

Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for
forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden.
Delrapport fra Aktivitet 4.
Biotilgjengelighet av kvikksølv og dioksiner i
sedimenter og effekter av behandling
med aktivt kull



Norsk institutt for vannforskning

RAPPORT

Hovedkontor

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

NIVA Region Sør

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

NIVA Region Innlandet

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

NIVA Region Vest

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

Tittel Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden. Delrapport fra Aktivitet 4. Biotilgjengelighet av kvikksølv og dioksiner i sedimenter og effekter av behandling med aktivt kull	Løpenr. (for bestilling) 6796-2015	Dato 05.02.2015
	Prosjektnr. Undernr. O-12354 4	Sider Pris 37
Forfatter(e) Morten Schaanning, Marianne Olsen, Kuria Ndungu	Fagområde Miljøgifter	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Gunneklevfjorden, Telemark	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Norsk Hydro	Oppdragsreferanse Bernt Malme
---------------------------------	----------------------------------

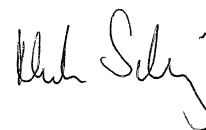
Sammendrag

Denne rapporten beskriver 1) sedimentmiljøet i Gunneklevfjorden målt med elektroder, 2) målinger av utlekking og bioakkumulering av kvikksølv, metylkvikksølv og klororganiske forbindelser (HCB, OCS og PCDD/F) og 3) effekter av behandlinger med pulverisert og granulert aktivt karbon (AC). Elektrodemålingene viste betydelige antropogene effekter med uvanlig høy pH i flere av sedimentprøvene og uvanlig høye redokspotensialer på en stasjon lengst nord i fjorden. Elektrodemålingene indikerte også gode forhold for dannelse av metylkvikksølv i et område med vannplanter nær sydenden av fjorden. Det ble målt generelt høye arealspesifikke flukser av miljøgifter fra fjordens sedimenter. Sammenlignet med total utlekking fra sedimentene i østre, midtre og vestre deler av Grenlandsfjordene viste Gunneklevfjorden størst arealspesifikk utlekking av HCB og OCS, mens dypområdene i Frierfjorden (vestre fjordområde) ga høyest utlekking av dioksiner. Total utlekking fra sedimentene i Gunneklevfjorden ble estimert til størrelsesorden 5-10% av total utlekking fra hele Grenlandsfjordområdet. Utlekkingen av kvikksølv, metylkvikksølv og klororganiske forbindelser ble redusert ved behandling både med pulverisert og granulert aktivt kull, men pulver ga klart bedre effekt enn granulert. Bioakkumuleringsforsøket ga sprikende resultater, mest sannsynlig på grunn av lite gunstige miljøforhold for forsøksorganismene.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Metyl kvikksølv	1. Methyl mercury
2. Dioksiner	2. Dioxins
3. Aktivt karbon	3. Activated carbon
4. Biotilgjengelighet	4. Bioavailability



Kristoffer Næs
Prosjektleder



Morten Schaanning
Forskningsleder

Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensede
sedimenter i Gunneklevfjorden

**Biotilgjengelighet av kvikksølv og dioksiner i
sedimenter og effekter av behandling med aktivt kull**

Delrapport aktivitet 4

Forord

Denne rapporten er en delrapport under prosjektet Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden, der NIVA har ledelsen med Kristoffer Næs som prosjektleder.

Oppdragsgiver er Norsk Hydro med kontaktperson Bernt Malme. Prosjektet gjennomføres i samarbeid med NGI, der Espen Eek er intern prosjektleder. Denne delrapporten oppsummerer arbeidet i aktivitet 4 – Box core forsøk utlekking og opptak.

Feltarbeid med elektrodemålinger og innsamling av boks-kjerne prøver ble gjennomført i samarbeid med NGI i oktober 2013 fra innleid lekter med mannskap fra ØPD Group AS. Marianne Olsen, Per Ivar Johannessen og Morten Schaanning deltok fra NIVA, Espen Eek og Geir Wold Åsli fra NGI. Forsøket ble gjennomført ved NIVA Forskningsstasjon Solbergstrand (NFS). Joachim Tørum Johansen har driftet eksperimentene og Kuria Ndungu har bistått med mikroelektrodemålinger i boks-kjerne prøvene. Analyser av kvikksølv i organismer er gjennomført av Marianne Olsen ved INHM, Høgskolen i Telemark, mens metylkvikksølv ble analysert av Hans Fredrik Veiteberg Braaten, NIVA. Klorerte forbindelser er analysert ved Ökometric GmbH, Tyskland.

Takk til alle for velvilje og samarbeid.

Oslo, 5.2.2015

Morten T. Schaanning

Innhold

	1
Sammendrag	7
Summary	9
1. Formål	10
2. Materiale og metoder	10
2.1 Innsamling av sediment og <i>ex situ</i> målinger	10
2.2 Elektrodemålinger i felt	13
2.3 Test med aktivt kull - granulat vs pulver	13
2.3.1 Hensikt	13
2.3.2 Behandlinger	14
2.3.3 Utsetting av børstemark	14
2.3.4 Prøvetaking	15
2.4 Kjemiske analyser	16
2.5 Beregninger	16
3. Resultater og diskusjon	16
3.1 Elektrodemålinger i felt	16
3.2 Mikroelektrodemålinger	18
3.3 Utlekking av kvikksølv	20
3.3.1 Ex situ fluksmålinger	20
3.3.2 Effekter av aktivt kull	22
3.4 Klororganiske forbindelser	23
3.4.1 Utlekking	23
3.4.2 Sammenligning med andre deler av fjordsystemet	23
3.4.3 Effekter av aktivt kull	28
3.4.4 Opptak i organismer	28
4. Hovedresultater og konklusjoner	29
5. Referanser	31
Vedlegg A. Utlekking av dioksiner fra sedimenter i Grenlandsfjordene	32
Vedlegg B. Utlekking av dioksiner og kvikksølv fra sedimentene i Gunneklevfjorden	33
Vedlegg C. Salttoleranse hos Marine Testorganismer	35

Sammendrag

Denne rapporten beskriver 1) sedimentmiljøet i Gunneklevfjorden målt med elektroder, 2) målinger av utlekking og bioakkumulering av kvikksølv, metylkvikksølv og klororganiske forbindelser (HCB, OCS og PCDD/F) og 3) effekter av behandlinger med pulverisert og granulert aktivt karbon (AC).

Elektrodemålingene i felt viste til dels svært spesielle forhold på de tre stasjonene utenfor vegetasjonsområdet med pH opp til 10,3 i kjerner fra stasjonene i midten og sydenden av fjorden. Disse sedimentene viste også lave redokspotensialer ($E_h \sim -200$ mV) og innhold av H_2S opp til mM nivå ($pS \sim 3$) i dypere sedimentlag. På stasjonen lengst nord i fjorden var det ikke detekterbare konsentrasjoner av H_2S og redokspotensialet var unormalt høyt ($E_h \sim 500$ mV). De mest ekstreme registreringene kan sannsynligvis tilskrives gamle industriutslipp av forbindelser som påvirker pH og redokspotensialet.

Mikroelektrodemålingene utført i boks-kjerneprøvene ved avslutningen av forsøket på Solbergstrand bekreftet høye pH verdier ved stasjon syd i fjorden, men viste ikke tilstedeværelse av H_2S i måleområdet for disse elektrodene (0-6 cm sedimentdyp). I vegetasjonsområdet viste elektrodemålingene tilstedeværelse av O_2 ned til 8-12 mm og aktivitet av H_2S og lave pH og E_h -verdier omkring 2-5 cm dyp. Det ble konkludert at forholdene i vegetasjonsområdet var dominert av naturlige prosesser med relativt høy omsetning av organisk materiale og anoksiske nedbrytningsprosesser i 2-5 cm dyp. Disse forholdene kan være gunstige for omdanning av ionisk kvikksølv til metylkvikksølv.

Utlekking av kvikksølv viste ikke statistisk signifikante forskjeller mellom de fire stasjonene undersøkt i Gunneklevfjorden for tot. Hg. Utlekking av MeHg og forholdet mellom MeHg og TotHg, var imidlertid høyere i brakkvannsennga enn på stasjonene utenfor enga. Dette bekreftet at metylering av kvikksølv er en viktigere prosess i sedimentene fra brakkvannsennga enn i øvrige deler av Gunneklevfjorden.

Utlekking av klororganiske forbindelser var størst på stasjonen syd i fjorden og det er mistanke om at dette skyldtes at topplaget kan ha godt tapt under prøvetakingen pga overpenetrering. Utlekkingen målt fra disse prøvene vil i så fall kunne representere utlekkingen slik den var før utslippet opphørte og den naturlige overdekking med mindre forurenset materiale startet.

Behandling med aktivt kull viste at utlekking av klororganiske forbindelser som ventet ble redusert i bokser tilsatt aktivt kull. Et viktig funn var at tilsetning av aktivt kull også ga redusert utlekking av kvikksølv. Behandling med granulert ga generelt dårligere effekt enn pulver. Tabellen under viser at redusert utlekking i boksene behandlet med pulver var 62-79 %. Tilsvarende reduksjon for granulert var 18-68 %. Resultatet for pulverisert karbon er i overensstemmelse med effektene på biotilgjengelighet av dioksiner målt på testfeltene i Eidangerfjorden og Ormerfjorden.

