lengde (cm)	Beskrivelse
1	15 15	27 15	Leire, noe sandig, brun overflate ellers gråsvart til svart
2	28 29	29 32	Leire, brun overflate ellers gråsvart til svart, oljeaktig film piplet fram ved snitting av kjernene
3	20 22	42 54	Leire, brun overflate ellers svart, svært løs. Svak H ₂ S lukt
4	33 35	42 39	Leire, brun overflate ellers svart, synlig bioturbert ned til 10 cm
5	36 37	32 32	Leire, siltig, brun overflate ellers grå til svart ved 20 cm, synlig bioturbert ned til 10 cm. Noe linser av skjellsand
6	62 57	32 42	Leire, siltig, brun overflate ellers grå til svart mot bunnen av kjernen. Olje piplet fram ved snitting av kjernen mellom 30 og 40 cm. Linser av grovere sediment, skjellfragmenter.
7	69 69	16 26	Siltig leire grå, brun overflate, mer grovkornet enn de øvrige stasjonene, svært løst sediment, bioturbert, innslag av skjellsand
8	76 76	23 32	Siltig leire, mer skjellsand enn øvrige stasjoner, grå, brun overflate, bioturbert. Ved 30 cm innslag av grovere sand og grus, svart
9	78 78	42 49	Leire, siltig, brun overflate ellers lys grå, pellets, synlig bioturbert øvre 15 cm

Sedimentene var generelt finkornete med en høy andel av silt og leire. Alle prøver med unntak av de fra stasjon 7 inneholdt mer enn 80 % silt og leire (tabell 3). Alle kjernene hadde en brun oksydert overflate, men det var antydning til dannelse av hydrogensulfid innerst i Dalsbukta. Generelt var det en overgang fra grå til svarte sedimenter fra ytterst til innerst i Dalsbukta.

Innholdet av organisk karbon (TOC) varierte fra ca. 2% ytterst i Dalsbukta til 4 % innerst ved kaia (tabell 3). Normalt inneholder marine sedimenter 1 - 3% organisk karbon.

Tabell 3. Innhold av total nitrogen (TN), total organisk karbon (TOC), TOC/TN (atomvektbasis), total uorganisk karbon (TUC) og beregnet karbonat (CaCO₃) i sedimentprøver fra Dalsbukta 1993.

Stasjon	TN %	TOC %	TC %	TUC %	TOC / TN	CaCO ₃ %
1	0,19	3,92	7,46	3,54	24,1	29,5
2	0,13	2,62	5,01	2,39	23,5	19,9
3	0,20	3,41	7,06	3,65	19,9	30,4
4	0,20	3,64	7,23	3,59	21,2	29,9
5	0,16	2,51	5,92	3,41	18,3	28,4
6	0,15	2,33	4,83	2,50	18,1	20,8
7	0,18	2,57	5,17	2,60	16,7	21,7
8	0,16	1,89	3,99	2,10	13,8	17,5
9	0,18	1,94	3,63	1,69	12,6	14,1

Forholdet mellom karbon og nitrogen lå fra ca. 13 ytterst i Dalsbukta til ca 24 innerst i bukta (tabell 3). Forholdstallet i marint plankton er ca. 6 (atomvektbasis). I sedimenter er forholdstallet vanligvis noe høyere fordi nitrogenforbindelser brytes ned hurtigere enn karbonforbindelser. Med et økende innslag av organisk materiale fra land vil forholdstallet stige. Som en kan forvente viser det seg at stasjonene nær land har en større andel av organisk materiale fra land enn stasjonene ytterst i bukta. Tabell 3 viser at stasjon 1 og 2 som ligger nærmest kloakkutslippet har noe høyere forholdstall enn stasjon 3 og 4.

Innholdet av uorganisk karbon var meget høyt særlig innerst i bukta. Verdiene tilsvarte et karbonatinnhold i prøvene fra ca. 30% innerst til 14% ytterst i Dalsbukta. Det høye innholdet skyldes de karbonatrike bergartene i området og bruken av disse til produksjon av sement.

I følge Norcem foregår produksjonen av sement i dag i et lukket system ved at råstoffene pumpes direkte ved mottak over i store tanker. Dette til forskjell fra produksjonen startet og fram til 50 årene hvor råmelet ble vasket og kalistøvet som da oppstod ble deponert på "Søla". En mulig kilde til det høye karbonatinnholdet kan således være utvasking og transport av kalistøv fra det gamle deponeringsområdet.

