

PAH-forurensede sedimenter i nærområdet til Elkem i Kristiansand

Fase 1:

En samlet analyse av data fra Fiskåbukta og
Vesterhavn fra perioden 1983-2001

Fase 2:

Undersøkelser for å avklare eventuelle aktive
PAH-tilførsler



Hovedkontor

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

Sørlandsavdelingen

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

Østlandsavdelingen

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

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5005 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

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

Tittel PAH-forurensede sedimenter i nærområdet til Elkem i Kristiansand Fase 1: En samlet analyse av data fra Fiskåbukta og Vesterhavn fra perioden 1983-2001. Fase 2: Undersøkelser for å avklare eventuelle aktive PAH-tilførsler.	Løpenr. (for bestilling)	Dato
	4721-2003	04.09.2003
	Prosjektnr. Undernr.	Sider Pris
	O-21830/21844	66
Forfatter(e) Næs, Kristoffer Oug, Eivind Håvardstun, Jarle	Fagområde	Distribusjon
	Miljøgifter i sjøvann	
	Geografisk område	Trykket
	Vest-Agder	NIVA

Oppdragsgiver(e) Elkem i Kristiansand	Oppdragsreferanse
--	-------------------

Sammendrag Aktive PAH-tilførsler til sjøområdet ved Hovedkaia ved Elkem i Kristiansand er påvist gjennom tre runder med prøvetaking av prosess- og avrenningsvann. På grunnlag av disse målingene beregnes en årlig PAH-tilførsel via Fiskåbekken til det bedriftsnære sjøområdet til ca. 600 kg sum PAH (spenn 92-1353 kg) eller ca. 200 kg PAH målt som Borneff-6 (spenn 28-486 kg).

Fire norske emneord 1. Kristiansandsfjorden 2. Elkem 3. PAH 4. Sedimenter	Fire engelske emneord 1. Kristiansand fjord 2. Elkem 3. PAHs 4. Sediments
---	---

Kristoffer Næs
Prosjektleder

Kristoffer Næs
Forskningsleder
ISBN 82-577-4391-7

Jens Skei
Forskningsdirektør

PAH-forurensede sedimenter i nærområdet til Elkem i Kristiansand.

- Fase 1: En samlet analyse av data fra Fiskåbukta og Vesterhavn fra perioden 1983-2001
- Fase 2: Undersøkelser for å avklare eventuelle aktive PAH-tilførsler

Forord

Undersøkelsene i denne rapporten er gjennomført på oppdrag av Elkem i Kristiansand og tar for seg problemstillinger rundt årsaken til PAH-forurensede sedimenter i nærområdet til bedriften. Rapporten er organisert i to faser. Fase 1 er en gjennomgang av eksisterende data, mens fase 2 behandler nye data samlet for å dekke et behov framkommet under fase 1.

Hovedkontakt ved Elkem i Kristiansand har vært Jens Andreas Larsen. Han har også bistått i prøveinnsamlingen.

Fra NIVA har Kristoffer Næs hatt ansvaret for undersøkelsene. Eivind Oug har stått for hoveddelen av de statistiske analysene og rapporteringen av fase 1, Jarle Håvardstun har assistert på feltarbeidet og Mette Cecilie Lie har redigert rapporten.

Alle takkes for innsats.

Grimstad, 4. september 2003

Kristoffer Næs

Innhold

Sammendrag	6
1. Innledning	7
Fase 1: En samlet analyse av data fra Fiskåbukta og Vesterhavn fra perioden 1983-2001	8
2. Forurensning av PAH i Kristiansandsfjorden	9
3. Mål	11
4. Datagrunnlag	12
4.1 Stasjoner	12
4.2 PAH-forbindelser	12
4.3 Prøvetaking og analyser	13
5. Resultater	14
5.1 Overflatesedimenter	14
5.1.1 Transekt fra Elkem til Vesterhavn	14
5.1.2 Grunne områder i Fiskåbukta	16
5.1.3 Fiskåbukta og Vesterhavn	16
5.1.4 Komponentssammensetning i overflatesedimenter	17
5.2 Dypsnitt	20
5.2.1 Konsentrasjoner i dypsnitt	20
5.2.2 Komponentssammensetning	22
6. Konklusjoner og anbefalinger	24
6.1 Konklusjoner	24
6.2 Anbefalinger	24
7. Referanser	25
Fase 2: Undersøkelser for å avklare eventuelle aktive PAH-tilførsler	26
1. Mål	27
2. Feltarbeid og innsamling av prøver	28
3. Analyser	31
4. Resultater	32
4.1 Prosess-/avrenningsvann	32
4.2 Passive prøvetakere	34
4.3 Blåskjell	35
4.4 Sedimenter	36

5. Hovedkonklusjoner	42
6. Referanser	43
7. Vedlegg	44

Sammendrag

I Kristiansandsfjorden foregår det nå et arbeid med å rydde opp i forurensede sedimenter i henhold til en tiltaksplan for hele området. Nærområdet til Elkem i Kristiansand er også prioritert i tiltaksplanen. Imidlertid, før det har noen hensikt å foreta tiltak, må det avklares at det ikke finnes aktive kilder i området som vil føre til ny forurensning.

For å belyse dette er det først gjennomført en grundig analyse av det eksisterende datamateriale for sedimenter (fase 1). Fase 1 pekte på behovet for supplerende data. I fase 2 er det derfor målt PAH-innhold og -fordeling i avløpsvann, utsatte og stedegne blåskjell, utsatte passive vannprøvetakere (såkalte "SemiPermeable Membrane Device" - SPMD) og sedimenter. Avløpsvannet er samlet fra 6 prøvepunkter på bedriftsområdet, mens de andre prøvene er konsentrert til det bedriftsnære sjøområdet (Hovedkai og Lusevika).

Hovedkonklusjonene fra undersøkelsene er:

- De høyeste konsentrasjonene av PAH i sedimenter i Vesterhavn/Fiskåbukta finnes i nærområdet til Elkem i Kristiansand.
- Aktive PAH-tilførsler til sjøområdet ved Hovedkaia er påvist gjennom tre runder med prøvetaking av prosess- og avrenningsvann. På grunnlag av disse målingene beregnes en årlig PAH-tilførsel via Fiskaabekken til det bedriftsnære sjøområdet til ca. 600 kg sum PAH (spenn 92-1353 kg) eller ca. 200 kg PAH målt som Borneff-6 (spenn 28-486 kg).
- Analyser av passive vannprøvetakere (SPMD), blåskjell og sedimenter bekrefter aktive tilførsler. Den vertikale fordelingen av PAH i sedimentene ved Hovedkaia gir ikke klare indikasjoner på at det har skjedd endringer (reduksjoner) i PAH-tilførslene over tid.
- Det er ikke (eventuelt relativt sett liten) utlekking av PAH fra et tidligere deponi til Lusevika.
- Analysene av den vertikale fordelingen av PAH i sedimentene fra Lusevika viser forbedringer med lavere PAH-verdier i de øvre lagene sammenlignet med dypere liggende sedimentlag. Tiltak for å hindre utlekking ble gjort i 1980.
- En naturlig oppfølging av fase 2 vil være å vurdere konsekvensene, f.eks. spredningsproblematikk, knyttet til de kaimære, forurensede sedimentene.

1. Innledning

Forurensningsmyndighetene har nylig påpekt behovet for tiltak i områder med forurensede sedimenter. Kristiansandsfjorden er et slikt område og det foregår nå et arbeid med å rydde opp i forurensede sedimenter i henhold til en tiltaksplan for hele området. Som en respons på dette, er det eksempelvis i Hannevikbukta nylig satt i gang arbeid med overdekking av forurensede sedimenter.

Nærområdet rundt Elkem i Kristiansand er også prioritert i tiltaksplanen. Imidlertid, før det har noen hensikt å foreta tiltak, må det avklares at det ikke finnes aktive kilder i området som vil føre til ny forurensning. I Fiskåbukta har situasjonen ikke vært avklart.

På bakgrunn av dette har Elkem i Kristiansand satt i gang et arbeid med å klarlegge om det finnes aktive kilder, og i så fall få identifisert disse. Som en første fase av dette, ble NIVA bedt om å foreta en gjennomgang av alle data for PAH i området. Denne gjennomgangen skulle gi en oppdatert kunnskapsstatus og avklare i hvilken grad tidligere undersøkelser kunne antyde noe om aktive kilder i området.

Konklusjonen fra fase 1 var at det ikke kunne utelukkes at det fremdeles var PAH-utslipp fra bedriften. Som en fase 2, ble det anbefalt å styrke datagrunnlaget med nye analyser av prosess-/avrenningsvann, analyser av PAH i sjøvann samt gjennomføre ytterligere sedimentundersøkelser i nærområdet til kaiene.

**PAH-forurensede sedimenter i nærområdet til
Elkem i Kristiansand.**

**Fase 1: En samlet analyse av data fra Fiskåbukta og
Vesterhavn fra perioden 1983-2001**

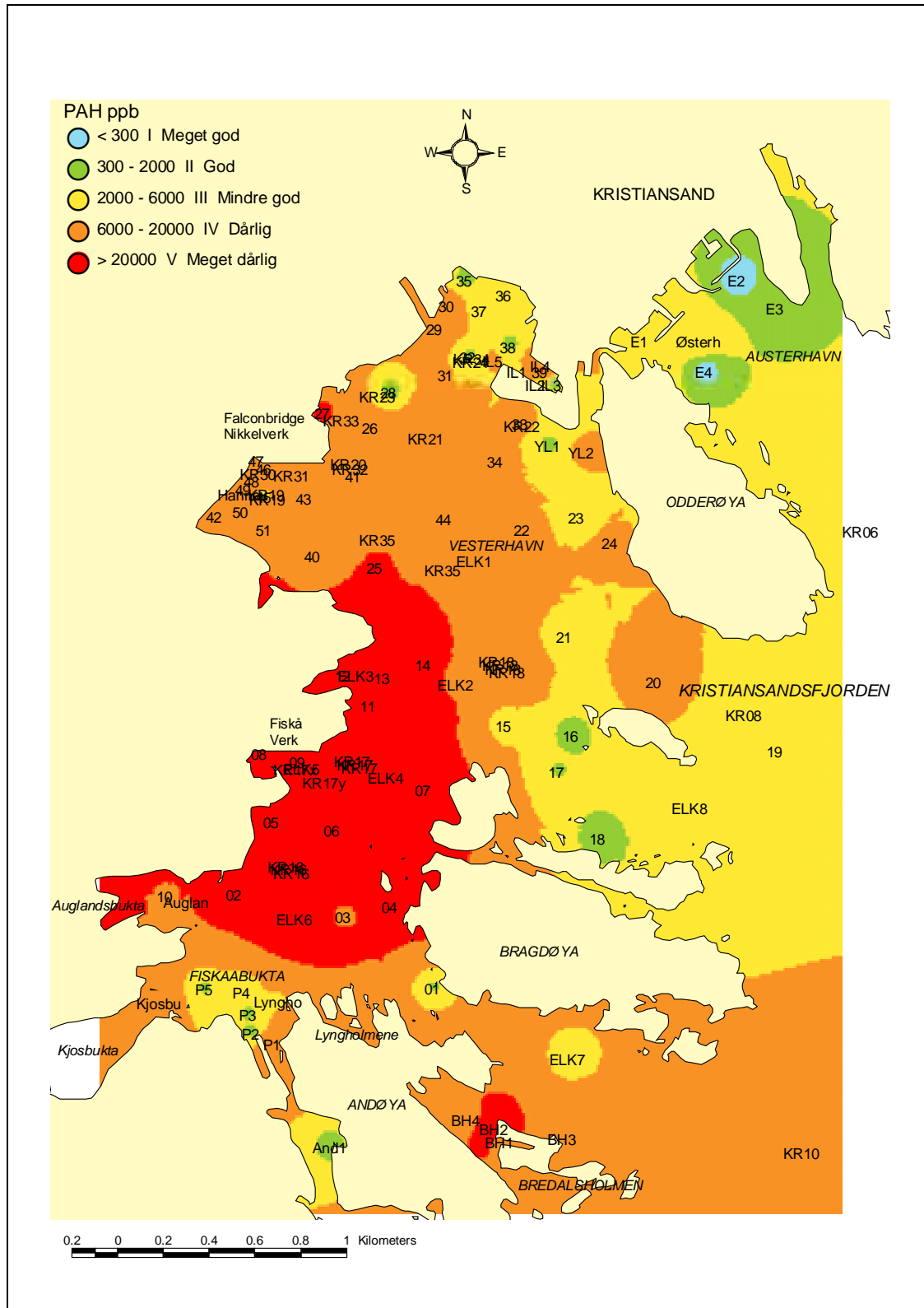
2. Forurensning av PAH i Kristiansandsfjorden

Betydelig forurensning av PAH i Kristiansandsfjorden ble påvist ved basisundersøkelsen i 1983 (Næs 1985). Det ble klart allerede ved denne undersøkelsen at hovedkilden til forurensningen var Elkem i Kristiansand. Undersøkelsen omfattet PAH både i bunnsedimenter og i organismer.

Etter 1983 har det vært foretatt undersøkelser av PAH i bunnsedimenter ved Fiskå i 1991 (Næs 1992), 1996 (Knutzen et al. 1998) og 2001 (Næs 2001, Næs & Rygg 2001, Stoveland Consult 2001). De mest omfattende undersøkelsene ble foretatt i 1991 (8 stasjoner) og 2001 (45 stasjoner). Undersøkelsen i 2001 omfattet større deler av Kristiansandsfjorden og inkluderte en detaljert kartlegging av PAH utenfor Hannevika og i Kristiansands havneområde (Næs & Rygg 2001). I rapporten fra undersøkelsen ble det gitt en oppsummering av resultater for alle årene over fordelingen av PAH i bunnsedimentene (Figur 1).

I 1991 og 1996 ble det tatt parallelle prøver (replikater) på en stasjon i Fiskåbukta for å beregne variansen ved prøvetakingen. Dette er en vesentlig informasjon for å kunne fastslå endringer i tid på overvåkingsstasjoner. Ved flere undersøkelser har det også vært analysert dypsnitt i sedimentet for å beskrive vertikalfordeling av PAH i bunnsedimentet. I utgangspunktet vil vertikalfordelingen gjenspeile en historisk utvikling i tilførsler, men mønsteret kan forstyrres eller brytes ned ved naturlige organismers graveaktivitet (bioturbasjon) eller ved fysisk oppvirvling av overflatesediment, f.eks. ved propellstrøm fra skip. Presis tolkning av dypsnitt forutsetter at sedimentene er uforstyrret og gradvis bygges opp ved jevn partikkelavsetning.

I 2001 ble det gitt en samlet karakterisering av miljøgifttilstanden i Kristiansandsfjorden som ledd i utarbeidelsen av en tiltaksplan for Kristiansandsfjorden (Næs & Rygg 2001). Her ble et to-tall stasjoner prøvetatt og analysert for bl.a. Ni, HCB, PCB og PAH. Nylig er det laget en samlet vurdering av risikoaspekter ved forurensede sedimenter med utgangspunkt i tilstanden i Kristiansandsfjorden (Skei et al. 2002). I denne vurderingen blir det antydnet at PAH i Fiskåbukta hadde 'frisk' karakter og kunne komme fra kilder som ikke er kjente.



Figur 1. Kart med isolinjer over fordeling av PAH i overflatesedimentene (0-2 cm) i Kristiansandsfjorden basert på SFTs klassifisering av miljøtilstand. Kartet er utarbeidet på grunnlag av kjente undersøkelser fra 1983 til 2001. Prøvetakingsstasjoner er vist med stasjonsnummer. Stasjoner kodet med KR er prøvetatt i 1983 og 1996, stasjoner kodet med ELK er prøvetatt i 1991, mens stasjoner kodet med P (Promeco), E (Østerhavn) og uten kode er prøvetatt i 2001. Fra Næs & Rygg (2001).

3. Mål

Den foreliggende datagjennomgangen skal gi en oppdatert kunnskapsstatus med hensyn på forekomst, omsetning og mulige kilder for PAH i Fiskåbukta. Dette har følgende delmål:

- foreta en samlet analyse av alle data for PAH i bunnsedimentene i Fiskåbukta og nærliggende områder med sikte på å beskrive fordelingsmønstre og endringer i tid
- avklare om materialet indikerer tilstedeværelse av aktive kilder i området
- gi status for dagens kunnskap om kilder og omsetning
- være retningsgivende for videre undersøkelser

4. Datagrunnlag

4.1 Stasjoner

I denne analysen er det benyttet resultater fra følgende stasjoner ved de enkelte undersøkelsene (se Figur 1):

- 1983: Overflatesedimenter fra Fiskåbukta (st. 17, 17x) og i Vesterhavn (st. 18), dypsnitt fra en stasjon ved ytre kai ved Fiskå (st. 17x) (Næs 1985)
- 1991: Overflatesedimenter fra Fiskåbukta (st. 2-6) og Vesterhavn (st. 1), dypsnitt fra en stasjon i Fiskåbukta (st. 4) (Næs 1992)
- 1996: Overflatesedimenter fra Fiskåbukta (st. 17, Kjos, Lyngholmen) (Knutzen et al. 1998)
- 2001: Overflatesedimenter fra Fiskåbukta (st. 1-15, Promeco 1-5), Vesterhavn (st. 22-45) og Østerhavn (E1, E3), dypsnitt fra indre kai ved Fiskå (st. 1-3), ved Promeco (st. 3), ytre Hannevika (st. 41, 43, 45) og i Vesterhavn (st. 44) (Næs 2001, Næs og Rygg 2001, Stoveland Consult 2001)

De aller fleste stasjoner er undersøkt bare en gang. Stasjoner som er sammenfallende og som representerer tidsutvikling er (overflatesedimenter):

- Fiskåbukta sentralt: st. 17 1983, st. 4 1991, st. 17 1996. Stasjon 06 2001 var plassert litt lenger sørvest, men representerer trolig samme belastning.
- Fiskå kai (ytre): st. 17x 1983, st. 5 1991, st. 09 2001. Plasseringen av st. 17x 1983 er usikker.
- Lusevika ved Fiskåtangen: st. 3 1991, st. 12 2001
- Vesterhavn midtfjords: st. 18 1983, st. 1 1991, st. 22 2001. Prøvene har vært tatt på litt forskjellig sted og dyp, men representerer grovt sett samme avstand fra Elkem i Kristiansand.

På stasjon 4 1991 og 17 1996 sentralt i Fiskåbukta ble det tatt parallelle prøver av overflatesediment.

4.2 PAH-forbindelser

Ved undersøkelsene i 1983, 1991 og 1996 ble det analysert for 25-30 enkeltforbindelser fra naftalen til benzo(ghi)perylen, men i mange prøver ble det ikke målt verdier for alle forbindelsene. Generelt ble det karakterisert flest forbindelser i prøver med høye totalkonsentrasjoner. Utvalget begrenses bl.a. av at mange forbindelser finnes i lave konsentrasjoner og faller under analyseinstrumentenes deteksjonsgrenser. I 2001 ble det analysert for et standardisert utvalg på 16 forbindelser.

