

Miljøeffekter av stabilisering og solidifisering (STS0) av forurensette sedimenter i utløpet av Sandvikselva



Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Midt-Norge

Pirsenteret, Havnegata 9
Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

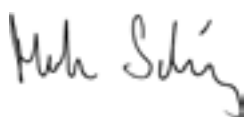
Tittel Miljøeffekter av stabilisering og solidifisering (STSO) av forurensede sedimenter i utløpet av Sandvikselva.	Løpenr. (for bestilling) 5972-2010	Dato 25.04.2010
	Prosjektnr. Undernr. O-28480	Sider Pris 27
Forfatter(e) Morten Thorne Schaanning Sigurd Øxnevad Aud Helland	Fagområde Miljøgifter	Distribusjon
	Geografisk område Bærum, Akershus	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Rambøl	Oppdragsreferanse Aud Helland
----------------------------	----------------------------------

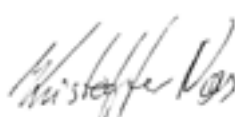
Sammendrag

Forurensede sedimenter fra sjøbunnen ved utløpet av Sandvikselva er fjernet ved mudring, stabilisert ved tilsetning av et sementbasert bindemiddel og benyttet som byggemateriale ved etablering av promenadebrygge i Sandvika. For å kunne estimere miljøgevinsten ved tiltaket i form av redusert spredning av miljøgifter, ble det utført et forsøk ved Marin Forskningstasjon Solbergstrand for å måle utlekking av TBT, PAH, kvikksølv og andre tungmetaller. Utlekking ble målt fra mudret sediment, stabilisert sediment og knust stabilisert sediment eksponert for fersk-, brakk- og sjøvann. Både redusert utlekking av miljøgifter fra det stabiliserte sedimentet i kaifronten og redusert utlekking fra det mudrede området vil kunne bidra til å redusere spredning av miljøgifter til vann og biota. Med mulig unntak for kvikksølv, ga alle forbindelser undersøkt i dette prosjektet positiv miljøgevinst med 13 til 93% reduksjon av utlekking til vann.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Forurensede sedimenter	1. Contaminated sediments
2. Havneoppyrdding	2. Harbour remediation
3. STSO metode	3. STSO method
4. Miljøregnskap	4. Green audit



Morten Thorne Schaanning
Prosjektleder



Kristoffer Næs
Forskningsleder



Bjørn Faafeng
Seniorrådgiver

**Miljøeffekter av stabilisering og solidifisering
(STSO) av forurensete sedimenter i utløpet av
Sandvikselva**

Forord

Denne rapporten er utarbeidet på oppdrag fra Rambøll i forbindelse med stabilisering av mudrete sedimenter til bruk ved bygging av Elvepromenaden i Sandvika kommune. Alle kjemiske analyser ble utført ved NIVAs laboratorium. Undertegnede har hatt prosjektansvaret ved NIVA. Kontaktperson hos oppdragsgiver var Aud Helland. Prosjektet er finansiert av Bærum kommune og SFT.

Oslo, 25.04.201

Morten Thorne Schaanning

Innhold

Sammendrag	5
1. Innledning	7
1.1 Bakgrunn	7
1.2 Regulatoriske forhold	7
1.3 Tidligere undersøkelser av STSO behandlede sedimenter	8
2. Materiale og metode	9
2.1 Valg av metode	9
2.2 Forsøksoppsett	9
2.3 Vannkvalitet målt ved slutten av forsøket	11
2.4 Utfellinger i forsøksboksene	12
2.5 Prøvetaking	13
2.6 Kjemiske analyser	14
2.7 Beregning av fluks	14
2.8 Faktoriell modell	14
3. Resultater	16
3.1 Metaller	16
3.1.1 Kvikksølv	16
3.1.2 Arsen og krom	16
3.1.3 Nikkel og kopper	16
3.1.4 Bly, kadmium og sink	16
3.2 Organiske miljøgifter	18
3.2.1 PAH	18
3.2.2 Tinnorganiske forbindelser	19
3.3 Faktoriell modell	20
3.3.1 Generelt	20
3.3.2 Eksponeringstid	20
3.3.3 Vanntype	21
3.3.4 Sediment-type	21
3.3.5 Interaksjoner	22
4. Miljøregnskap	24
5. Oppsummering av resultater	26
6. Vurderinger og konklusjoner	27
7. Referenser	28

Sammendrag

I løpet av vinteren 2007-2008 ble forurensede sedimenter fjernet ved mudring av et 18 500 m² stort område av sjøbunnen ved utløpet av Sandvikselva. De mudrete massene ble stabilisert ved tilsetning av et sementbasert bindemiddel og benyttet som byggemateriale ved etablering av promenadebrygge i Sandvika med en 684 m² betongflate eksponert mot sjøvann/elvevann.

For å kunne estimere miljøgevinsten ved tiltaket i form av redusert spredning av miljøgifter, ble det utført et forsøk ved Marin Forskningstasjon Solbergstrand for å måle utlekking av tinnorganiske forbindelser (TBT), polyaromatiske hydrokarboner (PAH), kvikksølv og andre tungmetaller. Utlekking ble målt fra hhv mudret, forurenset sediment, stabilisert sediment og knust stabilisert sediment eksponert for hhv fersk-, brakk- og sjø-vann. Forsøket viste signifikant ($p < 0,05$) redusert utlekking av bly og kadmium fra det stabiliserte sedimentet. For kadmium var effekten særlig god i brakkvann og sjøvann. Også PAH viste redusert utlekking etter stabilisering, mens fluksen av TBT var liten både fra mudret og stabilisert sediment. Forsøket viste signifikant ($p < 0,05$) økt utlekking av arsen og krom (bare målt i ferskvann) og i noen tilfeller øket utlekking av kvikksølv.

Et enkelt miljøregnskap ble satt sammen basert på maksimumsfluksene observert fra forurenset og stabilisert sediment, antatt bakgrunnsnivå i sedimentene etter mudring og de to arealene gitt over. Det ble altså ikke gjort direkte målinger av utlekking fra sedimentene etter mudring. I stedet ble det benyttet erfaringsdata for utlekking fra sedimenter i tilstandsklasse 1. Regnskapet viste at selv forbindelser som arsen og krom der utlekkingen økte etter stabilisering blir total utlekking til sjø redusert med over 80 %. Dette skyldtes at arealet av det mudrete området var vesentlig større enn arealet av den nye kaifronten. I andre tilfeller (for eksempel Zn, Pb, Cd) bidro lavere utlekking etter stabilisering til betydelig reduserte tilførsler til vannmassene i området..

Totalt viste regnskapet at tiltaket i Sandvika har gitt
mer enn 80 % redusert utlekking av arsen, krom, bly, sink og PAH,
mer enn 40 % redusert utlekking av kadmium, kopper og nikkel
noe redusert utlekking av TBT
trolig noe økt utlekking av Hg.

Resultatene for TBT og kvikksølv er usikre fordi konsentrasjonene i det mudrete sedimentet var så lave at fluksene ofte ble beregnet på grunnlag av konsentrasjoner nær eller under deteksjonsgrensene.

Summary

Contaminated sediments from the seabed at the mouth of Sandvikselva, Inner Oslofjord, S.E. Norway, was removed by dredging, stabilized by addition of a cement based binder and used for construction of a new pier. In order to assess the environmental benefit of the remediation project, a mesocosm experiment was performed to determine leakage of TBT, PAH, mercury and other heavy metals. Sediment-water fluxes were determined for dredged sediment, stabilized sediment and crushed stabilized sediment exposed in river-, brackish- and sea-water. Both reduced contaminant leakage from the stabilized sediment and reduced leakage from the dredged area will contribute to reduced spreading of contaminants to water and biota. Assuming that dredging had lowered contaminant concentration in surficial sediments to background levels (class I in the Norwegian classification system for marine and coastal sediments), and using empirical data for contaminant leakage from such sediments, spreading of contaminants were reduced for all compounds investigated, possibly except mercury.

Title: Environmental effects of stabilization and solidification (STSO) of contaminated sediments at Sandvikselva river mouth.

Year: 2010

Author: Morten Thorne Schaanning, Sigurd Øxnevad, Aud Helland

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-xxxx-x

1. Innledning

1.1 Bakgrunn

Bærum kommune bygger ny promenadebrygge ved utløpet av Sandvikselva (**Figur 1**). Kommunen benytter STabilisering og SOlidifisering (STSO) som metode for å håndtere forurensede sedimenter som mudres i elveløpet (Wilk and Dickson, 2007). Ved **solidifisering** tilsettes et bindemiddel bestående bl.a. av sement som omdanner sedimentene til et fast, betonglignende materiale (en monolitt). **Stabilisering** henspeiler på redusert risiko for utlekking og påfølgende biologisk opptak av miljøgifter. Blokker med STSO behandlet forurenset avfall har vist god holdbarhet i sjøvann (Shieh and Roethel, 1989, Hockley and Sloom, 1991, Guo et al., 2001).

Målsettingen med dette arbeidet var å etablere et enkelt miljøregnskap for å beregne effekten av tiltaket på spredning av miljøgifter til sjø.



Figur 1. Sandvikselva ble mudret i perioden 25. november 2008 til 21. januar 2009. Mudringsmassene ble lagt bak en 342 m lang bentongspunt mot elveløpet som vist på bildet til venstre. Etter endt mudring ble massene STSO-behandlet på stedet, bak spunten som vist på bildet til høyre. Behandlingen var ferdig ved utgangen av januar 2009.

1.2 Regulatoriske forhold

Forurensning i sedimenter kan betraktes som avfall i hht. ” LOV 1981-03-13 nr 06: Lov om vern mot forurensninger og om avfall (Forurensningsloven), § 27”. Tidligere utførte utlekkingsstester av metaller og organiske miljøgifter fra STSO-behandlede sedimenter er derfor i all hovedsak utført etter NS-EN12457 som er i hht. avfallsforskriften FOR 2004-06-01 nr 930: Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall.

Blir avfall bearbeidet til et produkt eller råvare, opphører det imidlertid å være et avfall. For at materialet skal kunne kalles gjenvunnet, må samtlige av kriteriene i **Feil! Fant ikke referanseskilden.** være oppfylt.

