



O-94077

Orienterende
undersøkelse av
metallinnhold i
sediment og blåskjell
utenfor Langøya
i Holmestrandsfjorden

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

| | |
|--------------|-----------------|
| Prosjektnr.: | Undemr.: |
| O-94077 | |
| Løpenr.: | Begr. distrib.: |
| 3057 | |

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

| | | |
|--|---------------------------------------|------------------------------|
| Rapportens tittel: Orienterende undersøkelse av metallinnhold i sediment og blåskjell utenfor Langøya i Holmestrandsfjorden. | Dato: 11/5 -94 | Trykket: NIVA 1994 |
| | Faggruppe: Marinøkologisk | |
| Forfatter(e): Mats Walday Aud Helland | Geografisk område: Vestfold | |
| | Antall sider: 22 | Opplag: 55 |

| | |
|--|-------------------------|
| Oppdragsgiver: NOAH Langøya A/S. | Oppdragsg. ref.: |
|--|-------------------------|

Ekstrakt: Det er utført en orienterende undersøkelse av metallinnhold i blåskjell og sedimenter utenfor Langøya i Holmestrandsfjorden. NOAH-Langøya A/S driver her et anlegg for avfallshåndtering (uorganisk avfall) og det pumpes i denne forbindelse overskuddsvann fra anlegget og ut i resipienten. Undersøkelsene bekrefter at det foregår en tilførsel av arsen, vanadium, bly og kadmium fra Langøya til resipienten. Metallinnholdet i sedimentene var imidlertid lavt, hvilket enten kan bety at tilførselen er liten eller at forurensningene ikke sedimenterer i området. Innholdet av tilsvarende metaller i blåskjell fra Langøya var også lavt. Dette styrker den første antagelsen, dvs. at tilførselen av metaller fra Langøya til resipienten er liten. Tilstanden i området ble hovedsakelig klassifisert som god.

4 emneord, norske

1. Holmestrandsfjorden
2. Blåskjell
3. Sediment
4. Metaller

4 emneord, engelske

1. The Holmestrand's Fjord
2. Blue mussels
3. Sediments
4. Metals

Prosjektleder

.....

For administrasjonen

.....

ISBN82-577-2521-8

.....

.....

Norsk institutt for vannforskning

O-94077

**ORIENTERENDE UNDERSØKELSE AV METALLINNHOOLD I
SEDIMENT OG BLÅSKJELL UTENFOR LANGØYA I
HOLMESTRANDSFJORDEN**

Prosjektleder:
Medarbeidere:

Mats Walday
Aud Helland
Unni Efraimsen
Roger Konieczny
Frank Kjellberg
Marit Villø

Innhold

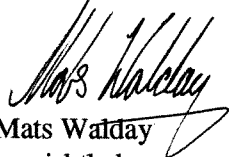
| | |
|---------------------------------------|----|
| 1. Innledning | 3 |
| 2. Metodikk | 4 |
| 3. Resultater og vurdering | 7 |
| 3.1. Sedimentbeskrivelse | 7 |
| 3.2. Metaller i bunnsedimentene | 8 |
| 3.2 Metaller i blåskjell | 13 |
| 4. Sammenfattende diskusjon | 19 |
| 5. Referanser | 20 |
| 6. Vedlegg | 21 |
| 1. Kjemiske analyser | 21 |

Forord

Rapporten er utarbeidet av Norsk institutt for vannforskning (NIVA) på oppdrag av NOAH - Langøya. Den omfatter resultater fra en orienterende undersøkelse av innhold av utvalgte metaller i blåskjell og sediment fra området rundt Langøya. Kontaktperson ved NOAH- Langøya har vært utviklingssjef Trygve Sverreson. Feltarbeidet ble gjennomført 10 - 11 mars 1994 og ansatte på Langøya takkes for hjelp i forbindelse med det.

- * Roger Konieczny og Frank Kjellberg, begge NIVA, samt mannskapet på F/F "Trygve Braarud" har samlet inn sedimentprøver.
- * Aud Helland og Mats Walday har stått for innsamling av blåskjell og sedimentprøvetaking ved dykking,
- * Unni Efraimsen NIVA, har opparbeidet sediment- og blåskjellprøvene.
- * Marit Villø NIVA, har vært ansvarlig for metallanalysene.
- * Mats Walday har stått for rapportering av blåskjellanalyser og Aud Helland for sedimentanalyser.
- * Prosjektleder har vært Mats Walday.

Oslo 10 mai 1994



Mats Walday
prosjektleder.

1. Innledning

Langøya ligger i Oslofjorden ca. 3 km øst for Holmestrand. Kalkgrunnen på Langøya er bygget opp av fossiler som ble avsatt for rundt 400 millioner år siden. I mer enn 90 år har det vært drevet kalksteinbrudd på øya, men idag brukes de 2 gamle bruddene stort sett til avfallshåndtering. Anlegget tar imot de fleste typer uorganisk avfall og håndteringen er konsesjonsbettinget. De ulike avfallstypene deponeres i nordbruddet og behandles for å gi nøytrale og kjemisk stabile sluttprodukter. I denne sammenheng felles det ut metaller. Fordi bruddet ligger til kote -50 er lekkasje fra bruddet ut til fjorden ikke mulig. Erfaringsmessig har det vist seg at anlegget heller ikke har lekkasjer fra fjorden utenfor, men de store bruddflatene tar imot anselige mengder regnvann og sigevann fra omgivelsene. Dette vann må fjernes og pumpes derfor ut i fjorden på 15 meters dyp. Utslippsvannets pH måles kontinuerlig og det tas hver måned ukesprøver for analyse av metall-innhold (Fe, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Mn, V og Ni). Det er gitt tillatelse til utslipp av 60 m³ vann / time, men siden 1. november 1993 er det ikke blitt pumpet ut noe vann (T. Sverreson, pers. medd.).

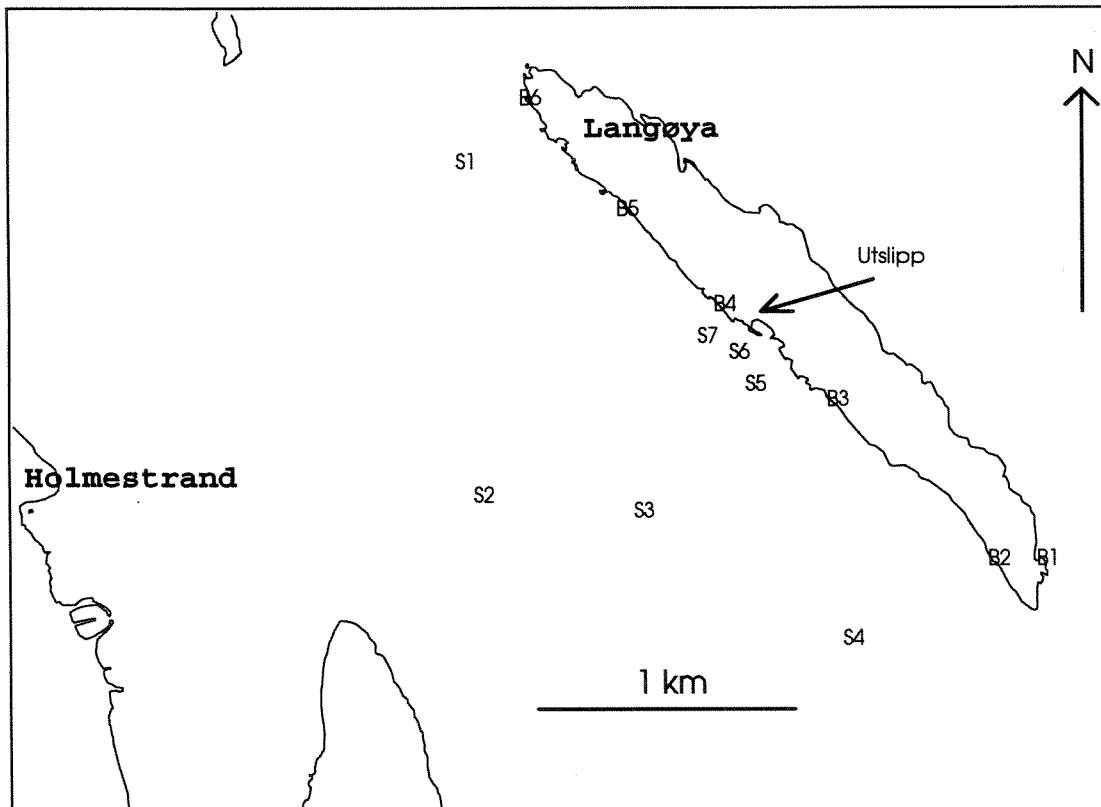
Fra april til september i 1993 ble det ved en feil pumpet ut 25 000 m³ vann fra sørbruddet ut i strandkanten ved stasjon B3 (se fig. 1). Dette vann inneholdt vanadium (21 mg/l) og det totale utslippet av metallet er blitt estimert til 525 kg.

Anlegget har ved flere anledninger vært i allmenhetens og medias søkelys, og det har vært diskutert hvorvidt avfallshåndteringen forurensrer omgivelsene eller ikke. Det er først og fremst metaller en frykter kan ha blitt pumpet med overskuddsvannet, ut i fjorden utenfor øya.

Målsetningen med undersøkelsen var å finne ut i hvilken grad utslippene, eller eventuelle spill i forbindelse med håndtering av avfallet, har medført forhøyede nivåer av metaller i bunnsediment og blåskjell rundt utslippsområdet.