4.2. Metaller

4.2.1. Normalisering av metallverdier

Metaller knytter seg gjerne til små partikler i sedimentene. Som oftest er det derfor en klar sammenheng mellom metallinnhold og kornstørrelse. Et grovkornet sediment med et stort innhold av mineraler som kvarts og feltspat gir ofte lave metallkonsentrasjoner. Finkornete sedimenter med et høyt innhold av fyllosilikater og leirmineraler gir i motsetning et høyt innhold av metaller. Finkornet organisk materiale kan også binde metaller. Men dette utgjør bare en liten andel av sedimentene, normalt <5% og har derfor relativt liten betydning for totalen .

For å kunne avgjøre hvor stor andel av metallene i sedimentene som er naturlig og hvor stor andel som skyldes menneskelige tilførsler er det nødvendig å kompensere for mineralogiske forskjeller og kornstørrelse. Lithium sitter bundet i gitteret i fyllosilikater og leirmineraler og vil derfor transporteres og avsettes sammen med disse. Det er derfor en signifikant sammenheng mellom lithium og kornstørrelsen i en gitt prøveserie. Dette gjør at lithium er en velegnet normaliseringsparameter både for mineralogiske forskjeller og kornstørrelse. Lithium egner seg bedre enn aluminium som normaliserings-parameter fordi den vanligvis ikke forekommer i feltspat (Loring, 1990).

Med dette som bakgrunn ble det sjekket om det var en signifikant lineær sammenheng mellom kornstørrelsen og innhold av lithium i prøvematerialet fra Dalsbukta. En regresjonsanalyse viste imidlertid at det ikke var signifikant sammenheng ($r=0.398$, $p=0.289$). Dette kan forklares ved det høye innholdet av karbonat i prøvene. Lithium kan således ikke anvendes som normaliserings-faktor for dette prøvemateriale.

Regresjonsanalyser viste imidlertid at det var signifikant lineær sammenheng mellom innholdet av karbonat og metallene bly, kobber, nikkel, kobolt og sink. Det var imidlertid ingen sammenheng mellom innholdet av karbonat og metallene kadmium og kvikksølv.

Tidligere undersøkelser har vist at kvikksølv og tildels kadmium ofte er adsorbent til organiske partikler (Helland og Bakke, 1993). I materiale fra Dalsbukta var det imidlertid ingen lineær sammenheng mellom innholdet av organisk karbon (TOC) og kvikksølv, og TOC og kadmium .

4.2.2. Kvikksølv

Innholdet av kvikksølv i sedimentene varierte fra ca. 0,4 mg/kg til ca. 0,7 mg/kg (tabell 4). Den høyeste verdien ble registrert på stasjon 9, den ytterste stasjonen. De observerte verdiene er i overensstemmelse med verdier registrert i fjorden ved tidligere undersøkelser (Næs og Oug, 1991). Det ble dengang registrert kvikksølv-verdier i overflatesedimentene i dyppartiet i fjorden på 1.8 mg/kg og 0.5 mg/kg i de mer grunne områdene. Det ble i de nevnte undersøkelser også registrert en signifikant lineær sammenheng mellom TOC og kvikksølv i sedimentene. Dette i motsetning til i foreliggende prøvemateriale.

Innholdet av kvikksølv i uforurensede fjordsedimenter antas å være ca. 0,1 mg/kg. I følge tabell 1 kan sedimentene i Dalsbukta karakteriseres som moderat til markert forurenset av kvikksølv. De forhøyede verdiene kan skyldes påvirkninger fra forurensede sedimenter ellers i fjordsystemet (Frierfjorden). Dette har støtte i at den høyeste verdien ble registrert på den ytterste stasjonen. Gips og kull som inngår i produksjonen av sement er kjent å kunne inneholde kvikksølv. Analyser Norcem har utført på sine råstoffer viser imidlertid lave kvikksølv-verdier, tildels lavere enn i sedimentene i Dalsbukta. Ved sementproduksjon vil eventuell kvikksølv fordampe ved 1500°C.