For STSO-behandlet sediment er de første 3 kriteriene oppfylt. Krav til renhet knyttes til skade eller ulempe for miljøet. Det er således avgjørende hvordan materialet testes for å kunne dokumentere eventuell skade eller ulempe for miljøet.

Tabell 1. Kriterier som må være oppfylt for at gjenvunnet avfall skal kunne betraktes som et produkt (SFT, 2002).

Egenskapene i materialet må ha en funksjon	Materialet må i sin nye bruksform ha en funksjon ut over volumet, for eksempel ved at nedknust glass har isolerende egenskaper.
Materialet må tilfredsstillende forhåndsfastlagte spesifikasjoner	Det må på forhånd kunne spesifiseres egenskaper for materialet, for eksempel en bestemt sortering for nedknust betong.
Materialet må kunne omsettes i et marked	Materialet må ha en verdi for noen. Disponeringen må skje fordi mottaker har bruk for det, og ikke bare fordi leverandøren vil bli kvitt det.
Materialet må være rent	Materialet må ikke være forurenset av annet avfall/ spesialavfall eller av komponenter som kan være til skade eller ulempe for miljøet.

1.3 Tidligere undersøkelser av STSO behandlede sedimenter

Utlekking etter stabilisering av forurensete sedimenter fra havneområder i Norge er tidligere undersøkt i regi av forskningsprosjektet "Bindemidler og metoder for stabilisering / solidifisering av forurensete masser" (BIA, 2008). Disse undersøkelsene ble basert på utlakings tester i hht NS-EN12457. Metoden innebærer at det STSO-behandlede sedimentet knuses til kornstørrelser <4 mm. Det knuste materialet blandes med vann i mengdeforhold 1/10 og ristes i 24 timer. Eluatet analyseres deretter for innhold av aktuelle stoffer.

Undersøkelsene viste at utlekking av metaller (kopper og bly) fra knust stabilisert materiale generelt er uendret eller lavere enn utlekking fra ubehandlet sediment (Sparrevik og Kvenås, 2008).

Undersøkelsene viste også at innholdet av syreløselig sulfid (ASV) ofte var lavere i det stabiliserte materialet enn i sedimentene før stabilisering. Høyt innhold av ASV er generelt antatt å gi effektiv binding av toverdige metaller. Sparrevik og Kvenås (2008) viste at utlekkingen av kopper økte med avtagende innhold av ASV, mens utlekking av bly ikke viste noen sammenheng med prøvenes innhold av sulfider.

For TBT viste forsøkene redusert utlekking fra to sedimenter med relativt høye konsentrasjoner (hhv 0,17 og 0,79 mg TBT kg⁻¹), men liten og uendret utlekking fra fire sedimenter med konsentrasjoner fra 0,03 til 0,58 mg TBT kg⁻¹. Det ble funnet indikasjoner på avtagende utlekking av TBT med økende pH innenfor pH-intervallet 7-13. Øket pH i det stabiliserte materialet vil i så fall kunne ha en gunstig effekt på utlekking av TBT.

Utlekking av PAH økte etter stabilisering av sedimenter fra Gilhus, Bergen, Hammerfest og Trondheim, men var uendret eller mindre etter stabilisering av sedimenter fra Grenland og Sandvika. Innblanding av 2-5 % aktivt kull i bindemiddelet ga redusert utlekking av PAH etter stabilisering.

2. Materiale og metode

2.1 Valg av metode

Resultatene fra ristetestene kan være velegnet for sammenligninger av potensiell utlekking fra ulike materialtyper og på den måten være retningsgivende for optimalisering av blandingsforhold og tilsetningsstoffer. Testene kan relativt enkelt tilpasses ulike feltsituasjoner ved å justere vannkvaliteten til typiske verdier mht for eksempel temperatur, saltholdighet, pH og redoksforhold som potensielt vil påvirke utlekkingen av de fleste stoffer, men det er vanskelig å tilpasse testene til realistiske forhold ved kontaktflaten mellom fast stoff og vann. Sterke fysiske og kjemiske gradienter i dette grenselaget vil kunne ha avgjørende betydning for utlekkingshastigheten. Knusingen av materialet resulterer i lite homogen partikkelsammensetning og arealspesifikke flukser beregnes sjelden på grunnlag av resultater fra ristetester. Overføringsverdien fra laboratorium til felt kan bedres ved å benytte forsøksoppsett i mellomstor skala der feltsituasjonen rent fysisk etterlignes så godt det lar seg gjøre eller så mye som synes hensiktsmessig.

I Sandvika-prosjektet skal sedimenter fjernes fra sjøbunnen og støpes inn i en kaifront som vil være i kontakt med vannet i munningen fra Sandvikselva. Målet med dette forsøket var å forsøke å kvantifisere miljøgevinsten av tiltaket i form av redusert spredning av miljøgifter fra oppryddingsområdet til sjøen. Hovedelementene i et slikt regnskap vil være arealspesifikke flukser fra 1) forurensete sedimenter på sjøbunnen i tiltaksområdet 2) fra det stabiliserte materialet i en intakt konstruksjonen og 3) fra stabilisert materiale etter eventuell nedbrytning til sandig materiale. Vi har derfor valgt et forsøksoppsett hvor disse tre materialtypene plasseres i bunnen av 0,25 m² store bokser og overdekkes med vanntyper representative for det aktuelle området. Ved måling av konsentrasjonsøkningen i vannmassen og normalisering mot arealet av boksen fås arealspesifikke flukser som kan brukes direkte i et miljøregnskap.

2.2 Forsøksoppsett

For å få kontroll med sedimentkvaliteten som skulle benyttes i forsøksoppsettet ble innfyllingsområdet bak den 342 m lange spunten delt i 11 like seksjoner før prøvetaking. Det ble benyttet gravemaskin til å grave ut 50 l sediment fra hver seksjon, massene ble overført til 50 L murestamper. Sedimenter ble fraktet til Marin Forskningsstasjon Solbergstrand. Her ble det tatt ut like store delprøver fra stamp 1 – 4 som ble blandet til en prøve for kjemisk analyse. Tilsvarende ble gjort fra stamp 5 – 8 og 9 – 11. Stamp 5 – 8 (tilsvarende seksjon 5 – 8) hadde de høyeste konsentrasjonene av metaller og organiske miljøgifter og disse ble benyttet i forsøksoppsettet. Innhold av miljøgifter er gitt i **Tabell 2**. Samtidig med innhenting av sediment ble 1000 L vann pumpet fra Sandvikselva over i en stor beholder og fraktet til Solbergstrand. Beholderen var opprinnelig benyttet til lagring av syre og senere til oppbevaring av rent sjøvann. Vannprøver til kjemisk analyse av startkonsentrasjoner (**Tabell 2**) ble tatt fra denne beholderen 21.04.2009.

I begynnelsen av januar ble 300L vått sediment fra stamp 5 – 8 blandet med 45 kg stabiliserende materiale (50% standard sement og 50% ”blast furnace slag”) ved bruk av elektrisk blandemaskin. Før herding ble delprøver av blandingen helt over til et 5 cm tykt lag i 3 bokser med grunnflate 50x50 cm. Ubehandlet sediment ble tilsatt i tilsvarende tykke lag i 3 bokser. Etter herding i ca 2 måneder ble stabilisert materiale knust, siktet og tilsatt tre bokser. Oppsettet bestod dermed av 12 bokser:

- 3 bokser med 5 cm stabilisert sediment (Stabilisert Sediment, SS)
- 3 bokser med 5 cm knust, stabilisert sediment (Knust Stabilisert sediment, KS)
- 3 bokser med 5 cm sediment (Havne Sediment, HS)

- 3 bokser uten fast stoff (BLank, BL)

02.03.2008, ble en boks av hver av de tre bokstypene tilsatt 50L av henholdsvis:

- Vann fra Sandvikselva (elvevann, R)
- Vann fra Sandvikselva blandet 2:1 med sjøvann fra vanninntaket på 60m dyp i Oslofjorden (brakkvann, B)
- Vann fra sjøvanninntaket på Solbergstrand (sjøvann, S)

Matriseoppsettet er vist i **Figur 2**. Alle boksene ble dekket med lokk for å hindre forurensing fra svevestøv. Lufting av vannet ble foretatt for å holde vannfasen mettet med oksygen (O₂). Luftingen tjente samtidig som omrøring for å forhindre konsentrasjonsgradienter i vannet.

Tabell 2. Konsentrasjoner og tilstandsklasse av sedimentet før solidifisering, og konsentrasjoner i vannet fra Sandvikselva og sjøvann fra vanninntaket på Solbergstrand.

	As	Cr	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PAH16	TBT
Sediment (mg kg ⁻¹)	9,1	27	1,2	80	0,433	22	165	373	4,4	0,048
Sediment tilstandsklasse	I	I	II	III	II	I	III	II	III	III*
Vann fra Sandvikselva (ng L ⁻¹)	200	200	7	1490	1	<50	36	1800	<2	<2
Sjøvann 60 m (ng L ⁻¹)	-	-	10	220	1	400	60	800	<2	<2

*Forvaltningsmessig (effektbasert klassifisering gir klasse V)