2. Metodikk

Undersøkelsene ble gjennomført 10 - 11. mars 1994 i området vest for Langøya (fig. 1). Langøya ligger i Holmestrandsfjorden som er en åpen fjord uten terskler. Mot nordvest går den over i Sandebukta. Mot sørøst går den over i Breiangen, som er et åpent område av ytre Oslofjord. Ifølge lokale fiskere er området strømrict, og siden det ligger åpent burde vannsirkulasjonen være god. Ved utføring av feltarbeidet var fjorden delvis dekket av issørpe, hvilket til en viss grad vanskeliggjorde arbeidet. Overskuddsvann slippes ut på 15 m dyp på vestsiden av øya (fig.1), og lasting / lossing av avfall foregår like sør for utslippsområdet.



Figur 1. Langøya med stasjonenes plassering (B = blåskjell; S = sediment).

Hardbunnsorganismer som eksempelvis blåskjell, tar opp miljøgifter fra vannet og oppkonsentrerer disse i varierende grad. Blåskjell er vanlig benyttet som bioindikator i miljøgiftovervåkning av marine sjøområder både nasjonalt og internasjonalt. Fordelen med å undersøke fastsittende eller lite mobile organismer, er at de ikke kan unnsnippe eller flytte til andre områder og at de på den måten reflekterer den lokale belastningen integrert over tid. På den samme måte reflekterer også sedimentenes innhold av miljøgifter tilførselen av disse over tid. Tidsperspektivet er imidlertid lenger sammenlignet med blåskjell. Innholdet av miljøgifter i sedimentene er avhengig av tilførselene til resipienten samt avsetningsforholdene. For at miljøgiftene skal lagres i sedimentene er det en forutsetning at området har sedimentasjonsbunn. I motsatt fall vil miljøgiftene transporteres ut av området. Et område som har grove sedimenter indikerer erosjonsbunn, dvs. at innholdet av finpartikulært materiale som kan adsorbere metaller er lavt.

Av disse grunner ble sedimenter og blåskjell valgt som indikatorer på innhold av metaller i området rundt Langøya.

Prøver av bunnsedimentene ble på de dype stasjonene tatt med konvensjonell kjerneprøvetaker (Niemistö, 1974) operert fra båt, mens prøvene på de grunne stasjonene ble tatt av dykker for hånd. Totalt ble det tatt prøver på 7 lokaliteter. Sedimentkjernene ble gitt en visuell beskrivelse før de øvre 2 cm av sedimentet ble snittet av og overført til prøveglass for analyse. Alle analyser ble utført på frysetørket sediment. Andel av silt og leire ble bestemt ved våtsikting gjennom en 63µm sikt.

På de to grunneste stasjonene i nærheten av utslippet (S6 og S7) ble det tatt parallelle prøver av sedimentet. Dette fordi metaller (og andre miljøgifter) ofte viser en større grad av flekkvis fordeling i ustabile sedimentasjons-miljøer, og i sedimenter i nærheten av utslipp.

Innholdet av total organisk karbon ble bestemt ved forbrenning i oksygenmettet heliumgass ved ca. 1800°C etter syrebehandling for å fjerne uorganisk karbon.

40 blåskjell (2 X 20) i 3 - 5 cm lengde ble samlet inn fra 6 lokaliteter, hvorav en lå på sør-østsiden av øya (fig. 1). På laboratoriet ble skallengden målt og samlet vekt av bløtdeler og tørre skall for hver stasjon veid, før muslingene ble homogenisert og sendt til analyse.

Alle kjemiske analyser er utført på NIVAs laboratorium i Oslo og det ble utført følgende analyser: kadmium (Cd), bly (Pb), vanadium (V), kvikksølv (Hg) og arsen (As). I tillegg ble det analysert på litium (Li) som støttparameter for resultatene fra sedimentundersøkelsen. Metodene er nærmere beskrevet i vedlegg 1

Generelt kan sies om de følgende metallene:

Kadmium

Kadmium er et giftig metallisk grunnstoff som opptrer i mange kjemiske forbindelser. De fleste er kreftfremkallende. Kadmium akkumuleres sterkt i organismer. Utslippene fra industrien er sterkt redusert. Det største bruksområdet er i nikkel-kadmium batterier. Atmosfæriske avsetninger fra langtransport er betydelige. Totalt vurderes kadmium som et betydelig miljøproblem i Norge (SFT, 1993).

Bly

Bly er et metallisk grunnstoff med alvorlige giftvirkninger. Det kan være kreftfremkallende og akkumuleres i organismer. Spredning av bly i miljøet skyldes i dag først og fremst blytilsetning i bensin, bly i produkter og atmosfæriske avsetninger fra langtransport. Totalt vurderes bly som et betydelig miljøproblem i Norge (SFT, 1993).

Arsen

Arsen er et metallisk grunnstoff med alvorlige miljøegenskaper. Arsenforbindelser kan gi fosterskadende effekter, effekter på DNA-molekylet og økt mulighet for kreft i samvirke med andre stoffer. Det er registrert overkonsentrasjoner i miljøet, men skader som følge av dette er ikke dokumentert. Tilførslene er små og kunnskapene om stoffene anses for tilfredsstillende. Totalt vurderes arsen å representere et mindre miljøproblem i Norge (SFT, 1993).

Kvikksølv

Kvikksølv er et giftig, metallisk grunnstoff som kan danne meget giftige organiske forbindelser, spesielt metylkvikksølv. Kvikksølv akkumuleres i organismer og kan i noen tilfeller oppkonsentreres i næringskjeden. Utslippene fra industrien er redusert og de største kildene er nå amalgam fra tannleger og kvikksølvtermometre. Totalt vurderes kvikksølv som et betydelig miljøproblem i Norge (SFT, 1993).

Vanadium

Vanadium er et metallisk grunnstoff som ikke er blant de stoffer en regner som et miljøproblem i Norge (SFT, 1993). Informasjonen om stoffets giftighet i marine miljøer er meget begrenset og det finnes ingen data fra eksponeringsforsøk over lengre tid. Vanadiums evne til å akkumulere i marine organismer er også dårlig kjent (Mance *et al.*, 1988).

2.1. Klassifikasjon av tilstand

Vurderingen av metallinnhold i sediment og blåskjell baserer seg på "Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann" (Rygg og Thélin, 1993). Denne klassifisering har for miljøgiftenes del sitt viktigste utgangspunkt i vår kunnskap om s.k. bakgrunnsverdier (se Knutzen og Skei, 1990). Med dette forstås i denne sammenheng, den høyere del av konsentrasjonsintervallet som kan anses representativt for norske kystområder som bare er diffust belastet. Tilstanden klassifiseres for hver parameter i 5 ulike klasser: klasse I = "god tilstand", II = "mindre god", III = "nokså dårlig", IV = "dårlig" og V = "meget dårlig tilstand".

De analyserte miljøgifter blir i det følgende klassifisert etter konsentrasjon slik tabellene 1 og 2 viser. Klasseinndelingen er etter Rygg og Thélin (1993) med unntak for vanadium som er etter Knutzen og Skei (1990).

Tabell 1. Klassifikasjon av tilstand i sediment, alle verdier er i mg/kg = ppm, tørrvekt. Kl. V ikke vist.

| Stoff | Kl. I | Kl. II | Kl. III | Kl. IV |
|-----------|-------|----------|----------|--------|
| 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 |
| Arsen | <20 | 20-80 | 80-400 | >400 |
| Vanadium | <150 | 150-650 | 650-3000 | >3000 |

Tabell 2. Klassifikasjon av tilstand i blåskjell, alle verdier er i mg/kg = ppm, tørrvekt. Kl. V ikke vist.

| Stoff | Kl. I | Kl. II | Kl. III | Kl. IV |
|-----------|-------|---------|---------|---------|
| Kvikksølv | <0,2 | 0,2-0,5 | 0,5-1,5 | 1,5-4 |
| Kadmium | <2 | 2-5 | 5-20 | 20-40 |
| Bly | <5 | 5-20 | 20-50 | 50-100 |
| Arsen | <10 | 10-30 | 30-100 | 100-200 |
| Vanadium | <2 | 2-10 | 10-30 | >30 |

- Kl. I God tilstand
- Kl. II Mindre god
- Kl. III Nokså dårlig
- Kl. IV Dårlig

2.2. 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 gir ofte lave metallkonsentrasjoner. Finkornete sedimenter gir i motsetning et høyt innhold av metaller.

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 silikater og leirmineraler og vil derfor transporteres og avsettes sammen med disse. Dette gjør at det som oftest er en signifikant sammenheng mellom lithium og kornstørrelsen i en gitt prøveserie. Lithium er derfor en velegnet normaliseringsparameter, både for mineralogiske forskjeller og kornstørrelse (Loring, 1990).

Finkornet organisk materiale kan også binde metaller. Dette gjelder særlig kvikksølv og til dels kadmium. Flere undersøkelser har vist signifikant sammenheng mellom totalt organisk karbon og henholdsvis kvikksølv og kadmium. Det er derfor vanlig å benytte totalt organisk karbon som normaliseringsparameter for disse to metallene.