Utlekking ($pg\ m^{-2}\ d^{-1}$) av kvikksølv og klororganiske forbindelser fra boks-kjerne prøver med og uten tilsatt aktivt kull (AC). Prøvene representerer hele Gunneklevfjorden (nord, midt, syd, og vegetasjonssone) etter tilsetning av børstemark.

	TotHg	MeHg	PCDD/F TE	HCB	OCS
Kontroll	142 700	218	16,4	33 190	2 646
AC granulert	107 300	178	8,5	10 722	1 798
AC pulver	48 000*	50*	5,9*	7 185	984

*signifikant lavere enn kontroll-gruppen ($\alpha=0,05$)

Bioakkumulering i børstemark satt ut i sedimentene fra Gunneklevfjorden viste svært sprikende resultater og kan ha blitt påvirket av varierende kondisjon og relativt høy dødelighet av de utsatte børstemarkene til sedimenter med, for denne organismen, uvanlige forhold d.v.s. lav saltholdighet, mykt sediment, høy pH og høyt innhold av miljøgifter. Utsettingen ga en moderat økt utlekking, trolig som følge av økt bioturbasjon.

Sammenlignet med øvrige deler av Grenlandsfjordene var midlere utlekking per m² av dioksiner i Gunneklevfjorden i samme størrelsesorden som i Frierfjorden og 3-11 ganger større enn i de midtre og ytre fjordområdene (Eidangerfjorden, Langesundsfjorden, Ormerfjorden og Langangen). Utlekkingen av HCB og OCS var imidlertid større enn fra noen av de andre områdene. Det vil si ca 1,5x større enn grunnområdene (<50m) i Frierfjorden, 7-8 x større enn fra dypområdene (>50 m) i Frierfjorden og størrelsesorden 100x større enn utlekkingen fra det midtre og østre fjordområdet.

Total utlekking av dioksiner (PCDD/F TE) fra hele sedimentflaten i Gunneklevfjorden ble estimert til 2,2 mg år⁻¹, sammenlignet med 29,9 mg år⁻¹ fra Frierfjorden, 6,6 mg år⁻¹ fra det midtre fjordområdet og 2,0 mg år⁻¹ fra det østre fjordområdet (Langangsfjorden).

Opptaket av dioksiner, HCB og OCS i børstemark viste omtrent samme variasjoner mellom de forskjellige områdene som fremkom fra fluksene. Opptaket av dioksiner i børstemark eksponert i Gunneklevsediment var således noe lavere enn opptaket i børstemark eksponert i sedimenter fra Frierfjorden, men 2-10x større enn i de ytre områdene. Opptaket av HCB og OCS var derimot, 3-5x større i Gunneklevfjorden enn i Frierfjorden (<50m), 10-20x større enn i Frierfjorden (>50m) og 70-150x større enn i de ytre områdene.

Denne forskjellen mellom de klororganiske forbindelsene har ikke tidligere vært vist så tydelig. Forholdet skyldes sannsynligvis relativt høyt innhold av organisk karbon og sot i områdene nærmest Herøya og den vesentlig sterkere binding av dioksiner og furaner til slikt materiale enn HCB og OCS.

I forhold til tiltaksvurderinger innebærer disse estimatene at en eliminasjon av sedimentkilden i Frierfjorden og Gunneklevfjorden vil eliminere mesteparten av resirkuleringen av de biotilgjengelige dioksinene (og HCB og OCS) lagret i sedimentene i Grenlandsfjordene. Vi anser det likevel som usikkert om transporten over Brevik-terskelen ville reduseres tilsvarende og som tidligere vist av DIG og SEDFLEX modellene vil en eliminasjon av sedimentkilden i Frierfjorden ha liten betydning for konsentrasjonene i sedimenter og biota i det ytre fjordområdet. Dette skyldes begrenset vannutskifting og lite migrasjon på tvers av Brevik-terskelen. Saltbarrieren er et effektivt hinder for migrasjon av organismer mellom Gunneklevfjorden og Frierfjorden så eksporten fra Gunneklevfjorden til Frierfjorden vil være begrenset til transporten via vannmassene.

Eliminasjon av sedimentkilden i Gunneklevfjorden ville fjerne ca 10% av de biotilgjengelige dioksinene i hele Grenlandsfjordområdet, men det er usikkert om dette vil redusere transporten til utenforliggende områder tilsvarende og det anses ikke sannsynlig at et slikt tiltak vil ha noen målbar effekt på dioksiner i sedimenter og biota andre steder enn internt i Gunneklevfjorden.

Summary

Title: Bioavailability of mercury and dioxins in the sediments of a brackish lake in SE Norway and effects of activated carbon amendment

Year: 2015

Author: Morten Schaanning, Marianne Olsen, Kuria Ndungu

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 978-82-577-6531-6

Bioavailability of mercury and dioxins in the sediments of a brackish lake, Gunneklevfjorden in SE Norway, has been investigated by *ex situ* measurements in box-core samples transferred from the fjord to a nearby mesocosm laboratory. Here, the samples were maintained for 7 months by continuous exchange of the brackish water (5-10 PSU) overlying the sediments in each box-core. Bioavailability was measured as fluxes of TotHg, MeHg, dioxin and furan toxicity equivalents (PCDD/F TE), hexachlorobenzene (HCB) and octachlorostyrene (OCS) from sediment to water and uptake in polychaetes added to the sediment in phase two of the experiment.

Triplicate samples were collected from three stations in the open areas of the fjord and one station in a shallow seagrass location in the southern part of the fjord. Electrode measurements (O_2 , H_2S and pH) showed rather extreme environmental conditions ($7 < pH < 10$, $-200\text{mV} < E_h < 500\text{mV}$, $H_2S \leq 10^{-3}\text{M}$), most likely affected by old industrial discharges. The levels and vertical distribution of these parameters suggested that conditions for methylation were most favourable within the seagrass location. This was confirmed by significantly higher MeHg:TotHg ratios and significantly higher efflux of MeHg ($\alpha=0.05$). Median flux of TotHg was $31 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the entire fjord ($n=24$). For MeHg median fluxes were $0,11 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the open areas ($n=18$) and $0,29 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the seagrass location ($n=6$).

The fluxes of chlorinated organic compounds ($n=12$) ranged $6,1-13,5 \text{ pg PCDD/F TE m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $23\ 600 - 133\ 070 \text{ pg HCB m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $1\ 230 - 4\ 930 \text{ pg OCS m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ corresponding to median fluxes for the whole fjord of $2,22 \text{ mg y}^{-1}$ of PCDD/F TE, 520 mg y^{-1} of OCS and $10\ 293 \text{ mg y}^{-1}$ of HCB. These measurements were all done in phase 1 of the experiment before any additions were made to the box-core samples.

In phase two of the experiment, polychaetes (20 individuals/sample) and activated carbon was added to the samples. Additions of activated carbon (AC) was done by sedimentation of 1 kg m^{-2} of granulated AC to four samples, powdered AC to another four and leaving four samples untreated. The results showed an increase of fluxes in control samples, probably due to increased bioturbation. Compared to the control samples, PCDD/F TE, OCS, HCB, TotHg and MeHg were reduced by 18-68% in samples treated with granulate and 62-79% in samples treated with powder. The reductions were significant ($\alpha=0.05$) only in powder-treatments and only for TotHg, MeHg and PCDD/F TE.

Bioaccumulation in the polychaetes was more variable and provided less consistent results than the flux measurements. This was assumed to result from unfavourable environmental conditions with regard to salinity, very soft substrate, addition of AC (49% mortality observed in sediments treated with AC powder, compared to 61% in control), occasionally high pH and high concentrations of the contaminants discussed above.

1. Formål

Hensikten med denne aktiviteten var å undersøke potensiell biotilgjengelighet av miljøgifter i sedimenter fra Gunneklevfjorden. Dette ble gjort ved å måle

1. utlekking av kvikksølv og metylkvikksølv fra sedimentene til vannet over,
2. opptak av klororganiske forbindelser (dioksiner) i passive prøvetakere (SPMD) plassert i vannfasen over sedimentene og
3. akkumulering av kvikksølv og klororganiske forbindelser i børstemarken *Nereis diversicolor*.

En tilleggsmålsetting var å måle hvor effektivt biotilgjengeligheten av disse forbindelsene kan reduseres med bruk av aktivt kull og i hvilken grad kornstørrelsen var viktig for å oppnå redusert biotilgjengelighet.

2. Materiale og metoder

2.1 Innsamling av sediment og *ex situ* målinger

Boxcore prøver (0,1 m²) ble innsamlet fra lekter i Gunneklevfjorden 24.10.2013 og fraktet til bløtbunnslaboratoriet ved Solbergstrand samme ettermiddag (Figur 1, **Figur 2**). Der ble boksene plassert i kar tilført brakkvann ca 5 PSU som ble produsert kontinuerlig ved blanding av vann fra bekken som renner forbi stasjonen og vann fra 60 m dyp i fjorden utenfor. Samme vann ble kontinuerlig tilført via 12-kanals peristaltisk pumpe separat til hver boks for utskifting av vannet over sedimentet. Tilførselshastighet ca 0,5-1,0 ml min⁻¹ ble målt nøyaktig ved tidspunkter gitt i Tabell 1. Boksene ble dekket med lokk med hull for tilførsel av vann og luft. Luften ble pumpet inn gjennom luftesteiner som hang fritt 2 cm over midten av sedimentflaten. Luftingen hindrer oksygenmangel og gir tilstrekkelig omrøring til å unngå konsentrasjonsgradienter i vannmassen over grensesjiktet mellom sediment og vann (Benthic Boundary Layer).