4.2.3. Kadmium

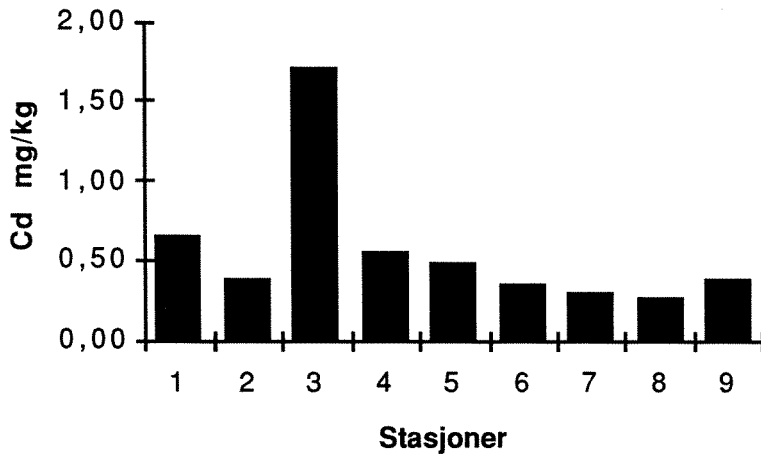
Innholdet av kadmium i sedimentene varierte fra 0.27 mg/kg til 1.70 mg/kg. Den høyeste verdien ble registrert på stasjon 3 innerst ved kaiområdet (tabell 4 og figur 2). Ved tidligere undersøkelser i Eidangerfjorden har det blitt registrert et innhold av kadmium i sedimenter fra dypområdet i fjorden på 0.2 mg Cd/kg sediment (Rygg et al., 1987). I Frierfjorden viste de samme undersøkelsene verdier på over 4 mg Cd/kg sediment.

Innholdet av kadmium i uforurensede fjordsedimenter regnes å være ca 0.2 mg/kg. I følge tabell 1 kan sedimentene i Dalsbukta karakteriseres som moderat forurenset av kadmium. Stasjon 3 var markert forurenset.

Analyser bedriften har utført på bl.a. kisavbrann, kvarts og flyveaske viste et relativt høyt innhold av kadmium (opptil 20 mg/kg). Hvis råstoffene og sammensetningen i produksjonene av sement har vært tilnærmet lik gjennom årenen kan de forhøyede verdiene i Dalsbukta skyldes tilførsler fra det gamle deponeringsområdet for kalistøv ("Søla").

Tabell 4. Innhold av kvikksølv (Hg), kadmium (Cd), bly (Pb), kobber (Cu), sink (Zn), nikkel (Ni), kobolt (Co) og lithium (Li) alle verdier i mg/kg tørrvekt og andel av silt og leire (%<63m) i overflatesedimenter (0-2) fra Dalsbukta 1993.

Stasjon	%<63µm	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Li
1	84,3	0,46	0,65	315	93,0	336	45,5	29,0	19,5
2	88,5	0,43	0,38	165	50,0	201	29,0	15,1	16,0
3	86,1	0,64	1,70	350	131,0	513	40,5	36,5	14,5
4	87,7	0,50	0,55	195	66,5	270	39,5	24,5	18,5
5	89,8	0,60	0,48	160	52,5	219	33,0	17,5	18,0
6	88,4	0,43	0,35	130	42,5	219	28,5	12,0	19,5
7	82,4	0,49	0,30	125	44,0	194	31,0	11,5	24,0
8	73,7	0,38	0,27	105	28,0	171	30,0	12,0	21,5
9	85,5	0,74	0,38	135	32,0	191	28,5	12,5	26,5

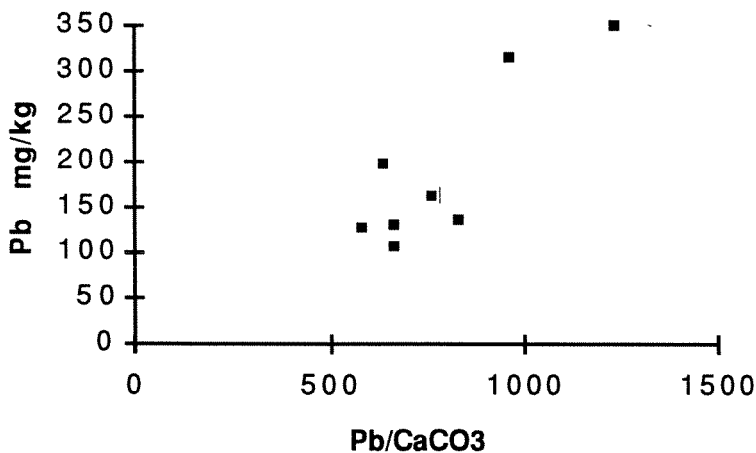


Figur 4. Innholdet av kadmium i overflatesedimenter (0-2 cm) i Dalsbukta 1993.