3. Resultater og vurdering

Ved befaring av strandsonen langs vestsiden av øya ble det oppdaget at samtlige skjell i den øvre del av blåskjellbeltet var døde. Bløtdelene var fortsatt inntakte, hvilket enten betyr at de hadde dødd nylig eller at det kalde vannet forsinket nedbrytningsprosessene. I ukene før feltarbeidet var det perioder med ekstremt lavvann kombinert med lav lufttemperatur og dette er den sannsynlige årsaken til massedødeligheten. På NIVAs forskningsstasjon på Solbergstrand ble det den 1. mars registrert tilsvarende massedødelighet av blåskjell i forbindelse med lavvann (egne obs.). Overflatetemperaturen i fjorden var under 0° C i uken forut for feltarbeidet.

Befaring av bunnen ned til ca 15 m dyp i utslippsområdet, og i strandkanten langs vestsiden av øya, ga ellers ingen indikasjoner på unormale forhold. Bunnen bestod stort sett av sand med et lavt organisk innhold, og et tilsynelatende normalt dyre- og algesamfunn.

3.1. Sedimentbeskrivelse

Bunnsedimenter ble prøvetatt fra 7 stasjoner utenfor Langøya. Vanddypet på stasjonene variert fra 5 m på stasjon 7, som lå like utenfor det nordligste deponiet på øya, til 95 m på stasjon 1 (jfr tab. 3).

Som ventet inneholdt sedimentene fra de dypeste stasjonene mer finkornet materiale enn sedimentene nærmere land (hhv. 100 og 40 % silt eller leire). Likeledes hadde de mest finkornete sedimentene det høyeste innholdet av organisk karbon (tab. 4). Normalt inneholder marine sedimenter fra 1 - 3 % organisk karbon (TOC).

Tabell 3. Stasjons- og sedimentkjerne- beskrivelse fra Langøya 1994.

| Stasjon | Sedimentdyp prøvetatt (cm) | Kjerne lengde (cm) | Vanndyp (m) | Beskrivelse |
|---------|----------------------------|--------------------|-------------|---|
| 1 | 0-2 | 39 | 95 | Øvre 1 cm olivengrå løs leire med pellets og rør av børstemark. Deretter mørk grå siltig leire ned til 20 cm, deretter fastere leire. Bioturbert i de øvre 15 cm. |
| 2 | 0-2 | 57 | 90 | Som stasjon 1 |
| 3 | 0-2 | 31 | 67 | Som stasjon 1 |
| 4 | 0-2 | 60 | 81 | Som stasjon 1 |
| 5 | | 32 | 15 | Grov sand til grus med skallfragmenter, rødbrunt ned til 10 cm. Mer finkornet sandig grå silt nedover i kjernen |
| 6 | 0-2 | 20 | 11 | Øvre mm gråbrun finkornet, deretter grov sand og grus. Grå til svart i farge, endel skallfragmenter. |
| 7 | 0-2 | 20 | 5 | Som stasjon 6. |

3.2. Metaller i bunnsedimentene

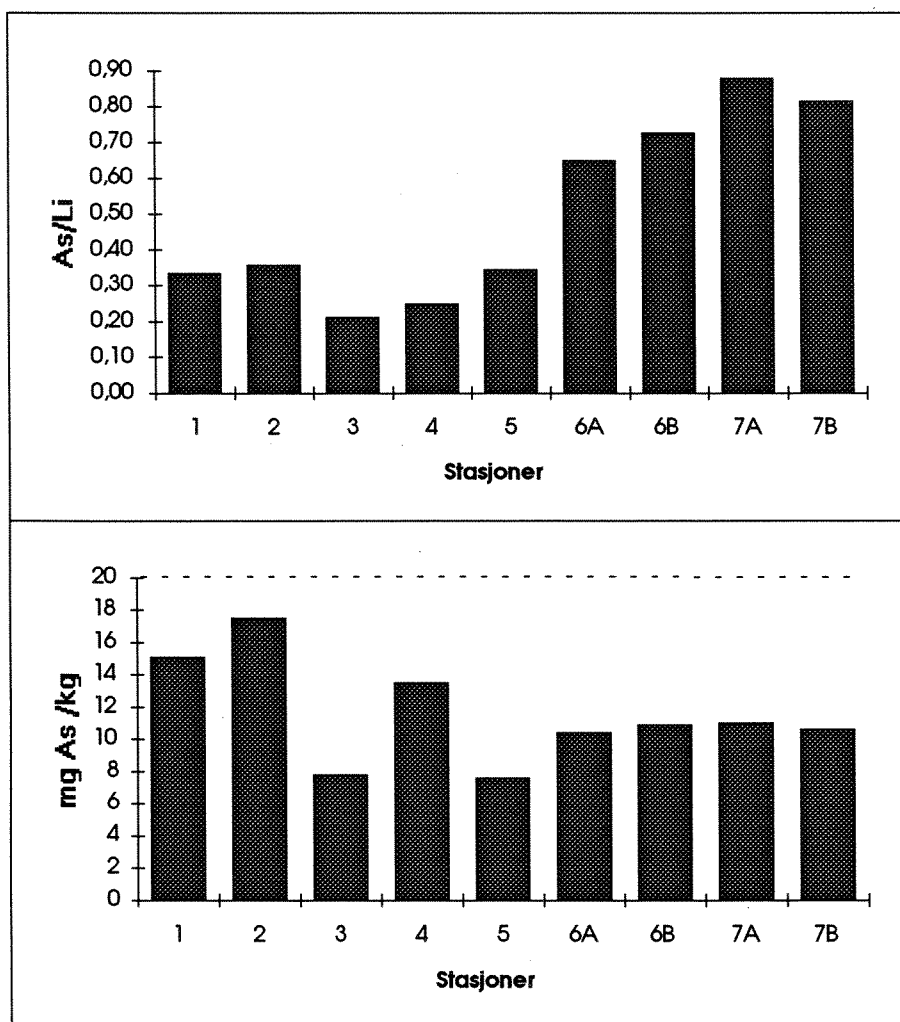
Analyseresultatene er gitt i tabell 4.

Tabell 4. Innholdet av totalt organisk karbon (TOC), arsen (As), kadmium (Cd), kvikksølv (Hg), bly (Pb), vanadium (V), lithium (Li) og andel silt og leire (finfrak.) i sedimenter utenfor Langøya 1994. Alle verdier er i mg / kg tørt sediment med unntak av TOC og finfraksjon (< 63 µm) som er i %. På stasjon 6 og 7 ble det tatt to paralleller (A og B).

| Stasjon | TOC | As | Cd | Hg | Pb | V | Li | Finfrak. |
|---------|------|------|------|------|------|-----|------|----------|
| 1 | 1,07 | 15,1 | 0,06 | 0,22 | 47,4 | 135 | 45 | 87,3 |
| 2 | 1,29 | 17,5 | 0,07 | 0,27 | 57,4 | 148 | 49 | 96,7 |
| 3 | 0,74 | 7,8 | 0,06 | 0,12 | 36,5 | 112 | 37 | 84 |
| 4 | 1,02 | 13,5 | 0,06 | 0,13 | 45 | 150 | 54 | 97,9 |
| 5 | 0,68 | 7,6 | 0,09 | 0,3 | 43,7 | 90 | 22 | 37 |
| 6A | 0,51 | 10,4 | 0,11 | 0,1 | 28,7 | 76 | 16 | 53,7 |
| 6B | 0,37 | 10,9 | 0,09 | 0,08 | 28,2 | 74 | 15 | 53,7 |
| 7A | 0,44 | 11 | 0,11 | 0,14 | 28,7 | 69 | 12,5 | 37,9 |
| 7B | 0,48 | 10,6 | 0,11 | 0,07 | 26,9 | 62 | 13 | 36,4 |

Arsen

Innholdet av arsen i overflatesedimentene (0-2 cm) var lavt og varierte fra 8 til 18 mg /kg tørt sediment (figur 2). Normalt inneholder marine sedimenter <20 mg As /kg tørt sediment (Rygg og Thélin, 1993). Innholdet av arsen i sedimentene utenfor Langøya tilsvarte klasse I (god tilstand) og kan derfor betegnes som uforurenset av arsen.