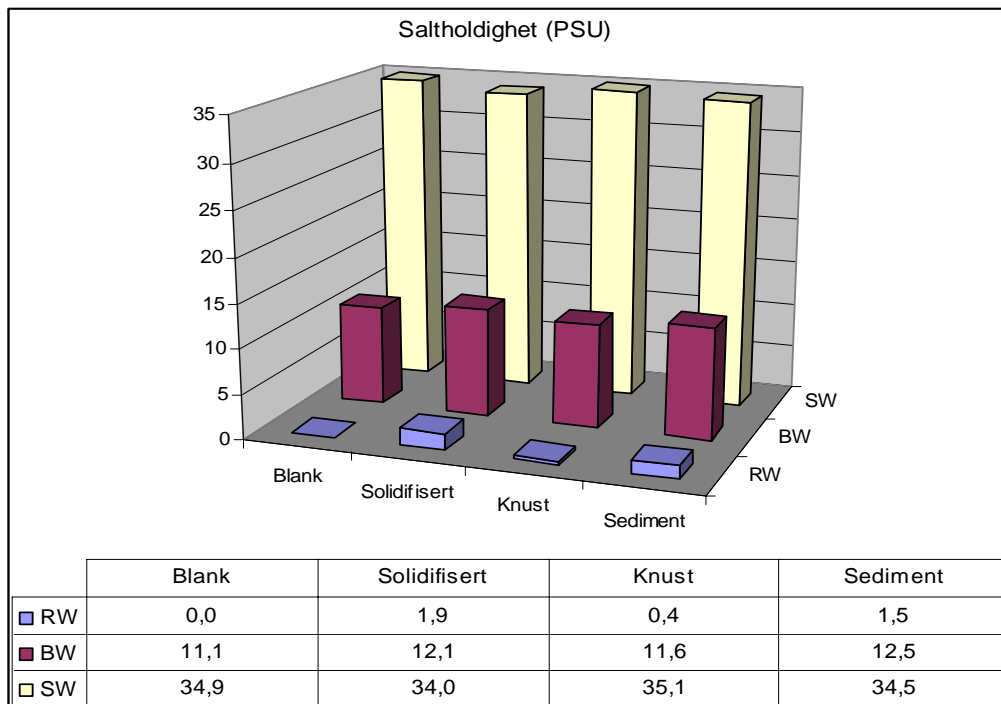
SSR Solidifisert Sediment Elvevann	BLR Blank Elvevann	KSB Knust Solidifisert Brakkvann	HSB Havne- Sediment Brakkvann	SSS Solidifisert Sediment Sjøvann	BLS Blank Sjøvann
KSR Knust Solidifisert Elvevann	HSR Havne- Sediment Elvevann	BLB Blank Brakkvann	SSB Solidifisert Brakkvann	KSS Knust Solidifisert Sjøvann	HSS Havne- Sediment Sjøvann

Figur 2. Forsøksoppsett omfattet 12 bokser med 3 vanntyper og 3 materialtyper pluss blanker uten sedimenter i bunnen av boksen

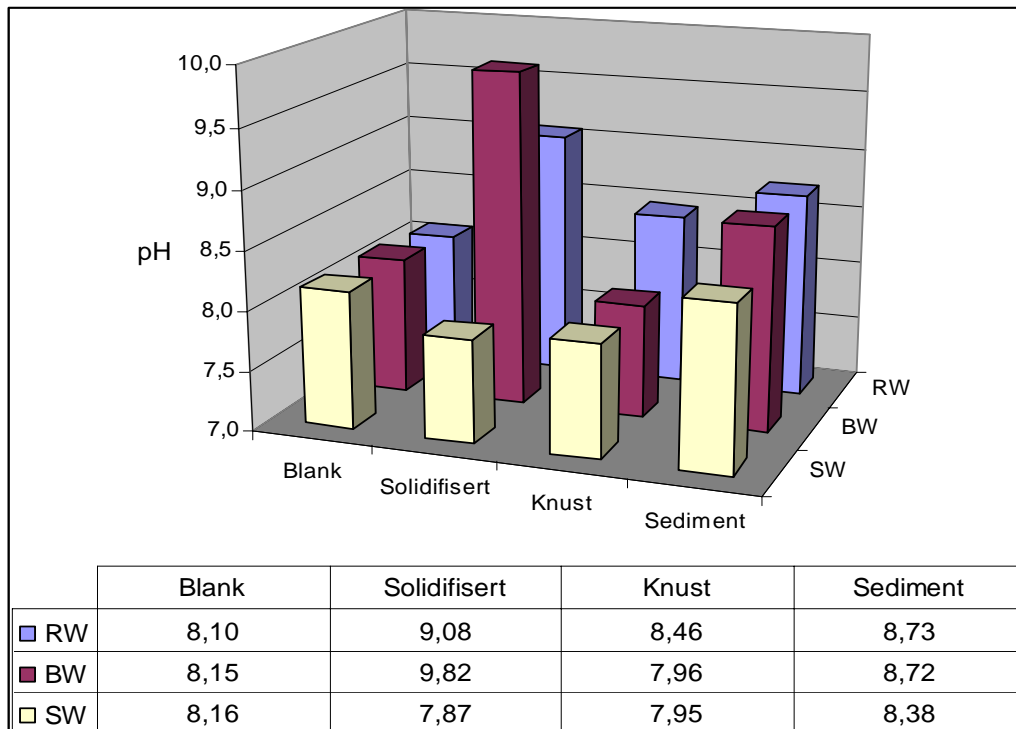
2.3 Vannkvalitet målt ved slutten av forsøket

Ved avslutningen av forsøket var saltholdigheten 0-1,9 i ferskvannsboksene, 11,1-12,5 i brakkvannsboksene og 34-35,1 i sjøvannsboksene (**Figur 3**). Forskjellen mellom blankboksen (0,0 PSU, $266 \mu\text{S cm}^{-1}$) og boksene med fast stoff viste noe utløsning av salter fra alle materialene og mest fra stabilisert sediment (1,9 PSU, $3780 \mu\text{S cm}^{-1}$).

pH viste små variasjoner i blankboksene (8,10-8,16) (**Figur 4**). I boksene med sediment var pH noe høyere (8,4-8,7) mens høyest pH ble observert i boksene med stabilisert materiale i fersk- og brakkvann (9,1-9,8). Både sedimentene og det stabiliserte materialet hadde gitt en økning av pH i vannfasen. Økningen motvirkes av sjøvannet som har den største bufferkapasiteten av de tre vanntypene.



Figur 3. Saltholdighet i vannet i boksene ved slutten av forsøket (RW=ferskvann, BW=brakkvann, SW=sjøvann).



Figur 4. pH i vannet i boksene ved avslutning av forsøket (RW=ferskvann, BW=brakkvann, SW=sjøvann).

2.4 Utfellinger i forsøksboksene

Mot slutten av forsøket dannet det seg tynne flak av et gulhvitt materiale i bokser med stabilisert, hel STSO. Flakene var mest utbredt i boksene med sjøvann (**Figur 5**) og brakkvann. Utfellinger ble ikke observert i bokser med sediment. En prøve av flakene ble innsamlet fra boksen med sjøvann den 04.09.2009 og undersøkt ved NIVAs laboratorium. Tilsetning av saltsyre ga kraftig brusing. Dette er karakteristisk for lett løselige karbonater og kjemiske analyser viste at utfellingen inneholdt mye kalsium (Ca) (Håvard Hovin, pers.med.). Normalisert mot natrium (Na) og sammenlignet med sjøvann (35 PSU) var utfellingen sterkt anrikt med kalsium, mens de øvrige elementene (kalium, magnesium og svovel) viste små avvik fra sjøvann (**Tabell 3**). Brusing er en klar indikasjon på CO_2 og det kan konkluderes at fellingen i all hovedsak besto av kalsiumkarbonat (CaCO_3).



Figur 5. Sedimentoverflaten i boks med hel stabilisert sediment i sjøvann. Bildene ble tatt 29.06.2009.

Tabell 3. Kjemisk analyse av kalsium (Ca), kalium (K), magnesium (Mg), natrium (Na) og svovel (S) i utfellingene sammenlignet med forekomsten av de samme elementene i sjøvann (sw). (E står for hhv Ca, K, Mg, Na og S).

	Ca	K	Mg	Na	S
Utfelling (mg/L)	2740	7,01	29,4	115	30,2
Utfelling (E:Na)	23,83	0,06	0,26	1,00	0,26
Sjøvann 35 PSU (mg/L)	410	400	1290	10770	910
Sjøvann 35 PSU (E:Na)	0,04	0,04	0,12	1,00	0,08
Anrikning (E:Na)sw : (E:Na)utfelling	623	1,7	2,1	1,0	3,1

2.5 Prøvetaking

Vannprøver ble innsamlet 21.04., 08.05., 03.06. og 06.07. Den primære hensikten med prøvene innsamlet 21.04. var bestemmelse av konsentrasjoner i de ulike vannkildene og dimensjonering av eksponeringstidene. Av totalt 29 målte flukser er 26 målt etter at materialene hadde blitt ekvilibrert med riktig vanntype i en periode på 50 døgn (02.03.-21.04.). Den 21.04. ble vannet i boksene tappet av og erstattet med 50L nytt vann av samme type. De påfølgende prøveuttak resulterte i eksponeringstider (den tiden som går fra vannet kommer i kontakt med materialet i boksen til prøven tas ut for analyse) på hhv 17, 43 og 76 dager.

Prøvene ble tatt med hevert som ble spylt gjennom med ca 3 x slangevolumet før tapping til prøveflasker. Etter prøvetakingen den 08.05. og 03.06. ble boksene etterfylt med et volum tilsvarende det som ble fjernet i forbindelse med uttak av prøver og skylling av prøveflasker og hevert, dvs 5-6 L.

Alle prøvene ble innsamlet på emballasje preparert og utlevert fra NIVAs laboratorium i Oslo. Prøver til analyse av PAH ble innsamlet på 2,5 L brune, glødede glassflaske. I tillegg ble det samlet 1 L vann på tilsvarende emballasje for analyser av TBT. Prøver til analyse av kvikksølv i ferskvann ble innsamlet på 250 ml glassflasker som var ferdigpreparert på laboratoriet med innveid saltmengde for justering av ion-styrke og pakket i dobbel plastpose. Prøver til analyse av kvikksølv i boksene med brakk- og sjøvann ble innsamlet på tilsvarende preparerte 500 ml glassflasker uten tilsatt salt. Prøver til analyse av metaller i ferskvann ble innsamlet på 60 ml plastflasker med syre som ble tømt ut før prøvetaking. Prøver til analyse av metaller i brakk- og sjøvann ble innsamlet på 500 ml syrevaskete plastflasker.

2.6 Kjemiske analyser

Alle prøvene ble analysert ved NIVAs laboratorium i Oslo som er akkreditert i henhold til den internasjonale standarden NS-EN ISO/IEC 17025. Kvalitetsikringssystemet ved laboratoriet tilfredstiller også kravene i NS-EN ISO 9001.

Metallene kadmium (Cd), bly (Pb), sink (Zn), nikkel (Ni) og kopper (Cu) i brakkvann og sjøvann ble ekstrahert med freon og analysert vha atomabsorpsjon spektrofotometer og grafittovn. I ferskvann ble de samme metallene pluss arsen (As) og krom (Cr) analysert vha ICP-MS. Kvikksølv (Hg) ble analysert etter ekstraksjon på gullfelle, reduksjon til metallisk kvikksølv og kald-damp transport til bestemmelse i atomabsorpsjon spektrofotometer.