4.2.4. Bly

Innholdet av bly varierte fra 105 til 350 mg /kg sediment. De høyeste konsentrasjonene ble registrert innerst ved kaia (stasjon 1 og 3). Ved tidligere undersøkelser er det registrert blyverdier på 136 mg/kg i dyppartiet i Eidangerfjorden og 240 mg/kg i Frierfjorden (Rygg, 1987). Innholdet av bly i uforurensede sedimenter regnes å være mindre enn 30 mg/kg. I følge tabell 1 kan sedimentene i Dalsbukta karakteriseres som markert forurenset av bly.

Sedimentene i Dalsbukta viste en signifikant lineær sammenheng mellom bly og karbonat ($r=0.8$, $p=0.0058$). "Normaliseres" blyverdiene mot karbonat viser figur 3 at stasjon 1 og 3 fortsatt hadde de høyeste verdiene. Dette viser at de innerste stasjonene har større antropogen tilførsel av bly sammenlignet med de øvrige stasjonene.



Figur 3. Blyverdier i sedimenter fra Dalsbukta korrelert med "normaliserte" blyverdier.

Det har vært en global økning av bly i sedimenter siden århundreskiftet og særlig siden siste verdenskrig som følge av økt bruk av bensin. Det er derfor vanlig å registrere forhøyede verdier av bly i sedimenter nær tettsteder.

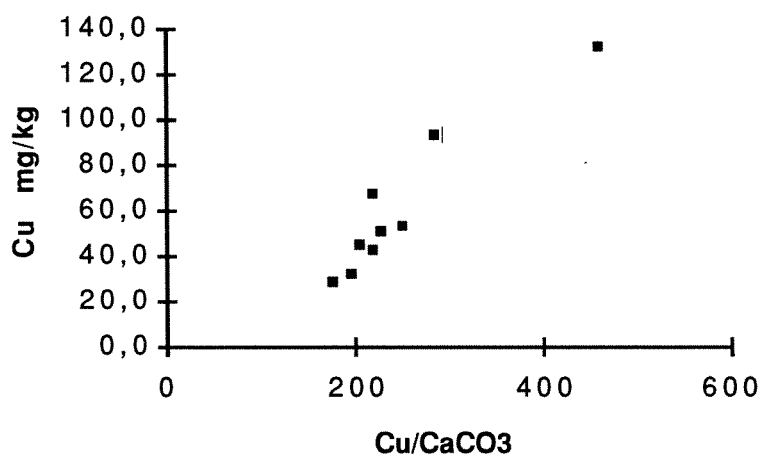
De forhøyede blyverdiene registrert i Dalsbukta antas imidlertid å ha samme kilde som kadmium, dvs. det gamle deponeringsområdet for kalistøv. Analyser bedriften har utført på kisavbrann som inngår i sementproduksjonen viste verdier opp mot 650 mg Pb/ kg.

4.2.4. Kobber

Innholdet av kobber i sedimentene varierte fra 28 til 131 mg/kg. De høyeste verdiene ble registrert på stasjon 1 og 3 innerst ved kaia. Det var klart avtagende verdier fra innerst til ytterst i bukta (tabell 3). Tidligere undersøkelser av sedimentene i dyppartiet i Eidangerfjorden har vist verdier på 40 mg kobber/kg sediment (Rygg et al., 1987).

Normalt har uforurensede sedimenter mindre enn 35 mg kobber /kg sediment. De registrerte verdiene kan karakteriseres som moderat forhøyet i følge tabell 1.

Regresjonsanalyse av kobber mot karbonat viste en signifikant lineær sammenheng ($r=0,8$, $p=0,0092$). "Normaliseres" kobberverdiene mot karbonat viser figur 4 at stasjon 1 og 3 hadde de høyeste forholdstallene. Dette viser at de innerste stasjonene har større antropogen tilførsel av kobber sammenlignet med de øvrige stasjonene.