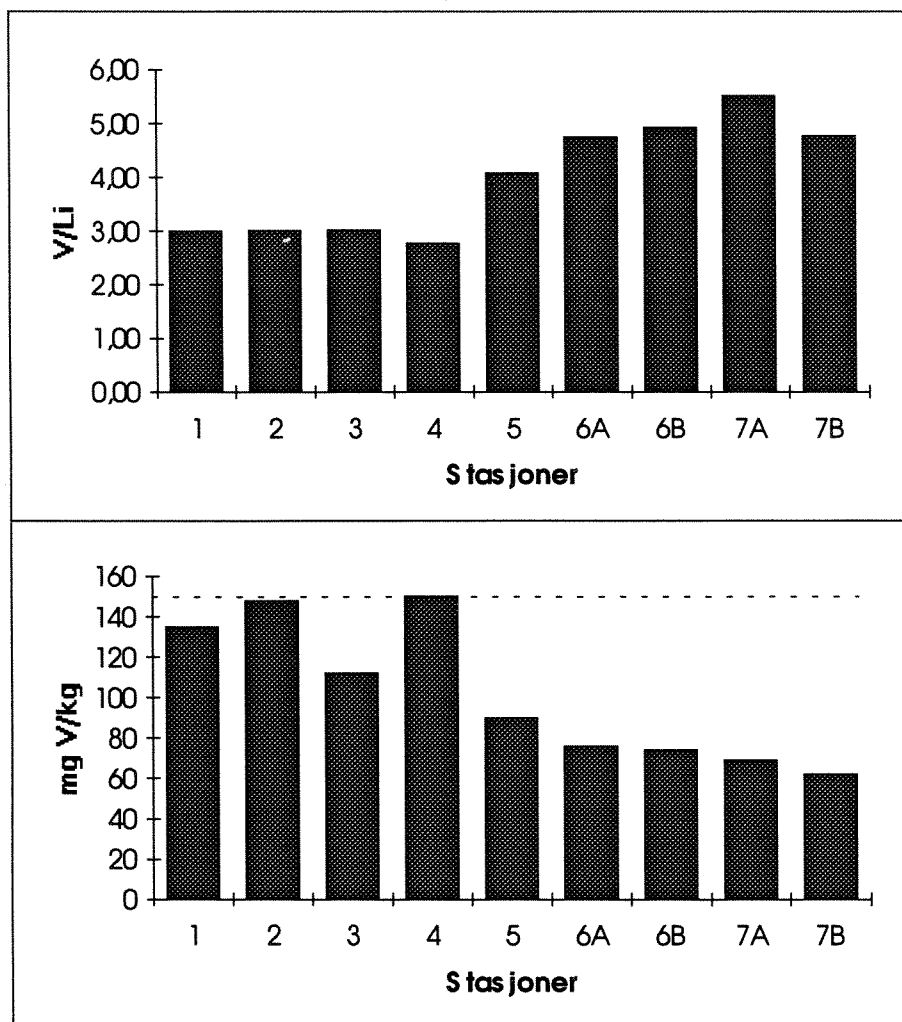
Figur 2. Innhold av arsen i sedimenter utenfor Langøya 1994, samt normalisering av verdiene mot lithiuminnhold (øvre figur). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Generelt ble de laveste verdiene registrert på stasjonene nærmest øya (stasjon 6 og 7). Her var vanddyppet minst og sedimentene grovest. Som nevnt i pkt. 2.2 vil metaller i vannmassen adsorberes til finpartikulært materiale og sedimentere i dypområdene. Ved å normalisere verdiene mot lithium kan man kompensere for forskjeller som skyldes variasjoner i kornstørrelse. Av figur 2 ser man da at stasjonene nærmest øya hadde de høyeste forholdstallene, dvs. belastningen på sedimentene var relativt større nær øya sammenlignet med sedimentene lenger ute.

Vanadium

Innholdet av vanadium i sedimentene var lavt. Alle verdier lå under 150 mg / kg tørt sediment som er normalt for marine sedimenter i diffust belastede områder (Knutzen og Skei, 1990). Som for arsen ble de høyeste konsentrasjonene registrert på stasjonene i dypområdet (stasjon 1 - 4), dvs. der hvor sedimentene var mest finkornet (fig. 3).

Normaliseres verdiene mot lithium ser man imidlertid at sedimentene nær øya hadde relativt større belastning enn sedimentene i dypområdet (jfr. arsen).

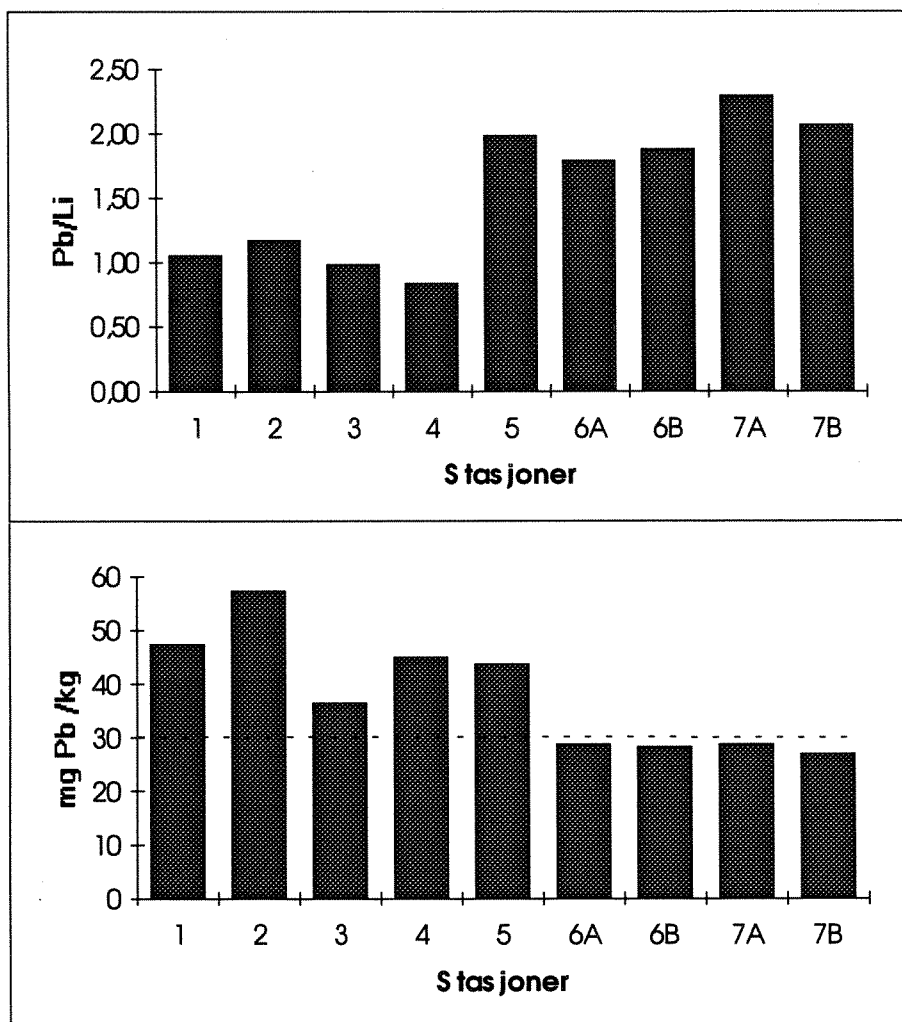


Figur 3. Innhold av vanadium i sedimenter utenfor Langøya 1994, samt normalisering av verdiene mot lithiuminhold (øvre figur). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II. (Vanadium inngår ikke i SFTs "Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann" og grenseverdien er basert på et dårlig empirisk grunnlag).

Bly

Innholdet av bly i sedimentene varierte mellom 27 og 57 mg / kg tørt sediment (figur 4). Alle stasjoner med unntak av stasjon 6 og 7 hadde moderate overkonsentrasjoner av bly. Normalt inneholder marine sedimenter < 30 mg Pb / kg tørt sediment (Rygg og Thélin, 1993) (jfr. pkt. 2.2). Sedimentene i dypområdet utenfor Langøya kan karakteriseres som moderat forurenset, nærområdet av øya var derimot uforurenset av bly. Som følge av økt forbruk av bensin siden århundreskiftet er det vanlig å registrere forhøyet innhold av bly i sedimenter nær tettsteder.

Årsaken til lavere verdier i nærområdet til øya er som tidligere nevnt for arsen og vanadium, at sedimentene her var mer grovkornet, noe som virker fortynnende på metallkonsentrasjonene. Normaliseres verdiene mot lithium ser man imidlertid at den relative belastningen på sedimentene var større på sedimentene nær øya (figur 4).

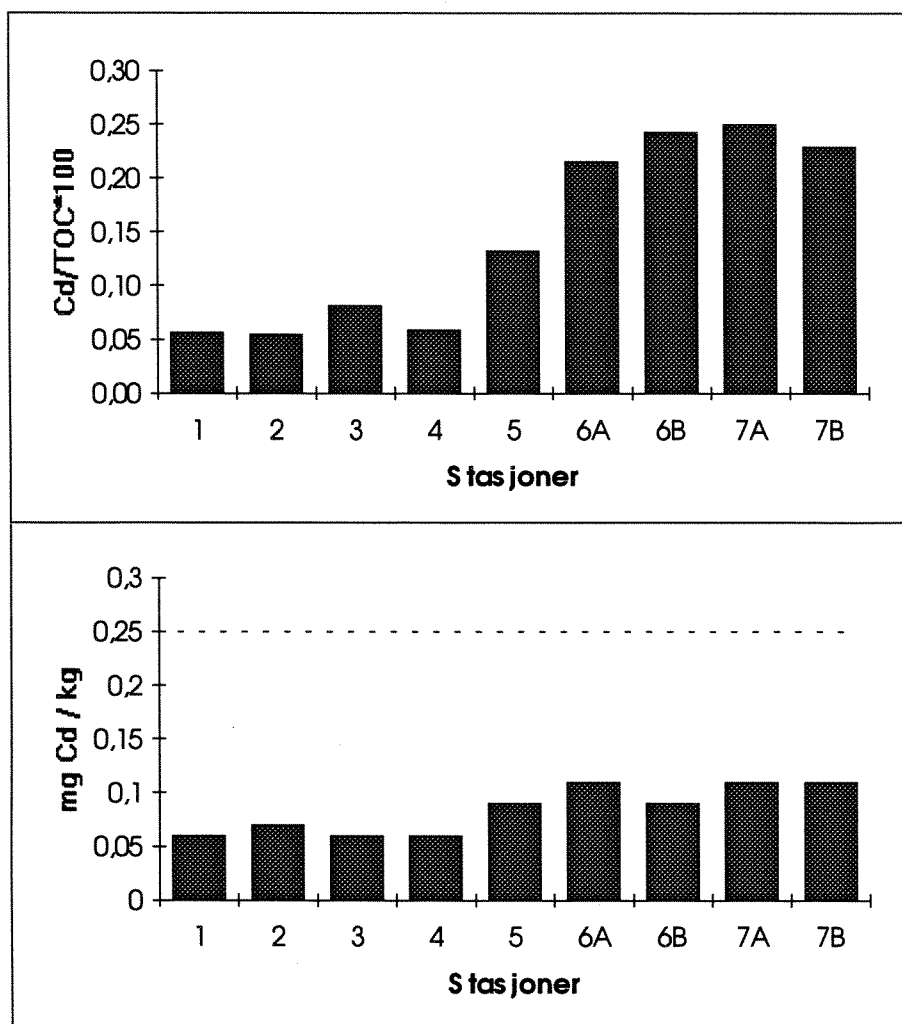


Figur 4. Innhold av bly i sedimenter utenfor Langøya 1994, samt normalisering av verdiene mot lithiuminnhold (øvre figur). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Kadmium

Innholdet av kadmium varierte mellom 0.06 og 0.11 mg /kg tørt sediment. De høyeste verdiene ble registrert på stasjonene nærmest øya, stasjon 5 - 7. Normalt inneholder marine sedimenter < 0.25 mg Cd /kg tørt sediment, hvilket viser at sedimentene utenfor Langøya ikke var forurenset av kadmium.