Sedimentenes lagdeling og biogeokjemiske tilstand ble på denne måten opprettholdt gjennom vinteren i et miljø som var relativt likt miljøet i Gunneklevfjorden. I denne perioden ble det målt opptak av dioksiner i passive prøvetakere (LDPE) eksponert i vannet i hver enkelt boks fra 6.11.13 til 31.1.14 og konsentrasjoner av kvikksølv (Hg) og metylkvikksølv (MeHg) i vannprøver tatt 17.12.13 og 30.1.14 (Tabell 1). Det var her et viktig poeng å ta vannprøvene før innsamling av de passive prøvetakerne som medfører risiko for forbigående kontaminering av vannet i boksen som følge av oppvirvling av sediment og porevann under fjerning av lokk og demontering av LDPE-holderne (metall-spindeler).

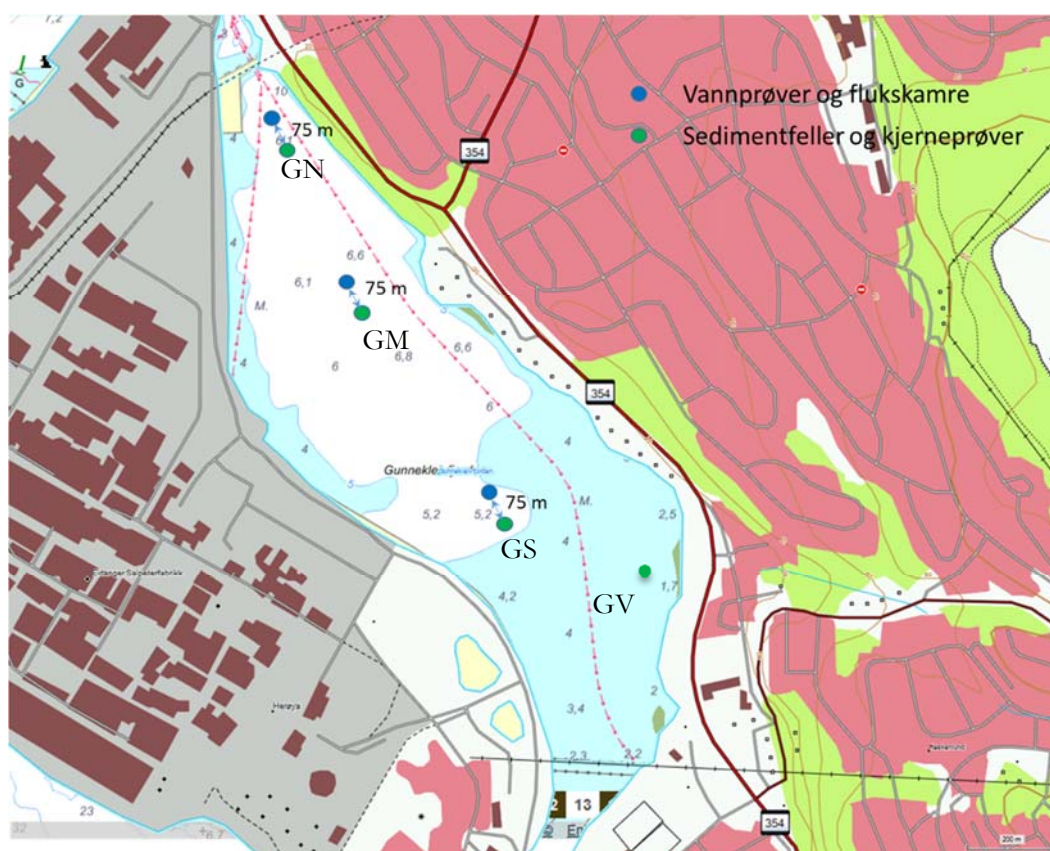
Tabell 1. Aktiviteter og målinger på boks-kjerne prøver i bløtbunnslaboratoriet på Solbergstrand.

	okt	nov	des	jan	feb	mar	apr	mai	jun	jul	aug	sep
Core transfer	24.											
Flow		14.	11.	29.					4.			2.
Hg-flux			17.	30.					17.		22.	
LDPE exposure		6.--	---	-31.					17.-	----	-29.	
DGT exposure											25.-29.	
Aktivt kull (1 kg/m ²)								16.				
Børstemark (20/prøve)								22.-	----	---	---	-3.
Mikro-elektroder												2.-3.
Porevann												2.-3.

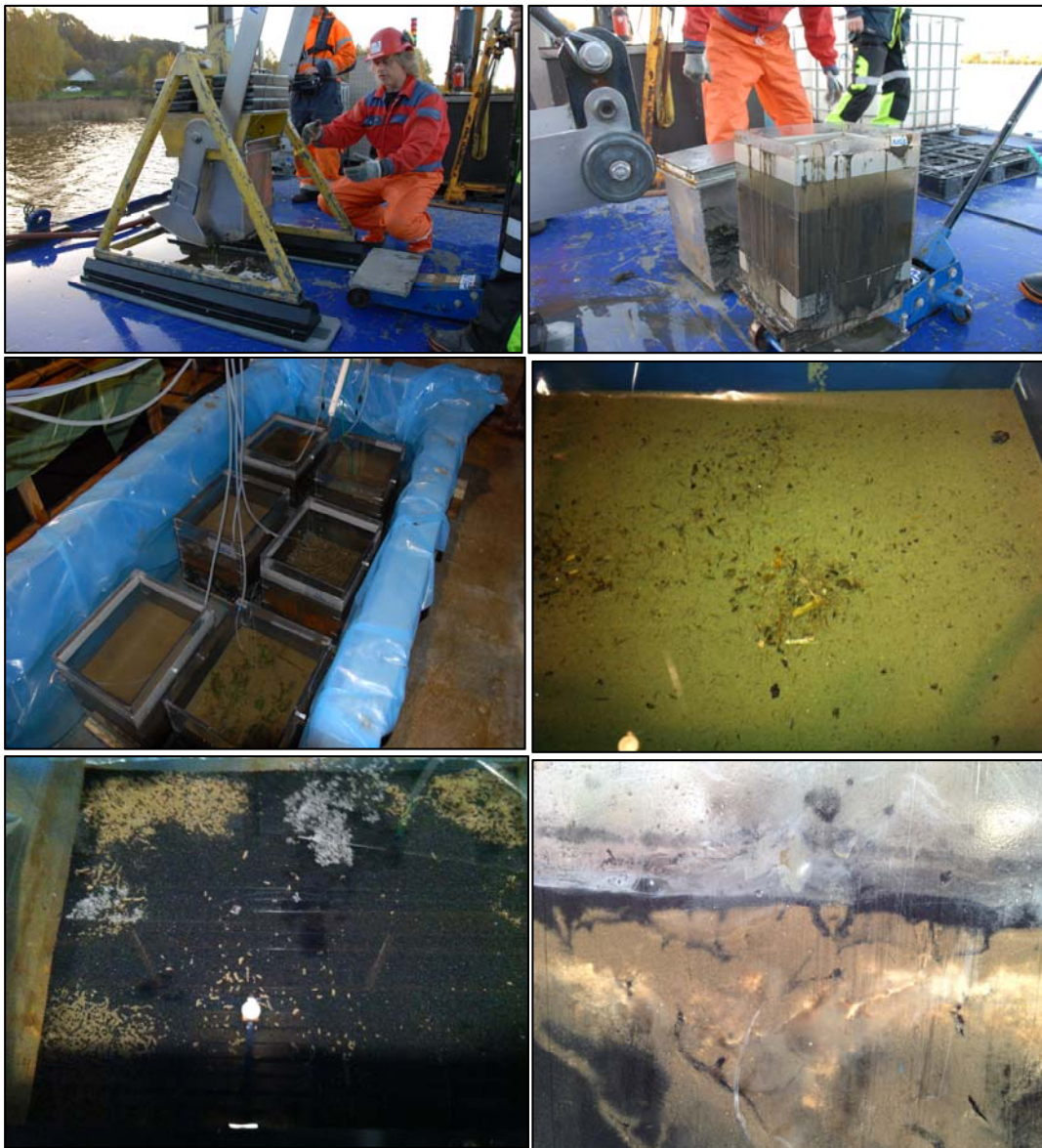
Som vist i Figur 4 ble saltholdigheten holdt rundt 5 PSU frem til midten av mai og øket til ca 10 PSU i forbindelse med behandling med aktivt kull og utsetting av børstemark akklimatisert ved flere ukers opphold i sedimentakvarier med lav saltholdighet.