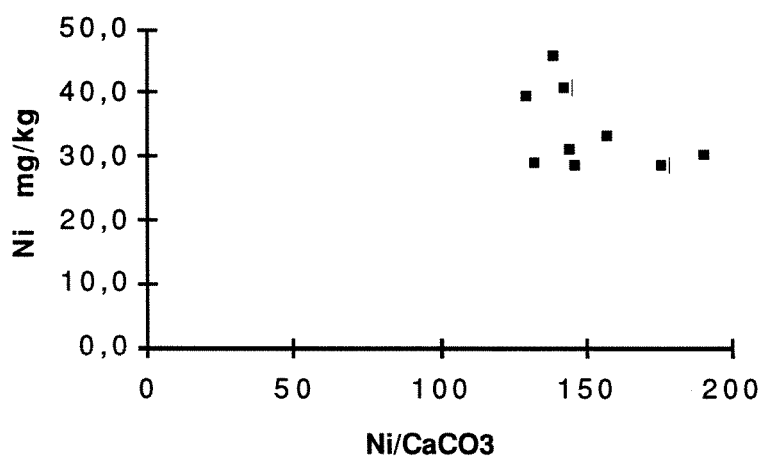
Figur 4. Kobberverdier i sedimenter fra Dalsbukta korrelert med "normaliserte" kobberverdier.

Som for bly viste således regresjonsanalysen at karbonatet er styrende for innholdet av kobber i sedimentene og kilden til de forhøyede verdiene antas å være den samme. Analyser bedriften har utført på kisavbrann viste et innhold på 1000 mg Cu/ kg.

4.2.5. Nikkel

Innholdet av nikkellå fra 29 til 46 mg/kg. Normalt inneholder uforurensede sedimenter mindre enn 30 mg Ni/kg sediment. Sedimentene i Dalsbukta kan karakteriseres som moderat belastet av nikkell.

Regresjonsanalyse av nikkell mot karbonat viste en signifikant lineær sammenheng ($r=0.9$, $p=0.0002$). Figur 5 viser at ingen av stasjonene skilte seg ut.



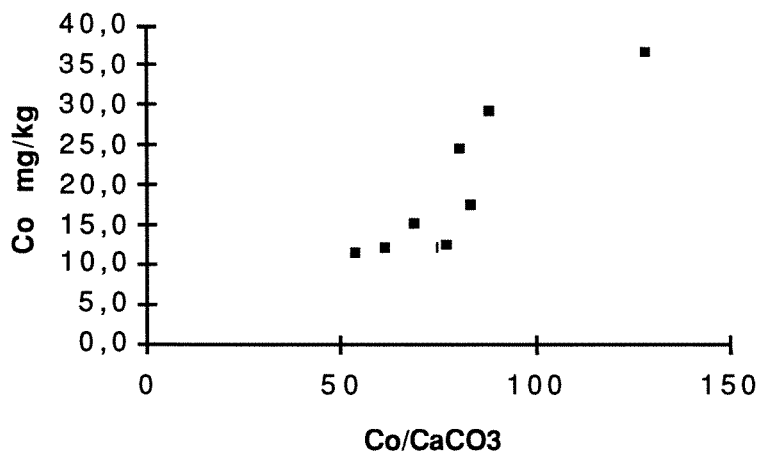
Figur 5. Nikkelverdier i sedimenter fra Dalsbukta korrelert med "normaliserte" nikkellverdier.

Kilden til de forhøyede verdiene antas å være den samme som for bly og kobber. Analyser bedriften har utført på kvarts, et av råstoffene i sementproduksjonen viste et innhold av nikkell fra 2000 - 3000 mg / kg.

4.2.6. Kobolt

Innholdet av kobolt i sedimentene varierte fra 12 til 37 mg/kg. Stasjon 3 hadde den høyeste verdien. Sammenlignet med tabell 1 overskrider verdien nedre grense for klasse 2 sedimenter, dvs. moderat forurenset. Normalt inneholder uforurensede sedimenter mindre enn 35 mg kobolt / kg sediment. Øvrige stasjoner i Dalsbukta kan karakteriseres som svakt belastet av kobolt.

Regresjonsanalyse av kobolt mot karbonat viste en signifikant lineær sammenheng ($r=0.8$, $p=0.004$). Dette viser at som for de øvrige metallene med unntak av kvikksølv og kadmium, styrer karbonatet innholdet av kobolt i sedimentene. Innholdet av kobolt er lavt i sedimentene men figur 6 viser som for de øvrige metallene med unntak av nikkel at stasjon 3 skiller seg noe fra de øvrige.