I denne analysen er utvalget redusert til de 12 mest hyppig forekommende forbindelsene. Disse er (med forkortelse i parentes):

Fluoren	(Flu)
Fenanthren	(Fen)
Antracen	(Ant)
Fluoranten	(Fla)
Pyren	(Pyr)
Benzo(a)antracen	(BaA)
Trifenylen/Chrysen	(Tri)
Benzo(b+j+k)fluoranten	(sBF)
Benzo(a)pyren	(BaP)
Indeno(1,2,3-cd)pyren	(IPyr)

Dibenz(a,c/a,h)antracen (DBA)
Benzo(ghi)perylene (BPer)

Illustrasjoner av totalsum for PAH refererer til summen av de 12 forbindelser nevnt ovenfor. I noen tilfeller er forbindelsene inndelt i 'lette', 'middeltunge' og 'tunge' basert på molekylvekt. Denne inndelingen er:

Lette PAH: Flu, Fen, Ant, Fla, Pyr (molekylvekt 166-202)
Middel PAH: BaA, Tri, sBF, BaP (molekylvekt 228-252)
Tunge PAH: IPyr, BPer, DBA (molekylvekt 276-278)

4.3 Prøvetaking og analyser

Sedimentprøvene er innsamlet med grabb eller kjerneprøvetaker. For nærmere beskrivelse av prøvetaking og kjemiske analysemetoder henvises til beskrivelser i de enkelte rapportene.

5. Resultater

5.1 Overflatesedimenter

5.1.1 Transekt fra Elkem til Vesterhavn

Konsentrasjoner av PAH på fire undersøkelseslokaliteter fra Elkem til Vesterhavnen i perioden 1983-2001 er vist i Figur 2. Konsentrasjonene ved kaianlegget til Elkem i Kristiansand var svært høye (Figur 2A). Det var et markert fall i konsentrasjoner ut til midt i Fiskåbukta, mens det var et ytterligere fall til midtfjords i Vesterhavn. I Lusevika var konsentrasjonene klart lavere enn ved Fiskå kai, men litt høyere enn midt i Fiskåbukta. Samlet sett viser resultatene at det var en klar gradient i konsentrasjoner fra Elkem i Kristiansand til midtfjords i Vesterhavn. Konsentrasjonsgradienten var like tydelig både i 1983, 1991 og 2001.

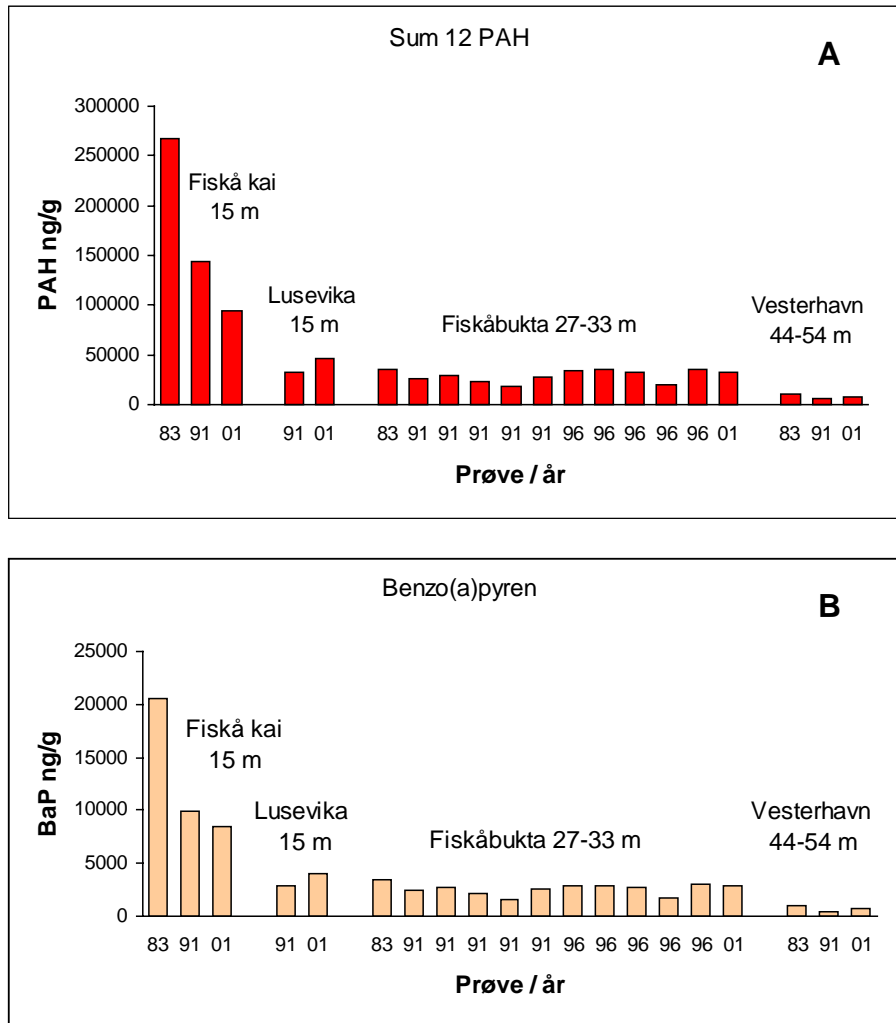
Prøvene tatt utenfor kaianlegget ved Elkem i Kristiansand kan indikere en nedgang i konsentrasjoner fra 1983 til 2001. Det er imidlertid ikke klart om dette er reelt, fordi plasseringen av prøvetakingslokalitetene kan ha vært forskjellig ved de tre undersøkelsene. Det er særlig plasseringen av prøven i 1983, som bare er markert omtrentlig på kart (se Næs 1985), som er usikker. Den raskt fallende konsentrasjon ut til midt i Fiskåbukta indikerer at det var markerte konsentrasjonsgradienter ut fra kaiområdet.

Midt i Fiskåbukta har det ikke vært noen større endringer i undersøkelsesperioden, vist ved at konsentrasjonene i 1996 og 2001 var på nivå med prøven fra 1983. I 1991 var det noe lavere konsentrasjoner. Forskjellen mellom 1991 og 1996, de to årene det ble tatt parallelle prøver, ble funnet å være statistisk signifikant på 5% nivå ($t = 2.84$, $p = 0.016$, $df = 11$). Dette kan tolkes som at konsentrasjonene har økt etter 1991, i alle tilfeller kan det ikke vises til noen nedgang på denne lokaliteten.

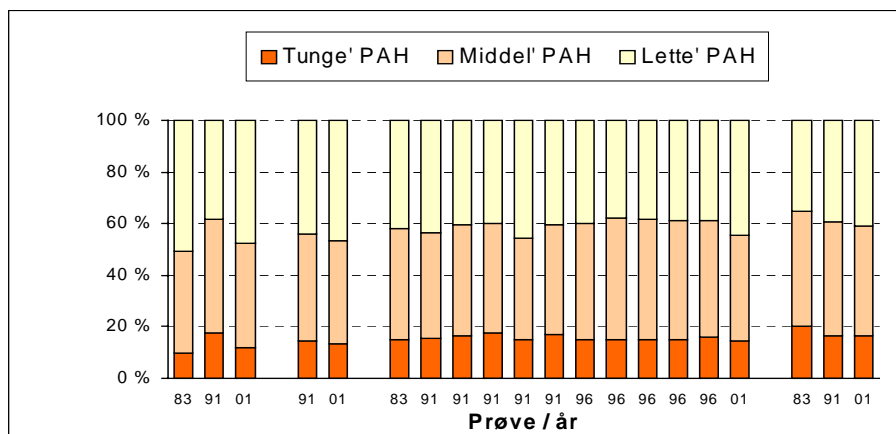
Variasjonskoeffisienten (forholdet mellom standardavvik og middelvei) var henholdsvis 18% og 20% for prøveseriene fra 1991 og 1996. Dette kan betraktes som et mål for feltbetinget variasjon, som i hovedsak skyldes at PAH vil være noe ujevnt fordelt i sedimentet innenfor en prøvetakingsstasjon. Ved å legge dette til grunn kan det grovt sett antas en usikkerhet i PAH-målingene på +/- 20%. Forskjellen mellom de to prøvene fra Lusevika (1991 og 2001) var lavere enn denne marginen, mens forskjellen mellom prøvene fra Fiskå kai var høyere.

I Figur 2B er fordelingen av forbindelsen benzo(a)pyren vist. Figuren viser at denne forbindelsen hadde nær samme fordeling som totalkonsentrasjonene (Figur 2A).

I Figur 3 er den relative komponentsammensetningen i prøvene vist. Med unntak for enkelte prøver, var det en gradvis avtagende andel av lette PAH-forbindelser fra Elkem og Lusevika til Vesterhavn og en tilsvarende gradvis økning av tunge forbindelser. Dette indikerer at det er en endret komponentsammensetning med avstand fra Elkem.



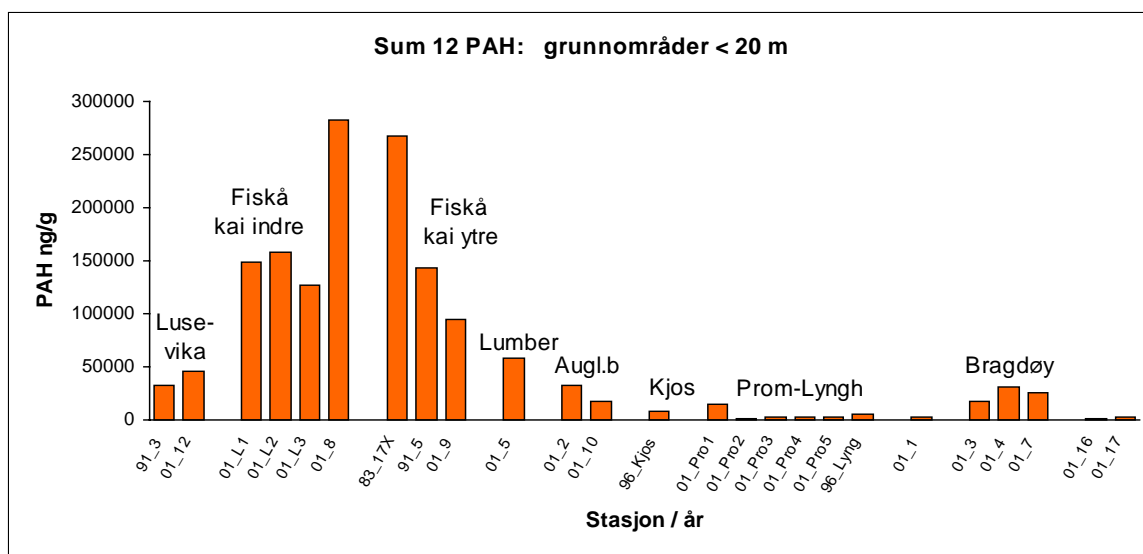
Figur 2. Konsentrasjon av PAH i i overflatesedimenter i et transekt fra Fiskå kai til Vesterhavn: prøver fra 1983-2001. For lokaliteten i Fiskåbukta er fem parallelle prøver fra hvert av årene 1991 og 1996 tatt med. A: sum av 12 forbindelser (Flu, Fen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Tri, sBF, BaP, IPyr, BPer, DBA). B: forbindelsen benzo(a)pyren (BaP).



Figur 3. Relativ komponentsammensetning for PAH i overflatesediment i et transekt fra Fiskå kai til Vesterhavn: prøver fra 1983-2001. Ved komponentsammensetningen er følgende regnet til de enkelte gruppene av forbindelser: Lette PAH: Flu, Fen, Ant, Fla, Pyr; middeltunge PAH: BaA, Tri, sBF, BaP; tunge PAH: IPyr, BPer, DBA.

5.1.2 Grunne områder i Fiskå bukta

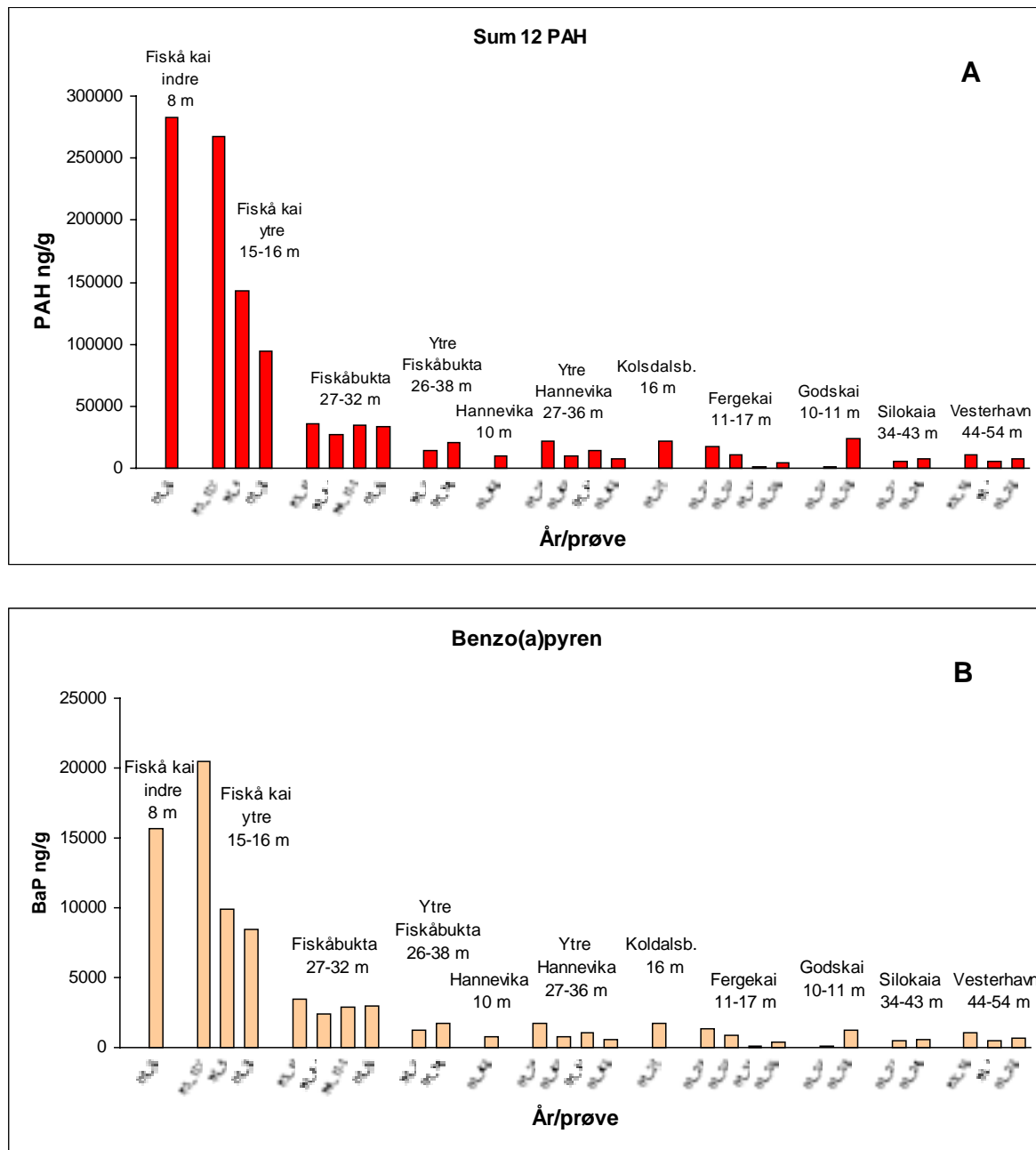
Konsentrasjonen av PAH i grunne områder i Fiskåbukta er vist i Figur 4. De fleste prøvene er fra 2001 da det ble innsamlet et større materiale fra ulike lokaliteter i området. Figuren viser tydelig at det var betydelig høyere konsentrasjoner i nærområdet ved Fiskå (indre bukt og kaianlegg) enn ellers i Fiskåbukta. Konsentrasjonene var også høye ved Lumber, men avtok innover til Auglandsbukta og Kjos i økende avstand fra Elkem i Kristiansand. Det var en mindre, men tydelig økning ved Bragdøya på lokaliteter som ligger tvers overfor Elkem i Kristiansand. Innerst i Fiskåbukta ved bedriften Promeco var det en økning på grunt vann nærmest bedriften, men ellers forholdsvis lave verdier. Resultatene viser at Elkem i Kristiansand er den eneste betydelige kilden i området. Det kan synes som hovedkilden finnes ved kaianlegget eller i bukta innenfor kaia. Trolig er det en mindre kilde ved Promeco.



Figur 4. Konsentrasjon av PAH i overflatesedimenter på grunne stasjoner (< 20 m) ved Elkem i Kristiansand og i Fiskåbukta. Stasjonene er arrangert i rekkefølge langs land fra Lusevika innover langs nordsiden av Fiskåbukta og utover på sydsiden ved Bragdøya. Lokaliteten Fiskå kai indre markerer bukten ved innerenden av kaianlegget ved Elkem i Kristiansand.

5.1.3 Fiskåbukta og Vesterhavna

Konsentrasjonen av PAH i et større område av Fiskåbukta og Vesterhavna er vist i Figur 5. Figuren viser tydelig at det var de klart høyeste konsentrasjonene i nærområdet ved Elkem i Kristiansand (indre bukt og kaianlegg). Det var klart lavere, men allikevel forholdsvis høye konsentrasjoner av PAH utenfor Falconbridge nikkerverk (ytre Hannevika), Kolsdalsbukta og ved fergehavna. Resultatene indikerer at Elkem i Kristiansand er den betydeligste kilden i området, men at det finnes andre og mindre kilder flere steder i omkring Vesterhavna.



Figur 5. Konsentrasjon av PAH i overflatesedimenter ved Elkem i Kristiansand, i Fiskåbukta og i Vesterhavnen. Lokalitetene er arrangert i rekkefølge langs land fra Fiskåbukta i sørvest til Odderøya (Silokaia) i nordøst. Vesterhavnen 44-54 m er stasjoner midt i Vesterhavnenområdet. A: sum av 12 forbindelser (Flu, Fen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Tri, sBF, BaP, IPyr, BPer, DBA). B: forbindelsen benzo(a)pyren (BaP).

5.1.4 Komponentensammensetning i overflatesedimenter

I Figur 6 og 7 er det vist mer detaljerte analyser av komponentensammensetningen av PAH ved Elkem og i Vesterhavnenområdet. Analysene er utført ved 'Prinsippal komponent-analyse' som er en matematisk teknikk hvor et større antall variable (her PAH forbindelser) kan analyseres samtidig over et større antall prøver. Analysen illustrerer hvilke prøver som ligner hverandre med hensyn på komponentensammensetning (her PAH-profil) og hvilke som er forskjellige. Samtidig gir analysen en fremstilling av hvordan forbindelsene korrelerer med hverandre og hvordan de er fordelt over prøvene. I plott fra analysene er prøvene illustrert ved punkter mens PAH-forbindelsene er vist ved vektorer.

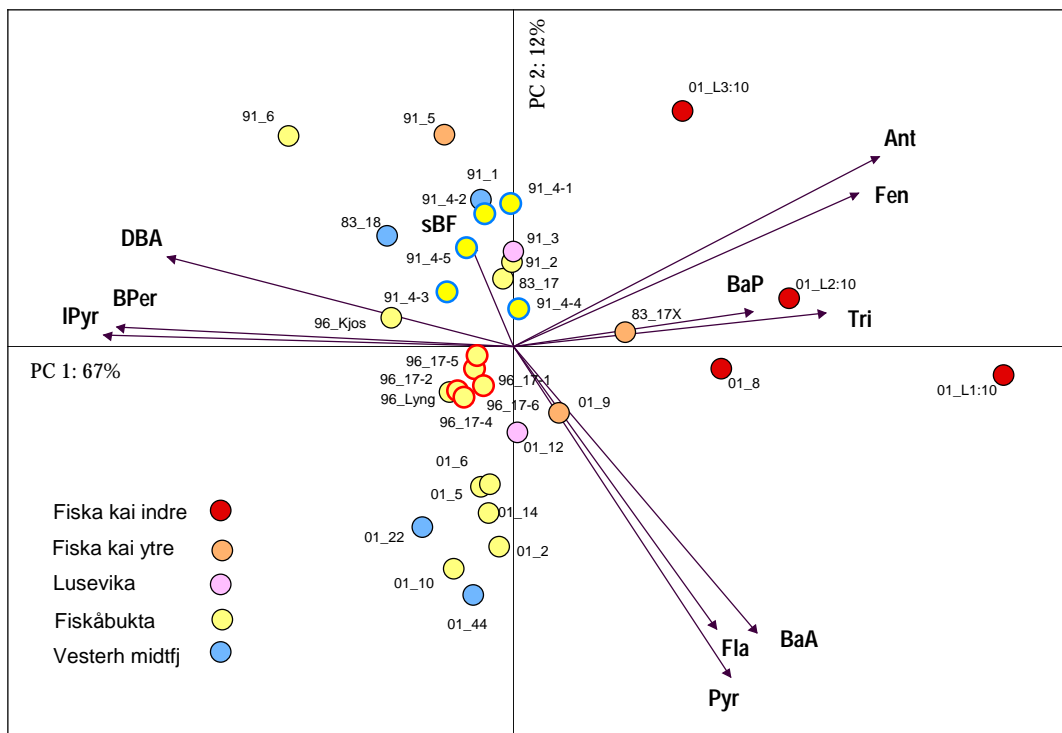
Nærliggende prøvepunkter viser prøver som har lignende profil. Komponentvektorer som peker i samme retning viser korrelerte forbindelser. Analysen er utført som dobbelsentert PCA, dvs at prøvene sammenlignes på basis av relativ komponentsammensetning.