Tabell 2. Oversikt over prøver og boks-spesifikke aktiviteter. Stasjonskoordinater er gitt i delrapport aktivitet 3 (NGI 20120820-01-R), Vedlegg B.

Boks	Lokalisering	16.05.14	2.-3.09.2014
		Behandling	Kjerner
GNa	Nord	100g AC granulat	-
GNb	"	100g AC pulver	-
GNc	"	-	-
GMa	Midt	100g AC granulat	-
GMb	"	100g AC pulver	-
GMc	"	-	-
GSa	Syd	100g AC granulat	√
GSb	"	100g AC pulver	√
GSc	"	-	√
GVa	Vegetasjon	100g AC granulat	√
GVb	"	100g AC pulver	√
GVc	"	-	√



Figur 1. Kart med prøvetakingslokaliteter.



Figur 2. Innsamling av bokskjerneprøver. Øverst fra venstre: 1) bokskjerneprøvetaker (KC-Denmark), 2) boks-kjerne nettopp tatt ut fra stålboksen, 3) prøvene plassert i kar på Solbergstrand før montering av lokk og lufting, 4)uforstyrret sedimentoverflate, 5)sedimentoverflate etter tilsetning av granulert kull og 6)vertikalsnitt fotografert gjennom veggen av bokskjerne. Det siste bildet viser pulverisert, aktivt kull på sedimentoverflaten og i børstemarkenes graveganger.

2.2 Elektrodemålinger i felt

Samtidig med innsamling av boksene ble det tatt vanlige kjerneprovør som ble prosessert umiddelbart på dekket av lekteren. Kjernene ble tatt med Niskin kjerneprovøretaker og plassert på tilhørende oppsats for utpressing av sedimentet med stempel og snitting i 0,5-5 cm snitt. Før hvert snitt ble elektroder for registrering redokspotensial (E_h) og hydrogensulfid (pS) stukket ned i det blottlagte sedimentet til midten av det planlagte snittet. Avlesingene ble gjort når signalene var stabile eller langsomt drivende. Det ble benyttet Radiometer metallektroder for måling av H_2S (sølv-sølv-sulfid) og E_h (platina). Potensialet på metall-elektrodene ble målt mot en felles referense-elektrode.

Av tidshensyn var det var ikke planlagt å måle pH i disse sedimentene. Imidlertid ble det underveis i feltarbeidet oppdaget at pH var høy i noen av prøvene. Dette vil blant annet ha stor betydning for konsentrasjonen av H_2S beregnet fra elektrodemålingene. En glasselektrode ble derfor montert på oppsatsen sammen med metallektrodene og benyttet sammen med disse under målingene av den siste stasjonen (GV). I tillegg fikk vi målt pH i noen prøver fra topplaget og midten av kjernene fra GM og GS. pH-elektrodene ble kalibrert gjentatte ganger i buffere med pH 4, 7 og 9. Alle prøver og buffere ble målt ved *in situ* temperatur på ca 10 °C.

Metallektrodene ble kontrollert i ZoBells buffer som har et redokspotensial (E_h) på 430 mV. På grunnlag av målingene i bufferen ble det lagt til et halvcellepotensial for referenseelektroden på ca 180 mV til alle avleste potensialer. Det er vanlig å anta en nøyaktighet på ± 50 mV og en presisjon på ± 10 mV. Både presisjon og nøyaktighet er best ved lave potensialer (< 100 mV).

Potensialet på sulfidelektroden er omvendt proporsjonalt med aktiviteten av S^{2-} -ioner i prøven. Elektroden er svært følsom og reagerer med tydelig drift mot lavere potensialer når den kommer i berøring med prøver med konsentrasjoner av H_2S lavere enn konvensjonelle titrimetriske og kolorimetriske analysemetoder og human lukt-grense (0,1-10 μ M). Ved normal pH er aktiviteten av S^{2-} svært lav og metoden er derfor mindre nøyaktig enn det som oppnås ved bruk av mikroelektroder eller konvensjonelle titrimetriske og kolorimetriske metoder. Deteksjonsgrensen er svært lav, men usikkerheten er stor (flere størrelsesordener) ved lave konsentrasjoner. Resultatene oppgis derfor som pS (= $-\log[\sum H_2S]$).

pS ble beregnet på grunnlag av det målte halvcelle-potensialet og pH etter ligningen gitt i Schaanning og Hansen, 2005. Der hvor pH-målinger manglet ble det antatt en pH basert på interpolering. På stasjon GN ble det ikke målt noen pH-verdi. Basert på målingene på GM og GS ble det antatt en pH på 9,5 som ga pS 12,44 i prøven med mest H_2S . Antas en lavere pH f.eks. 7,5 ville tilsvarende pS blitt 10,39. Disse pS-verdiene tilsvarer nominelle konsentrasjoner av H_2S på picomolar nivå. Dette er utenfor elektrodens måleområde (dårlig linearitet og lang responstid) og betyr at uansett rimelig anslag av pH, var konsentrasjonen av H_2S på denne stasjonen lavere enn deteksjonsgrensen for standard metoder (≥ 100 nM).

2.3 Test med aktivt kull - granulater vs pulver

2.3.1 Hensikt

Fra tidligere forsøk (Josefsson et al., 2013, Schaanning et al., 2012, 2014) er det vist at pulverisert AC effektivt reduserer biotilgjengeligheten av dioksiner, men at det samtidig kan ha uønskede effekter på bunnsfaunaen. En hypotese er at de uønskede effektene kan skyldes partikkelstørrelsen i kullet som tilsettes og at granulater vil ha mindre negative effekter enn pulver. Hensikten med dette forsøket var ikke å undersøke effekter på bunnsfauna, men 1) å undersøke effekten av AC på biotilgjengelighet av TotHg og MeHg og 2) å undersøke om kornstørrelsen var viktig i forhold til redusert biotilgjengelighet av dioksiner og kvikksølv. Forsøksdesignet er vist skjematisk i Figur 3.

2.3.2 Behandlinger

16.5.14 ble boksene behandlet med aktivt kull (AC), hhv granulat (Birger Christensen AS, kornstørrelse ca 1-2 mm) og pulver (Jacobi Carbon, AquaSorb BP2 PAC-S, kornstørrelse 0,044-0,104 mm). Det ble tilsatt 100 g tørt AC til hver boks (Tabell 2). Dette tilsvarte omtrent de dosene som er benyttet i tidligere forsøk (Näslund, 2012, Josefsson, 2013) og ca 50% av nominell dose (2 kg m⁻²) benyttet ved feltforsøkene i Eidangerfjorden og Ormerfjorden (Eek et al., 2009). Tilsetningen ble gjort ved å røre ut kullet i et begerglass med vann fra den respektive boksen og deretter spre suspensjonen ut i vannet samtidig som dette ble blandet med langsomme håndbevegelser for å unngå oppvirvling av sedimentene. Kullet la seg raskt ned som et ca 1 mm tykt lag oppå sedimentet. Pulveret så ut til å fordele seg jevnere over hele sedimentflaten enn granulatet som etterlot små områder med bart sediment særlig langs kanten og i hjørnene. Dette vises tydelig på et av bildene i Figur 2.

Replikat	a	b	c
Gunneklev-fjorden nordre	GN	GN	GN
Gunneklev-fjorden midtre	GM	GM	GM
Gunneklev-fjorden søndre	GS	GS	GS
Gunneklev-fjorden vegetasjons-sone	GV	GV	GV

Figur 3. Skjematisk forsøksdesign. I første fase av forsøket ble det analysert på 3 replikate boks-kjerne prøver (a, b, c) fra hver av de fire stasjonene (GN, GM, GS og GV). Deretter ble replikatene a behandlet med AC granulat, b med AC pulver og c ble ikke behandlet med aktivt kull. Alle prøvene ble tilsatt 20 individer av børstemark før analyseprogrammet ble gjentatt i fase 2 av forsøket. De tolv prøvene ble plassert tilfeldig i et stort kar med gjennomstrømmende brakkvann.

2.3.3 Utsetting av børstemark

En uke seinere ble 20 børstemark av arten *Nereis deiversicolor* tilsatt hver boks. Marken ble innsamlet på Jeløya foregående høst og var på forhånd akklimatisert i sediment-akvarier med samme, relativt lave saltholdighet på ca 10 PSU. Dette er vesentlig lavere enn på innsamlingsstedet ved Jeløya (anslagsvis 20-25 PSU), men arten er kjent for å være euryhalin og er vanlig i sedimenter fra Skagerrak til langt nord i Østersjøen og ved saltholdigheter under 10 PSU. For å avklare hvordan forsøksorganismene fra Jeløya ville klare overgangen til et miljø med lavere saltholdighet ble det gjennomført en pilotstudie som er rapportert i 5.Vedlegg C.

I kontroll-boksene ble det observert at dyra gravde seg raskt ned i sedimentene og etter mindre enn 2 timer var ingen lenger synlige på overflaten. I boksene med granulat ble det også observert relativt rask

nedgraving og kun noen få mark var synlige på overflaten 2 timer etter tilsetning. I boksene med pulver ble dyra liggende mer passivt på sedimentoverflaten delvis tildekket av det aktive kullet. Bare noen få individer hadde gravd seg ned 2 timer etter utsetning og ved inspeksjon av boksene åtte dager seinere ble det observert 11-12 døde mark i disse boksene. Til sammenligning ble det observert to døde mark i boksene tilsatt granulater og ingen i kontrollboksene.