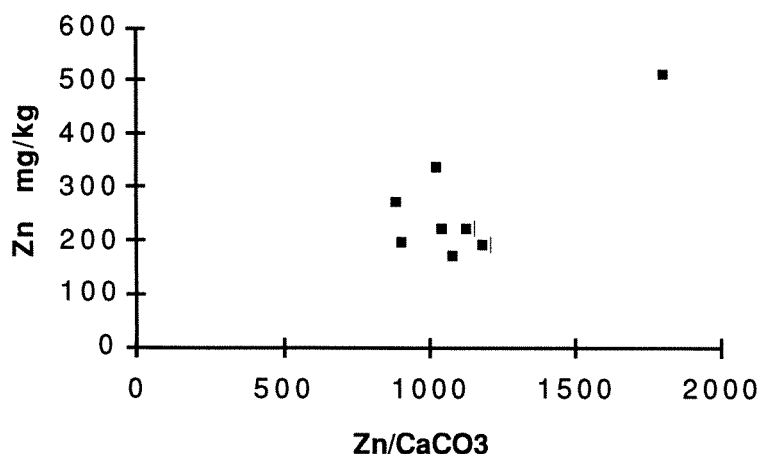


Figur 6. Koboltverdier i sedimenter fra Dalsbukta korrelert med "normaliserte" koboltverdier.

4.2.7. Sink

Innholdet av sink varierte fra 170 til 513 mg/kg. Stasjon 3 og 1 hadde de høyeste verdiene. Innholdet i uforurensede sedimenter er mindre enn 150 mg sink/kg sediment. Sedimentene i Dalsbukta kan karakteriseres som moderat forurenset av sink (jf tabell 1).

Regresjonsanalyse av sink mot karbonat viste en signifikant lineær sammenheng ($r=0.7$, $p=0.035$). Figur 7 viser at stasjon 3 skiller seg klart fra de øvrige med større antropogen tilførsel. Hvis man utelater denne stasjonene fra regresjonsanalysen finner man en bedre sammenheng mellom verdiene ($r=0.9$, $p=0.0008$). De forhøyede verdiene antas å ha samme kilde som kobber og bly. Analyser bedriften har utført på kisavbrann viste et innhold på ca. 1000 mg Zn / kg.



Figur 7. Sinkverdier i sedimenter fra Dalsbukta korrelert mot "normaliserte" sinkverdier.

4.3 Organiske miljøgifter

4.3.1. Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)

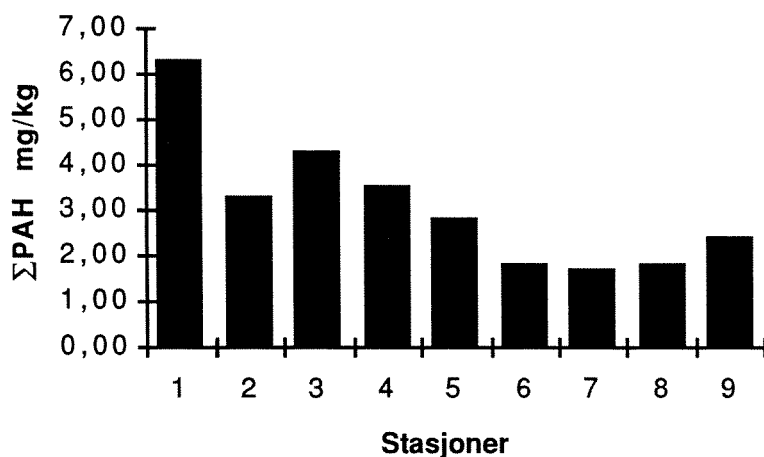
PAH er en gruppe av forbindelser som i hovedsak dannes ved ufullstendig forbrenning av organisk material, særlig fra fossilt brensel og produkter laget av dette. Viktige kilder til PAH forurensning er også forskjellig industri som f.eks. aluminiumindustrien.

PAH er fettløslig og tas derfor lett opp i marine organismer. Høyerestående organismer som fisk og fugl kan imidlertid vanligvis bryte ned PAH. PAH akkumuleres derfor ikke i næringskjeden på samme måte som f.eks. kvikksølv. Endel av PAH forbindelsene er imidlertid potensielt kreftfremkallende.