Figur 6 viser en analyse av prøver fra Fiskå kaiområde, Fiskåbukta og midtfjords i Vesterhavn. Hovedmønsteret i analysen utgjøres av en klar profilmforskjell mellom prøver fra Fiskå kaiområde og prøvene fra Fiskåbukta og Vesterhavn. Prøvene fra indre kai ligger ut til høyre i diagrammet i retning for lette forbindelser (Fen, Ant), mens prøvene fra Fiskåbukta og Vesterhavn ligger mot venstre i retning for tunge forbindelser (DBA, BPer og IPyr). Prøvene fra ytre kai ved Fiskå og Lusevika plasseres i mellom. Dette viser at PAH-profilene gradvis endret seg fra indre kai, hvor det var en relativ overvekt av lette forbindelser, og til Fiskåbukta og Vesterhavn, hvor det var relativt mer av tyngre forbindelser. Forskjellene mellom Fiskåbukta og Vesterhavn var små, men det kan antydes en viss tendens til noe tyngre komponenter i Vesterhavn, vist ved at prøvene samlet sett ligger litt lenger mot venstre. Denne kontrasten fremkommer på første akse (PC 1) som fanger opp to tredeler av variansen i datamaterialet.

Profilforandringene var tydelige i datasettet for 1983 (transekt over st. 17x – 17 – 18) og 2001 (transekt over st. 8 – 9 – 12 – 14 - 22), mens de ikke var tydelige i 1991. I diagrammet er parallellprøvene fra 1991 (st. 4) og 1996 (st. 17) sentralt i Fiskåbukta markert særskilt med henholdsvis blå ring og rød ring. Prøvene fra 1991 viser noe innbyrdes spredning, mens prøvene fra 1996 har svært god samling. Spredningen for 1991-prøvene er større enn forskjellen til de samtidige prøvene fra Vesterhavn (91_1) og Lusevika (91_3). Dette viser at det i dette datasettes ikke kan påvises like tydelig profil-gradienter som i de andre datasettene.

Prøvene fra 2001 ligger alle med unntak for prøvene fra indre kai nedover i diagrammet i retning for komponentene fluranten, pyren og benzo(a)anthracen (Fla, Pyr, BaA). Dette indikerer at prøvene har en relativt større andel av disse komponentene. Denne kontrasten fremkommer på andre akse (PC 2), men utgjør en vesentlig mindre varianskomponent (12 %) enn hovedmønsteret ovenfor.

Bortsett fra den økte andelen av Fla, Pyr og BaA i 2001, tyder ikke analysen på at det har vært vesentlige forandringer i PAH-profilen mellom årene. Dette vises ved at prøvene fra det ytre kaiområdet (st 17x 1983, st 5 1991, st 09 2001), Lusevika (st. 3 1991, st 12 2001), sentralt i Fiskåbukta (st. 17 1983, st 4 1991, st 17 1996, st 06 2001) og midtfjords i Vesterhavn (st. 18 1983, st 1 1991, st 22 og 44 2001) innbyrdes ligger i omtrent samme posisjon i forhold til hovedgradienten (akse 1). Dette må tolkes som at det ikke har vært noen vesentlige forandringer i det relative innhold av de letteste og tyngste forbindelsene i noen del av undersøkelsesområdet. Unntak gjelder kanskje for prøven fra ytre kai i 1991 (st. 5 1991), men hele prøveserien fra 1991 har altså mindre tydelige mønstre enn de andre seriene.

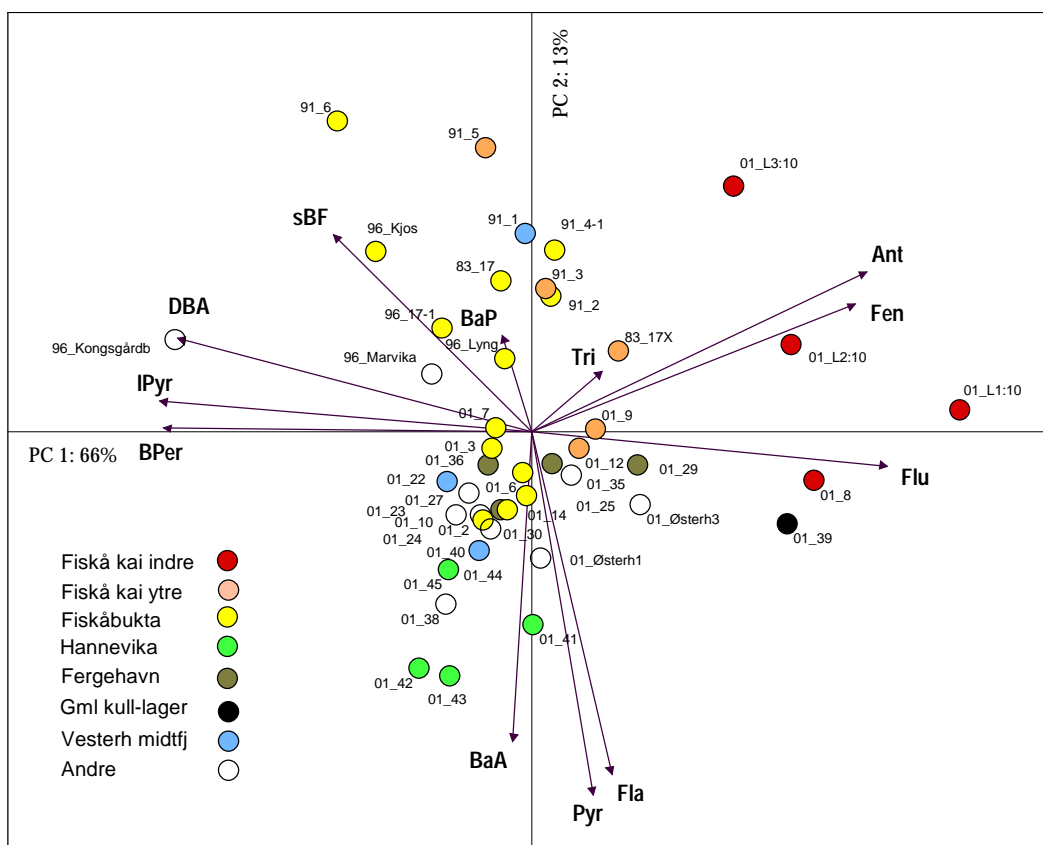


Figur 6. Sammenfattende analyse av PAH-profiler i overflatesedimenter fra Fiskåbukta og midtjords i Vesterhavn utført ved Prinspal komponentanalyse (PCA). Analysen omfatter prøvene på transekt fra Elkem i Kristiansand til Vesterhavn (se Figur 2), samt prøver tatt ved indre kai ved Elkem i Kristiansand og i indre Fiskåbukta. Forbindelsen fluoren (Flu) mangler i enkelte prøver og er ikke tatt med i analysen.

I Figur 7 er det vist en større analyse hvor PAH-prøvene fra Fiskå kai (Elkem) og Fiskåbukta er sammenlignet med prøver fra Hannevika, Kolsdalsbukta, Kristiansand havn og Silokaia. I tillegg er prøver fra Østerhavns og Kongsgårdbukta tatt med. Det er ikke tatt med parallellprøver. Analysen viser de samme hovedmønstrene som ovenfor (Fig. 6). Prøvene fra Fiskå kai skiller seg ut med relativ overvekt av lette forbindelser, men det kan noteres at en prøve fra Kristiansand havn tatt på innsiden av Lagmannsholmen der det tidligere kull-lageret var plassert (st. 01-39), hadde lignende profil. Prøvene fra Hannevika skilte seg ut ved å ha relativt mer av fluoranten, pyren og benzo(a)anthracen (Fla, Pyr, BaA). Ellers hadde Kristiansand havn (fergehavna) en profil som tilsvarte Fiskåbukta og ytre kaiområde ved Elkem.

Også denne analysen viser at prøvene fra 2001 hadde en generelt større andel av forbindelsene Fla, Pyr og BaA. det er vanskelig å påpeke grunner for dette. Spekulative forklaringer kan være enten generell økning over hele området, eller analyseforskjeller

Samlet sett viser dette at de indre områdene ved Elkem i Kristiansand har en karakteristisk profil med relativ forhøyd andel av lette PAH-forbindelser. Det er mulig at dette er en 'kull'-profil, tatt i betraktning likheten til prøven fra det gamle kull-lageret, men det er ikke mye grunnlag for denne konklusjonen. Profilen endrer seg raskt med avstand fra bedriften og er allerede sentralt i Fiskåbukta lik en mer generell profil for Vesterhavnområdet. Lignende profiler finnes i Kristiansand havn (fergehavna), Østerhavns og Marvika. Dette kan tyde på at også andre kilder bidrar til sammensetningen av PAH med avstand fra Elkem, men må være mere marginale bedømt ut fra totalkonsentrasjonene.



Figur 7. Prinsipal komponentanalyse (PCA) av PAH i overflatesediment ved Elkem i Kristiansand, i Fiskåbukta og Vesterhavnen.

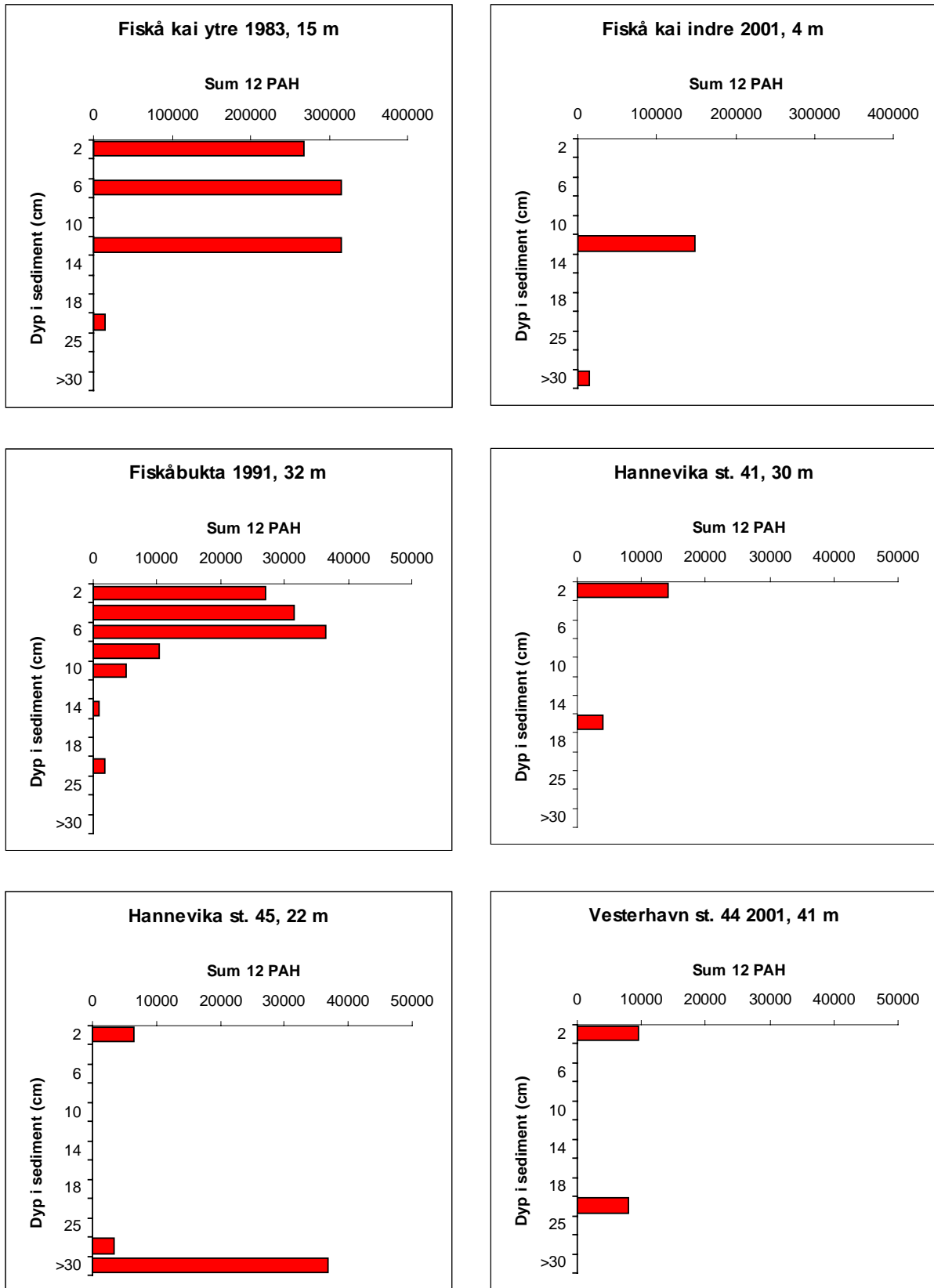
5.2 Dypsnitt

5.2.1 Konsentrasjoner i dypsnitt

Konsentrasjoner av PAH i dypsnitt på stasjoner ved Elkem i Kristiansand, sentralt i Fiskåbukta og i Vesterhavnen er vist i Figur 8. Prøvene tatt nær Elkem i Kristiansand indikerte at konsentrasjonene var høye ned til 15-20 cm dyp i sedimentet. Prøvene fra indre kaiområdet i 2001 (Stoveland Consult 2001) gir imidlertid ikke grunnlag for å karakterisere noen fordeling i og med at bare to dypsjikt (10-20 cm og 50-60 cm) ble målt. Ved denne undersøkelsen ble tre nærliggende stasjoner analysert. Resultatene for disse var nokså like.

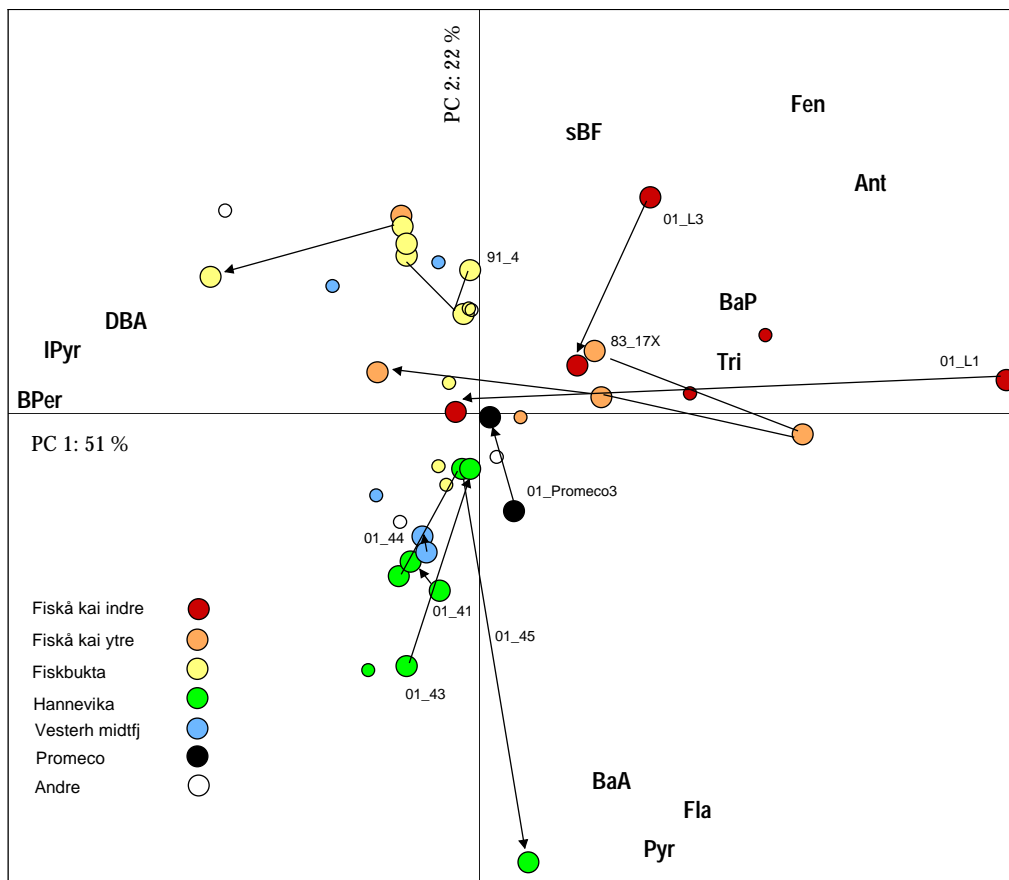
Sentralt i Fiskåbukta var det høye konsentrasjoner ned til omkring 6-8 cm dyp. Konsentrasjonene falt raskt dypere i sedimentet.

I Hannevika og midt fjords i Vesterhavnen var det generelt mindre sterke forskjeller mellom overflatesedimenter og prøver tatt dypere nede i sedimentet. På en lokalitet i Hannevika nær kaianlegget til Falconbridge var det en kraftig økning i konsentrasjonene i et dypsjikt ved overgang til leireholdig sediment. Bunn sedimentet utenfor Falconbridge består i stor grad av industrislam, og økningen kan ha sin årsak i spesielle forhold i dette bunnsedimentet.



Figur 8. Konsentrasjon av PAH i dypsnitt fra Fiskå kai, Fiskåbukta og Vesterhavn. Konsentrasjonen er sum av 12 forbindelser (Flu, Fen, Ant, Fla, Pyr, BaA, Tri, sBF, BaP, Ipyr, Bper, DBA). Merk forskjellig akse på figurene for Fiskå kai og øvrige.

5.2.2 Komponent sammensetning



Figur 9. Prinspal komponentanalyse (PCA) av PAH-profiler i dypsnitt i sedimenter fra Elkem i Kristiansand, i Fiskåbukta og Vesterhavnen. I analysen er følgende stasjoner og sedimentdyp (cm) tatt med: Fiskå kai indre: Stoveland Consult 2001 st. L1 (10, 50), st. L3 (10, 50); Fiskå kai ytre: st. 17x 1983 (0, 4, 10, 18); Fiskåbukta: st. 4 1991 (0, 2, 4, 6, 8, 12); Hannevika: st. 41 (0, 15), st. 43 (0, 60), st. 45 (0, 30, overgang leire); Vesterhavnen midtfjords: st. 44 (0, 20); Promeco: st. 3 2001 (0, 30). Piler forbinder prøver fra samme snittserie fra overflate til dypeste snitt. Andre stasjoner (overflatesedimenter) i analysen er vist ved små symboler. Vektorer for PAH-forbindelser er ikke inntegnet for klarhets skyld. Forbindelsen fluoren (Flu) mangler i enkelte prøver og er ikke tatt med i analysen.