Prøvene til analyse av polyaromatiske hydrokarboner (PAH) ble tilsatt intern standard, ekstrahert med organisk løsemiddel og kjørt gjennom diverse rensetrinn før separasjon og analyse i gasskromatograf med masseselektiv detektor (GC/MSD).

Prøvene til analyse av TBT ble tilsatt intern standard før oppslutning i alkoholisk lut, pH-justering og derivatisering. Tinnorganiske forbindelser ble deretter ekstrahert med organisk løsningsmiddel, renset, oppkonsentrert og analysert i gasskromatograf med atomemisjons-detektor (GC-AECD).

2.7 Beregning av fluks

Fluksene, F_i , av de enkelte forbindelsene, i , ble beregnet fra konsentrasjonsøkningen i vannet i boksen ($C_b - C_{R,B,S}$) i løpet av eksponeringstiden (t):

$$F_i = (C_b - C_{R,B,S}) \cdot V / (t \cdot A)$$

der V er volumet av vannfasen i boksen (ca 50L) og A er sedimentarealet tilsvarende grunnflaten i boksen ($0,25 \text{ m}^2$). $C_{R,B,S}$ = konsentrasjonen i vannet (ferskvann, brakkvann, sjøvann) ved tilsetning av vannet 21.04.2008 og C_b = konsentrasjonen ved tiden t . Dersom $C_{R,B,S}$ ikke kunne detekteres i prøven ble deteksjonsgrensen for analysen benyttet i beregningen.

2.8 Faktoriell modell

Utlekkingshastigheten av de ulike forbindelsene i vannprøvene antas i dette forsøksoppsettet å ha blitt påvirket av tre faktorer:

1. sediment-typen i bunnen av karet

2. vanntypen over materialet
3. eksponeringstiden før uttak av prøven.

Eksponeringstiden kan virke inn på den måten at utlekkingen bremser opp dersom konsentrasjonen i vannet øker. I et statisk system, dvs. ingen vannutskifting i boksen, vil vannfasen gradvis nå en likevekt med sedimentene. Dvs. at konsentrasjonene endres raskest i starten av inkubasjonstiden, deretter gradvis langsommere til konsentrasjonen på et eller annet tidspunkt blir konstant (utlekking opphørt). Forløpet kan variere sterkt fra en forbindelse til en annen. Forsøksoppsettet benyttet i dette prosjektet er et slikt statisk system. For å oppnå maksimal følsomhet i forhold til de minste fluksene ble det benyttet til dels lange eksponeringstider (17-76 døgn).

Effektene av de tre faktorene ble undersøkt ved hjelp av statistikkprogrammet JMP® 8.0 fra SAS Institute Inc. Under plattformen "Fit model" ble "Standard Least Squares" benyttet som metode for å tilpasse dataene en faktoriell modell inkludert alle to-veis interaksjoner. Programmet beregner bl.a. en korrelasjonskoeffisient R^2 som viser hvor mye av variasjonen i fluksene som kan forklares av de tre faktorene og sannsynlighetene (p) for at hver enkelt faktor har påvirket fluksen. Programmet beregner også justerte middelerverdier ("Least Square Means") som kan avvike noe fra de faktisk observerte middelerverdiene ved at det tas hensyn til resultater fra flere av boksene i forsøksoppsettet.

Arsen og krom ble bare analysert i ferskvanns-prøver. Vanntypen utgår derfor som faktor og modellen blir en enklere toveis modell der fluksene bare påvirkes av sediment-type og eksponeringstid.

3. Resultater

3.1 Metaller

Utlekking av metaller er vist i **Figur 6**. Figuren viser gjennomsnitt av alle målinger i hver boks. I avsnittene nedenfor gjengis resultater fra enveis variansanalyser utført i statistikkprogrammet JMP® 8.0 (SAS Institute Inc.) med hhv

- Dunnett's metode der hvert enkelt materiale sammenlignes med Blank for å vise om den målte utlekkningen er signifikant ($p < 0,05$) eller ikke ($p > 0,05$) og
- Tukey Kramer HSD der alle materialer sammenlignes med hverandre for å undersøke om utlekking fra Hel eller Knust er signifikant forskjelling fra Sediment. Dette viser om miljøgevinsten er signifikant og om den er positiv eller negativ.

3.1.1 Kvikksølv

Den gjennomsnittlige fluksen av kvikksølv var større fra stabilisert materiale enn fra sedimentene. Variasjonen mellom de gjentatte målingene i hver boks var imidlertid så stor at ingen av boksene var signifikant forskjellig fra blank-boksene (ANOVA, Dunnett's test mot blank, $p > 0,05$). Dette gjaldt uansett om testen ble utført på hver enkelt boks eller gruppert i forhold til material-type (uavhengig av vanntype). Tukey Kramer HSD ga samme resultat og det er altså ikke mulig å konkludere hvorvidt tiltaket vil ha noen betydning (positiv eller negativ) i forhold til utlekking av kvikksølv.

3.1.2 Arsen og krom

Arsen og krom ble bare analysert i ferskvann. Sammenligninger med Blank viste signifikant utlekking av arsen fra Knust og krom fra Hel ($p < 0,05$), men ikke fra Sediment ($p > 0,05$). Sammenlignet med sediment var utlekking av krom signifikant større i Hel (ANOVA Tukey-Kramer HSD, $p = 0,030$). Forsøket indikerte dermed at tiltaket vil gi økt utlekking av krom. Høyere pH i det stabiliserte sedimentet kan være en viktig årsak til økt utlekking av arsen (Masschelyn, et al., 1991).

3.1.3 Nikkel og kobber

Nikkel og kobber viste noe høyere utlekking fra Knust enn fra øvrige materialer (**Figur 2**).

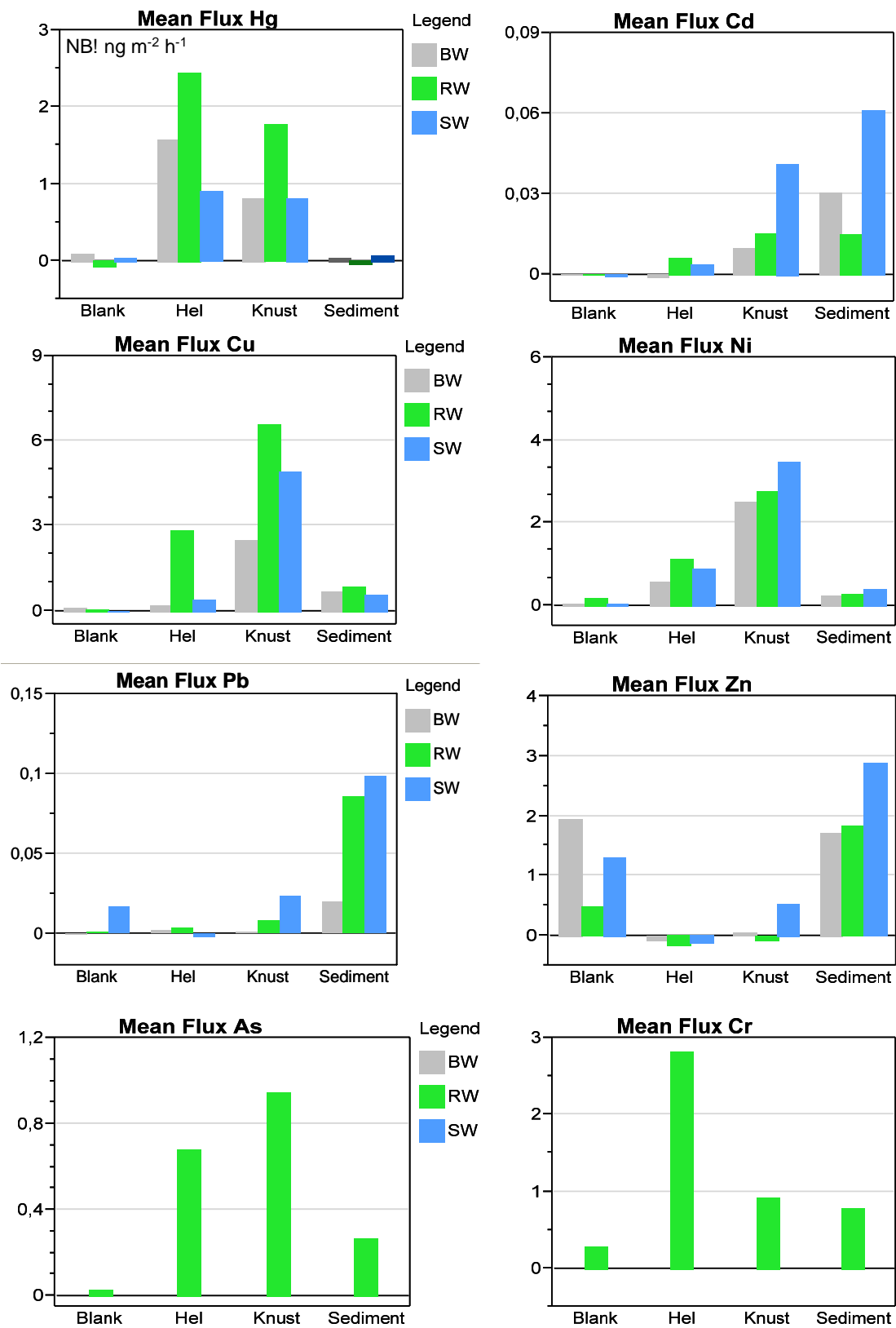
Utlekkingen av nikkel var signifikant i ferskvann og sjøvann (ANOVA, Dunnett's test mot blank, $p < 0,05$), men ikke i brakkvann (ANOVA, Dunnett's test mot blank, $p = 0,11$). Sammenlignet med sediment var utlekkningen av nikkel signifikant større i Knust, men bare i sjøvann (ANOVA Tukey-Kramer HSD, $p = 0,049$).

Utlekkingen av kobber var signifikant i ferskvann og sjøvann (ANOVA, Dunnett's test mot blank, $p < 0,05$), men ikke i brakkvann. Sammenlignet med sediment var utlekking av Cu fra Knust signifikant større i sjøvann (ANOVA Tukey-Kramer HSD, $p = 0,022$).

Forsøket indikerte dermed at tiltaket kan gi økt utlekking av nikkel og kobber, men strengt tatt bare dersom det stabiliserte materialet knuses og havner i sjøvann.