Alle rådata fra PAH-analysene i foreliggende undersøkelse er gitt i vedlegg.

De "ekte" PAH-komponentene regnes ofte for å være tyngre forbindelser enn fenantren. Disse betegnes Σ PAH. Forbindelser som er lettere enn fenantren betegnes disykliske-/hetrosykliske forbindelser.

Innholdet av Σ PAH i sedimentene i Dalsbukta varierte fra 6.3 til 1.7 mg/kg (figur 8). I områder uten punktkilder er det normalt å registrere verdier på 0.5 mg PAH /kg sediment. Sedimentene i Dalsbukta kan karakteriseres som sterkt til markert forurenset av PAH fra innerst til ytterst i Dalsbukta. Summen av disykliske-/hetrosykliske forbindelser er ikke beregnet fordi ekstraktene gikk tørre under opparbeiding. Verdiene for forbindelser lettere enn fluoren er derfor ikke oppgitt.



Figur 8. Innhold av Σ PAH i overflatesedimenter (0-2 cm) i Dalsbukta 1993.

I dyppartiet i Eidangerfjorden er det tidligere registrert Σ PAH på 4.7 mg/kg. I Frierfjorden ble det ved de samme undersøkelsene registrert maksimum konsentrasjoner av Σ PAH på 60 mg/kg (Næs og Oug, 1991). Verdiene avtok utover mot Langesundsbukta til svakt forhøyet eller ned mot bakgrunnsnivå.

Andelen av potensielt kreftfremkallende PAH (%KPAH) i sedimentene i Dalsbukta var fra 19 -30 %. Vanlig for smelteverkspåvirkede fjordsedimenter er fra 40 - 50 %. I de største delene av Frierfjorden ble det ved de tidligere nevnte undersøkelsene registrert tilsvarende høye verdier av KPAH (40 - 50%). På enkelte stasjoner ble det imidlertid registrert lavere verdier fra 6 - 16 % KPAH. Dette ble tolket som at det trolig finnes flere lokale kilder til PAH-forurensningen i Grenlandfjordene (Næs og Oug, 1991). Elkem PEA A/S antas å ha vært den opprinnelige kilden til PAH-forurensningen i området, men undersøkelsene kunne tyde på at det finnes lokale kilder ved Hydro Rafnes, ved Skjerkøy og ved Verviksbukta.

Forskjeller i PAH sammensetning (profilen) i sedimenter fra et område kan på denne måten indikere at det finnes flere kilder til PAH-forurensningen. Ved PAH-påvirkning fra ikke-forbrent fossilt brennstoff er det vanlig å observere en overvekt av lettere forbindelser og en relativt høy konsentrasjon av alkylerte forbindelser (Broman et al., 1987, Neff 1979). Analyserte alkylerte forbindelser i prøvematerialet fra Dalsbukta var 2-metylantracener / fenatren. Disse utgjorde en relativt stor andel av PAH forbindelsene som ble registrert (se vedlegg). Ved analysene av sedimentene fra Grenlandfjordene i 1990/91 ble ikke-alkylerte forbindelser påvist. Prøvene fra dyppartiet i Eidangerfjorden hadde imidlertid større innhold av naftalen enn sedimenter fra øvrige deler av fjordsystemet. Dette kan indikere at den PAH som er registrert i sedimentene i Dalsbukta for en stor del stammer fra kull og koks. Den klare gradienten med høyest verdier innerst i bukta som gradvis avtar utover indikerer at kilden til de forhøyede verdiene ligger innerst i Dalsbukta.

5. REFERANSER

Broman, D., Colmsjö, A and Näf, C., 1987. Characterization of the PAH profile in settling particulates from the urban waters of Stockholm. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 38:1020-1028. Springer-Verlag New York Inc.

Helland, A. og Bakke, T., 1993. Kvikksølvforurensning i Aspevågen. Sedimentundersøkelser 1992. O-92159, L.nr. 2845, 16 s.

Næs, K. og Oug, E., 1991. Sedimentenes betydning for forurensningstilstanden i Frierfjorden og tilgrensende områder. Rapport 1: Konsentrasjon og mengder av klororganiske forbindelser, polysykliske aromatiske hydrokarboner, kvikksølv og pyrolyseolje. O-895903/E-90406, L.nr. 2566, 193 s.