Kadmium knytter seg gjerne til organisk materiale. Tidligere undersøkelser har vist at kadmium har en signifikant samvariasjon med innholdet av organisk karbon i sedimentene. Totalt organisk karbon benyttes derfor som normaliserings-parameter for kadmium (jfr. pkt. 2.2). Figur 5 viser at sedimentene nær Langøya har relativt større belastning av kadmium enn sedimentene lenger ut.

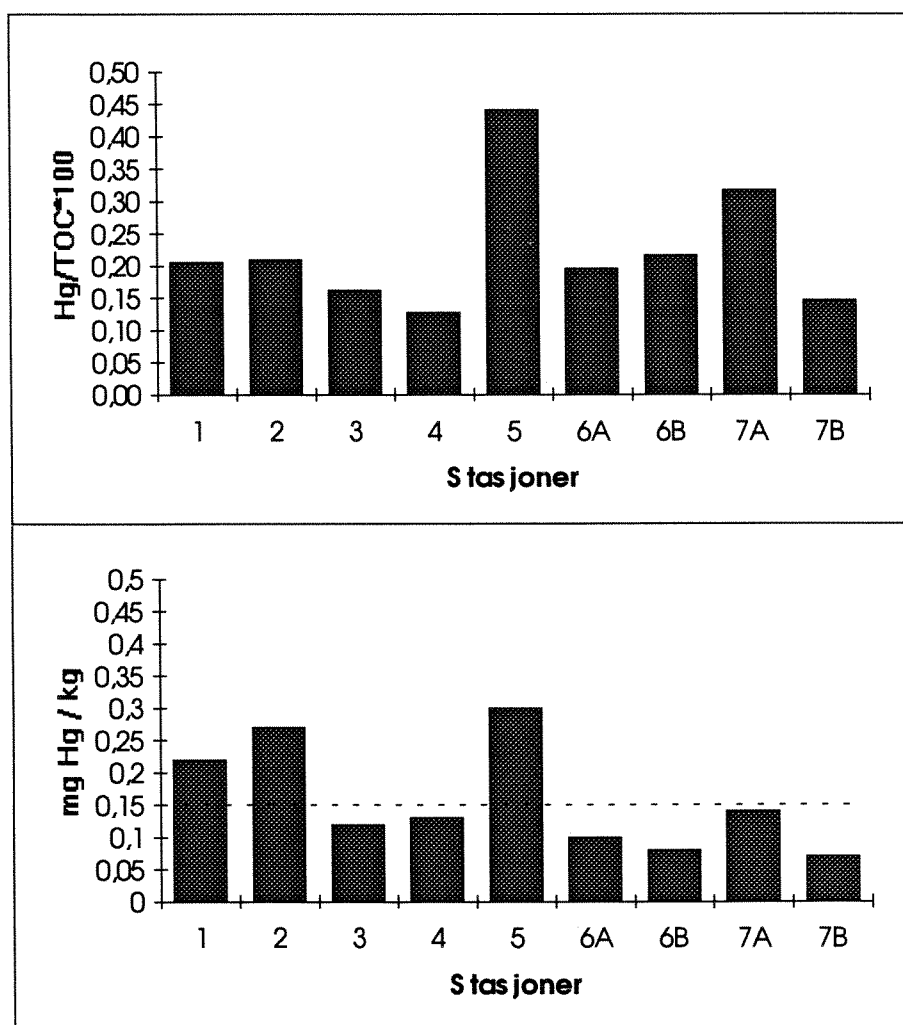


Figur 5. Innhold av kadmium i sedimenter utenfor Langøya 1994, samt normalisering av verdiene mot totalt innhold av organisk karbon, TOC (øvre figur). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Kvikksølv

Innholdet av kvikksølv varierte mellom 0,07 og 0,27 mg /kg tørt sediment (figur 6). De høyeste konsentrasjonene ble registrert på de to dypeste stasjonene (stasjon 1 og 2) samt på stasjon 5 som lå nær opp mot øya på 15 m dyp. Normalt inneholder marine sedimenter < 0,15 mg Hg / kg tørt sediment (Rygg og Thélin, 1993). Det var kun de tre nevnte stasjonene som hadde overkonsentrasjoner, dvs. var moderat forurenset av kvikksølv.

Som for kadmium knyttes gjerne kvikksølv til organisk materiale. Normaliseres verdiene mot total organisk karbon ser man at stasjon 5 var utsatt for en større belastning enn de øvrige stasjonene (figur 6). Figuren viser at de normaliserte kvikksølv-verdiene ikke avtok med økende avstand til øya på samme måte som for de øvrige metaller. Langøya ansees derfor ikke å være kilde til de forhøyede verdier som ble funnet.



Figur 6. Innhold av kvikksølv i sedimenter utenfor Langøya 1994, samt normalisering av verdiene mot totalt innhold av organisk karbon, TOC (øvre figur). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

3.2 Metaller i blåskjell

Data om de analyserte muslingene er gitt i tabell 5. Blåskjell på denne størrelse er minimum 2-3 år gamle (Thome og Walday, 1987) og skulle derfor avspeile eventuelle utslipp de siste par år.

Tabell 5. Antall analyserte muslinger, gjennomsnittlig lengde i mm med standardavvik; gj.sn. vekt bløtdeler i gram; gj.sn. skallvekt i gram samt andel tørrstoff for samlet prøve, for blåskjell samlet inn på Langøya.

| Stasjon | n. | sn. lengde, mm. (+/- S.D.) | sn. vekt bløtdeler, (g.) | sn. vekt skall, (g.) | tørrstoff, (g/kg) |
|---------|----|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------|
| B 1 | 40 | 42.3 (3.6) | 2.5 | 4.2 | 142 |
| B 2 | 40 | 43.6 (4.3) | 2.7 | 4.6 | 133 |
| B 3 | 40 | 41.6 (4.7) | 3.1 | 3.5 | 175 |
| B 4 | 40 | 42.6 (4.5) | 2.6 | 4.7 | 140 |
| B 5 | 40 | 43.6 (3.6) | 2.6 | 4.5 | 142 |
| B 6 | 40 | 42.8 (3.3) | 2.6 | 4.3 | 137 |

Innholdet av de analyserte metallene i blåskjell fra Langøya er vist i tabell 6.

Tabell 6. Metallinnhold i blåskjell samlet inn på Langøya. Alle verdier er i mg/kg (tørrvektbasis).

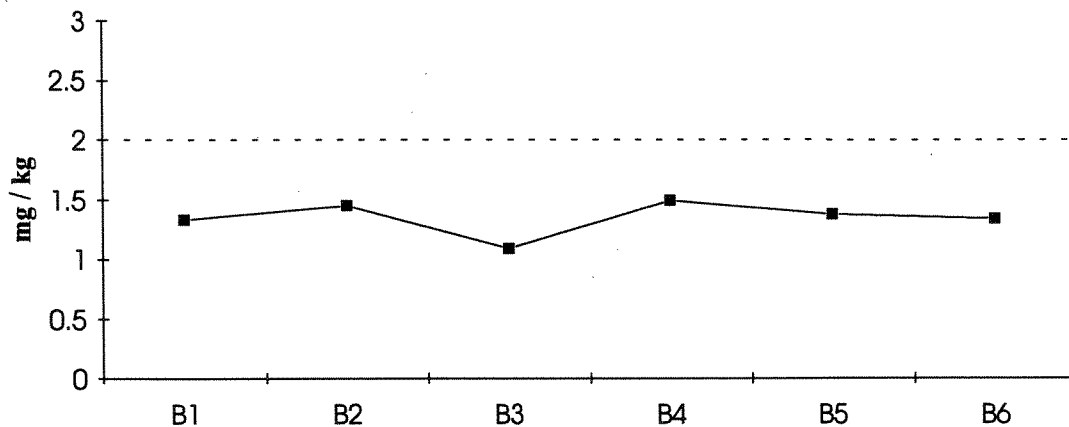
| Stasjon | kadmium (Cd) | bly (Pb) | vanadium (V) | kvikksølv (Hg) | arsen (As) |
|---------|--------------|----------|--------------|----------------|------------|
| B 1 | 1,331 | 6,9 | 0,85 | 0,12 | 7,61 |
| B 2 | 1,451 | 2,41 | 0,98 | 0,12 | 8,87 |
| B 3 | 1,091 | 1,89 | 0,8 | 0,063 | 9,71 |
| B 4 | 1,493 | 3,86 | 1,43 | 0,114 | 13,93 |
| B 5 | 1,373 | 2,32 | 1,13 | 0,092 | 6,9 |
| B 6 | 1,336 | 2,92 | 1,02 | 0,139 | 11,39 |

For bly, kadmium og kvikksølv finnes sammenlignbare data fra tre andre områder i ytre Oslofjord: Mølen (ca. 5 km øst for Langøya), MFS (marin forskningsstasjon Solbergstrand) sør for Drøbak og Færder fyr. Disse er noen av de lokaliteter som årlig blir undersøkt under Joint Monitoring Programme (Green, 1992).