Figur 9 viser en Prinspal komponentanalyse for dypsnittene for PAH fra Elkem i Kristiansand, Fiskåbukta og Vesterhavnområdet. I analysen er det også tatt med et utvalg av overflateprøver fra de samme eller nærliggende stasjoner. Hovedmønsteret i analysen er som for overflatesedimenter (Fig. 7) hvor prøvene fra Fiskå kai skiller seg ut med relativ overvekt av lette forbindelser (Fen, Ant), mens prøvene fra Hannevika og Vesterhavnen er karakterisert med relativt større andel av komponentene Fla, Pyr og BaA.

Analysen viser at i alle snittseriene fra kaiområdet ved Elkem i Kristiansand har de dypeste snittene en PAH-profil som er preget av tyngre forbindelser enn overflatesedimentene. I figuren fremkommer dette ved at pilene som trekkes fra overflateprøven til dypeste snitt peker mot venstre i plottet i retning av de tunge PAH-forbindelsene. Snittseriene fra Hannevika, Vesterhavnen og Promeco innerst i Fiskåbukta viser ikke dette mønsteret. I disse prøvene er det bidraget av de 'middeltunge' PAH-forbindelsene som varierer, vist ved at forbindelsespilene peker langs den vertikale akse. I alle

prøvene med unntak for dypeste snitt på st. 45, avtok de middeltunge PAH-forbindelsene. På det dypeste snittet på st. 45, som var tatt ved overgang til leiresediment, økte de igjen.

Profilforandringene må tolkes som at lette PAH-forbindelser i sedimentene nær Elkem i Kristiansand gradvis lekker ut og eller nedbrytes. Dette kan ha med partikkelbinding, løselighet og sedimentprosesser å gjøre. Forandringene mot sedimentdyp var tilsvarende som forandringene med avstand fra Elkem i Kristiansand. Hvis dette er tilfelle, bør også det bety at den "lettere" profilen i gradient mot nærområdet til bedriften skyldes eksisterende tilførsler.

6. Konklusjoner og anbefalinger

6.1 Konklusjoner

Denne datagjennomgangen har vist:

- De høyeste konsentrasjonene finnes i nærområdet til Elkem i Kristiansand. Den viktigste kilden må derfor være knyttet til verket. Konsentrasjonene avtar med avstand fra verket.
- PAH fra verket synes å ha en relativ overvekt av lette forbindelser. Dette karaktertrekket skiller kilden fra andre kilder i Vesterhavn og Fiskåbukta, men karaktersignalet taper seg fort med avstand fra kilden. Dette kan være et signal om at det fremdeles eksisterer aktive kilder i området.
- PAH i midtfjords i Vesterhavna har en 'generell' komponentsammensetning som ikke skiller seg klart fra PAH midt i Fiskåbukta eller i Kristiansand havn. Det er sannsynlig at Elkem i Kristiansand er den viktigste bidragsyteren til forurensningen av PAH, men trolig er det flere kilder som gir bidrag.
- Det kan ikke påvises noen vesentlige forandringer i påvirkningen over tid (1983-2001), hverken i totalkonsentrasjoner eller i komponentsammensetning.

6.2 Anbefalinger

- Det er behov for å styrke datagrunnlaget med nye analyser av PAH fra prosess-/avrenningsvann fra området
- Det er behov for å styrke datagrunnlaget med analyser av PAH i sjøvann (SPMD) og blåskjell
- Det er behov for å styrke datagrunnlaget med nye analyser av sedimentkjerner fra nærområdet til bedriften. Hvis mulig, bør disse dateres.

7. Referanser

- Knutzen J, Næs K, Berglind L, Biseth A, Brevik EM, Følsvik N, Schlabach M. 1998. Overvåking av miljøgifter i sedimenter og organismer fra Kristiansandsfjorden 1996. Statlig prog. forurensningsovervåk. 729/98. NIVA rapport nr. 3833. 181 s.
- Næs K. 1985. Basisundersøkelse i Kristiansandsfjorden. Delrapport II. Metaller i vannmassene, metaller og organiske miljøgifter i sedimentene, 1983. Statlig prog. forurensningsovervåk. 193/85. NIVA rapport nr. 1754. 62 s.
- Næs K. 1992. PAH i sedimenter utenfor Elkem Fiskaa, Kristiansand 1991. NIVA rapport nr. 2753. 44 s.
- Næs, K 2001. Sedimentundersøkelse i sjøområdet ved Maritime Promeco AS, Kristiansand. NIVA Sørlandsavdelingen, notat O-20247. 19 s.
- Næs K, Rygg B. 2001. Tiltaksplan for opprydding i forurensede sedimenter i Kristiansandsfjorden. Kartlegging av konsentrasjoner i sedimentet i 2001 samt kartfremstilling av resultater fra tidligere undersøkelser. NIVA rapport nr 4371. Oslo. 43 s.
- Skei J, Olsgard F, Ruus A, Oug E, Rygg B. 2002. Risikovurderinger knyttet til forurensede sedimenter – med fokus på Kristiansandsfjorden. SFT rapport TA 1864/2002 (under trykking). 106 s.
- Stoveland Consult 2001. Sedimentprøvetaking ved Lumber industriområde, Vågsbygd. Delrapport. Miljøanalyser av bunnsedimenter. Rapport Stoveland Consult / ViaNova, Kristiansand. 19 s + vedlegg.

**PAH-forurensede sedimenter i nærområdet til
Elkem i Kristiansand.**

**Fase 2: Undersøkelser for å avklare eventuelle
aktive PAH-tilførsler**

1. Mål

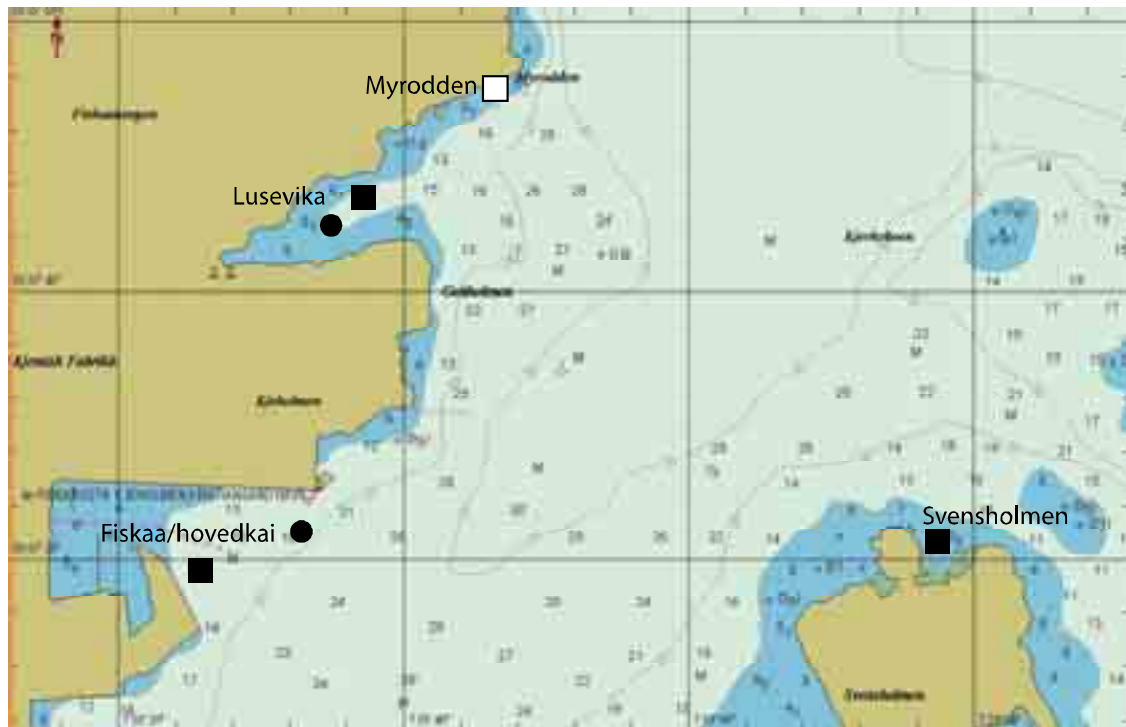
Ut fra resultatene og anbefalingene i fase 1, var målet for undersøkelsene i fase 2 å søke og avklare eventuelle aktive tilførsler av PAH fra Elkem i Kristiansand.

2. Feltarbeid og innsamling av prøver

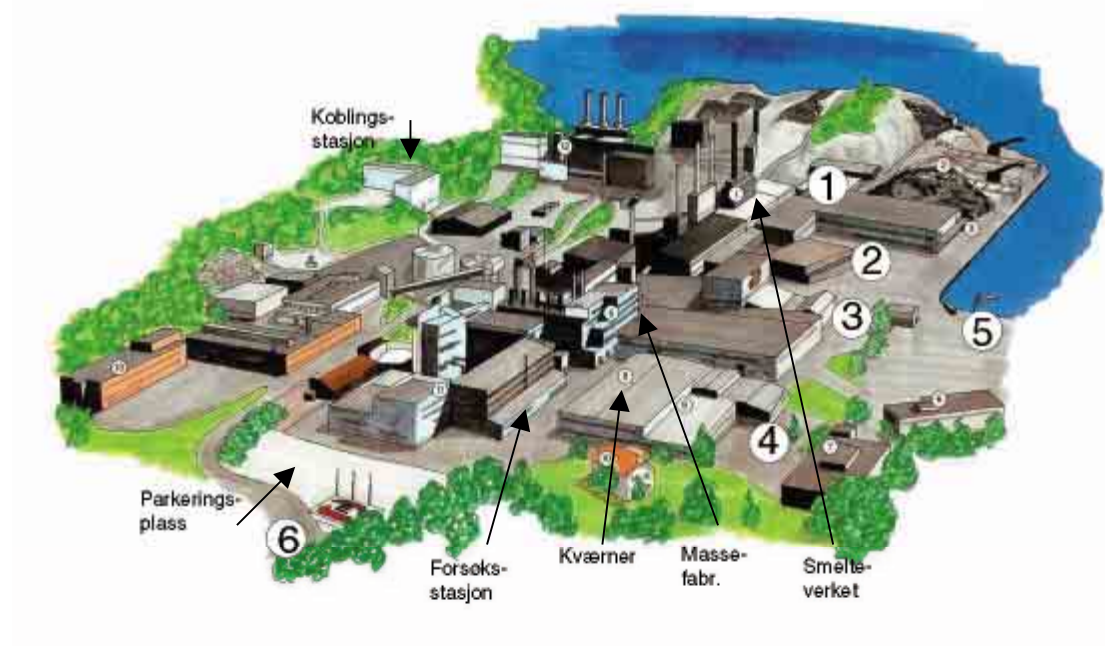
Målet beskrevet i kapittel 1 ble søkt oppnådd ved å måle PAH-innhold og -fordeling i:

- Avløpsvann
- Utsatte og stedegne blåskjell
- Utsatte passive vannprøvetakere, såkalte "SemiPermeable Membrane Devices", SPMD
- Sedimenter

Det er blitt gjennomført tre innsamlinger av avløpsvann for analyser av PAH, nemlig 19-24/9-02, 21/1-3/2-03 og 4/3-03. Prøver ble tatt fra 6 områder, Figur 1, Figur 2 og Tabell 1.



Figur 1. Oversikt over prøvetakingsområdet. Svarte firkanter: utsatte blåskjell/SPMD stasjoner, hvit firkant: stedegen blåskjellpopulasjon, fylt sirkel: sedimentkjernestasjoner.



Figur 2. Oversikt over vannstrømmer på bedriftsområdet med prøvetakingssteder for analyser av prosess-/avrenningsvann. Se Tabell 1 for definisjon av prøvetakingspunkter.

Prøver fra avløpsvann ble samlet i forvaskede, 2,5 liters, mørke glassflasker og umiddelbart satt til 100 ml diklormetan for konservering. Prøvene ble etter instruksjon fra NIVA samlet inn av miljøtekniker hos ESSK-Sentrallab. avd. Carbon. Avløpsvannet ble enten samlet som en enkeltprøve, 2 dagers blandprøve eller 5 dagers blandprøve. For de to sistnevnte ble henholdsvis 1 og 0,5 liter tatt ut på ett tidspunkt daglig, det var ønskelig å omregne konsentrasjonene i avløpsprøvene fra konsentrasjoner til tilførsler. Det ble gjort ved å måle vannhastighet (Valeport elektromagnetisk vannføringsmåler) og tverrsnittsareal på avløpsstrømmen. For 5 dagers prøvene ble målingene utført ved start og slutt.

Tabell 1. Oversikt over prøvetakingssteder for prosess- og avrenningsvann. Vannmengder og produksjonsforhold er også angitt. Opplysningene er gitt av Jens-Andreas Larsen, Elkem Carbon.

Prøvenr og navn:	Definisjon:
1 Koblingsstasjon	Vann fra transformatorstasjonen og Elkem Fiskaa Silicon. Har sin opprinnelse i Fiskaavann utenfor Kristiansand.
2 Returvannledning	Kjølevann fra ovner og varmevekslere ved Elkem Fiskaa Silicon samt overvann fra bedriftsområdet.
3 Settletank	Vann fra sprettehallen til Elkem Fiskaa Carbon. Vannet er brukt til kjøling av elektrodemasse og går ut i Fiskaabekken via settletank. Settletanken tilføres også vann fra deler av fabrikkområdet til Elkem Fiskaa Carbon.
4 Parkeringsplass	Vann fra parkeringsplass innenfor Vakta, kjølevann og overflatevann fra forsøksstasjon, kjølevann fra kalsineringsovnene og briketteringsmaskinen ved Elkem Fiskaa Carbon samt vann fra oljeutskiller i grunnene mellom Elkem Fiskaa Carbon og Kværner.
5 Bekk utløp	Vann fra Bekk inn, Parkeringsplass og Settletank.
6 Bekk inn	Vann fra Fiskaavann utenfor Kristiansand.

Dato	Prøve nr	Prøvetype	Vannmengde m ³ /h	Produksjon
19-24/9-02	1	Enkeltprøve	1167	Briketter + sylindere, 400t/d
	2	Enkeltprøve	42	Briketter + sylindere, 400t/d
	3	Samleprøve 5 døgn	19,1/28,8	Briketter + sylindere, 400t/d
	4	Enkeltprøve	486	Briketter + sylindere, 400t/d
	5	Samleprøve 5 døgn	624/677	Briketter + sylindere, 400t/d
	6	Samleprøve 5 døgn	98/68	Briketter + sylindere, 400t/d
20/9-02	<i>Tømming av oljeutskiller</i>			
11/12-02	<i>Tømming av oljeutskiller</i>			
21/1-03	5	Samleprøve 2 døgn	9195	Stans i produksjonen
	6	Samleprøve 2 døgn	9137	Stans i produksjonen
23/1-03	5	Samleprøve 2 døgn	3197	Stans i produksjonen
	6	Samleprøve 2 døgn	2972	Stans i produksjonen
3/2-03	4	Enkelt pr.	190	Stans i produksjonen
	3	Enkeltprøve	1,8	Sylindere, 240 t/d
4/3-03	3	Enkeltprøve	24,4	Briketter + sylindere, 400t/d
	4	Enkeltprøve	341	Briketter + sylindere, 400t/d
	5	Enkeltprøve	370	Briketter + sylindere, 400t/d
18/3-03	<i>Tømming av oljeutskiller</i>			

Passive prøvetakere (SemiPermeable Membrane Devices=SPMD, 92,5cm x 2,5cm x 0,2cm, 0,95 g trioelin pr. membran, satt ut i stålbur) og blåskjell (2 bur a 25 skjell, 3-5 cm lange, pr. stasjon) for opptak av PAH fra vann ble satt ut 18/11-02 i området ved hovedkaia, i Lusevika og på Svensholmen (Figur 1). Blåskjellene var samlet fra Valøyene utenfor Grimstad som er en ren lokalitet. SPMDene og skjellene ble samlet inn 17/12-02. Da ble også blåskjell (25 skjell, 3-5 cm lange) på en naturlig populasjon på Myrodden samlet. Sedimentkjerner ble samlet inn 18/11-02 ved hjelp av dykker i 10 cm diameter plastrør fra området ved hovedkaia og fra Lusevika. Kjernene ble snittet i 1 cm tykke snitt.

3. Analyser

Analysevariabel for alle matrikser har vært PAH. I tillegg ble sedimentene analysert for innhold av totalt organisk karbon etter at karbonater var fjernet i syredamp. Alle analyser er gjennomført etter standard, akkrediterte metoder ved NIVAs laboratorium, se Vedlegg A.

En sedimentkjerne ble aldersdatert ved hjelp av bly-210 isotopen. Dette er utført av DHI, Danmark, se Vedlegg C.

4. Resultater

4.1 Prosess-/avrenningsvann

Konsentrasjonene av PAH i avløp for prosess- og avrenningsvann er vist i Tabell 2, 3 og 4 nedenfor.

Tabell 2. Konsentrasjon, vannmengde og tilførsler av sum PAH på grunnlag av resultatene fra 1. målerunde (19-24/9-02) for prosess-/avrenningsvann. For 1. analyserunde ble ikke målinger av vannmengde gjort samtidig med uttak av prøver til PAH-analyser. Vannmengder ble målt 3/10 og 10/10 (for settletank, bekk ut-/innløp).

1. runde				
Prøvenr.	Sted	sum PAH, ng/l	Vannmengde, m3/t	Tilførsel, g PAH/døgn
1	Koplingsstasjon	1029.6	1167	29
2	Returvannledning	3579.9	42	3,6
3	Settletank, bl.pr.	934749	24 (gj.sn. 19,1/28,3)	538
4	Parkeringsplass	168027	486	1959
5	Bekk utløp bl.pr.	376400	651 (gj.sn. 624/677)	5881
6	Bekk innløp bl.pr.	169.4	83 (gj.sn. 98/68)	0,3

Tabell 3. Konsentrasjon, vannmengde og tilførsler av sum PAH på grunnlag av resultatene fra 2. målerunde (21/1-3/2-03) for prosess-/avrenningsvann.

2. runde				
Prøvenr.	Sted	sum PAH, ng/l	Vannmengde, m3/t	Tilførsel, g PAH/døgn
1	Koplingsstasjon			
2	Returvannledning			
3	Settletank, bl.pr.	1439210	1.8	62
4	Parkeringsplass	338760	190	1545
5	Bekk utløp bl.pr.	2686.4	6196 (gj.sn. 3197/9195)	399
6	Bekk innløp bl.pr.	630.1	6055 (gj.sn. 2972/9137)	92

Tabell 4. Konsentrasjon, vannmengde og tilførsler av sum PAH på grunnlag av resultatene fra 3. målerunde (4/3-03) for prosess-/avrenningsvann.