3.1.4 Bly, kadmium og sink

Figur 6 viser at fluksene av Pb, Cd og Zn var generelt større fra sedimentene enn fra stabilisert materiale og større fra Knust enn fra Hel. En av totalt 29 målte flukser av Zn ble ansett være urimelig høy ($20,45 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, Sed, SW, 50,) og ble fjernet fra datasettet.



Figur 6. Utlekking av metaller. Enhet = $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ for Hg, $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ for alle øvrige metaller. As og Cr ble bare analysert i ferskvann.

Pga høye blankverdier viste ingen av boksene signifikant fluks av Zn og Pb (ANOVA, Dunnett's test mot blank, $p > 0,05$). Etter sammenslåing av alle vanntyper var fluksen av Pb fra Sediment signifikant høyere enn fluksen fra stabilisert materiale og Blank (Dunnett og Tukey Kramer, $p < 0,05$). For Zn viste ingen av testene signifikante forskjeller mellom noen av materialtypene.

Utlekking av Cd var signifikant fra sediment i alle vanntyper og fra Knust i ferskvann og sjøvann (ANOVA, Dunnett's test mot blank, $p < 0,05$). Sammenligningen mellom alle materialtypene (Tukey Kramer HSD) viste ingen signifikant forskjell mellom materialer eksponert i ferskvann, men i brakkvann og sjøvann var fluks fra Sediment større enn fluks fra Hel ($p =$ hhv 0,034 og 0,015).

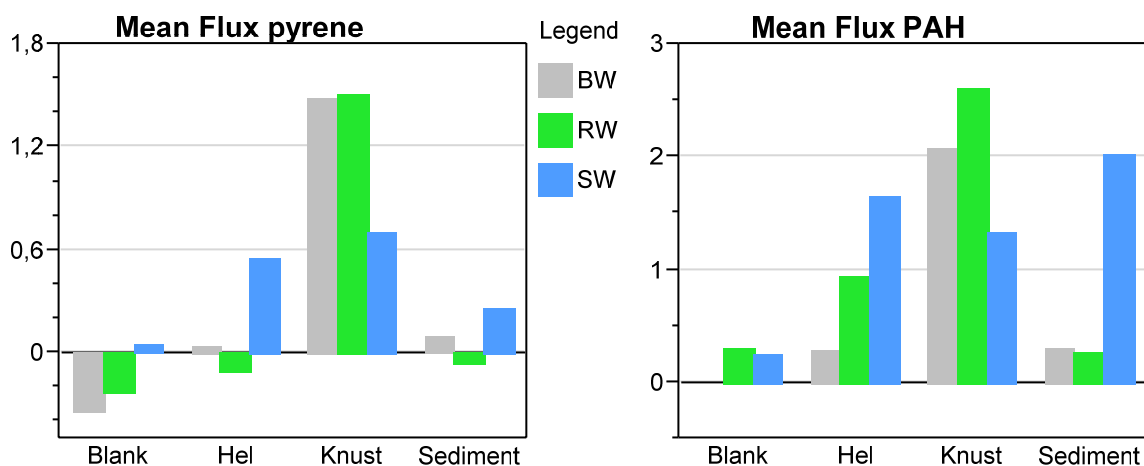
Forsøket indikerte således at tiltaket vil ha positiv miljøgevinst i form av redusert utlekking av bly og kadmium fra stabilisert materiale. For kadmium vil denne gevinsten være større i områder med brakk- og sjøvann enn i områder med ferskvann. Gjennomsnittlig utlekking av Zn var mindre fra stabilisert materiale enn fra sediment, men variasjonene tillater ikke noen sikker konklusjon mht til eventuell positiv miljøgevinst.

3.2 Organiske miljøgifter

3.2.1 PAH

Flukser av polyaromatiske hydrokarboner (PAH) er vist i **Figur 7**. Fluksene av summen av 23 analyserte enkeltkomponenter PAH var $< 3 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mens de for pyren var $< 1,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Det ble ikke funnet noen signifikante forskjeller mellom ulike materialer eller vanntyper. Til sammenligning har NIVA i et pågående forskningsprosjekt (SEDRISK) målt flukser av pyren i størrelsesorden $0,1 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ fra kontrollsedimenter i ytre Oslofjord og opp til $10 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ i sterkt forurensede sediment fra havneområder i Oslo.

Konsentrasjonene av de fleste enkeltkomponenter av PAH var under deteksjonsgrensen på 2 ng L^{-1} i de fleste av de analyserte vannprøvene. De mest dominerende komponentene var ofte antracen, fluoranten og pyren. Disse forekom i konsentrasjoner opp til $5\text{-}10 \text{ ng L}^{-1}$ i enkelte prøver. Ved summering av PAH ble kun detekterbare komponenter medregnet. De to høyeste konsentrasjonene ble målt i vannprøver fra boksen med knust materiale i ferskvann (**Tabell 4**).



Figur 7. Utlekking av pyren og ΣPAH_{23} . Enhet = $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Tabell 4. PAH i vann fra Sandvikselva etter 0, 43 og 76 dager eksponering mot knust, stabilisert sediment. Sammenlignet med grenseverdier for miljøklasse II god (SFT TA-2229/2007). Enhet = ng L⁻¹.

	0 dager	43 dager	76 dager	Miljøklasse II
Dibenzothiofen	<2	<2	3,3	-
Antracen	<2	<2	4,6	?-110
Pyrene	<2	19,0	22,0	0,053-23
Perylene	<2	3,0	2,8	-
ΣPAH23	0	22,0	32,7	-

3.2.2 Tinnorganiske forbindelser

PhT

Det ble ikke funnet detekterbare mengder av monophenyltinn (MPhT), diphenyltinn (DPhT) eller triphenyltinn (TPhT) i noen av de totalt 29 prøvene analysert, selv ikke etter maksimum inkubasjonstid på 76 døgn. Deteksjonsgrensen varierte fra 1 til 10 ng L⁻¹.

DBT og MBT

Alle positive flukser av MBT, DBT og TBT er vist logaritmisk i **Figur 8**. Negative flukser ble ikke observert og null kan ikke vises på den logaritmiske y-aksen. Dunnett's test viste signifikant lavere utlekking av MBT fra sediment og knust enn fra blank. I det tidligere forsøket (SEDRISK) var DBT og MBT kun detekterbart i bokser med sterkt forurenset sediment og utgjorde da kun en liten andel (5-27 %) av konsentrasjonen av TBT. I dette forsøket var fluksene av DBT og MBT høye i enkelte bokser og opp til 2 størrelsesordener større enn fluksen av TBT. Overraskende høye konsentrasjoner av MBT og DBT er også tidligere observert i elutriater fra ristetester med stabiliserte sedimenter mens elutriater av det opprinnelige sedimentet var dominert av TBT (Sparrevik og Kvennås, 2008). Disse prøvene ble analysert ved et annet laboratorium (ALS analytica). Analysefeil som følge av uvanlig høy pH har vært anført som forklaring (Sparrevik og Kvennås, 2008), og kunne i prinsippet forekomme ved begge laboratoriene, men i våre prøver er dette lite sannsynlig fordi pH blir justert og kontrollert før derivatisering. Våre høyeste konsentrasjoner forekom dessuten i blankbokser ved pH 8,0-8,2 så økt utlekking som følge av høy pH er heller ikke egnet til å forklare disse observasjonene.

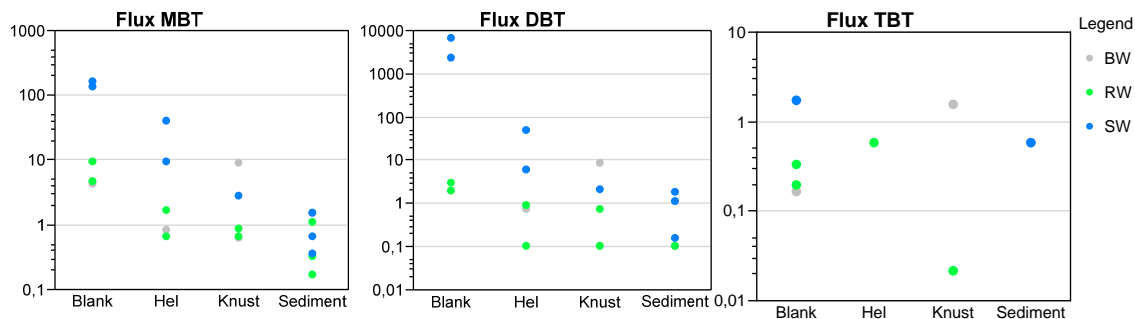
Den enkleste tolkningen av resultatene er at de benyttede boksene avgir MBT og DBT og at sedimentene og det stabiliserte materialet tar opp eller reduserer utlekking fra denne kilden.¹ **Figur 8** indikerer avtagende fluks av MBT og DBT fra hel>knust>sediment. Litt større utlekking fra knust materiale sammenlignet med sediment er også rimelig tatt i betraktning at diffusjonshastigheten gjennom sedimentlagene vil være avhengig av kornstørrelsen og at knust stabilisert materiale var vesentlig grovere enn sedimentet. Utlekkingen fra hel skyldtes mest trolig at det stabiliserte materialet hadde krympet noe under herdingen og derfor ikke sluttet tett ut mot kantene av boksen på samme måte som knust materiale og sediment.

¹ Boksene har vært benyttet i 10-20 år til diverse sedimentprøvetaking og forsøk inkludert tidligere undersøkelser av TBT-flukser, men da alltid med et lag sediment i bunnen av alle bokser. Sidene av boksene er laget av acryl eller polykarbonat, mens PVC er benyttet i bunnplatene. Tinnorganiske forbindelser har vært brukt i produksjonen av PVC bl.a. med den hensikt å stabilisere materialet i forhold til påvirkning fra lys og varme (Yu et al., 2010). Dersom virkemåten er at tinnorganiske molekyler fanger opp energien og brytes ned i stedet for PVC molekyler, er det rimelig å finne dominans av nedbrytningsproduktene DBT og MBT.

Uansett kilde var utlekking av MBT og DBT større i boksene med sjøvann og brakkvann enn i boksene med ferskvann.