Rygg, B., Green, N., Molvær, J. og Næs, K., 1987. Grenlandsfjordene og Skienselva 1986. Rapport nr. 287/87 inne Statlig prog. forurens. overvåk. rap. 287/87, SFT/NIVA, Oslo, 91 s.

Knutzen, J. og Skei, J., 1990, Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer samt foreløpige forslag til klassifikasjon av miljøkvalitet. NIVA-rap. O-860622. L.nr. 2540, 139 s.

Loring, D.H., 1990. Lithium- a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. Mar. Chem. 29: 155 - 168.

VEDLEGG

Analyseresultater av standard sertifisert referansemateriale BCSS-1 (Alle verdier i mg/kg tørrvekt).

BCSS-1	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Li	Hg
	0.21	22.2	18.3	124	52	11.5	44.7	0.13

ANALYSERESULTATER PAH

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : NORCEM
 Oppdragsnr. : 93018
 Prøver mottatt : 19.1.93
 Lab.kode : UBX 1-6
 Jobb nr. : 93/15
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. i : Ug/kg tørket materiale
 Dato : 16.2.93
 Analytiker : Brg

1: St.1 0-2cm
 2: St.2 0-2cm
 3: St.3 0-2cm
 4: St.4 0-2cm
 5: St.5 0-2cm
 6: St.6 0-2cm

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen						
2-M-Naf.						
1-M-Naf.						
Bifenyl						
2,6-Dimetylnaftalen						
Acenaftylen						
Acenaften						
2,3,5-Trimetylnaftalen						
Fluoren	82	97	89	148	151	54
Dibenzotiofen	215	64	312	152	215	30
Fenantren	563	330	550	475	425	237
Antracen	306	176	479	192	258	117
2-Metylantracen	78	86	100	89	52	43
2-Metylfenantren	141	68	105	101	62	53
9-Metylantracen	126	40	184	73	110	35
Fluoranten	605	281	556	325	263	195
Pyren	536	273	585	327	228	205
Benz(a)antracen*	368	197	267	238	190	107
Chrysen/trifenylen	799	423	593	520	395	258
Benzo(b)fluoranten*	456	251	179	201	195	107
Benzo(j,k)fluoranten*	175	217	188	166	81	41
Benzo(e)pyren	1053	365	203	325	147	103
Benzo(a)pyren*	377	242	200	196	187	109
Perylen						
Ind.(1,2,3cd)pyren*	291	158	75	118	113	75
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)						
Benzo(ghi)perylen	380	193	77	141	120	76
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	6551	3461	4742	3787	3192	1845
Derav KPAH(*)	1667	1065	909	919	766	439
%KPAH	25.4	30.8	19.2	24.3	24.0	23.8
‡Tørrstoff						

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

1) Bare (a,h)-isomeren.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : NORCEM
 Oppdragsnr. : 93018
 Prøver mottatt : 19.1.93
 Lab.kode : UBX 7-9
 Jobb nr. : 93/15
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. i : Ug/kg tørket materiale
 Dato : 16.2.93
 Analytiker : Brg

1: St.7.0-2cm
 2: St.8.0-2cm
 3: St.9 0-2cm
 4:
 5:
 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen						
2-M-Naf.						
1-M-Naf.						
Bifenyl						
2,6-Dimetylnaftalen						
Acenaftylen						
Acenaften						
2,3,5-Trimetylnaftalen						
Fluoren	119	55	94			
Dibenzotiofen	69	109	58			
Fenantren	194	223	282			
Antracen	123	80	110			
2-Metylantracen	54	56	44			
2-Metylfenantren	60	33	32			
9-Metylantracen	38	10	43			
Fluoranten	149	154	383			
Pyren	151	92	260			
Benz(a)antracen*	92	115	170			
Chrysen/trifenylen	251	261	239			
Benzo(b)fluoranten*	113	159	208			
Benzo(j,k)fluoranten*	46	61	96			
Benzo(e)pyren	130	142	100			
Benzo(a)pyren*	132	133	183			
Perylen						
Ind.(1,2,3cd)pyren*	82	127	132			
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)						
Benzo(ghi)perylen	82	135	137			
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	1885	1945	2571			
Derav KPAH(*)	465	595	789			
%KPAH	24.7	30.6	30.7			
%Tørrstoff						

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

1) Bare (a,h)-isomeren.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2354-1