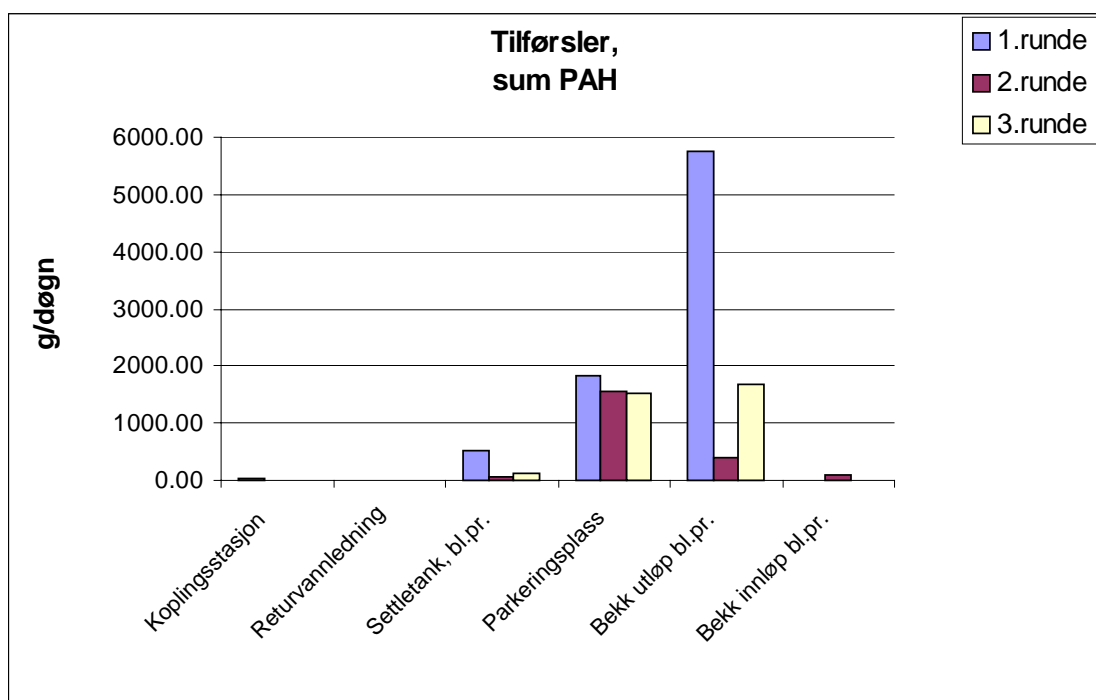
3. runde				
Prøvenr.	Sted	sum PAH, ng/l	Vannmengde, m3/t	Tilførsel, g PAH/døgn
1	Koplingsstasjon			
2	Returvannledning			
3	Settletank, bl.pr.	217835	24	125
4	Parkeringsplass	188110	340	1535
5	Bekk utløp bl.pr.	187883	370	1668
6	Bekk innløp bl.pr.			

Oppsummert gir disse målingene en tilførsel av PAH til sjø som vist i Tabell 5 og Figur 3.

Tabell 5. Oversikt over tilførsler av PAH fra prosess- og avrenningsvann i tre målerunder. Etter opplysning fra bedriften er årlig tilførsel er beregnet ut fra 24 timers drift i 5 dager pr. uke og 46 uker pr.år.

Prøvenr.	Sted	sum PAH, g/døgn			Årlig tilførsel, kg
		1. runde	2. runde	3. runde	
1	Koplingsstasjon	29			6
2	Returvannledning	3.6			1
3	Settletank, bl.pr.	538	62	125	56
4	Parkeringsplass	1959	1545	1535	386
5	Bekk utløp bl.pr.	5881	399	1668	609
6	Bekk innløp bl.pr.	0.3	92		11

Resultatene viser at det er aktive tilførsler av PAH til sjø. Basert på disse tre målingene tilføres sjøområdet ca. 600 kg sum PAH (spenn 92-1353 kg) via avrenning fra Fiskaabekken.



Figur 3 Oversikt over tilførsler av PAH fra prosess- og avrenningsvann i tre målerunder.

Primæraluminiumsverk og smelteverksbedrifter anvender ofte et utvalg på seks enkelt-PAHer, de såkalte Borneff-6, i kvantifisering av PAH til vann. I dette begrepet inngår følgende forbindelser: fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3cd)pyren, benzo(ghi)perylene). Anvender vi Borneff-6 i kvantifisering, blir tilførslene av PAH til sjø som vist i Tabell 6.

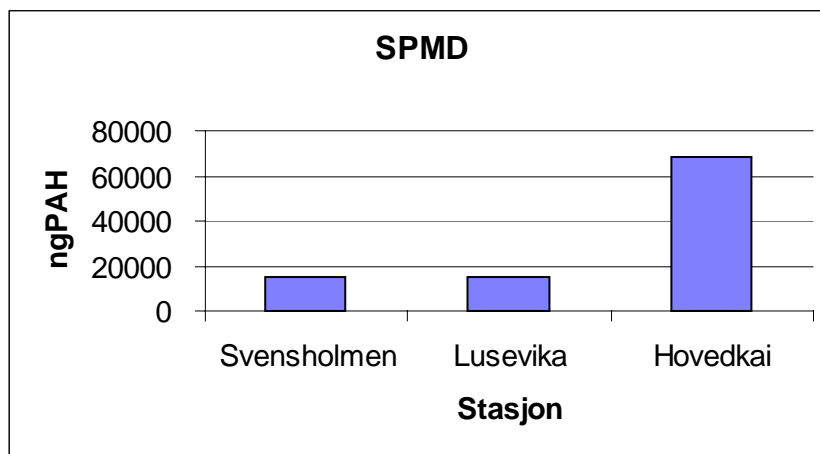
Tabell 6. Oversikt over tilførsler av PAH fra prosess- og avrenningsvann i tre målerunder basert på de såkalte Borneff-6 PAH. Etter opplysning fra bedriften er årlig tilførsel er beregnet ut fra 24 timers drift i 5 dager pr. uke og 46 uker pr.år.

Prøvenr.	Sted	Borneff-6 PAH, g/døgn			Årlig tilførsel, kg
		1. runde	2. runde	3. runde	
1	Koplingsstasjon	11			3
2	Returvannledning	1.4			0,3
3	Settletank, bl.pr.	205	24	42	21
4	Parkeringsplass	650	537	292	113
5	Bekk utløp bl.pr.	2114	120	301	194
6	Bekk innløp bl.pr.	0.1	39		4

Basert på disse tre målingene tilføres sjøområdet ca. 200 kg Borneff-6 PAH (spenn 28-486 kg) via avrenning fra Fiskaabekken.

4.2 Passive prøvetakere

De passive prøvetakerne akkumulerer PAH kun fra den løste fraksjonen i vannmassene. Resultatene fra de passive prøvetakerne som ble satt ut ved hovedkaia, i Lusevika og på Svensholmen, er vist i Figur 4.



Figur 4. Konsentrasjoner av sum PAH i passive prøvetakere (SPMD) satt ut ved Hovedkaia, i Lusevika og ved Svensholmen. Konsentrasjonene er gitt som ng PAH pr. SPMD. Hver SPMD inneholder 0,95 g trioelin.

Resultatene viser en påvirkning av PAH på vannmassene i Vesterhavn/Fiskåbukt-området. Det er ikke utarbeidet system for miljøkvalitets-klassifisering på grunnlag av PAH i SPMDer. Det er også få andre undersøkelser å sammenlikne de funne SPMD-konsentrasjonene med. I en undersøkelse gjort utenfor Sola-raffineriet (oktober 2000) lå verdiene av sum PAH i størrelsesorden 1625 – 2455 ng/membran inne i Risavika (belastet havneområde), og 348 ng/membran og lavere i åpent farvann utenfor (Berge et al 2000). Nivåer ved Kårstø lå mellom disse (bakke 2003). I en undersøkelse utenfor Norsk Gjenvinning i Drammensfjorden ble det nylig målt verdier på 3000 – 5000 ng/membran (Helland 2002). I nærområder til aluminiumsverk med Søderbergteknologi er det målt konsentrasjoner i området 30 000-500

000 ng pr. SPMD (0,9 g trioelin) for hhv Sunndalsøra (foreløpig analyserapport NIVA-prosjekt O-21178/2002) og Mosjøen Næs, upublisert).

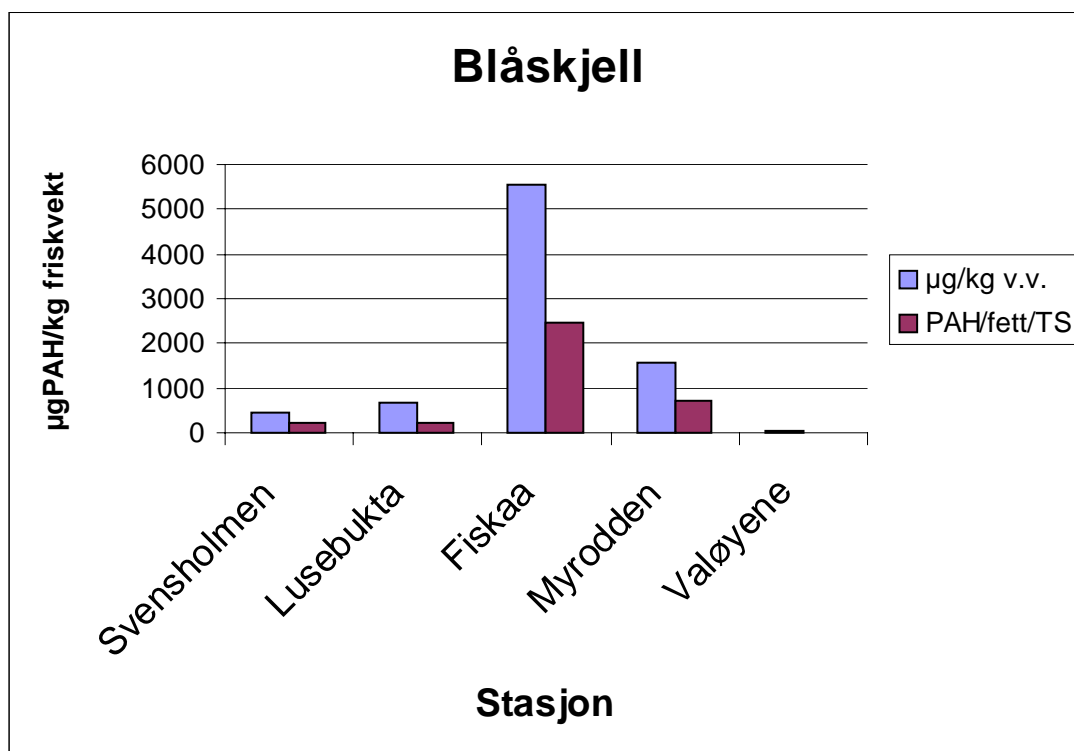
Innholdet av PAH i SPMDene satt ut ved Hovedkaia var ca. 4 ganger høyere enn i Lusevika og ved Svensholmen. Dette bekrefter således målingene av prosess- og avløpsvann om at det eksisterer aktive tilførsler av PAH til sjø.

Konsentrasjonene i Lusevika og ved Svensholmen var meget like. Det indikerer at det ikke er aktive kilder til Lusevika og at resultatene fra disse to stasjonene representerer det generelle forurensningsnivået i sentrale deler av Vesterhavn/Fiskåbukta.

4.3 Blåskjell

Blåskjell aktiv vann filtrer og akkumulerer dermed miljøgifter både fra løst og partikulær fraksjon i vannmassene. Organismen vokser over hele Norge (og utenfor Norge) og anvendes som en indikatororganisme for påvirkning av miljøgifter. SFT har derfor utviklet kvalitetskriterier for miljøtilstand basert på konsentrasjoner i blåskjell. Dette gjelder både for sum PAH, benzo(a)pyren og for de såkalte KPAH (potensielt kreftfremkallende PAH)

Blåskjell samlet fra Valøyene utenfor Grimstad (ren lokalitet) ble satt ut ved Svensholmen, i Lusevika og Fiskaa ved Hovedkaia. I tillegg ble skjell fra en stedegen populasjon på Myrodden analysert. Resultatene er vist i Figur 5 og i Tabell 7 som også klassifiserer skjellene i henhold til SFTs grenseverdier for miljøtilstand.



Figur 5. Konsentrasjoner av sum PAH i blåskjell. På stasjonene Svensholmen, Lusebukta og Fiskaa (som er området ved Hovedkaia) ble skjell samlet ved Valøyene (Grimstad) satt ut. På stasjonen Myrodden, som ligger ved Lusebukta, er skjellene fra en stedegen populasjon.

Tabell 7. Konsentrasjoner i utsatt blåskjell ved Svensholmen, Lusebukta og Fiskaa-hovedkai sammenlignet med stedegne skjell fra Myrodden og referansestasjonen ved Valøyene, Grimstad. Skjellene er klassifisert i henhold til SFTs kriterier for miljøtilstand.

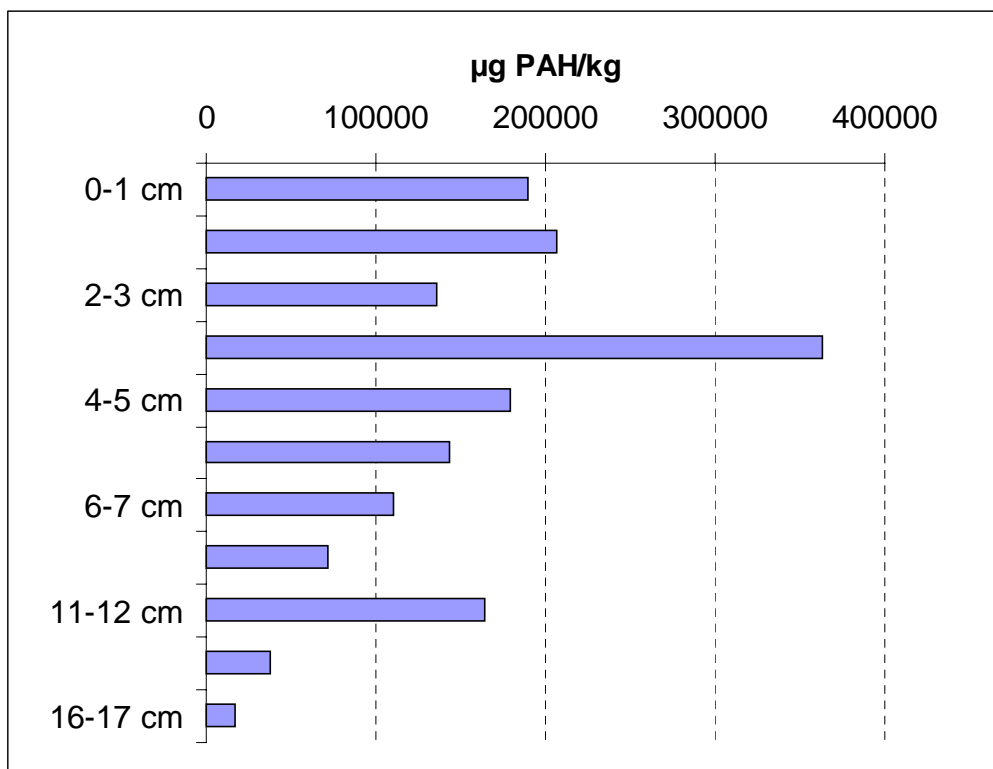
	µg/kg v.v.	SFT-klasse
Svensholmen	445.2	III
Lusebukta	653.6	III
Fiskaa	5568.8	V
Myrodden	1552.2	III
Valøyene	42	I

Resultatene fra blåskjellanalysene er i god overensstemmelse med SPMD-målingene. De viser igjen relativt like konsentrasjoner i Lusevika og Svensholmen, men betydelig høyere verdier ved Hovedkaia. Stedegne skjell fra Myrodden faller i samme tilstandsklasse som de utsatte, men med naturlig noe høyere konsentrasjon.

4.4 Sedimenter

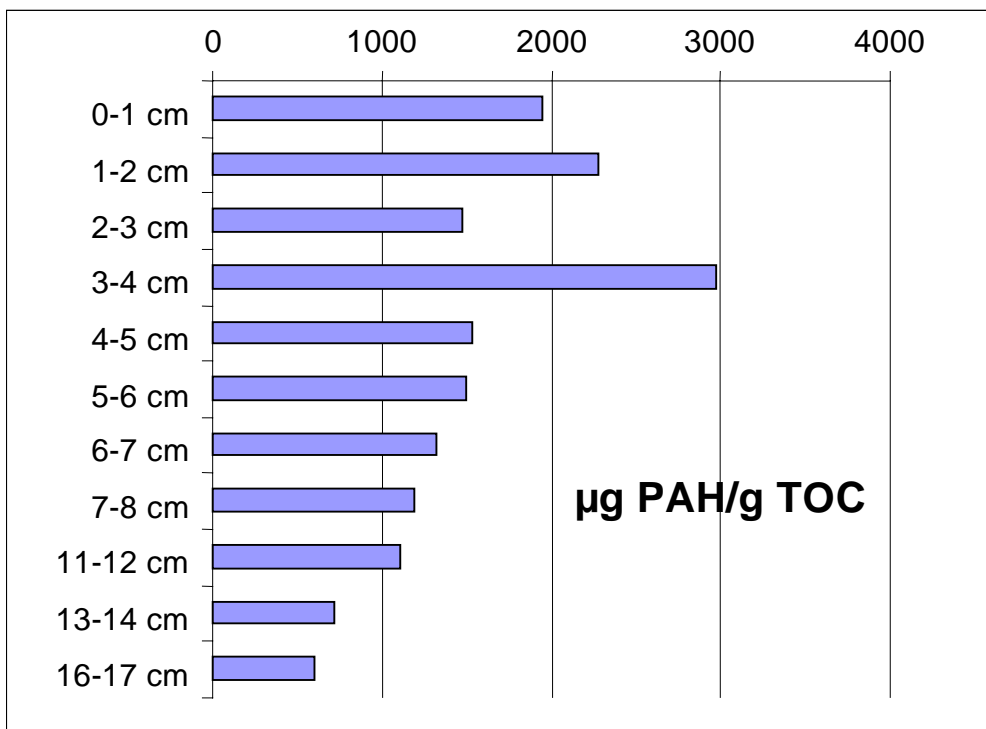
En sedimentkjerne ble samlet fra både området ved Hovedkaia og fra Lusevika. Sedimentet var finkornig begge stedene. Kjernene viste tydelig et øvre, påvirket sedimentlag, ca. 20 cm tykt som var mørkt/sort i farge. Under dette laget var det lysere leire.

Kjernene ble snittet i 1 cm tykke snitt nedover i sedimentdypet. Fordelingen av sum PAH ved Hovedkaia er vist i Figur 6. Resultatene viser høye konsentrasjoner for såvidt i hele kjernen, men konsentrasjonene avtar i de dypere liggende lagene. Fordelingen er i god samsvar med det som er påvist tidligere. Ut fra fordelingen er det vanskelig å avgjøre om det har skjedd endringer i tilførselene over tid.



Figur 6. Fordeling av sum PAH i sedimentkjernen fra Hovedkaia.

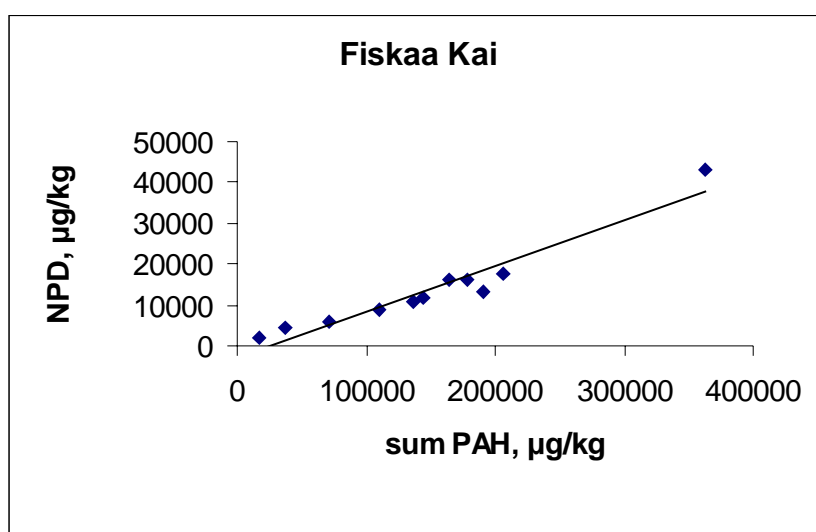
Siden PAH i hovedsak er bundet til organisk materiale, er fordelingen korrigert for variasjoner i innholdet av totalt organisk karbon, Figur 7.