Kadmium

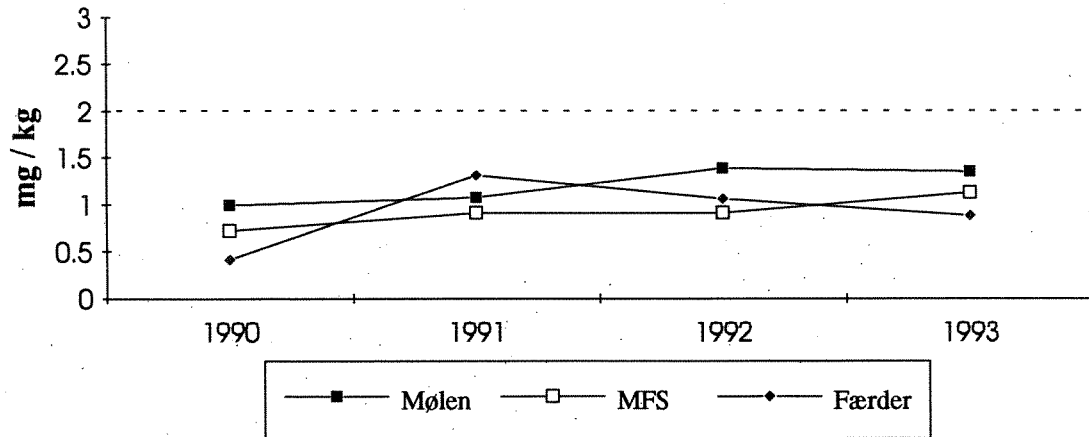
Samtlige stasjoner på Langøya lå i tilstandsklasse I (god tilstand) med hensyn til innhold av kadmium i blåskjellene (fig. 7). En sammenligning med de tre andre områdene i Oslofjord ga heller ikke noen indikasjoner på forhøyede verdier ved Langøya (fig. 8).

Kadmium i blåskjell



Figur 7. Innhold av kadmium (Cd) i blåskjell fra 6 stasjoner på Langøya (mg/kg, tørrvektbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Kadmium i blåskjell (JMG)



Figur 8. Innhold av kadmium (Cd) i blåskjell fra 3 stasjoner og 4 års undersøkelser under Joint Monitoring Programme (JMG, upubl. materiale), (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Bly

Blyinnholdet i muslingene lå stort sett innenfor tilstandsklasse I (god tilstand). Unntaket var "referanstasjon" B1 på sørøstsiden av øya hvor nivået var 2-3 ganger høyere enn på de øvrige stasjonene (fig. 9). Dette medførte at denne stasjonen havnet i tilstandsklasse II (mindre god). Stasjon B4 ved utslippet hadde antydningvis noe høyere blyinnhold i muslingene enn de andre stasjonene på vestsiden av øya. Forskjellen mellom de sistnevnte 5 stasjoner var imidlertid for liten til at en kan snakke om noen avstandsgradienter.

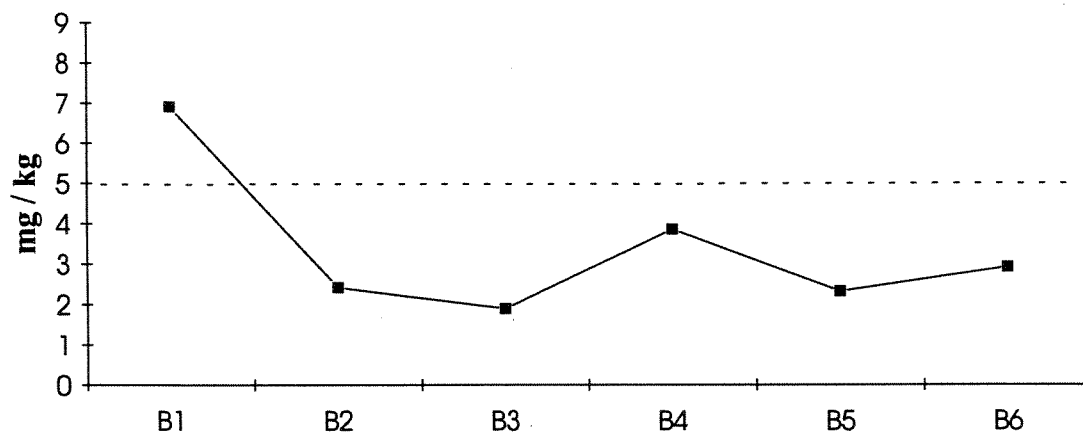
En sammenligning med de nivåer som er blitt registrert under JMP, antyder at det generelt er et noe forhøyet blyinnhold i muslingene ved Langøya (fig. 10). En kan tenke seg flere kilder til blyet:

Langøya ligger utenfor munningen til Drammensfjorden og østsiden av øya er påvirket av vann fra Drammenselva (Baalsrud og Magnusson, 1990). Det er derfor nærliggende å anta at vann fra Drammensfjorden kan bidra til blynivåene. Knutzen *et al.* (1986b) målte i 1983-84 blant annet innhold av bly i muslinger og blæretang fra Saltkjær ca. 2 km sør for Svelvik i Drammensfjorden. Den gang ble det imidlertid ikke funnet forhøyede blyverdier, hverken i blåskjell eller blæretang.

Det er tidligere blitt registrert svært høye blykonsentrasjoner i Hortenkanalen og i Horten indre havn, ca. 10 km sør for Langøya (Helland, 1993). Med bakgrunn i de strømforhold som dominerer denne del av Oslofjorden, er det imidlertid lite sannsynlig at blyet har sin opprinnelse i Hortenområdet (J. Magnusson, pers.medd.).

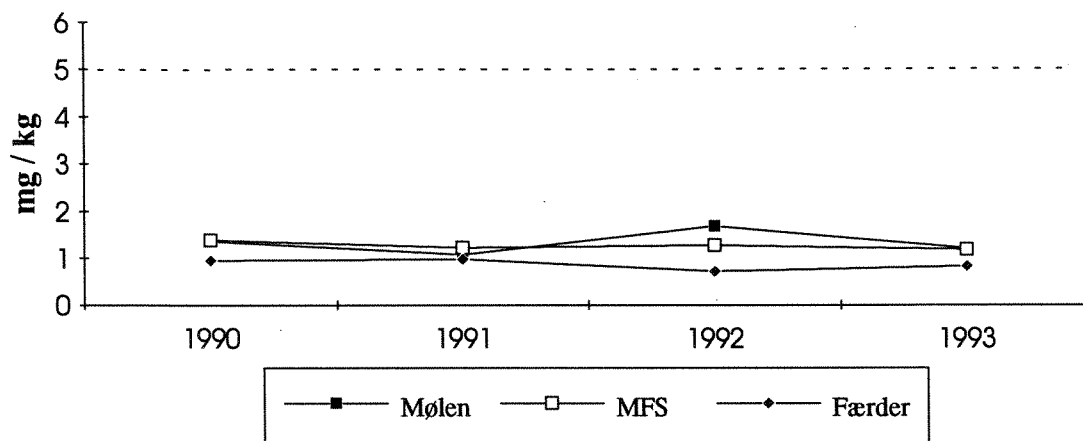
Dette betyr at Langøya er en sannsynlig kilde til de forhøyede blyverdiene på vestsiden av øya (stasjon B1 antas å ligge utenfor utslippets influensområde) men avstanden til tettbebyggelse (Holmestrand) vil også være av betydning (jfr. kap. 2 "bly").