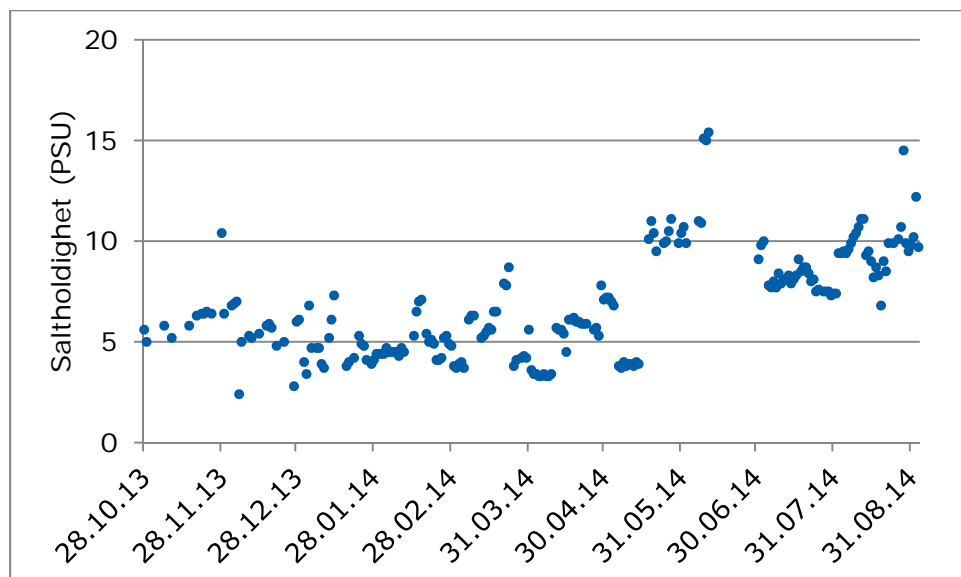
2.3.4 Prøvetaking

Børstemarkene ble gjenfanget 2.-3.9.2014 ved vasking av alt sedimentet i boksene gjennom sikt med 1 mm maskevidde. Umiddelbart etter innsamling ble de lagt i begerglass fylt med ca 0,5 l brakkevann der de fikk gå seg rene over natten. Vannet i begerglasset ble skiftet en gang i løpet av denne perioden.

Passive prøvetakere (LDPE) ble eksponert i vannet i hver enkelt boks fra 17. juni til 29. august (Tabell 1) og vannprøver til analyse av kvikksølv (Hg) og metyl-kvikksølv (MeHg) ble innsamlet 17. juni (før montering av de passive prøvetakerne) og 22. august. Passive prøvetakere (DGT'er) som er under utvikling for opptak av Hg ble hengt ut i vannmassen i hver boks i perioden 25.-29. august. Resultatene fra disse DGT-prøvene er ikke inkludert i denne rapporten. Umiddelbart før sikting av sedimentene 2.-3. september ble det tatt ut små kjerner (5cm ID) fra seks av boksene (Tabell 2) for måling av profiler av O₂ og H₂S med mikroelektroder.

Kjernene var inntil 15 cm dype, og ble tatt opp med et intakt 3-5 cm vannlag over kjernen. Kjernene ble umiddelbart forsegleet med gummipropper og flyttet til lab for måling av vertikalprofiler av O₂, H₂S og pH med mikroelektroder (Unisense). Profilene ble målt med en vertikal oppløsning mellom 0,1 og 1mm. Kalibrering for O₂ ble gjort før hver profil ved hjelp av en 2-punkts kalibrering. For H₂S ble det kalibrert med Na₂S standarder i N₂-avgasset pH<4 citrate buffer. pH ble kalibrert med 3 buffere (pH 4, 7 og 10).

Etter opptak av mikroprofilene ble kjernene snittet i 1-3 cm snitt, og porevannet ekstrahert ved sentrifugering ved 12 000g i 30 min.



Figur 4. Saltholdighet i vannet tilført forsøket. Saltholdigheten ble øket fra nominelt 5 til nominelt 10 PSU en uke før utsetning av børstemark 22.05.14.

2.4 Kjemiske analyser

Vannprøvene ble analysert for total- og metyl-kvikksølv ved NIVAs laboratorium i Oslo som beskrevet av H.F.V.Braaten (pers. med.):

The methods for determining total mercury (TotHg) and methylmercury (MeHg) in water is based on The United States Environmental Protection Agency (USEPA) Method 1631 (USEPA 2002) and USEPA Method 1630 (USEPA 1998) respectively. In short, MeHg is determined by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) and TotHg by oxidation, purge and trap and CVAFS. The method detection limits (MDL) are 0.02 ng/L for MeHg and 0.1 ng/L for TotHg (3 standard deviations (STD) of blanks). Precision (as relative standard deviation (RSD) of parallel samples) is < 10 % for both methods.

Prøvene av børstemark og LDPE'ene ble analysert for dioksiner og furaner (PCDD/F), heksaklorbensen (HCB) og oktaklorstyren (OCS) ved Ökometric GmbH, Bayreuther Institut für Umweltforschung, Tyskland, og alle resultater ble omregnet til toksisitetsekvivalenter med faktorene fastsatt av Verdens Helseorganisasjon (WHO 2005). For dioksiner og furaner oppgis resultatene i hovedsak som pikogram (pg) toksisitetsekvivalenter (TE). Børstemarkene ble i tillegg analysert for totalkvikksølv ved pyrolyse i en Lumex analysator ved Høgskolen i Telemark, og for metylkvikksølv ved NIVA etter metode som beskrevet over.

2.5 Beregninger

Opptaket i LDPE'ene ble omregnet til fluks ($\text{pg m}^{-2} \text{dag}^{-1}$) ved å normalisere mot sedimentareal og eksponeringstid som beskrevet i Josefsson et al., 2012.

Flukser (F) av kvikksølv (TotHg) og metyl-kvikksølv (MeHg) ble beregnet fra konsentrasjonsforskjellen mellom vannet som ble tilført boksene (C_i) og konsentrasjonen i vannet som rant ut av boksene (C_o): $F = (C_i - C_o)Q/A$, der A er arealet av boksen og Q er gjennomstrømningshastigheten i hver enkelt boks.

Alle statistiske analyser ble utført med statistikkprogrammet JMP.11.0 (SAS Institute Inc.).

3. Resultater og diskusjon

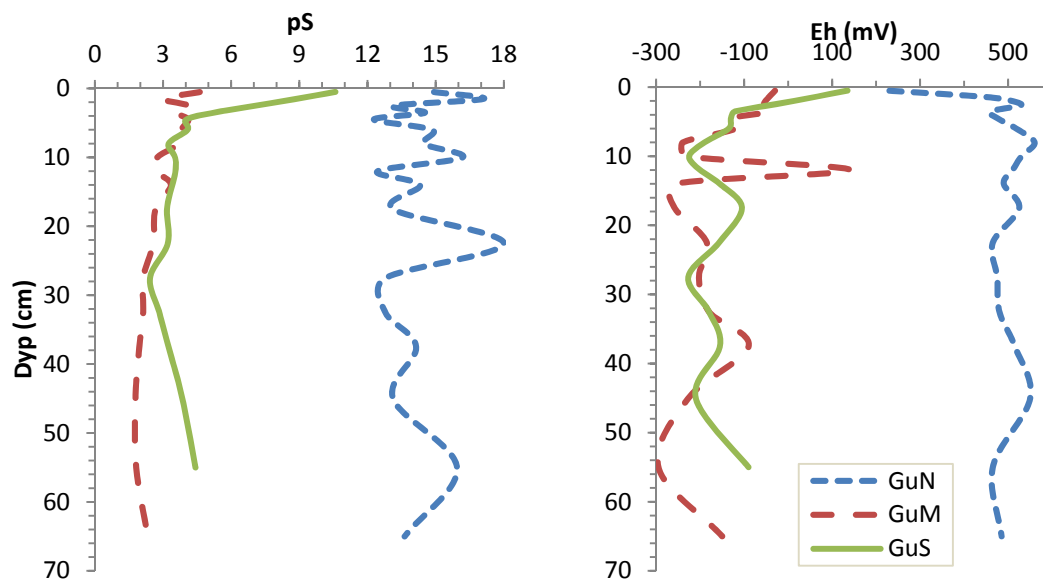
3.1 Elektrodemålinger i felt

Redokspotensialene var lave på stasjonene i midtre (GM) og søndre (GS) deler av Gunneklevfjorden (**Figur 5**). Under 5 cm dyp var gjennomsnittlig E_h på -173 mV med en variasjon på ± 85 mV (ett standardavvik). Dette er typiske verdier for anoksiske sedimenter.