Figur 7. Fordeling av sum PAH normalisert til innholdet av totalt organisk karbon (TOC) i sedimentkjernen fra Hovedkaia.

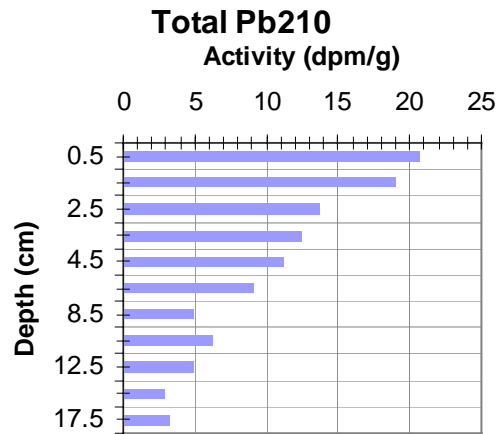
PAH-konsentrasjonen normalisert til TOC viser er relativt jevn øking oppover i sedimentkjernen. Det kan muligens være noe avtagende konsentrasjoner i de øverste to centimeterne, men dette er usikkert. Resultatene fra sedimentanalysene tyder dermed også på aktive kilder.

Man kan tenke seg en situasjon hvor Elkem i Kristiansand har redusert sine tilførsler av PAH, mens andre kilder, slik som for eksempel oljesøl i området, har økt. I såfall ville man forventet en endring i komponentsammensetningen av PAH i sedimentkjernen. I Figur 8 er sum PAH plottet mot summen av NPD (naftalen, fenantren og dibenzotiofen). Hvis det er oljesøl, vil denne verdien normalt være relativt høy. Imidlertid, ingen endring i forholdstallet mellom PAH og NPD ble observert. Det er derfor ingen vesentlige endringer i komponentsammensetning i sedimentkjernen.

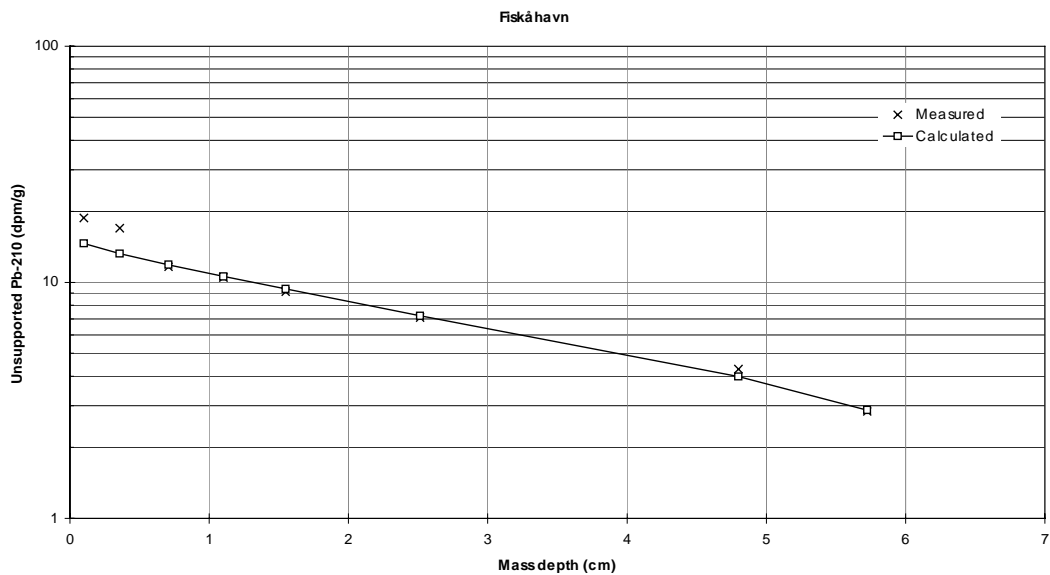


Figur 8. Forholdet mellom PAH og NPD (naftalen, fenantren og dibenzotiofen) i sedimentkjernen fra området ved Hovedkaia.

Kjernen fra området ved Hovedkaia ble også aldersdatert ved hjelp av bly-210 isotopen (Pb-210). Prinsippet er at isotopen tilføres sedimentet dels fra atmosfærisk avsetning (såkalt unsupported ^{210}Pb), dels fra radioaktiv nedbrytning av radon i sedimentet (såkalt supported ^{210}Pb , se vedlegg for detaljer). Hvis sedimentet ikke utsettes for fysiske forstyrrelser (omblanding, erosjon, episodiske tilførsler av partikler) skal ^{210}Pb -aktiviteten avta jevnt nedover i kjernen. Resultatene gitt i figur 9, viser nettopp dette og de observerte verdiene passer derfor godt med en "steady state" modell for sedimentasjonsforholdene (Figur 10). Det betyr igjen at det ikke har vært episodiske tilførsler som for eksempel dumping masse av der hvor kjernen er tatt.

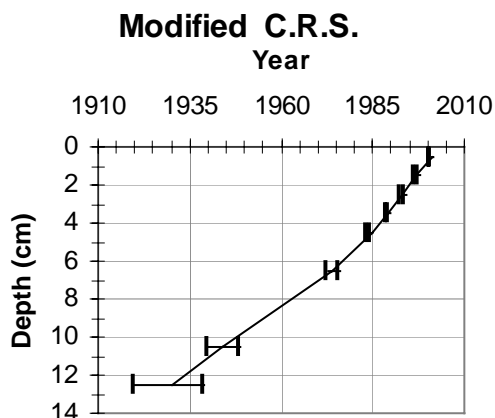


Figur 9. Totalinnholdet av ^{210}Pb ned gjennom sedimentsøylen ved Hovedkaia



Figur 10. "Unsupported" ^{210}Pb som funksjon av sedimentdybden ved Hovedkaia.

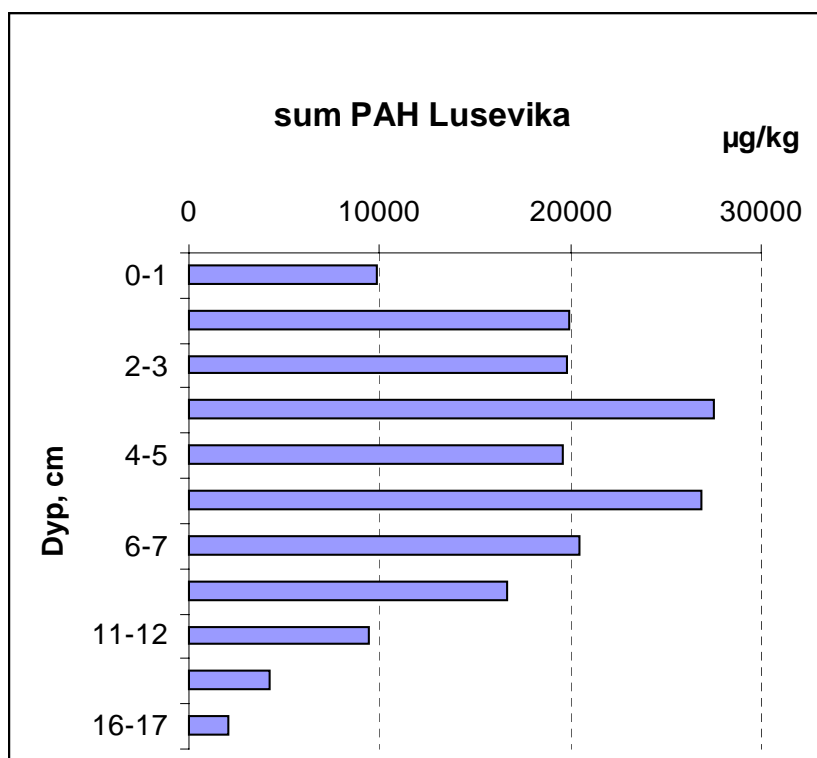
Dataene for ^{210}Pb anvendes videre til aldersbestemmelse av sedimentet (Figur 11).



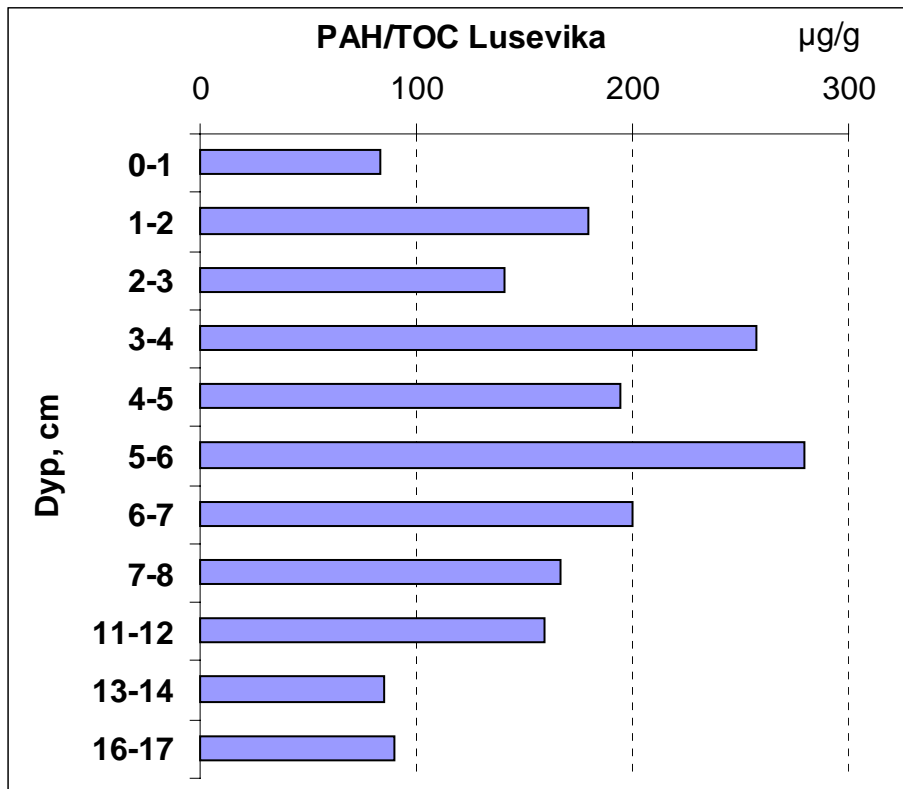
Figur 11. Sedimentets alder med 95 % prediksjonsinterval som funksjon av dybden ved hovedkaia.

Dateringen viser altså at de øverste 5 cm av sedimentet representerer en avsetning etter 1980.

Resultatene fra PAH-analysene av kjernen fra Lusevika er vist i Figur 12 og normalisert mot TOC i Figur 13. Konsentrasjonen var lavere enn ved Hovedkaia. Dessuten viser fordelingen en klarere reduksjon i konsentrasjonene i de øvre lagene sammenlignet i maksimumet dypere ned i sedimentsøylen. Resultatene tyder derfor på reduserte PAH-tilførsler til Lusevika sammenlignet med tidligere. Kjernen ble ikke datert slik at tidfesting ikke er mulig, tiltak ble gjennomført i 1980 for å hindre utlekking fra grunnen.



Figur 12. Fordeling av sum PAH i sedimentkjernen fra Lusevika.



Figur 13. Fordeling av sum PAH normalisert til innholdet av totalt organisk karbon (TOC) i sedimentkjernen fra Lusevika.

5. Hovedkonklusjoner

Undersøkelsene i fase 2 hadde som hovedmål å fremskaffe data som kunne bekrefte/avkrefte om det er aktive PAH-kilder i dag fra Elkem i Kristiansand. Hovedkonklusjonene er:

- Det er ikke (eventuelt relativt sett liten) utlekking av PAH fra deponi til Lusevika
- Sedimentkjernen fra Lusevika viser forbedringer med lavere PAH-verdier i de øvre lagene sammenlignet med dypere liggende sedimentlag
- Aktive PAH-tilførsler til sjøområdet ved Hovedkai er påvist gjennom tre runder med prøvetaking av prosess- og avrenningsvann
- Analyser av passive prøvetakere (SPMD), blåskjell og sedimenter bekrefter aktive tilførsler
- Resultatene fra fase 2 er i god overensstemmelse med resultatene fra fase 1
- En naturlig oppfølging av fase 2 vil være å vurdere konsekvensene, f.eks. spredningsproblematikk, knyttet til de kaimære, forurensede sedimentene

6. Referanser

Bakke, T., 2003. Overvåking av det marine miljø utenfor gassprosesseringsanlegget på Kårstø. Biotilgjengelighet av utslippskomponenter i avløpsvann. NIVA-rapport O-21341/4689

Berge, JA., Fagerhaug, A., Rygg, B., 2000. Marine investigations in Risavika 2000. NIVA-rapport nr 4301-2000. 37 s.

Helland, A., 2002. Miljøgifter i sjøvann, sedimenter og SPMDer i Drammensfjorden utenfor anlegget til Franzefoss Gjennvinning A.S. NIVA-rapport nr 4478-2002. 32 s.

Molvær, J., J. Knutzen, J. Magnusson, B. Rygg, J. Skei og J. Sørensen 1997. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Veiledning. SFT-veiledning 97:03. 36s.

Oug, Eivind og Kristoffer Næs, 2002. Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i bunnsedimenter i Fiskåbukta og Vesterhavn, Kristiansand - en samlet analyse av data fra perioden 1983-2001. Notat, O-21830, NIVA.

7. Vedlegg

- A** **Analysemetoder**
- B** **Rådatatabeller**
- C** **Datering**

Vedlegg A. Analysemetoder.

NIVA-metode nr.	Analysevariabel:	Måleenhet:	Labdatakode:
H 2-1	Polyaromatiske hydrokarboner	ng/l, µg/kg	PAH, PAH16

Tittel:

Gasskromatografisk bestemmelse av polyaromatiske hydrokarboner i sedimenter, vann og biologisk materiale, generell del.

Anvendelsesområde:

Metoden benyttes for bestemmelse av polyaromatiske hydrokarboner i sedimenter og slam, renvann og avløpsvann samt ulike typer av planter og biologisk materiale fra det vandige miljø. Denne metoden benyttes sammen med en av de tre metodene H 2-2, -3, eller -4.

Prinsipp:

Prøvene tilsettes indre standard og ekstraheres med organisk løsemiddel. Ekstraktene gjennomgår ulike rensetrinn for å fjerne interfererende stoffer. Til slutt analyseres ekstraktet ved bruk av gasskromatograf utstyrt med masseselektiv detektor (GC/MSD). De polyaromatiske hydrokarbonene identifiseres med GC/MSD ut fra retensjonstider og forbindelsenes molekylioner. Kvantifisering utføres ved hjelp av indre standarder.

Instrument(er):

Hewlett Packard modell 5890 Series II, med column injector og HP autosampler 7673. Systemet er utstyrt med HD modell 5970 B masseselektiv detektor, og kolonne HP-5 MS 30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm.

Måleusikkerhet:

Se NIVA-dokument nr. Y - 3.

Referanser:

Grimmer, G. og Bøhnke, H., 1975. Jour. of the AOAC, Vol. 58, No. 4.

Vedlegg B. Rådatatabeller.**Sedimenter**

	Lusevika 0-1	Lusevika 1-2	Lusevika 2-3	Lusevika 3-4	Lusevika 4-5	Lusevika 5-6	Lusevika 6-7	Lusevika 7-8	Lusevika 11-12	Lusevika 13-14	Lusevika 16-17
TTS g/kg	198	293	348	317	312	334	359	361	462	505	670
TOC µg/mg TS	118	111	141	107	101	96,3	102	100	59,2	49,4	22,3
Naftalen µg/kg t.v.	174	353	437	504	438	561	446	442	197	128	46
Acenaftylen µg/kg t.v.	10	20	21	21	32	138	45	70	14	7	10
Acenaften µg/kg t.v.	138	270	298	283	266	582	298	228	78	29	7
Fluoren µg/kg t.v.	141	252	288	288	277	753	392	291	118	53	22
Fenantren µg/kg t.v.	777	1554	1595	2682	1523	2804	1686	1293	713	301	119
Antracen µg/kg t.v.	257	535	569	851	525	1027	590	492	247	100	39
Fluoranten µg/kg t.v.	1545	3218	3087	4572	2815	3967	2865	2349	1465	564	289
Pyren µg/kg t.v.	1317	2759	2685	3763	2537	3320	2553	2201	1437	637	319
Benz(a)antracen* µg/kg t.v.	988	2087	1960	2782	1857	2365	1831	1424	863	321	188
Chrysen/trifenylene µg/kg t.v.	655	1233	1240	1865	1271	1602	1269	1026	582	260	117
Benzo(b)fluoranten* µg/kg t.v.	1008	1971	1956	2675	2114	2555	2186	1777	987	478	225
Benzo(j,k)fluoranten* µg/kg t.v.	359	701	689	938	728	904	766	622	352	169	81
Benzo(a)pyren* µg/kg t.v.	899	1807	1772	2377	1913	2363	1973	1573	829	374	173
Ind.(1,2,3cd)pyren* µg/kg t.v.	703	1412	1429	1774	1482	1787	1577	1271	683	333	161
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* µg/kg t.v.	162	330	339	459	347	424	375	298	165	81	38
Benzo(ghi)perylene mg/kg t.v.	714	1417	1441	1720	1506	1756	1588	1272	714	367	176
Sum PAH mg/kg t.v.	9847	19919	19806	27554	19631	26908	20440	16629	9444	4202	2010
Sum KPAH µg/kg t.v.	4119	8308	8145	11005	8441	10398	8708	6965	3879	1756	866
Sum NPD µg/kg t.v.	951	1907	2032	3186	1961	3365	2132	1735	910	429	165
PAH/TOC	83	179	140	258	194	279	200	166	160	85	90

SUM NPD er summen av naftalener, fenantrener og dibenzotiofener

* inngår i sum KPAH

Sedimenter

	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn	Fiskå havn
	0-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-4 cm	4-5 cm	5-6 cm	6-7 cm	7-8 cm	8-9 cm	9-10 cm	10-11 cm	11-12 cm	12-13 cm	13-14 cm	14-15 cm	15-16 cm	16-17 cm	17-18 cm
TTS g/kg	204	287	335	347	395	381	417	468	480	422	383	375	394	439	483	514	562	574
TOC µg/mg TS	97,6	90,8	92,4	122	117	96	83,4	60	68,8	99,6	148	148	79,2	52,8	45,2	39,5	28	22,4
Naftalen µg/kg t.v.	977	1030	1019	4990	1891	1561	1206	781				4747		2193			630	
Acenaftylen µg/kg t.v.	144	240	120	327	238	128	178	122				1798		413			115	
Acenaften µg/kg t.v.	2131	3117	1844	8777	3155	2478	1935	1156				4006		714			340	
Fluoren µg/kg t.v.	2236	3851	1939	9034	3303	2262	1765	1269				4102		723			257	
Fenantren µg/kg t.v.	12225	16510	9620	38340	14260	10380	7644	5130				11190		2443			1199	
Antracen µg/kg t.v.	3573	5145	2647	10945	4179	3198	2403	1490				4103		821			393	
Fluoranten µg/kg t.v.	26430	30510	19340	48890	23665	18170	13480	9427				18180		4060			2188	
Pyren µg/kg t.v.	21300	24830	16480	42215	20250	16320	12580	8678				16720		4113			2130	
Benz(a)antracen* µg/kg t.v.	17390	19270	11980	28640	14370	11440	8156	5640				12475		2653			1354	
Chrysen/trifenylen µg/kg t.v.	12650	11010	6575	20290	9980	8313	6205	4051				8581		2123			929	
Benzo(b)fluoranten* µg/kg t.v.	24470	25120	16650	41060	21420	18110	14320	8874				20030		4830			1956	
Benzo(j,k)fluoranten* µg/kg t.v.	8138	8710	5905	14010	7352	6228	4878	2978				6918		1468			639	
Benzo(a)pyren* µg/kg t.v.	21710	20290	15050	35160	19540	16970	13030	7893				19895		4150			1799	
Ind.(1,2,3cd)pyren* µg/kg t.v.	14700	14370	9840	23540	14150	11220	9065	5607				12550		2668			1184	
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* µg/kg t.v.	4271	4044	2862	6414	4192	3342	2634	1662				3870		987			363	
Benzo(ghi)perylene mg/kg t.v.	17700	18685	14270	30240	17060	13490	11040	6676				15310		3535			1505	
Sum PAH mg/kg t.v.	190045	206732	136141	362872	179005	143610	110519	71434				164475		37894			16981	
Sum KPAH µg/kg t.v.	90679	91804	62287	148824	81024	67310	52083	32654				75738		16756			7295	
Sum NPDP µg/kg t.v.	13202	17540	10639	43330	16151	11941	8850	5911				15937		4636			1829	