Bly i blåskjell



Figur 9. Innhold av bly (Pb) i blåskjell fra 6 stasjoner på Langøya (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Bly i blåskjell (JMG)

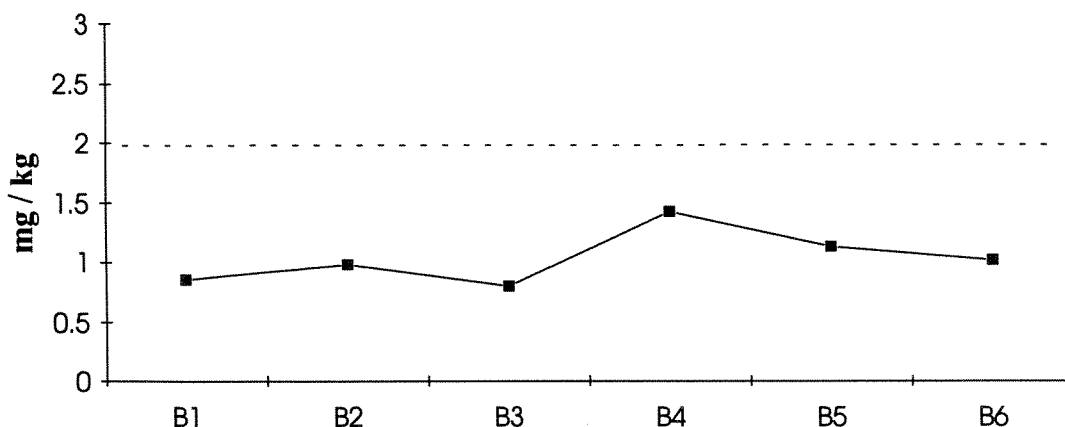


Figur 10. Innhold av bly (Pb) i blåskjell fra 3 stasjoner og 4 års undersøkelser under Joint Monitoring Programme (JMG, unpubl. materiale), (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Vanadium

Det finnes sparsomt med data om vanadium i blåskjell. Tidligere undersøkelser fra ytre Kristiansandsfjorden og Hvalerområdet, kan tyde på et midlere bakgrunnsnivå i underkant av 2 mg/kg tørrvekt (Knutzen *et al.*, 1986a og Skei og Knutzen, 1988). Vanadiuminnholdet i blåskjellene fra Langøya var lavere enn 2 mg/kg for samtlige stasjoner (fig. 11). På tross av de dårlige kunnskaper en har om nivåer av dette metall, kan en anta at vanadium neppe representerer noe problem for det marine miljøet ved Langøya.

Vanadium i blåskjell

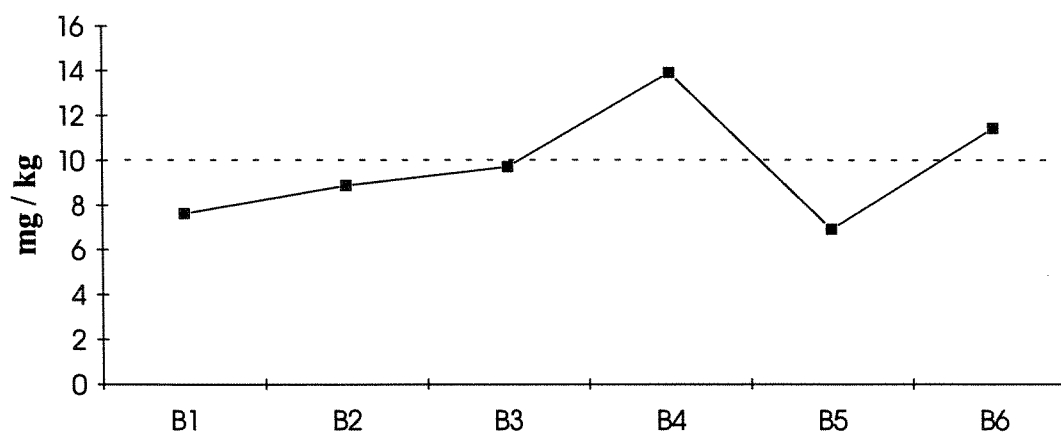


Figur 11. Innhold av vanadium (V) i blåskjell fra 6 stasjoner på Langøya (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II. (Vanadium inngår ikke i SFTs "Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann" og grenseverdien er basert på et dårlig empirisk grunnlag).

Arsen

De høyeste nivåene av arsen ble funnet i nærheten av utslippet (st. B4). Dette indikerer at utslippet fra Langøya kan være kilden til forekomsten av arsen (fig. 12). Blåskjellene fra stasjon B6, nord på øya hadde også et arsen-innhold som plasserte dem i klasse II (mindre god).

Arsen i blåskjell

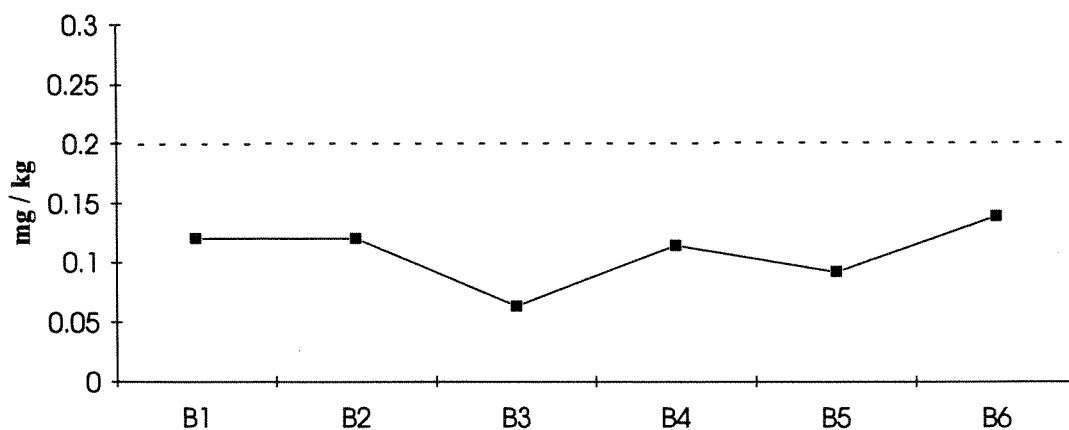


Figur 12. Innhold av arsen (As) i blåskjell fra 6 stasjoner på Langøya (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Kvikksølv

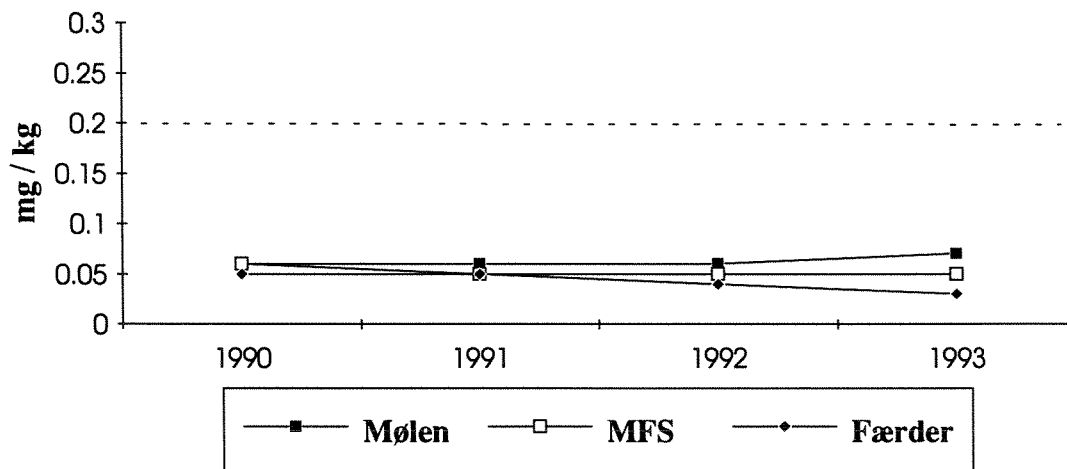
Kvikksølvnivåene i blåskjell fra Langøya var noe høyere enn fra de tre andre lokalitetene i Oslofjorden (fig. 13 og 14). Samtlige verdier lå imidlertid innenfor klasse I (god tilstand) og resultatene ga ingen indikasjoner på at utslippet fra Langøya er noen kvikksølvkilde.

Kvikksølv i blåskjell



Figur 13. Innhold av kvikksølv (Hg) i blåskjell fra 6 stasjoner på Langøya (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

Kvikksølv i blåskjell (JMG)



Figur 14. Innhold av kvikksølv (Hg) i blåskjell fra 3 stasjoner og 4 års undersøkelser under Joint Monitoring Programme (JMG, upubl. materiale), (mg/kg på tørrvektsbasis). Stiplet linje markerer grense mellom tilstandsklasse I og II (Rygg og Thélin, 1993).

4. Sammenfattende diskusjon

Undersøkelsene bekrefter at det foregår en tilførsel av arsen, vanadium, bly og kadmium fra Langøya til resipienten. Metallinnholdet i sedimentene var imidlertid lavt, hvilket enten kan bety at tilførselen er liten eller at forurensningene ikke sedimenterer i området. Innholdet av tilsvarende metaller i blåskjell fra Langøya var også lavt. Dette styrker den første antagelsen, dvs. at tilførselen av metaller fra Langøya til resipienten er liten.

Prøvene fra samtlige lokaliteter ble enten klassifisert i klasse I eller klasse II ("god" eller "mindre god" tilstand). Hovedsakelig var tilstanden god og forenklet kan en si at dette tilsvarer liten forurensning (Rygg og Thélin, 1993).

Det må understrekes at dette er en orienterende undersøkelse og at det derfor knytter seg noe usikkerhet til resultatene:

Det ble ikke tatt noen parallelle sedimentprøver, bortsett fra stasjon 6 og 7. Dette kan ha en betydning for sedimentundersøkelsene siden metallene ofte er flekkvis fordelt på bunnen.

Blåskjellene ble samlet inn i en periode da det ikke hadde vært utslipp av vann på 4 måneder. Det har vist seg at skjell overført til rent vann skiller ut metaller. Derfor kan de registrerte metallnivåene i blåskjellene fra Langøya være noe lavere enn de ville vært i en normal utslippsperiode.

Det har ikke blitt undersøkt noen stasjoner øst for øya, unntatt en blåskjellstasjon (B1) som viste relativt høye blyverdier.

Denne undersøkelsen gir en god indikasjon på tilstanden i området. Den vil også danne et godt utgangspunkt hvis en senere ønsker en oppfølging, eller mer omfattende undersøkelse, av tilstanden i de marine områder rundt Langøya.