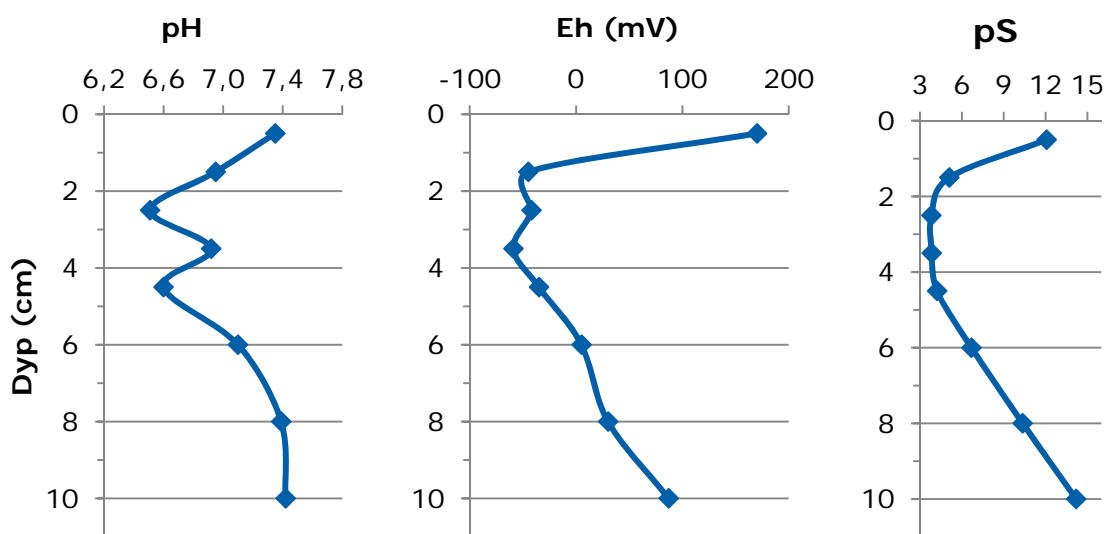
På GN ble det registrert uvanlig høye potensialer med gjennomsnitt og standardavvik på 503 ± 33 mV under 5 cm dyp. Dette må anses å være unormalt høyt for naturlige sedimenter som sjelden overskrider intervallet mellom -200 mV og +400 mV. Redokspotensialet er lite avhengig av konsentrasjon og det skal bare små mengder av en elektroaktiv forbindelse til for å kontrollere potensialet på platina-elektroden. De lave verdiene observert på GN kan derfor tenkes å skyldes rester av sterke oksidasjonsmidler fra tidligere industriutslipp.

Høy pS viste at det var svært lite H₂S i sedimentene ved GN. Ved så lav saltholdighet vil sulfattilgangen kunne begrense den naturlige produksjon av H₂S og selv små mengder av et oksidasjonsmiddel vil kunne ha fjernet all produsert H₂S.

pH ble ikke registrert ved GN og bare i enkelte dyp på GM og GS. Målingene viste imidlertid svært høye pH-verdier på begge disse stasjonene. Ved GM ble det målt 9,16-9,75 på 1-3 cm dyp og 10,2 på 14 cm dyp og ved GS ble det målt 7,12 i 1-2 cm dyp og 10,3 i 12 cm dyp.



Figur 5. Vertikalprofiler av pS og E_h målt i sedimentkjerne tatt umiddelbart før innsamling av bokskjerneprøvene til forsøket på Solbergstrand.



Figur 6. Elektrodemålinger i kjerne innsamlet i området med vegetasjon (GV).

De laveste pS-verdiene (høyeste sulfidkonsentrasjoner) ble observert dypt nede i sedimentene fra GM og GS. Ved antatt pH hhv 10,2 og 10,3 ga konsentrasjoner av H₂S opp til 3,7 mM i 25-30 cm dyp på stasjon GS og 16,3 mM i 40-60 cm dyp på stasjon GM. Dette er relativt høye konsentrasjoner, men ikke unormalt for marine sedimenter.

Den siste stasjonen GV ligger i brakkvannsennga lenger unna de gamle utslippspunktene fra Herøya enn de øvrige stasjonene (Figur 1). Elektrodemålingene på denne stasjonen (Figur 6) viste et helt annet kjemisk miljø enn det som ble registrert på stasjonene utenfor «eng». pH avtok fra 7,35 nær sedimentoverflaten til 6,51-6,92 i 2-5 cm dyp for deretter å øke til 7,42 på 10 cm dyp. De lave verdiene indikerer rask nedbrytning av organisk materiale og mikrobiell produksjon av CO₂ og kanskje også metan (jfr. Schaanning og Hansen, 2005). Lave pS verdier (pS=3,8) viste at de høyeste konsentrasjonene av H₂S var sammenfallende med dybdeintervallet der pH var lavest. Konsentrasjonene av H₂S var lavere enn de høyeste konsentrasjonene på GM og GS, men viste likevel at sulfatreduksjon var klart medvirkende i omsetningen av organisk materiale i disse sedimentene. Redoksprofilen var i hovedsak lik pS-profilen og viste mest reduserende forhold i dybdeintervallet 2-5 cm der pS og pH var lavest. Anoksiske forhold og høy omsetning av organisk materiale er forhold som ofte assosieres med dannelse av metyl-kvikksølv.

I hvilken grad eller på hvilken måte vannplantene påvirker sedimentene er uklart. En kunne tenke seg at nedbrytningsprosessene er drevet av døde planter som akkumulerer på sedimentoverflaten og at bioturbasjonen opprettholder relativt gode forhold i de øverste 0-2 cm av sedimentet. Faunaen i dette området er imidlertid tilsynelatende dominert av små og lite bioturberende organismer (Ref. delrapport 2) og en alternativ forklaring kan derfor være at vannplantenes festeorganer forsyner dette sedimentlaget med oksygen og derigjennom stimulerer mikrobielle prosesser og hindrer vesentlig akkumulasjon av H₂S i sedimentene nærmest overflaten

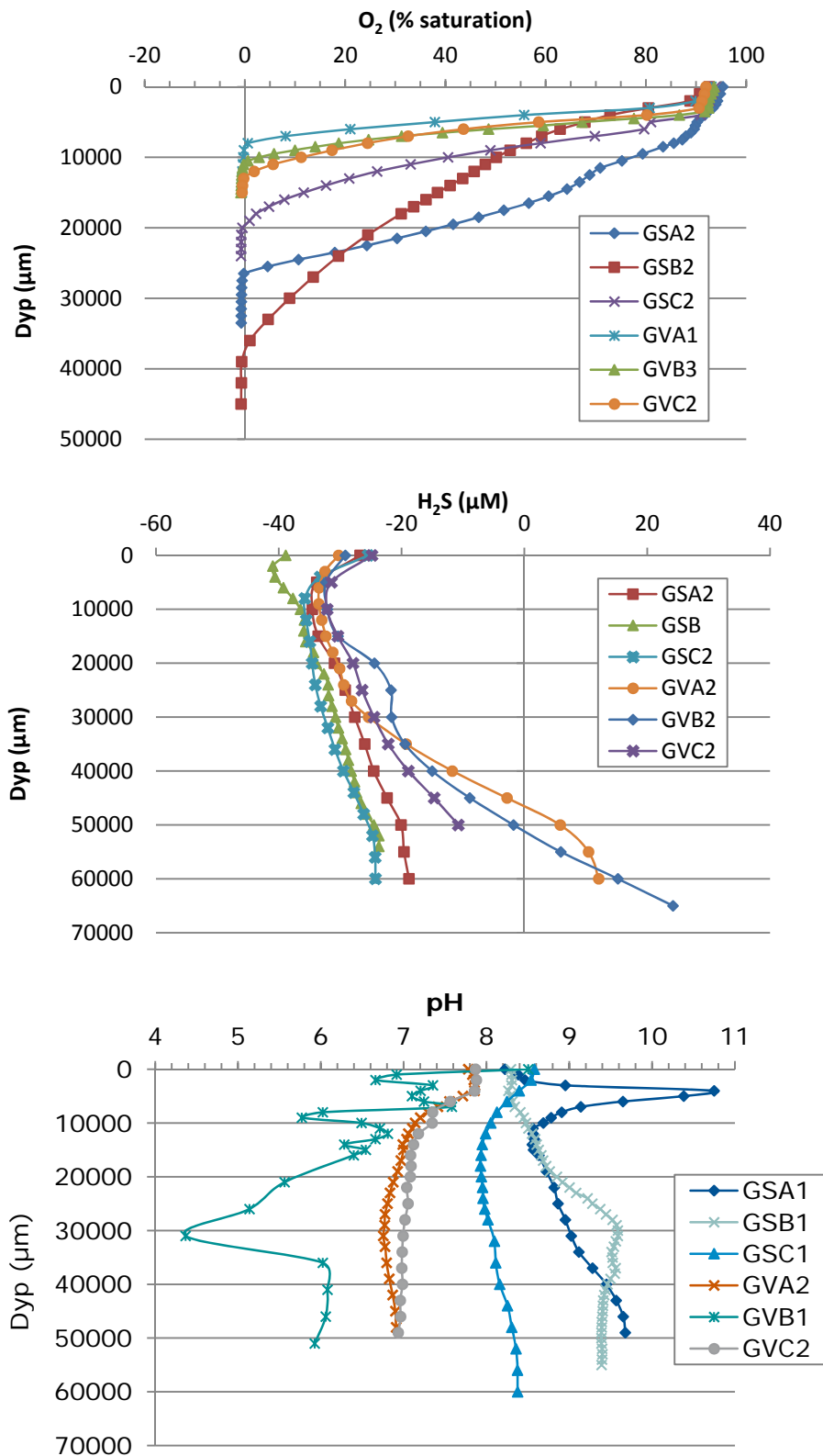
3.2 Mikroelektrodemålinger

Mikroelektrodemålinger av O₂, H₂S og pH ved avslutningen av forsøket på Solbergstrand viste spor av H₂S under 50 mm dyp i 2 av boksene fra området med vegetasjon (GVa2 og GVb2) (Figur 7, midten). I de andre boksene og på mindre dyp viser negative verdier at det ikke ble observert detekterbare mengder av H₂S.