SUM NPDP er summen av naftalener, fenantrener og dibenzotiofener

* inngår i sum KPAH

SPMD Analyser

Enhet: ng pr. SPMD (0,9g fett pr SPMD)

	Svensholmen	Lusevika	Hovedkai	Feltblank
Naftalen	134	144	171	1014
2-M-Naf.	88	121	237	679
1-M-Naf.	74	98	169	333
Bifenyl	37	46	76	20
2,6-Dimetylnaftalen	197	206	251	<10
Acenaftylen	51	60	64	<10
Acenaften	70	96	1042	<10
2,3,5-Trimetylnaftalen	<10	<10	35	<10
Fluoren	353	385	1132	28
Fenantren	2593	2394	6760	50
Antracen	301	318	1588	<10
1-Metylfenantren	317	296	707	<10
Fluoranten	4728	4577	22035	43
Pyren	3422	3364	17057	36
Benz(a)antracen*	726	698	4964	<10
Chrysen/trifenylen	1329	1468	6481	31
Benzo(b,j,k)fluoranten*	815	686	3279	36
Benzo(e)pyren	169	150	682	<10
Benzo(a)pyren*	199	186	1250	15
Perylen	54	53	395	<10
Ind.(1,2,3cd)pyren*	60	52	385	<10
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)	13	<10	99	<10
Benzo(ghi)perylene	51	45	328	<10
Sum PAH	15251	14828	68283	239
SUM, total	15781	15443	69187	2285
Derav KPAH(*)	1813	1622	9977	51
%KPAH av PAH	11,9	10,9	14,6	21,3

SUM NPD er summen av naftalener, fenantrener og dibenzotiofener

* inngår i sum KPAH

Blåskjell

	Svensholmen	Lusebukta	Fiskaa	Myrodden	Valøy
Fett %	1,3	1,7	1,4	1,4	1,4
TTS g/kg	140	160	162	156	153
Naftalen µg/kg v.v.	<0,5	<0,5	1,3	2,7	1
Acenaftylen µg/kg v.v.	<0,5	<0,5	0,5	0,7	<0,5
Acenaften µg/kg v.v.	0,7	1,4	<0,5	2,3	<0,5
Fluoren µg/kg v.v.	2,6	5	18	7,5	1,1
Fenantren µg/kg v.v.	25	41	300	51	4,8
Antracen µg/kg v.v.	3,9	6,5	78	13	0,5
Fluoranten µg/kg v.v.	82	130	1012	279	7,4
Pyren µg/kg v.v.	67	108	872	245	5,8
Benz(a)antracen* µg/kg v.v.	61	97	1015	328	2,9
Chrysen/trifenylen µg/kg v.v.	74	105	723	267	8
Benzo(b)fluoranten* µg/kg v.v.	66	84	715	193	5,8
Benzo(j,k)fluoranten* µg/kg v.v.	21	25	235	58	1,5
Benzo(a)pyren* µg/kg v.v.	21	27	382	61	0,9
Ind.(1,2,3cd)pyren* µg/kg v.v.	11	12	110	22	1,2
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* µg/kg v.v.	2,4	2,8	31	6	<0,5
Benzo(ghi)perylene µg/kg v.v.	7,6	8,9	76	16	1,1
Sum PAH µg/kg v.v.	445,2	653,6	5568,8	1552,2	42
Sum KPAH µg/kg v.v.	182,4	247,8	2488	668	12,3
Sum NPD µg/kg v.v.	25	41	301,3	53,7	5,8

SUM NPD er summen av naftalener, fenantrener og dibenzotiofener

* inngår i sum KPAH

	prøverunde 1						prøverunde 2				prøverunde 3		
	Fiskå pkt.1 Koplings- stasjon	Fiskå pkt.2 Retur- vannledning	Fiskå pkt.3 blandprøve Settletank	Fiskå pkt 4 Parkerings- plass	Fiskå pkt.5 Bekk utløp bl.pr.	Fiskå pkt.6 Bekk innløp bl.pr.	Settletank samle prøve	Parkerings- plass	Bekk ut uke 4/03	Bekk inn uke 4/03	Settletanker	Parkerings- plass	Bekk ut
Naftalen (µg/kg v.v.)	17	238	1765	3654	2128	11	1800	4000	166	19	1180	7300	5300
2-Metylnaftalen (µg/kg v.v.)	6,1	20	1106	1025	998	<2	8500	12000	121	7,3	1190	14900	12300
1-Metylnaftalen (µg/kg v.v.)	3,2	14	572	682	505	<2	5900	9000	78	4,5	620	8600	9500
Bifenyl (µg/kg v.v.)	<2	3,6	266	190	252	<2	8100	7000	35	2,7	400	6200	10100
2,6-Dimetylnaftalen (µg/kg v.v.)	<2	<2	82	76	71	<2	4500	3000	16	7	104	1550	2600
1,6-Dimetylnaftalen (µg/kg v.v.)	<2	<2	117	111	102	<2					150	2040	3200
1,5-Dimetylnaftalen (µg/kg v.v.)	<2	<2	122	30	23	<2					38	410	780
Acenaftalen (µg/kg v.v.)	<2	<2	88	77	56	<2	660	400	4,4	1,4	27	180	440
Acenaften (µg/kg v.v.)	19	73	14835	10630	7855	4,9	9100	5000	159	7,4	4500	19200	26000
2,3,6-Trimetylnaf (µg/kg v.v.)	<2	2,9	155	69	86	<2					47	280	460
2,3,5-Trimetylnaf (µg/kg v.v.)	<2	<2	97	53	56	<2	450	160	10	7,6	50	310	320
1,2,4-Trimetylnaf (µg/kg v.v.)	<2	<2	24	14	13	<2					12	460	710
Fluoren (µg/kg v.v.)	11	46	15720	5719	7475	3,8	17000	5000	136	5,5	4700	15400	16400
1,2,3-Trimetylnaf (µg/kg v.v.)	<2	<2	37	13	18	<2					12	70	70
Dibenzotiofen (µg/kg v.v.)	5,3	17	7190	974	3090	2,1					1600	2320	1300
Fenantren (µg/kg v.v.)	86	208	79620	10165	34500	14	100000	22000	280	30	14700	16400	9800
Antracen (µg/kg v.v.)	19	41	32210	3680	9795	4,3	28000	5300	35	4,7	4300	2800	2700
2-metylfenantren (µg/kg v.v.)	11	25	11160	1073	3448	2					1550	1430	970
1-metylfenantren (µg/kg v.v.)	6,2	15	5084	526	1840	<2	1200	400	11	2,2	1050	720	620
3,6-Dimetylfenantren (µg/kg v.v.)	<2	3,4	620	79	180	<2					145	70	63
Fluoranten ¹ (µg/kg v.v.)	178	498	131300	26760	63880	27	300000	52000	411	67	32400	18600	16400
9,10-Dimetylfenantren (µg/kg v.v.)	<2	<2	49	92	17	<2					20	<10	<10
Pyren (µg/kg v.v.)	141	400	117900	22245	54860	23	250000	42000	314	50	27400	15000	14000
Benz(a)antracen* (µg/kg v.v.)	94	331	102040	15750	44915	19	180000	35000	166	44	20000	9100	9400
Chrysen/trifenylene (µg/kg v.v.)	102	286	61580	10600	29140	14	120000	27000	163	76	16500	7000	6900
Benzo(b+j,k)fluoranten* ¹ (µg/kg v.v.)	136	290	83780	16880	43560	20	170000	41000	270	141	23400	10300	10000
Benzo(e)pyren (µg/kg v.v.)	28	142	48270	12275	8370	4,4	54000	14000	83	45	28100	13000	12300
Benzo(a)pyren* ¹ (µg/kg v.v.)	57	225	44330	9000	22600	7,2	74000	21000	65	28	12200	5300	5300
Perylen (µg/kg v.v.)	17	62	27930	2095	5112	2	17000	5400	22	10	3500	1440	1540
Ind.(1,2,3cd)pyren* ¹ (µg/kg v.v.)	46	321	84370	7050	16615	6,2	48000	15000	75	34	8900	3800	4100
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* (µg/kg v.v.)	8,8	57	5280	1420	3570	<2	10000	3300	15	7,8	1040	830	910
Benzo(ghi)perylene ¹ (µg/kg v.v.)	38	261	57050	5020	11270	4,5	31000	9800	51	28	8000	3100	3400
Sum PAH (µg/kg v.v.)	1029,6	3579,9	934749	168027	376400	169,4	1439210	338760	2686,4	630,1	217835	188110	187883
Sum KPAH (µg/kg v.v.)	341,8	1224	319800	50100	131260	52,4	482000	115300	591	254,8	65540	29330	29710
Sum NPD (µg/kg v.v.)	134,8	543,3	107800	18636	47075	29,1	122350	50560	682	77,6	22468	56860	47993
Borneff-6 PAH (µg/kg v.v.)	398	1370	356500	55710	135325	57,7	549000	117800	807	270	72700	35800	33900

SUM NPD er summen av naftalener, fenantrener og dibenzotiofener

* inngår i sum KPAH

¹ inngår i Borneff- 6 PAH

Vedlegg C. Datering

**^{210}Pb -datering af en sedimentkerne
fra Fiskåhavn, Norge**

²¹⁰Pb-datering af en sedimentkerne fra Fiskåhavn, Norge

Marts 2003

Agern Allé 11
DK-2970 Hørsholm, Denmark

Tlf: +45 4516 9200

Fax: +45 4516 9292

Afd. fax:

E-mail: dhi@dhi.dk

Web: www.dhi.dk

Klient		Klientens repræsentant			
NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING		Kristoffer Næs			
Projekt		Projekt nr.			
²¹⁰ Pb-datering af en sedimentkerne fra Fiskåhavn, Norge		91340			
Forfattere		Dato			
Arne Jensen		20. marts 2003			
		Godkendt af			
		Anders Jensen			
1	Endelig rapport	AJE	ANJ	ANJ	20/3-03
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
²¹⁰ Pb-datering		<input type="checkbox"/> Åben			
Sediment		<input type="checkbox"/> Intern			
Fiskåhavn		<input checked="" type="checkbox"/> Tilhører klienten			
Norge					
Distribution				Antal kopier	
NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING:				2	
DHI:				2	
Kristoffer Næs					
AJE, PHD					



INDHOLDSFORTEGNELSE

INDLEDNING

ANALYSEMETODE

DATERING OG BESTEMMELSE AF AKKUMULATIONS- RATER

- Vægtet lineær regression
- CIC-metoden
- CRS-metoden
- Korrigeret CRS-metode
- Valg af den rette dateringsmetode
- Beregning af akkumulationsrater
- Estimation af diffusionsrater for ^{210}Pb i sedimentet

RESULTATER OG KOMMENTARER

- Resultater
- Kommentarer
- Generelle kommentarer
- Specifikke kommentarer til dateringen fra Fiskåhavn

ÆNDRINGER I FORURENINGSBELASTNINGEN

KONKLUSION

REFERENCER

BILAG

A Rådata for sedimentet fra Fiskåhavn



INDLEDNING

DHI – Institut for Vand og Miljø har for NORSK INSTITUTT FOR VANN-FORSKNING, Kristoffer Næs, foretaget bly-210 (^{210}Pb) datering af en sedimentkerne fra Fiskåhavn, Norge. Formålet med undersøgelsen var at bestemme sedimentets alder og sedimentakkumulationsraten ($\text{g m}^{-2} \text{år}^{-1}$) samt at undersøge eventuelle forstyrrelser i de øverste sedimentlag (blandingsdybden). Kernerne blev opskåret af rekvirenten i 1,0 cm tykke skiver. DHI modtog de udskårne tørrede prøver sammen med oplysninger om tørstofindholdet og saliniteten ved bunden.

^{210}Pb isotopen i sedimenter hidrører dels fra atmosfærisk deposition (unsupported ^{210}Pb) og dels fra radioaktiv henfald af radon i sedimentet (supported ^{210}Pb). ^{210}Pb -isotopen tilføres atmosfæren ved henfald af radon (^{222}Rn), som diffunderer ud af jorden. Disse isotoper er en del af urans (^{238}U) henfaldskæde. ^{210}Pb isotopen har en halveringstid på 22,3 år.

Baggrundsværdien for ^{210}Pb bestemmes ud fra mængden af supported ^{210}Pb , som er uafhængig af sedimentationen. Bestemmelsen af supported ^{210}Pb sker fra de dybere lag i sedimentet, hvor koncentrationen er konstant, idet al unsupported ^{210}Pb er henfaldet. Alderen af en sedimentkerne og sedimentakkumulationsraten bestemmes ved måling af ^{210}Pb -aktiviteten i forskellige sedimentlag

ANALYSEMETODE

^{210}Pb måles i sedimentskiverne ved α -spektrometri på DHI. I ca. 10 sedimentskiver (normalt 1-2 cm tykkelse) jævnt fordelt ned igennem sedimentkernen måles ^{210}Pb -aktiviteten indirekte ved at måle aktiviteten af ^{210}Po (polonium) med α -spektrometri. Det tørrede sediment (ca. 0,5 g) destrueres med en blanding af salt- og salpetersyre, hvorefter ^{210}Po elektrolyseres over på en sølvplade. ^{210}Po -aktiviteten på sølvpladerne måles derefter ved α -spektrometri. Alle prøverne bliver tilsat ^{208}Po for at bestemme det kemiske udbytte. Kalibreringen udføres ved at behandle en ^{210}Pb -standard på samme måde som prøverne. ^{210}Pb -aktiviteten forudsættes at være i ligevægt med ^{210}Po -aktiviteten. Den anvendte metode er beskrevet i ref. /1/.



DATERING OG BESTEMMELSE AF AKKUMULATIONS-RATER

Ud fra aktivitetsprofilen af unsupported ^{210}Pb i sedimentkernen bestemmes alderen af de forskellige sedimentlag under den forudsætning, at ^{210}Pb ikke er mobilt i sedimentkernen. Der anvendes flere forskellige metoder til dateringen, som bygger på lidt forskellige antagelser. Der beregnes desuden et skøn for usikkerheden på dateringerne. Akkumulationsraterne beregnes ud fra dateringerne. Alle beregninger er udført på tørstofbasis korrigeret for saltindhold ud fra saliniteten på prøvetagningslokaliteten.

Vægtet lineær regression

Den første metode antager både, at sedimentationsraten er konstant, og at koncentrationen af ^{210}Pb i det aflejrede sediment er konstant. Dette medfører desuden, at fluxen af ^{210}Pb er konstant. Hvis dette er tilfældet, gælder der at

$$A_i = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t_i) \Leftrightarrow$$

$$t_i = \frac{\ln(A_0) - \ln(A_i)}{\lambda},$$

hvor

A_i = aktiviteten i det i 'te lag (dpm g^{-1})

λ = henfaldskonstanten for ^{210}Pb

t_i = henfaldstiden.

Samtidig gælder, at

$$\ln(A_i) = \alpha + \beta \cdot (M_i - \tilde{M}),$$

hvor

M_i = massedybden (g cm^{-2})

\tilde{M} = et vægtet gennemsnit af M_i , altså en konstant.

Sættes dette ind i ovenstående fås, at

$$t_i = \frac{-\beta \cdot M_i}{\lambda},$$

Parametrene α og β estimeres ved hjælp af en variansvægtet lineær regressionsmetode.

Varianserne på de enkelte målinger sættes i første omgang lig med tælleusikkerhederne, og variansen på $\ln(A_i)$ beregnes ud fra formlen

$$V(f(X)) \approx \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)^2 \cdot V(X) \Rightarrow$$

$$V(\ln(A_i)) \approx \frac{V(A_i)}{A_i^2}$$

Det antages, at der ud over tælleusikkerheden også er et variansbidrag fra andre fejlkilder, V_0 , på den enkelte måling af $\ln(A_i)$, som er ens for alle målinger. Denne størrelse estimeres ud fra målingernes afvigelser fra regressionslinien. Herefter foretages den lineære regression på ny



med de nye variansvægte. Proceduren gentages, indtil en stabil værdi for V_0 er fundet. Det skal bemærkes, at hvis en eller begge antagelserne for brug af metoden ikke er opfyldt, vil dette resultere i et forøget estimat af V_0 .

CIC-metoden

Den anden metode antager, at koncentrationen af unsupported ^{210}Pb i det deponerende stof er konstant med tiden for lokaliteten, dvs. at sedimentationsraten kan variere med tiden. Dette kaldes CIC-metoden (Constant Initial Concentration). Der fås, at

$$t_i = \frac{\ln(A_0) - \ln(A_i)}{\lambda}.$$

CRS-metoden

Den tredje metode antager, at fluxen til sedimentet af unsupported ^{210}Pb er konstant med tiden for lokaliteten, dvs. at sedimentationsraten, og dermed koncentrationen af ^{210}Pb i det aflejrede sediment, kan variere. Dette kaldes CRS-metoden (Constant Rate of Supply). Der fås, at

$$t_{i=} = \frac{\ln\left(\int_0^{\infty} A \cdot dM\right) - \ln\left(\int_{M_i}^{\infty} A \cdot dM\right)}{\lambda},$$

I øvrigt henvises der til ref. /1/ for en nærmere beskrivelse af CIC og CRS-metoderne.

Integralerne beregnes ud fra de målte værdier ved hjælp af trapez-integration. $A(0)$ sættes lig med $A(M_I)$. I praksis antages det, at integralet til det dybest målte lag, M_N , er tilnærmelsesvis lig integralet til uendelig dybde. Dette har dog den beregningsmæssige ulempe, at alderen går mod uendelig, når M går mod M_N , og derfor estimerer CRS-metoden alderen til at være større i de dybere lag end de andre metoder.

Korrigeret CRS-metode

For at korrigere for det ovenstående problem, er det nødvendigt at estimere

$$\int_{M_N}^{\infty} A \cdot dM.$$

Dette kan gøres på grundlag af den første metode, den vægtede lineære regression. Her bliver variansvægtningen dog foretaget på grundlag af tælleusikkerhederne alene, dvs. V_0 sættes til nul. Dette gøres, fordi der ikke længere antages at være en lineær sammenhæng mellem $\ln(A_i)$ og M_i , og V_0 blev estimeret ud fra afvigelse fra regressionslinien. Integralet udregnes som

$$\begin{aligned} A_i &= \exp(\alpha + \beta \cdot (M_i - \tilde{M})) \Rightarrow \\ \int_{M_N}^{\infty} A \cdot dM &= \int_{M_N}^{\infty} \exp(\alpha + \beta \cdot (M_i - \tilde{M})) dM = \\ &= \frac{-\exp(\alpha + \beta \cdot (M_i - \tilde{M}))}{\beta} \end{aligned}$$



Bemærk, at β er negativ (ensbetydende med faldende aktivitet ned gennem sedimentet).

Valg af den rette dateringsmetode

Hver enkelt dateringsmetode bygger på nogle forudsætninger, som kan være mere eller mindre i overensstemmelse med virkeligheden.