TBT

TBT var bare detekterbar i 2 av boksene, hvorav den ene var den omtalte blankboksen med sjøvann. Den andre boksen var knust stabilisert sediment i ferskvann etter 76 dager inkubering. (Variasjoner i beregnet fluks vil likevel forekomme som følge av variasjoner i eksponeringstid og deteksjonsgrense). Konsentrasjonen i denne boksen var $2,2 \text{ ng L}^{-1}$ som sammenholdt med deteksjonsgrensen på 2 ng L^{-1} , som ble observert i vannet fra Sandvikselva, ga en fluks på $<0,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.² Til sammenligning har vi i tilsvarende forsøk tidligere målt flukser i størrelsesorden $0,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ fra en kontroll-lokalitet i ytre Oslofjord og $>125 \text{ ng TBT m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ fra sterkt TBT forurenset sediment fra Vikkilen ved Grimstad. I praksis betyr dette at utlekking av TBT var svært liten fra alle materialtypene testet i dette forsøket.



Figur 8. Beregnet utlekking av MBT, DBT og TBT. Enhet = $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

3.3 Faktoriell modell

3.3.1 Generelt

Tabell 5 viser at modellen kunne forklare en betydelig andel av variasjonen i fluksene av Cr, Cd, Cu, Ni, og Zn (justert $R^2 > 0,81$), men lite av variasjonen i fluksene av Hg (**Tabell 5**; negativ justert R^2) og organiske miljøgifter (**Tabell 6**; justert $R^2 < 0,42$). Eksponeringstiden og sedimenttypen hadde signifikant effekt på fluksene av alle metaller unntatt Hg og As, mens vanntypen bare var viktig i forhold til fluksene av Cd og Zn.

3.3.2 Eksponeringstid

Figur 9 viser at i alle tilfeller der eksponeringstiden hadde signifikant effekt på fluksene virket effekten slik at fluksene avtok med økende eksponeringstid. Dette er en ventet effekt av at vannet i boksene nærmer seg likevekt ("metning"). Dette innebærer at i forhold til en felt-situasjon der vannutskiftingen er tilstrekkelig til å holde konsentrasjonen i vannet inn mot konstruksjonen på et lavt

² **Figur 8** viser ytterligere 8 observasjoner av flukser opp til $2 \text{ ng TBT m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Disse fluksene ble beregnet på grunnlag av den deteksjonsgrensen laboratoriet oppgir for hver enkelt prøve og som i disse prøvene varierte fra 2 til 10 ng L^{-1} sammenlignet med 2 ng L^{-1} ved dag null.

nivå, vil de høyeste fluksene målt i den boksen der forholdene ligner mest på den aktuelle felt-situasjonen være mer representative enn gjennomsnittsfleksene vist i **Figur 6** og **Figur 7**.

3.3.3 Vanntype

Vanntype hadde signifikant effekt på fluksene av Cd og Zn (**Tabell 5**). Fluksene var høyere i sjøvann ($0,026 \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{h}^{-1}$; $1,15 \mu\text{g Zn m}^{-2} \text{h}^{-1}$) enn i brakkvann ($0,013 \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{h}^{-1}$; $0,56 \mu\text{g Zn m}^{-2} \text{h}^{-1}$) og ferskvann ($0,009 \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{h}^{-1}$; $0,61 \mu\text{g Zn m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Både Cd og Zn danner komplekser med sjøvann-anioner. Shulkin og Bogadanova (2003) fant eksempelvis at 60-80% av total Cd og opp til 16% av Zn løste ut fra partikler samlet fra elvevann og eksponert i sjøvann.

3.3.4 Sediment-type

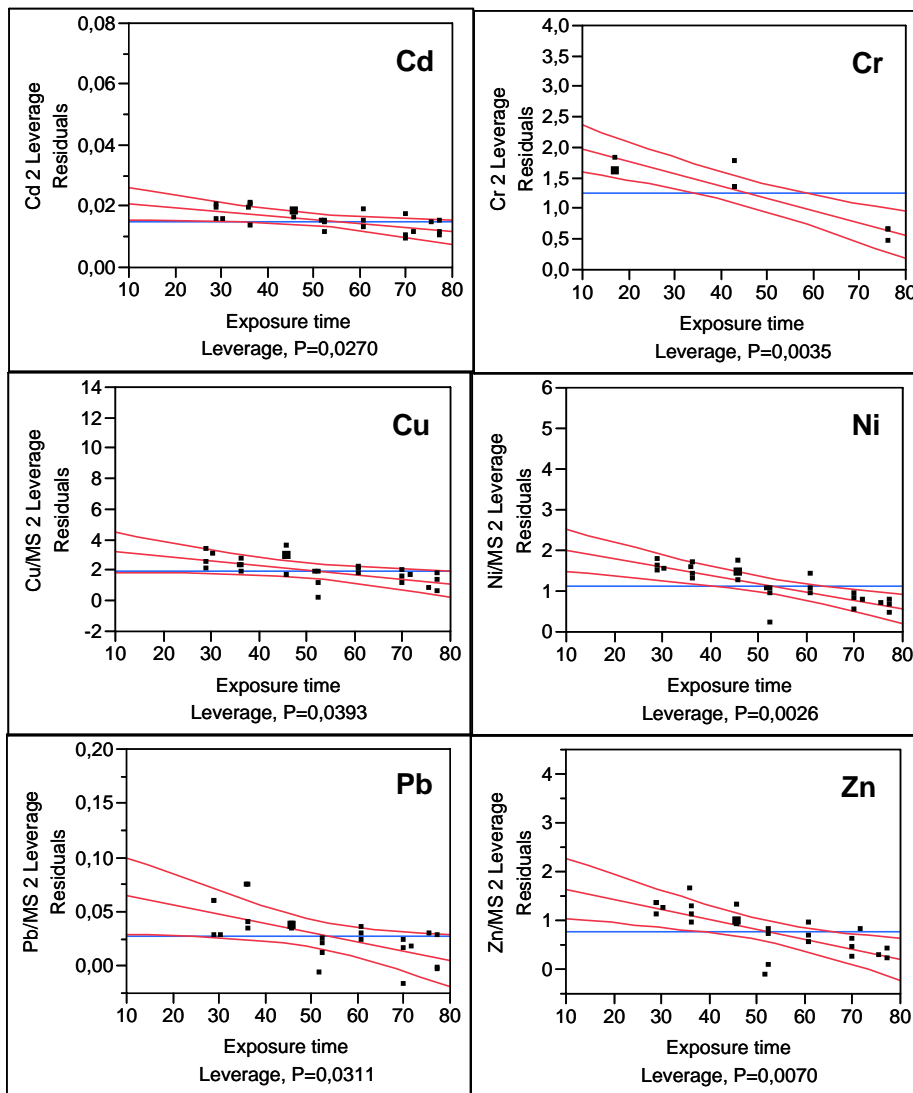
Sediment-type hadde signifikant effekt på alle de undersøkte metallene unntatt Hg og As. Sedimenttype var dermed klart viktigere enn vanntype i forhold til utlekking av metaller. Som vist i kap. 3.1 og **Figur 6** var fluksene av Cr, Cu og Ni høyere fra stabilisert enn fra det opprinnelige sedimentet. Fluksen av Cr var størst fra helt materiale, mens fluksene av Cu og Ni var størst fra det knuste. Fluksene av Cd, Pb og Zn var lavere fra stabilisert materiale enn fra det opprinnelige sedimentet.

Tabell 5. Resultatet av statistisk modell for effekter av eksponeringstid, vanntype og sediment-type på fluks av metaller. R^2 = korrelasjonskoeffisienten for hele modellen. N = antall flukser målt. Under stiplet linje er effektene av enkeltfaktorer og to-veis interaksjoner angitt som sannsynlighet (p) for ingen effekt på fluksen. Mer enn 95% sannsynlighet for effekter ($p < 0,005$) er markert med fet skrift.

	As	Cr	Hg	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
R^2 adjusted	0,617	0,945	-0,387	0,948	0,857	0,911	0,682	0,816
N	12	12	24	26	26	26	26	26
Eksp.tid	0,12	0,0035	0,74	0,0270	0,0393	0,0026	0,0311	0,0070
Vanntype	.	.	0,26	<,0001	0,38	0,06	0,25	0,0056
Sedimenttype	0,06	0,0014	0,19	<,0001	<,0001	<,0001	0,0020	<,0001
Eksp.tid*Vanntype	.	.	0,43	0,31	0,12	0,53	0,40	0,48
Eksp.tid*Sedimenttype	0,39	0,05	0,70	0,0305	0,0041	0,0007	0,0223	0,0089
Vanntype*Sedimenttype	.	.	0,79	<,0001	0,43	0,09	0,47	0,16

Tabell 6. Resultatet av statistisk modell for effekter av eksponeringstid, vanntype og sediment-type på fluks av PAH og TBT. R^2 = korrelasjonskoeffisienten for hele modellen. N = antall flukser målt. Effektene av enkeltfaktorer og to-veis interaksjoner er angitt som sannsynlighet (p) for at faktoren ikke har noen effekt på fluksen. Mer enn 95% sannsynlige effekter er markert med fet skrift.