Oksygen ble ikke observert under 10 mm dyp på denne stasjonen (Figur 7, øverst, GVa1, GVb3 og GVc2), sammenlignet med 20 til 40 mm på stasjon GS (GSa2, GSb2, GSc2). Dette synes å bekrefte feltmålingene som indikerte større omsetning av organisk materiale på stasjonen i området med makrovegetasjon.

Også pH-målingene samsvarte i hovedsak med feltmålingene. Relativt høye pH-verdier ble observert på GS (Figur 7, nederst, GSa1, GSb1 og GSc1). GSa1 var spesiell med en pH på 10,7 målt i et skarpt maksimum 4 mm under sediment-overflaten. Alle målingene i prøvene fra GS viste pH > 7,9. Til sammenligning viste alle målingene i prøvene fra GV pH < 7,9 og avtagende til pH ca 7,0 under 20 mm (GVa2, GVc2). GVb1 var spesiell med pH < 6,1 på alle dyp under 20 mm.

Avtagende pH ned til 10 mm dyp skyldes nedbrytning av organisk carbon til CO₂ og vann med O₂ som elektronakseptor. Det videre fallet i pH som vises mellom 20 og 40 mm dyp i GVa og GVb (Figur 7, nederst), kan skyldes oksydasjon av H₂S som diffunderer oppover i GVa og GVb, men ikke i GVc (Figur 7, midten).



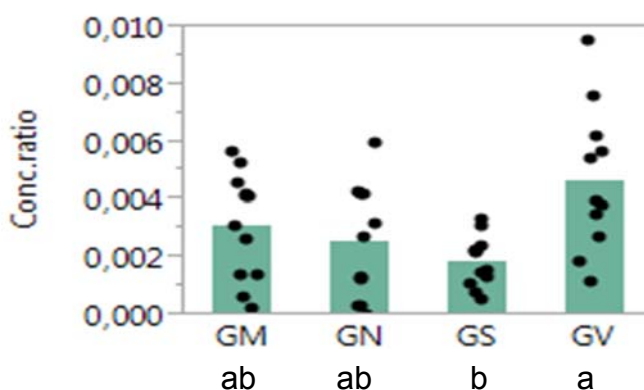
Figur 7. Mikroelektrodemålinger utført på sub-prøver tatt i boks-kjerne prøvene ved avslutningen av forsøket på Solbergstrand. Analysene ble bare utført på de tre replikate (A, B og C) boksene fra stasjon GS(=GS) og GV (=GV). Det ble tatt opp 2-3 profiler i hver kjerne. Tallet sist i stasjonskoden angir hvilken av disse som er vist.

3.3 Utlekking av kvikksølv

3.3.1 Ex situ fluksmålinger

Konsentrasjonen av MeHg i vannprøvene utgjorde mellom 0,1 og 1 % av TotHg (Figur 8). De fire høyeste konsentrasjonene av metylkvikksølv (0,046-0,071 ng l⁻¹) ble alle målt i boksene innsamlet i makroalgeområdet (GV), mens den høyeste konsentrasjonen av TotHg (51 ng l⁻¹) ble observert i en prøve fra midten av fjorden (GMc).

To av de totalt 48 prøvene analysert i dette forsøket (Vedlegg B.) ble identifisert som «outliers» i statistikkprogrammet og er utelatt fra alle analyser vist i denne rapporten. Den ene prøven (GNb, januar) hadde et svært høyt prosentvis innhold av metylert Hg (1,9%), og den andre prøven (GVc, juni) hadde svært høye konsentrasjoner av begge Hg-formene (224 ng l⁻¹ TotHg og 0,22 ng l⁻¹ MeHg). Variansanalyse (Tukey Kramer) utført på de resterende 46 prøvene ga signifikant høyere metyleringsgrad i GV sammenlignet med GS, men ikke sammenlignet med GN og GM. Gjennomsnittsforskjellene var 0,46% i GV, sammenlignet med 0,31, 0,25 og 0,18% i hhv GM, GN og GS.



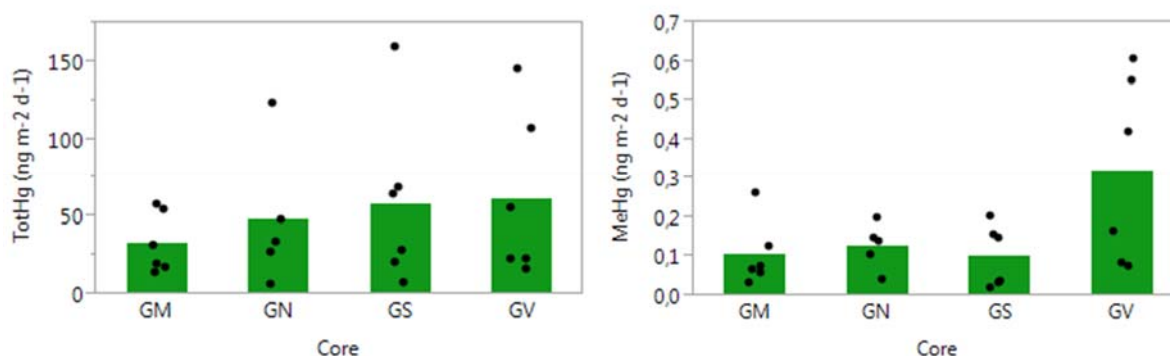
Figur 8. Konsentrasjonsforholdet MeHg : TotHg i vannet over sedimentet. Søylen viser gjennomsnitt av enkeltobservasjonene vist som punkter. Bokstavene a, b og ab viser resultatet av en statistisk test (Tukey-Kramer) som sammenligner gjennomsnittsverdier og varians. Serier markert med samme bokstav er ikke signifikant forskjellig. Her innebærer dette at GV er større enn GS med 95% sannsynlighet.

Før tilsetning av børstemark og aktivt kull varierte utlekkingen av TotHg fra 6 til 159 ng m⁻² d⁻¹ og det var ingen signifikant forskjell mellom de fire områdene (Figur 9, Tabell 3). Median utlekking fra alle stasjonene var 31 ng m⁻² d⁻¹. Dette var i samme størrelsesorden som utlekking av TotHg fra sterkt forurensede (klasse V) sedimenter i Sørfjorden (18-79 ng m⁻² d⁻¹) rapportert i Ruus et al., 2013.

Det kan være verdt å merke seg at det ikke ble funnet noen sammenheng mellom utlekking av TotHg fra de forskjellige områdene og konsentrasjonene målt i sedimentenes topplag. Som vist i delrapporten fra aktivitet 3 var konsentrasjonen i topplaget (0-1 cm) på GV klart lavere (2 mg Hg kg⁻¹ TS) enn på de andre stasjonene (7-16 mg Hg kg⁻¹ TS), mens fluksene var gjennomgående høyest på GV. En mulig forklaring kan være at det er mer bioturbasjon i engå enn på de øvrige stasjonene i fjorden. Jfr. øket utlekking av TotHg etter tilsetning av børstemark (neste avsnitt).

Utlekking av MeHg varierte fra 0,02 til 0,61 ng m⁻² d⁻¹ med signifikant høyere utlekking fra brakkvannsenga (GV) sammenlignet med stasjonene i området utenfor (GS og GM) (Figur 9, Tabell 3). Median utlekking fra enga var 0,29 ng m⁻² d⁻¹, sammenlignet med 0,11 ng m⁻² d⁻¹ for øvrige deler av Gunneklevfjorden (GN, GM, GS). Utlekking av metylert Hg er ikke målt tidligere med tilsvarende metoder så vi har ikke egnede data å sammenligne disse tallene med. Det var grønne planter tilstede i prøvene fra brakkvannsenga da de ble transportert til Solbergstrand, men inne på stasjonen visnet de i løpet av de første dagene. I den grad dette kan ha hatt betydning for metyleringsprosesser i sedimentet, har det altså i perioden der målingene ble foretatt lite trolig vært noen aktiv transport av stoffer til og fra sedimentene via eventuelle rotsystemer.

For hele Gunneklevfjorden på 0,74 km² gir median-fluksene målt her årlig utlekking på 8,4 g Hg, hvorav 0,034 g er metylert Hg.



Figur 9. Utlekking av total og metylert kvikksølv fra boks-kjerne prøver overført fra fire stasjoner (GM, GN, GS og GV) i Gunneklevfjorden til bløtbunnslaboratoriet på Solbergstrand i oktober 2013 og målt i desember og januar før tilsetning av børstemark og aktivt kull.