5. Referanser

- Baalsrud K., Magnusson J. 1990. Eutrofisisituasjonen i Ytre Oslofjord. Hovedrapport. Statlig program for forurensningsovervåking, rapport 427/90. NIVA-rapport 2480. 116 s.
- Green N.W. 1992. "Joint monitoring Group" (JMG) Joint Monitoring Programme in Norway. Oslofjord area, Arendal, Lista, Sørfjorden, Hardangerfjorden, Bømlo-Sotra, Orkdalsfjorden, Ålesund area, Froan area, Helgeland area and Lofoten area. Programme proposal for 1992. NIVA-project 80106. 21pp.
- Helland A. 1993. Kartlegging av tungmetaller i sedimentene i Hortenkanalen for Borre kommune. NIVA-rapport 2851. 25 s.
- Knutzen J., Enger B., Martinsen K. 1986a. Basisundersøkelser av Kristiansandsfjorden. Delrapport 4. Miljøgifter i fisk og andre organismer 1982 - 1984. Rapport O-220/86 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport O-8000356, 115 s.
- Knutzen J., Hvoslef S., Kirkerud L. 1986b. Basisundersøkelse i Drammensfjorden. Delrapport 5: Miljøgifter i organismer. Statlig program for forurensningsovervåking, rapport 219/86. NIVA-rapport O-8000315. 23 s.
- Knutzen J., Skei J. 1990. Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer, samt foreløpige forslag til klassifikasjon av miljøkvalitet. NIVA-rapport 2540. 139 s.
- Loring D.H. 1990. Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. Mar. Chem. 29: 155 - 168.
- Mance G., Norton R., O'Donnell A.R. 1988. Proposed environmental quality standards for list II substances in water - Vanadium. Water Research Center, UK. Report ESSL TR 253. 31 s.
- Niemistö L. 1974. A gravity corer for study of soft sediments. Havforskningsinst., Skr. Helsinki, 238: 33-38.
- Rygg B., Thélin I. 1993. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Kortversjon. SFT-veiledning nr. 93:02. ISBN 82-7655-102-5. 20 s.
- SFT, 1993. Miljøgifter i Norge. SFT-rapport nr. 93:22. 115 s.
- Skei J., Knutzen J. 1988. Overvåking av vannkvalitet, bunnsedimenter og miljøgifter i organismer i nedre Glomma (Greåker - Løperen). Sluttrapport. NIVA-rapport 2136, 60 s.
- Thome P., Walday M. 1987. Effekter av lavkonsentrert kronisk dieselolje-eksponering på populasjoner av *Mytilus edulis*. Hovedfagsoppgave i marin biologi. Universitetet i Oslo. 102 s.

Personlige meddelelser:

Jan Magnusson, Norsk institutt for vannforskning, Oslo.

Trygve Sverreson, NOAH-Langøya, Holmestrand.

6. Vedlegg

1. Kjemiske analyser

Oppslutning, kvikksølv i sediment:

E 10-1. METALLER, SALPETERSYREOPPSLUTNING I AUTOKLAV

Denne metoden skal anvendes ved oppslutning av avløpsvann, slam og sedimenter, samt biologisk materiale. Metoden brukes for alle metaller unntatt Titan.

Prinsipp: En innveid, eller utpipetert, mengde prøve oppsluttes med salpetersyre i autoklav ved 120 ° C. Selve bestemmelsen utføres på den klare væskefasen ved atomabsorpsjon i flamme eller med grafittovn.

Oppslutning, metaller i sediment:

E 10-2. METALLER, FLUSSYREOPPSLUTNING

Denne metoden skal anvendes ved totaloppslutning av slam og sedimenter som skal analyseres med hensyn på metaller. Metoden brukes for følgende metaller (ikke kvikksølv): Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V og Zn.

Prinsipp: Maksimum 200 mg frysetørket, homogenisert prøve veies inn i en teflonbombe og tilsettes konge vann og flussyre. Beholderen lukkes og prøven oppsluttes i mikrobølgeovn, lukket system. Etter avkjøling overføres innholdet til en 100 ml målekolbe som på forhånd er tilsatt et overskudd av borsyre. Prøven fortynnes med avionisert vann og rystes på rystemaskin til borsyren er løst. Bestemmelsen av metaller foretas på den klare væskefasen ved atom-absorpsjon i flamme eller med grafittovn.

Oppslutning, metaller i blåskjell:

E 10-4. METALLER, SALPETERSYREOPPSLUTNING I MIKROBØLGEOVN.

Denne metode skal anvendes ved oppslutning av biologisk materiale med salpetersyre i mikrobølgeovn. Metoden brukes for alle metaller unntatt Titan.

Prinsipp: En innveid prøve tilsatt salpetersyre oppsluttes i lukket beholder i mikrobølgeovn. Bestemmelsen utføres på den klare væskefasen ved atomabsorpsjon i flamme, eller med grafittovn.

Analyser:

E 1. METALLER, FLAMME ATOMABSORPSJON

Denne metoden skal benyttes når metallkonsentrasjonene er så høye at de kan bestemmes direkte i flamme. Metoden omfatter bestemmelse av litium, kalium, natrium, kalsium, magnesium, sølv, aluminium, kadmium, kobolt, krom, kobber, jern, mangan, nikkell, bly, og titan. Prøvene kan være naturlig vann, ekstrakter, eller oppslutninger av slam, sedimenter og biologisk materiale, se forøvrig oversikten i tabell E-1. Nedre grense er bestemt delvis av øvre grense for bestemmelse med grafittovn.

Tabell E-1. Konsentrasjonsområdet for direkte bestemmelse i flamme ($\mu\text{g/l}$).

| Metall | Nedre grense | Øvre grense | Metall | Nedre grense | Øvre grense |
|--------|--------------|-------------|--------|--------------|-------------|
| Ag | 0.05 | 1 | Li | 0.005 | 10 |
| Al | 1.0 | 50 | Mg | 0.01 | 10 |
| Ca | 0.01 | 10 | Mn | 0.05 | 10 |
| Cd | 0.05 | 5 | Na | 0.05 | 10 |
| Co | 0.1 | 10 | Ni | 0.2 | 10 |
| Cr | 0.05 | 10 | Pb | 0.2 | 20 |
| Cu | 0.05 | 10 | Sr | 0.01 | 10 |
| Fe | 0.1 | 10 | Zn | 0.01 | 5 |
| K | 0.02 | 10 | | | |

Prinsipp: Prøver konservert med salpetersyre, eventuelt tilsatt cesiumklorid (K) eller lantanklorid (Ca), suges inn i en luft/acetylen - lystgass/acetylen flamme hvor elementene atomiseres. Som lyskilde benyttes en hulkatodelampe, der katoden inneholder det metallet som skal bestemmes, eller en "electrodeless discharge lamp". Lampene avgir et linjespektrum som er spesifikt for lampen og det metallet som skal bestemmes. Når lyset passerer gjennom den atomiserte prøven, absorberes det selektivt av dette elementets atomer. Metallkonsentrasjonen bestemmes ved å jevnføre prøvens absorpsjons med kjente kalibreringsløsningers absorpsjons.

E 2. METALLER, ATOMABSORPSJON GRAFITTOVN

Denne metoden skal benyttes når metallkonsentrasjonene i løsningene er så lave at de ikke kan bestemmes ved atomisering i flamme uten oppkonsentrering (se tabell E-1). Atomisering i grafittovn omfatter bestemmelse av sølv, aluminium, kadmium, kobolt, krom, kobber, jern, mangan, molybden, nikkel, bly, sink, strontium og vanadium. Prøvene kan være naturlig vann, ekstrakter, eller oppslutninger av slam, sedimenter og biologisk materiale. Denne forskriften skal brukes sammen med NIVA's bruksanvisning for Perkin-Elmer 2380/HGA-500. Eventuell forbehandling av prøvene er beskrevet i egne forskrifter. Tabell E-2 nedefor angir nedre og øvre grense ($\mu\text{g/l}$) for bestemmelse av de enkelte metaller med grafittovn, når det injiseres et prøvevolum på 20 μl direkte i grafittrøret.

E 4-2. KVIKKSØLV, KALDDAMP ATOMABSORPSJON, SLAM etc.

Denne metoden skal anvendes til avløpsvann, slam, sedimenter og biologisk materiale. Kvikksølv analyseres i våt prøve så raskt som mulig etter prøvetaking eller i homogenisert, frysetørret prøve. Tørking i varmeskap bør unngås p.g.a. tap av flyktige organiske kvikksølv-forbindelser og fordamping av metallisk kvikksølv. Dersom man allikevel velger denne metoden, må temperaturen ikke overstige 80 °C. Deteksjonsgrensen for avløpsvann er 0.1 $\mu\text{g/l}$, og for faste prøver ved innveining av 1 g tørket materiale 0.01 $\mu\text{g/g}$.

Prinsipp: En nøyaktig innveid mengde prøve oppsluttes ved autoklaving med salpetersyre. Organisk bundet kvikksølv oksideres til toverdig kvikksølv i ioneform (Hg^{++}). Deretter reduseres kvikksølvet til elementær tilstand med tinnklorid, og drives ut som damp ved hjelp av helium som bæregass. Kvikksølvet amalgamerer på gullfellen, og blir senere frigjort ved elektrotermisk oppvarming av denne. Bæregassen fører kvikksølvdampen gjennom kvarts-kyvetten hvor absorpsjonen måles ved 253.7 nm ved kalddamp atomabsorpsjon.

NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2521-8