	Pyren	B(a)P	Σ PAH16	MBT	DBT	TBT
R^2 adjusted	0,114	0,291	0,415	0,353	0,253	0,089
N	26	26	26	24	24	26
Eksp.tid	0,94	0,11	0,25	0,28	0,25	0,46
Vanntype	0,88	0,23	0,18	.	.	0,18
Sedimenttype	0,08	0,99	0,17	0,12	0,18	0,78
Eksp.tid*Vanntype	0,14	0,11	0,0384	0,32	0,28	0,07
Eksp.tid*Sedimenttype	0,95	1,00	0,30	0,80	0,73	0,89
Vanntype*Sedimenttype	0,79	1,00	0,17	0,07	0,12	0,50

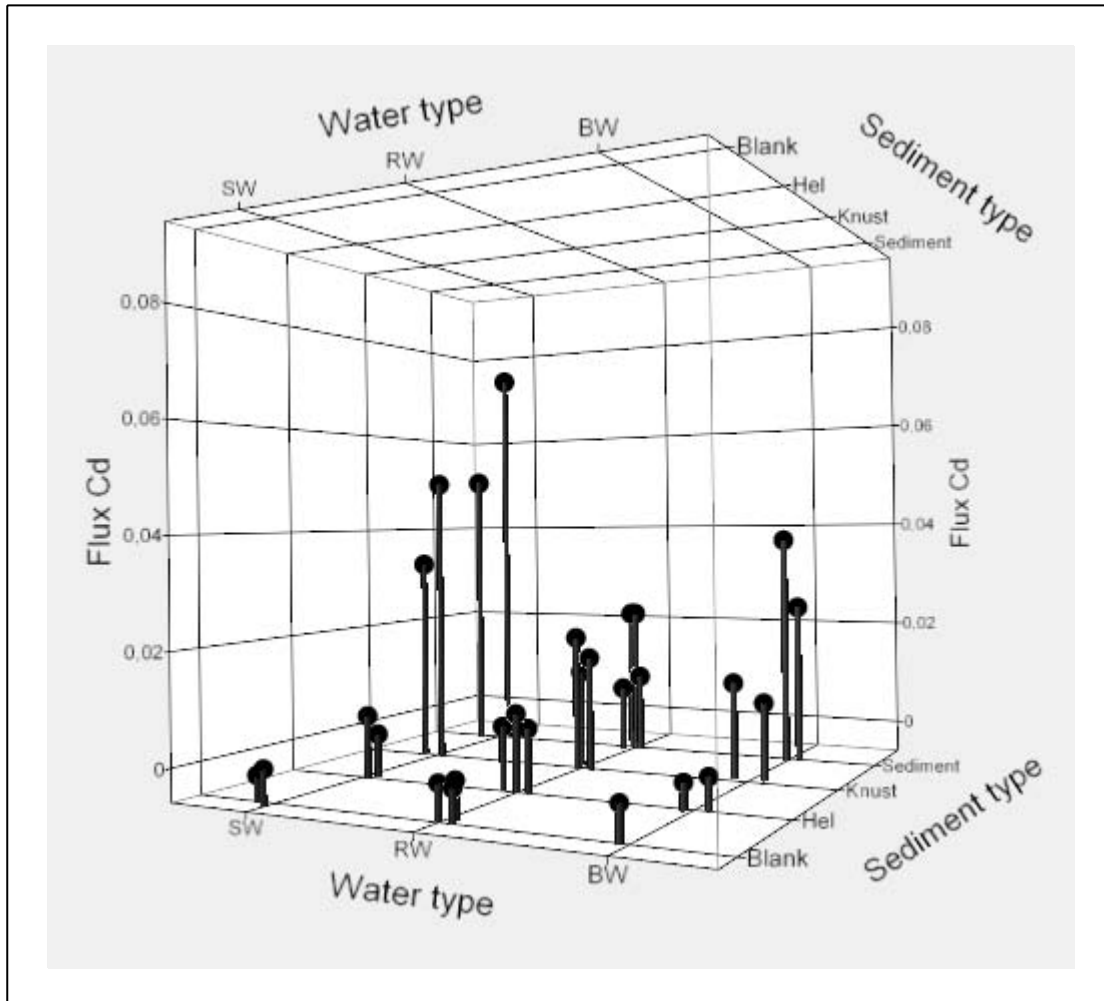


Figur 9. Vektstangsplot (leverage plot) viser trendlinjer for effekten av eksponeringstid på fluksene av Cd, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn. x-aksen viser eksponeringstid i dager. y-aksen viser fluks i $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

3.3.5 Interaksjoner

For metallene Cd, Cu, Ni, Pb og Zn ble det funnet signifikante sediment-type*eksponeringstid interaksjoner (**Tabell 5**). Denne effekten skyldes trolig at utlekking avtok med økende eksponeringstid, men ikke for materialer der utlekkingen var liten. Stor utlekking reduserer konsentrasjonsgradienten fra materialet til vannfasen slik at fluksen avtar når eksponeringstiden øker. (Derfor benyttes lange inkuberingsstider primært for materialer med lave fluks.)

Interaksjonen vanntype*sediment-type var signifikant for Cd (**Tabell 5**) og kan forstås som at utlekking av Cd er større i sjøvann enn i brakk- og ferskvann, men ikke for alle materialer. **Figur 10** viser at effekten er størst i boksene med sediment og knust stabilisert materiale.



Figur 10. Utlekking av kadmium fra de 12 boksene. Utlekking av Cd var størst fra sedimentene og større i knust enn hel stabilisert materiale. I tillegg økte utlekkningen med økende saltholdighet. Den statistiske analysen viste signifikante ($p < 0.05$) interaksjoner mellom sediment-type og vann-type.

4. Miljøregnskap

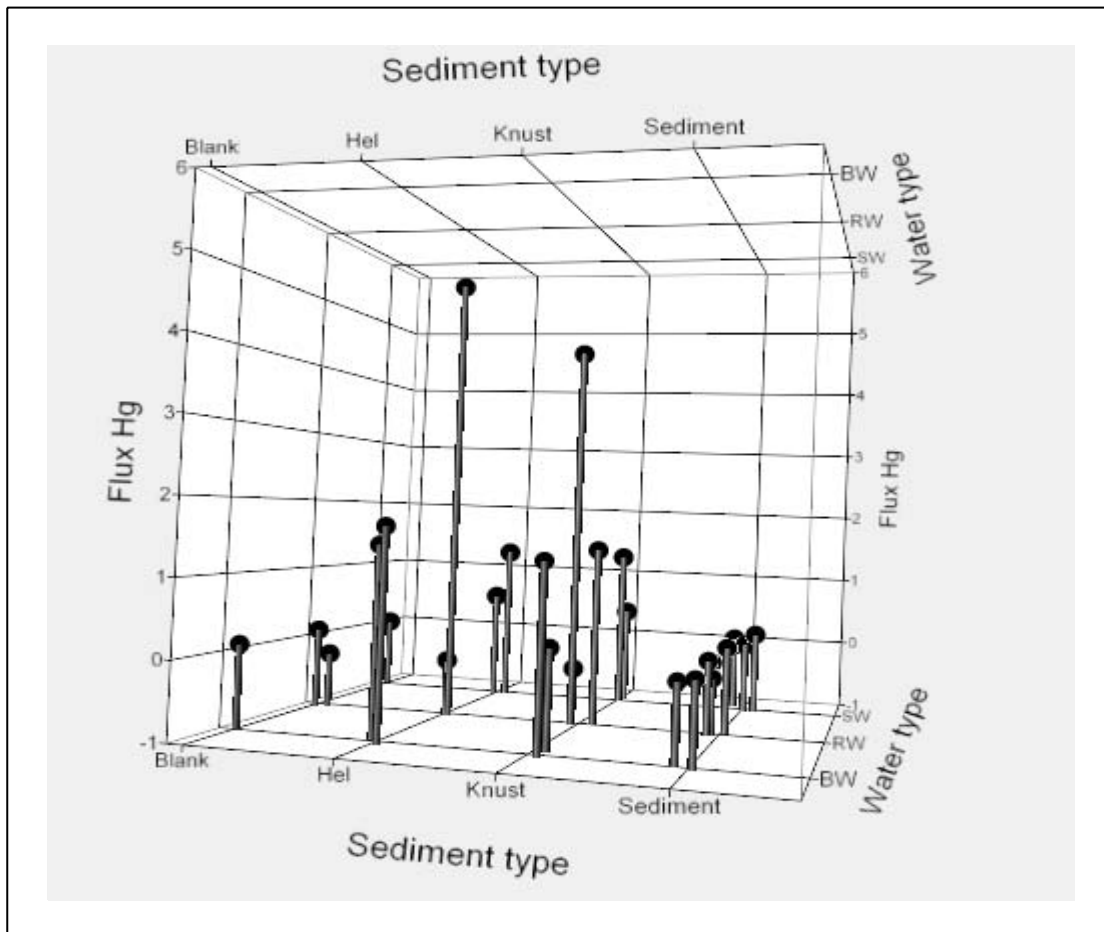
Som omtalt i kap. **Feil! Fant ikke referanse-kilden.** gir de målte fluksene et grunnlag for å sette opp et enkelt miljøregnskap for hele tiltaket. Før tiltaket spres miljøgifter ved utlekking fra forurenset sjøbunn i tiltaksområdet. Etter tiltaket spres miljøgifter ved eventuell utlekking fra rent sediment og fra kontaktflaten mellom stabiliserte sedimenter og vannet i utløpet av Sandvikselva.

Iflg. Risikoveilederen (SFT, TA 2230) vil sedimentlevende dyr bidra til økt spredning både pga økt utlekking fra sedimentet og via direkte opptak i organismen og videre spredning via næringskjeden. I dette arbeidet har vi sett bort fra denne faktoren på grunn av uforholdsmessig stor økning av ressurser tilknyttet eksperimentoppsettet kombinert med usikkerhet angående denne spredningsveien fra stabilisert materiale. Spredning via skipsoppvirvling antas liten i dette området (småbåthavn). I tråd med risikoveilederen antas det at grunnvannsutstrømning gjennom sjøbunnen har liten betydning. Denne antagelsen kan være noe mer problematisk i forhold til selve konstruksjonen, men innledende forsøk med valg av bindemiddel, for å oppnå ønsket styrke i konstruksjonen, viste at valgte STSO-blanding gir en permeabilitet på $10^{-8} - 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$. Vi antar derfor at den stabiliserte flaten mot sjøen er tett og bare avgir miljøgifter som løses ut fra grenseflaten.

I regnskapet som er vist i **Tabell 7** er det benyttet et mudret areale oppgitt til $18\,500 \text{ m}^2$ og et areal for konstruksjonens ytterflate mot sjø/elv på 684 m^2 . Bakgrunnsfluksene vist i tabellen er hentet fra tidligere undersøkelser av sedimenter i miljøklasse 1 (Schaanning m.fl., 2005, 2007 og upublisert). Utlekking fra stabilisert materiale og forurenset sediment er basert på maksimumsfluksene observert i dette arbeidet. Dette ble gjort delvis ut fra en en worst case tilnærming, og delvis fordi de høyeste fluksene kan være sannere enn gjennomsnittsfluksene (jfr **Figur 9**). Vi har også sett bort fra variasjoner som følge av vannkvalitet og hvorvidt det stabiliserte materialet er knust eller helt.

Regnskapet viser betydelig miljøgevinst i form av redusert tilførsel av de fleste miljøgifter til sjøvann. Beregnet reduksjon var 81-93% for As, Cr, Pb, Zn og PAH, 44-55% for Cd, Cu og Ni og 13% for TBT.