Hvis der gælder, at både sedimentationsraten er konstant, og at fluxen af ^{210}Pb ned i sedimentet er konstant, vil den lineære regressionsmetode være den bedste. Den har den fordel frem for de andre metoder, at alle målinger bruges til datering af hvert enkelt lag, og at de vægtes efter deres skønnede varians. Desuden gives der et skøn for variansen af målingerne ud over tælleusikkerheden. Variansskøn i forbindelse med de andre metoder bygger udelukkende på tælleusikkerhederne.

Hvis kun én af de to forudsætninger anført ovenfor er opfyldt, kan CIC eller CRS-metoden anvendes. Fordelen ved disse metoder er således, at de hver især kun kræver én af de to forudsætninger for brug af den lineære regressionsmetode. Under de fleste forhold vil antagelsen om, at fluxen af ^{210}Pb ned i sedimentet er konstant (CRS-metoden), være den mest rimelige, da ^{210}Pb tilføres fra atmosfæren i rimeligt konstante mængder. CRS-metoden er derfor også den mest almindeligt anvendte.

Den modificerede CRS-metode kan korrigere for en systematisk fejl ved den traditionelle CRS-metode, men kun under den forudsætning, at skønnet for den resterende integrerede aktivitet er rimeligt, hvilket igen forudsætter, at betingelserne for brug af den lineære regressionsmetode er tilnærmelsesvist opfyldt.

Man må bruge den tilgængelige viden om lokaliteten for prøvetagningen og kigge på data for at vurdere hvilken metode, der er den mest rimelige i de enkelte tilfælde.

Beregning af akkumulationsrater

Når datering af sedimentet er foretaget, beregnes middelakkumulationsraten (R som $\text{g tørstof cm}^{-2} \text{år}^{-1}$) mellem massedybden M_i og M_{i+1} som

$$R = \frac{M_{i+1} - M_i}{t_{i+1} - t_i}.$$

Usikkerheden kan beregnes ud fra usikkerheden på dateringerne.

Estimation af diffusionsrater for ^{210}Pb i sedimentet

Alle de ovenfor anførte dateringsmetoder forudsætter, at ^{210}Pb ikke er mobilt i sedimentet, dvs. at der ikke forekommer hverken diffusion eller opblanding i sedimentet. Hvor godt denne forudsætning er opfyldt, kan testes med den nedenstående diffusionsmodel. Modellen giver desuden yderligere et skøn for sedimentationsraten, der, ligesom for den lineære regressionsmodel, antages at være konstant med tiden for lokaliteten.

Fordelingen af unsupported ^{210}Pb i en sedimentkerne kan matematisk beskrives ved advektions-diffusionsligningen:

$$(1) \quad \frac{\partial A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial z} - \lambda A$$

hvor

A = aktiviteten af ^{210}Pb (dpm g^{-1})



D = blandingskoefficient ($\text{cm}^2 \text{år}^{-1}$)
 z = dybde fra overfladen (cm)
 ω = lineær akkumulationsrate (cm år^{-1})
 λ = henfaldskonstanten for ^{210}Pb (år^{-1})
 t = tiden (år)

Denne ligning løses, idet man forudsætter stationære sedimentationsforhold ($dA/dt = 0$).
Blandingsintensiteten D antages at følge en halv gaussisk fordeling, ref. /2/:

$$(2) \quad D = D_0 e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$$

hvor D_0 er blandingsintensiteten i sedimentoverfladen og σ er den effektive blandingsdybde.
Blandingsparametrene er fundet ved at optimere løsningen af ligning (1) i forhold til det målte ^{210}Pb profil.



RESULTATER OG KOMMENTARER

Resultater

Bilag A viser alle resultaterne, som anvendes til dateringsberegningerne, inkl. bestemmelserne af ^{210}Pb . Disse resultater anvendes til at gennemregne alle modellerne, som er beskrevet i kapitel 3. Der foretages en detaljeret vurdering af de opnåede modelresultater set i lyset af kendskabet til prøvetagningslokaliteten. På dette grundlag vælges den model, som bedst beskriver alderen af sedimentet samt akkumulationsraten af sedimentet. Disse resultater beskrives i det følgende.

Tabel 4.1 Antal snit af kernen inkluderet i beregningerne

Stationsnavn og nr.	Bilagsnr.	Antal snit inkl. model	Antal snit udeladt i modeloptimering
Fiskåhavn	A	0-13 cm	1 (8-9 cm)

Tabel 4.2 Akkumulationsrater, blandingskoefficient, effektiv og reel blandingsdybde

Stationsnavn og nr.	Masseakkumulationsrate $\text{g m}^{-2} \text{år}^{-1} \pm \text{s.d.}$ (% CV)	Lineær akkumulationsrate mm år^{-1} (dybde 0-2 cm)	Blandingskoefficient $\text{cm}^2 \text{år}^{-1}$	Effektiv blandingsdybde-model cm	Reel blandingsdybde cm	Kvalitet af datering
Fiskåhavn	1.026 ± 82 (8,0 %)	3,1	12,3	0,2	0,4-0,6	***

s.d. = standard deviation *** fin datering, ** rimelig datering, *dårlig datering

I figur 4.2 er vist dels de målte koncentrationer af ^{210}Pb (unsupported ^{210}Pb) og dels den optimerede løsning af ligning (1), (afsnit 3.7), for sedimentkernen som funktion af massedybden (g cm^{-2}). Løsningen af ligning (1) er baseret på det antal snit, som er vist i tabel 4.1. Meget ofte er den øverste del af sedimentsøjlen opblandet på grund af bioturbation. Opblanding kan også være forårsaget af det anvendte prøvetagningsudstyr. For at opnå den optimale modelløsning kan der derfor være udelukket nogle af de øverste snit i modelberegningerne. Dette bevirker, at akkumulationsraten bestemmes på snittene derunder. Blandingskoefficienten, D_0 , og den effektive blandingsdybde, σ , bestemmes ved en iterativ beregning over hele sedimentsøjlen. Tabel 4.2 giver en oversigt over de opnåede resultater.

Kommentarer

Generelle kommentarer

Ved konstant sedimentationsrate bør sammenhængen imellem unsupported ^{210}Pb som funktion af massedybden være lineær (figur 4.2). Er dette tilfældet, kan resultaterne af dateringen tolkes med relativ stor sikkerhed, idet dette normalt bevirker, at der findes en god sammenhæng imellem sedimentets dybde og alder (figur 4.3).

Den optimale løsning til steady state modellen (figur 4.2) passer normalt med de målte værdier af unsupported ^{210}Pb . Når dette er tilfældet beskriver den beregnede akkumulationsrate derfor sedimentationen i den anførte tidsperiode. Afvigelser fra den lineære sammenhæng ses ofte i den øverste del af profilet og indikerer forstyrrelser i sedimentoverfladen, f.eks. bioturbation. Normalt, findes en lineær sammenhæng under den

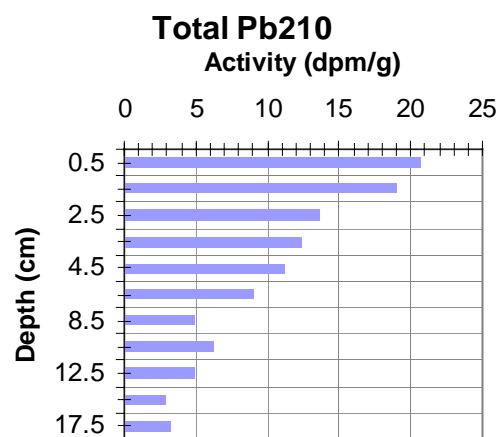


forstyrrede zone. Sedimentakkumulationsraten ($\text{g tørstof m}^{-2} \text{ år}^{-1}$) beregnes på den lineære, uforstyrrede del af kernen.

I alders/dybdeprofilerne (figur 4.3) ses normalt en lineær akkumulationsrate i den øverste del af sedimentkernen med en meget lille standardafvigelse på de estimerede aldre (de vandrette linier viser 95% prædiktionsinterval). Hældningen ændres normalt i den dybere del af sedimentkernen samtidigt med, at standardafvigelsen stiger.

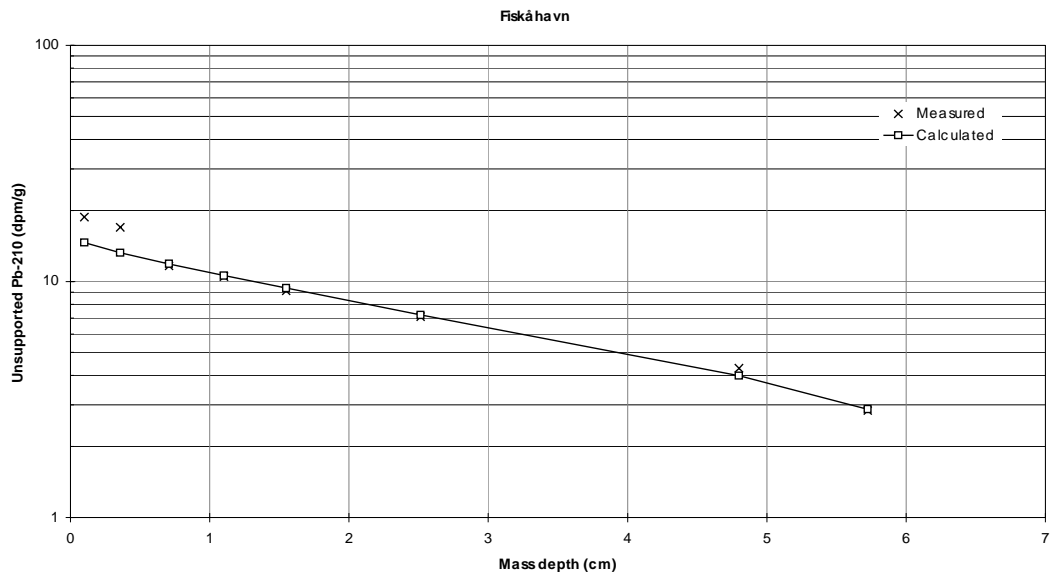
Specifikke kommentarer til dateringen fra Fiskåhavn

Figur 4.1 viser et jævnt faldende indhold af ^{210}Pb ned igennem sedimentsøjlen.



Figur 4.1 Totalindholdet af ^{210}Pb ned igennem sedimentsøjlen – Fiskåhavn

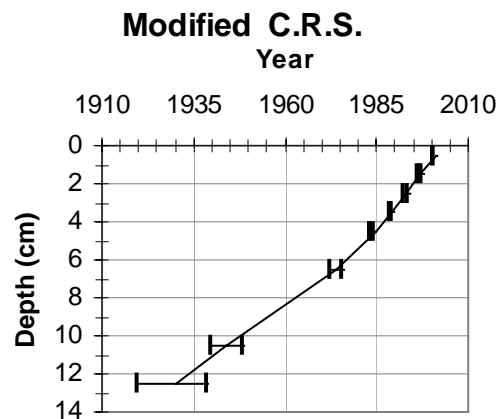
Af figur 4.2 ses det, at de observerede værdier passer fint med den tilpassede steady state model af sedimentationsforholdene med undtagelse af de to øverste lag. Den beregnede akkumulationsrate ($1.026 \text{ g/m}^2/\text{år}$) beskriver sedimentationen i den anførte tidsperiode med en variationskoefficient på 8,0 %. Der er lille opblanding i den øverste del af sedimentsøjlen, idet den effektive blandingsdybde er 0,2 cm med en lav blandingskoefficient. Da blandingsdybden er beregnet som en halv gaussisk fordeling, svarer opblandingen til 0,4-0,6 cm dybde.



Figur 4.2 Fiskåhavn - unsupported ^{210}Pb som funktion af massedybden

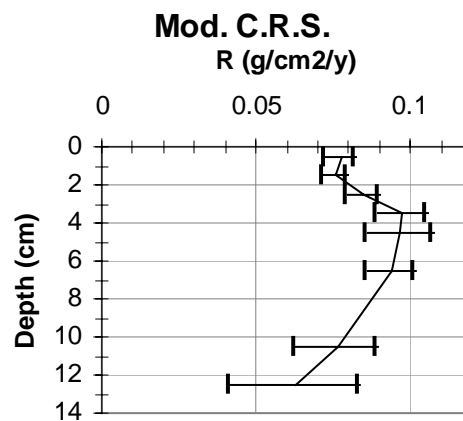
Figur 4.3 viser alderen på sedimentkernen som funktion af dybden bestemt ved den modificerede CRS-metode. På de dybeste snit er der en meget stor usikkerhed på aldersbestemmelsen.

Dateringen betragtes som værende fin.



Figur 4.3 Fiskåhavn – sediments alder som funktion af dybden (cm) med 95% prædiktionsinterval

Den modificerede C.R.S.-metode viser, at sedimentakkumulationsraten (figur 4.4) ikke er konstant ned igennem sedimentsøjlen. Den viser, at sedimentakkumulationsraten er lavest i 0-2 cm dybde bortset fra det dybeste lag, hvor usikkerheden er meget stor. Tabel 3 viser de beregnede sedimentsakkumulationsrater og alderen.



Figur 4.4 Fiskåhavn – sedimentakkumulationsraten som funktion af dybden (cm)

Tabel 3 Fiskåhavn - sedimentakkumulationsraten som funktion af dybden og alder

Dybde cm	Akkumuleret massedybde g cm ⁻²	Alder	Masseakkumulationsrate g m ⁻² år ⁻¹
0,5	0,100	2001	776
1,5	0,357	1997	758
2,5	0,707	1993	848
3,5	1,10	1989	976
4,5	1,55	1985	967
6,5	2,51	1974	942
10,5	4,80	1944	762
12,5	7,73	1930	626

ÆNDRINGER I FORURENINGSBELASTNINGEN

På grundlag af de udførte dateringer er der foretaget en modelberegning over den udtagne sedimentprøves følsomhed til at beskrive eventuelle ændringer i tilførslerne af forurenede stoffer til sedimentet. Den anvendte metode er beskrevet i ref. /4/.

I tabel 5.1 er vist resultaterne af disse beregninger for den daterede prøve. Der er anvendt følgende input i modelberegningerne:

- dybde af overfladesedimentprøven (10 mm anvendt);
- sedimentakkumulationsraten;
- blandingsparametrene D_0 og σ ;
- antal år imellem prøvetagningerne er valgt til henholdsvis 3, 5 og 10 år.
- der regnes med en relativ analysereproducerbarhed (% RSD) på 10 %, hvilket svarer til den reproducerbarhed, som kan opnås på ét laboratorium, f.eks. ved at bestemme indholdet af en række tungmetaller i sedimenter afhængigt af tungmetal og metoder. Hvis der forventes en højere RSD, skal den relative ændring i



inputfluxen multipliceres med denne faktor (en %RSD på 20% betyder, at fluxen skal multipliceres med to).

Tabel 5.1 Mulighed for detektering af ændring i inputflux med en relativ standard afvigelse på 10% på de kemiske analyser

Stationsnavn og nr.	% relativ ændring i inputflux		
	År imellem prøvetagning		
	3	5	10
Fiskåhavn	60%	30%	15%

På dette grundlag beregnes i modellen, hvor stor en relativ ændring i inputfluxen der kan detekteres efter henholdsvis 3, 5 og 10 år. Disse resultater er vist i tabel 5.1. Under disse forudsætninger vil det - med prøvetagning og analyser foretaget hvert femte år - være muligt at bestemme ændringer i inputfluxene på 30%.



KONKLUSION

På den udtagne sedimentkerne fra Fiskåhavn er der blevet udført en fin datering. Der er en lavere akkumulationsrate i de øverste 2 cm sammenlignet med de dybere lag.

På grundlag af dateringsresultatet er sedimentstationens egnethed til at detektere ændringer i forureningsbelastningen blevet vurderet. Ved sedimentprøvetagning hvert femte år indikerer følsomhedsanalysen, at det er muligt at detektere ændringer i inputfluxen på 30%.

REFERENCER

- /1/ Pfeiffer Madsen, P. and J Sørensen, 1979. Validation of the Lead-210 Dating Method. *J. Radioanal. Chem.* 54, 39-48.
- /2/ Christensen, E. R., 1982. A Model for Radionuclides in Sediment Influenced by Mixing and Compaction. *J. of Geophysical Research* 87, 566-572.
- /3/ Christensen, E. R. and PK Bhunia, 1986. Modeling Radiotracers in Sediments: Comparison with Observations in Lakes Huron and Michigan. *J. of Geophysical Research* 91, 8559-8571.
- /4/ Larsen, B. and A Jensen, 1989. Evaluation of the Sensitivity of Sediment Stations in Pollution Monitoring. *Mar. Pollut. Bull.* 20, 556-560.



B I L A G A

Rådata for sedimentet fra Fiskåhavn



Ref. no.: 03-M037
 Date: 17-Mar-03
 Description: Fiskå havn

Sample No.	Top	Bottom	Dry weight	Loss on ignition	Total ²¹⁰ Pb	Total ²¹⁰ Pb, st. dev.	Dry volume weight	Dry weight	Linear depth	Unsupported ²¹⁰ Pb	St.dev., unsupported ²¹⁰ Pb	Accumulated mass depth
	cm.	cm.	% v/v	% dry	dpm/g	S	g/cm ³	g/cm ²	cm	dpm/g	dpm/g	g/m ²
	0	1	17.85	IM	20.74	0.53	0.200	0.20	0.50	18.74	0.59	0.100
	1	2	26.42	IM	18.96	0.55	0.314	0.31	1.50	16.96	0.61	0.357
	2	3	31.37	IM	13.64	0.46	0.386	0.39	2.50	11.64	0.52	0.707
	3	4	32.61	IM	12.48	0.48	0.405	0.41	3.50	10.48	0.54	1.103
	4	5	37.56	IM	11.14	0.59	0.485	0.48	4.50	9.14	0.64	1.548
	5	6	36.12	IM	IM	IM	0.461	0.46	5.50	IM	IM	2.021
	6	7	39.83	IM	9.10	0.38	0.523	0.52	6.50	7.10	0.46	2.514
	7	8	45.10	IM	IM	IM	0.618	0.62	7.50	IM	IM	3.084
	8	9	46.34	IM	4.88	0.27	0.642	0.64	8.50	2.88	0.37	3.714
	9	10	40.35	IM	IM	IM	0.532	0.53	9.50	IM	IM	4.302
	10	11	36.33	IM	6.29	0.48	0.464	0.46	10.50	4.29	0.55	4.800
	11	12	35.50	IM	IM	IM	0.451	0.45	11.50	IM	IM	5.258
	12	13	37.46	IM	4.84	0.35	0.483	0.48	12.50	2.84	0.43	5.725
	13	14	42.10	IM	IM	IM	0.563	0.56	13.50	IM	IM	6.248
	14	15	46.65	IM	2.94	0.25	0.648	0.65	14.50	0.94	0.36	6.854
	15	16	49.84	IM	IM	IM	0.711	0.71	15.50	IM	IM	7.533
	16	17	54.80	IM	IM	IM	0.816	0.82	16.50	IM	IM	8.297
	17	18	56.04	IM	3.23	0.26	0.844	0.84	17.50	1.23	0.36	9.127
No. of lines used in calculation:				13	Mixing depth:				0.2 cm.			
Supported ²¹⁰ Pb:				2 dpm/g	Mixing intensity:				12.25 cm ² /y.			
St. dev. of supported ²¹⁰ Pb:				0.25 dpm/g	Linear accumulation rate (0-2 cm):				3.1 mm/y.			
Year of sampling:				2002	Sedimentation rate:				1026 g/m ² /y.			
No. of points to exclude (from top):				0 points	St. dev. of sedimentation rate:				82 g/m ² /y.			