Unntaket var Hg der budsjettet viste 42% økning av tilførslene som følge av tiltaket. Det dårlige resultatet for Hg skyldes den forholdsvis høye utlekkingen målt fra stabilisert sediment. Det var stor variasjon i disse målingene og økningen i fluksene etter stabiliseringen var ikke statistisk signifikant ($p > 0,05$). Alle målingene av Hg er vist i **Figur 11** og det det kan synes rimelig å anvende en lavere fluks av Hg fra det stabiliserte sedimentet. Benytter vi gjennomsnittsfluksen viser regnskapet en positiv miljøgevinst på 8 mg Hg år^{-1} eller 24%.



Figur 11. Utlekking av kvikksølv fra de 12 boksene. Utlekking av Hg var ofte større fra de stabilisert materialene, men den statistiske analysen viste ikke signifikante ($p < 0.05$) forskjell.

Tabell 7. Tentativt miljøbudsjett for Elvepromenaden. I beregningene er det benyttet høyeste fluks observert i bokser med hhv sediment og stabilisert materiale og arealer på 18500 m² ryddet sjøbunn og 684 m² stabilisert kaifront. Bakgrunnsflukser fra ikke forurenset sediment er tatt fra Schaanning m.fl., 2007 (Ni, Cd, Pb, Zn), Schaanning m.fl., 2005 (As, Cr) og upublisert (PAH, TBT).

	As	Cr	Hg	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	PAH	TBT
Målt fluks fra sed. ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	0,39	1,4	0,0002	0,07	1,2	0,7	0,18	20,5	0,0056	0,0006
Antatt bakgrunn ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	0,01	0,1	0,0001	0,04	0,4	0,3	0,02	2,7	0,0003	0,0005
Målt fluks fra solid. ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	1,15	3,8	0,0050	0,01	5,5	1,8	0,01	0,05	0,0025	0,0006
Fluks fra sed. før tiltak (g år^{-1})	63	227	0,032	11,7	194	113	29	3322	0,91	0,097
Fluks fra sed. etter tiltak (g år^{-1})	1,6	19	0,016	6,48	57	41	3,2	429	0,05	0,081
Fluks fra konstruksjon (g år^{-1})	6,9	23	0,030	0,05	33	11	0,1	0,3	0,01	0,004
Miljøgevinst av tiltak (g år^{-1})	55	185	-0,014	5,1	105	62	26	2892	0,84	0,013
Prosentvis miljøgevinst av tiltak	87 %	81 %	-42 %*	44 %	54 %	55 %	89 %	87 %	93 %	13 %

*Gjennomsnittsfluks stabilisert materiale gir positiv miljøgevinst på 0,008 g Hg år⁻¹ (24%).

5. Oppsummering av resultater

Faktoriell modell. Forsøksoppsettet ga mulighet til en statistisk vurdering av effekter av de tre faktorene sedimenttype, vanntype og eksponeringstid på utlekking av miljøgifter. Modellen viste at utlekkingen av metallene Cr, Cd, Cu, Ni, Pb og Zn var signifikant ($p < 0,05$) påvirket av materialet på bunnen av boksen. Vanntypen hadde bare signifikant effekt på utlekking av Cd og Zn. Det ble ikke funnet signifikante effekter av sediment- eller vanntype på utlekking av TBT, PAH og kvikksølv. Dette siste skyldes mest sannsynlig lavt innhold av disse forbindelsene i testmaterialene og at utlekkingen var nær deteksjonsgrensen. Modellen viste at lange eksponeringstider kan gi lavere beregnet utlekking dersom utlekkingen er forholdsvis stor. Maksimumsflukser ble derfor foretrukket fremfor gjennomsnittsflukser som basis for miljøbudsjettet.

PAH. Utlekking av PAH var dominert av enkeltkomponenten pyren. Gjennomsnittlig utlekking var størst fra stabilisert, knust materiale. Utlekking av pyren fra dette materialet var ca $1 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Sammenlignet med tidligere undersøkelser, var dette ca. 10x mer enn utlekkingen fra kontrollsedimenter fra Ytre Oslofjord, men ca. 10x mindre enn utlekking fra sterkt forurensete sedimenter fra Bjørvika.

TBT. Konsentrasjonen av TBT var knapt detekterbar i noen av de i alt 29 vannprøvene som ble analysert etter eksponeringstider opp til 76 døgn. Fluksene av TBT var dermed $< 0,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ som var mindre enn tidligere målt fluks på $0,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ fra kontrollsedimenter i ytre Oslofjord.

DBT og MBT. Forsøket ga ingen indikasjoner på utlekking av DBT eller MBT, hverken fra mudret eller stabilisert sediment. Blankboksene viste imidlertid betydelig utlekking av DBT og MBT, mest sannsynlig fra bunnplaten benyttet i boksene. Større utlekking til sjø- og brakkvann enn til ferskvann, indikerte at løseligheten av DBT og MBT øker i sjøvann.

Hg. Gjennomsnittlige flukser av kvikksølv var større fra stabilisert materiale enn fra sedimentene, men variansen var for stor til å kunne trekke statistisk signifikante konklusjoner om utlekking av kvikksølv.

As, Cr. Arsen og krom ble bare målt i ferskvann. Målingene viste større utlekking fra stabilisert materiale enn fra sedimentet.

Ni, Cu. Utlekking av nikkel og kopper var større fra knust stabilisert materiale enn fra sediment. Forskjellen mellom helt, stabilisert materiale og sediment var liten.

Pb, Cd, Zn. Forsøket viste redusert utlekking av bly, kadmium og sink fra stabilisert materiale. Utlekkingen av disse metallene var også lavere fra helt enn fra knust materiale. For kadmium var reduksjonen større i brakk- og sjøvann enn i ferskvann.

De fleste forbindelsene viste noe større utlekking fra knust enn fra helt, stabilisert materiale. I et langsiktig perspektiv vil dette kunne innebære redusert miljøgevinst som følge av eventuell forvitring av konstruksjonen.

6. Vurderinger og konklusjoner

Utlekkingen fra overflaten av det stabiliserte materialet er liten i forhold til fortynningen langs kaifronten. Det forventes derfor ikke noen målbar økning av konsentrasjoner av miljøgifter i vannmassene i nærheten av tiltaksområdet. Akutte effekter på frittlevende organismer er ikke sannsynlig. Opptak av miljøgifter i og effekter på eventuelle organismer som fester seg på selv konstruksjonen er ikke kjent.

Miljøregnskapet viste at metoden vil kunne gi en betydelig miljøgevinst fra prosjekter der sedimenter fjernes fra sjøbunnen og utnyttes i konstruksjoner i strandkanten. Regnskapet ga positiv effekt for alle analyserte forbindelser unntatt kvikksølv. Den positive effekten skyldes delvis at arealet av kontaminert sjøbunn før tiltaket er større enn eksponert overflate av stabilisert sediment etter tiltaket og delvis redusert utlekking etter stabilisering av det forurensede sedimentet. På grunn av relativt lave konsentrasjoner i utgangssedimentet var det størst usikkerhet knyttet til miljøgevinsten for TBT og kvikksølv. Havnesedimenter og spesielt sedimenter i nærheten av skipsverft vil vanligvis inneholde langt høyere konsentrasjoner av TBT enn sedimentene benyttet i dette forsøket. Omsetning av TBT i det marine miljø er fortsatt lite forstått og initiativene tilknyttet opprydding rundt norske skipsverft har aktualisert behovet for mer kunnskap om disse forbindelsene. I tillegg bør det vurderes å gjøre undersøkelser med sikte på å avklare opptak av miljøgifter i påvekst-organismer og eventuelle effekter på disse.

7. Referenser

- BIA 2008. Bindemidler og metoder for stabilisering / solidifisering av forurensede masser. BIA prosjekt 176928/140, 2006-2008. Sluttrapport, desember 2008.
- Guo, T., R.F.Malone, K.A.Rusch, 2001. Stabilized phosphogypsum: Class C fly ash: Portland type II cement composites for potential marine application. Environ. Sci. Technol. 35, 3967-3973.
- Hockley, D.E., H.A.v.d.Sloot, 1991. Long-term processes in a stabilized coal-waste block exposed to seawater. Environ. Sci. Technol. 25, 1408-1414.
- Masschelyn, P.H., R.D.Delaune, W.H.Patrick Jr., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 25, 1414-1419.
- NS-EN12457, 2002. Karakterisering av avfall - Utlekking - Samsvarsprøving for utlekking av granulært avfallsmateriale og slam. <http://www.standard.no>.
- Schaanning, M., Aanes K.J., Røyset, O., 2005. Clark Island Sediment Remediation -Effects of a granular cap on metal fluxes. NIVA report 5096-05. 37 pp.
- Schaanning, M., H.C. Trannum, T.F. Holth, S. Øxnevad 2007. Trace metal mobility and faunal effects of weight materials in water-based drilling muds. NIVA-report, 5680, 54pp.
- Shieh, C.S. and F.J. Roethel, 1989. Physical and chemical behaviour of stabilized sewage sludge blocks in seawater. Environ. Sci. Technol., 23, 121-125.
- Shulkin, V.M., Bogdanova, N.N., 2003. Mobilization of metals from riverine suspended matter in seawater. Marine Chemistry 83, 157-167.
- Sparrevik, M. og M. Kvennås, 2008. Bindemidler og metoder for stabilisering/solidifisering av forurensede masser. NGI rapport no. 20061257-2. 60s.
- SFT, 2002. Bygg- og anleggsavfall: Disponering av rene naturlige masser og gjenvunnet materiale. <http://www.sft.no/publikasjoner/avfall/1853/ta1853.html> .
- SFT, TA-2229/2007. Veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sedimenter. 12s.
- SFT, TA 2230/2007. Risikovurdering av forurenset sediment. 65s.
- Wilk, C.M., Dickson, C., 2007. Solidification/Stabilization Treatment: Applications in remediation and beneficial re-use of contaminated sediment. SETAC North America 28th Annual Meeting, Milwaukee, Wisconsin, 11-15 November 2007. Abstract Book p. 56-57.
- Yu, Z., Sun, J., Jing, M., Cao, X., Lee, F., Wang, X., 2010. Determination of total tin and organotin compounds in shellfish by ICP-MS. Food Chemistry 119, 364-367.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no