Tabell 3. Statistisk sammenligning (Student's t) av utlekking tot. Hg og met. Hg (ng m⁻² d⁻¹) i kjerneprøver fra de fire stasjonene i Gunneklevfjorden målt i des. 2013 og januar 2014, før tilsetning av børstemark og aktivt kull. Stasjoner (Level) markert med samme bokstav (A og/eller B) er ikke signifikant forskjellige ($\alpha = 0,05$). n= antall fluksmålinger i hver gruppe (level).

<i>Total Hg</i>				<i>Met. Hg</i>				<i>MeHg : TotHg</i>			
Level	n		Mean	Level	n		Mean	Level	n		Mean
GV	6	A	61,6	GV	6	A	0,318	GV	6	A	0,00567
GS	6	A	58,2	GN	5	B	0,126	GN	5	A B	0,00390
GN	5	A	47,7	GM	6	B	0,105	GM	6	B	0,00334
GM	6	A	32,6	GS	6	B	0,101	GS	6	B	0,00202

3.3.2 Effekter av aktivt kull

Etter tilsetning av børstemark til alle boksene i mai 2014 ble det tilsatt granulert aktivt kull til a-replikatene fra hver av de fire lokalitene, pulverisert aktivt kull til b-replikatene og ingenting til c-replikatene.

For alle boksene gruppert etter replikat nummer (a, b eller c) og hhv før og etter tilsetning av børstemark og aktivt kull, viser Tabell 4 at utlekkingen av kvikksølv (både TotHg og MeHg) var størst i kontrollgruppen (replikate c) med børstemark, men uten tilsetning av aktivt kull. Utlekkingen av Tot. Hg var signifikant større i denne gruppen enn i alle gruppene før tilsetning av børstemark og i gruppen tilsatt pulverisert aktivt kull. Dette indikerer at tilsetning av børstemark påvirket utlekkingen av kvikksølv. Dette er forventet effekt av øket bioturbasjon (jfr. Foregående avsnitt der det ble påpekt størst utlekking fra sedimentene i vegetasjonsområdet til tross for laveste konsentrasjoner i sedimentet).

Tilsetning av granulert ser ut til å ha motvirket øket porevannsutveksling som følge av øket bioturbasjon, men ikke nok til å gjøre gruppen signifikant forskjellig fra kontrollgruppen. Gruppen med tilsatt pulver ga signifikant lavere utlekking enn kontrollgruppen både for tot. og MeHg. Som vist i de to nederste radene i Tabell 4 ga tilsetning av aktivt kull pulver en reduksjon av utlekking på 66,4% for TotHg og 87,1% for MeHg. Tilsvarende for granulert var 24,8% for TotHg og 18,4% for MeHg.

Resultatene fra dette forsøket dokumenterer som forventet, men ikke ofte vist, at

1. øket bioturbasjon gir øket utlekking av kvikksølv,
2. tilsetning av pulverisert aktivt kull reduserer utlekking av både tot. og met. Hg
3. tilsetning av granulert aktivt kull reduserer også utlekkingen av Hg, men i mindre grad enn pulver.

Tabell 4. Statistisk sammenligning (Student's t) av utlekking tot. Hg og met. Hg ($\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$) i de tre prøvene (a, b, c) fra hver av de fire stasjonene før (before) og etter (powder, granulate, control) tilsetning av børstemark og aktivt kull. Grupper (Level) markert med samme bokstav (A, B eller C) er ikke signifikant forskjellige ($\alpha = 0,05$). n= antall fluksmålinger i hver gruppe. De to nederste radene viser effektene av tilsetning av aktivt kull.

Total-Hg				Metyl-Hg			
Level	n		Mean	Level	n		Mean
c control	7	A	142,7	c control	7	A	0,218
a granulate	8	A B	107,3	a before	8	A B	0,206
b before	7	B C	59,8	a granulate	8	A B	0,178
a before	8	B C	54,9	c before	8	A B	0,142
b powder	8	B C	48,0	b before	7	A B	0,141
c before	8	C	36,9	b powder	8	B	0,050
b powder/c control			0,336				0,229
a granulate/c control			0,752				0,817

Utgangspunktet for forsøksdesignet med tre replikate prøver fra fire forskjellige lokaliteter, var ikke ideelt for ut-testing av effekter av aktivt kull, spesielt for MeHg der utlekking fra den ene lokaliteten var signifikant større enn utlekkingen fra to av de andre områdene. Omgrupperingen til tre behandlede grupper (granulat, pulver, kontroll) med en boks fra hvert av de fire områdene kunne forsvares for TotHg ved at det før behandling ikke var signifikante forskjeller i utlekking mellom de fire stasjonene. Det kan derfor ikke utelukkes at tilsetning av aktivt kull kan ha enda klarere effekter på utlekking av Hg og MeHg enn det som er vist i dette forsøket.

3.4 Klororganiske forbindelser

3.4.1 Utlekking

Før tilsetning av aktivt kull og organismer var det ikke klare forskjeller i utlekkingen av klororganiske forbindelser fra de fire stasjonene i Gunneklevfjorden (Tabell 5). Gjennomsnittlig utlekking var størst fra GS, men standardavvikene viste at variasjonen var stor mellom replikatene fra dette området. Det var spesielt høy utlekking fra de to enkeltprøvene GSb og GSc og det kan ikke utelukkes at disse resultatene har vært påvirket av overpenetrering under prøvetaking slik at mer kontaminerte, dypere sedimentlag har blitt blottlagt og eksponert direkte mot vannmassen i prøvene inkubert på Solbergstrand. Den svært spesielle pH-profilen på GSa ble ikke reproduert i GSb og GSc (Figur 7) og kan dermed understøtte en slik forklaring.

Sammenlignet med GN og GM var utlekking av dioksiner fra GV litt større, mens utlekking av OCS var litt mindre. Det var ikke signifikante forskjeller mellom noen av disse tre stasjonene (Tabell 5), mens GS viste signifikant høyere utlekking av HCB og OCS sammenlignet med GM (og GV for HCB).

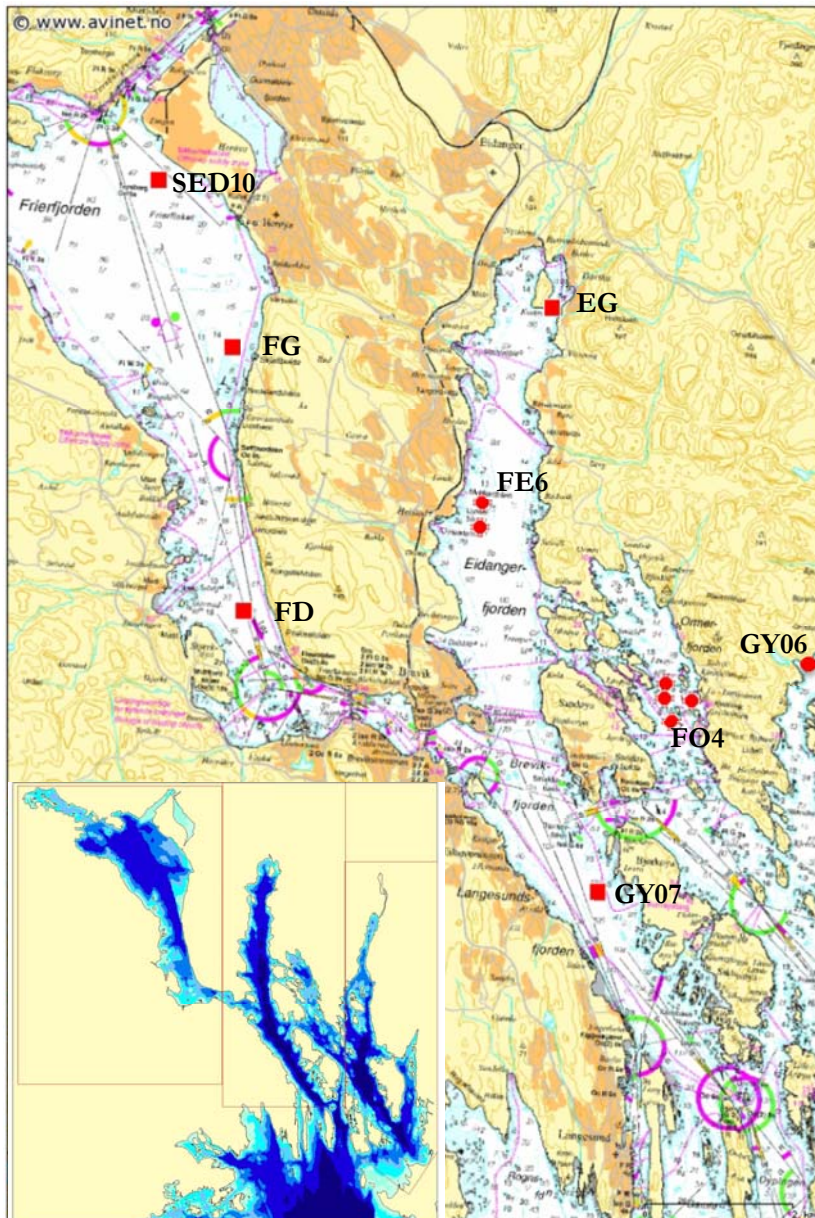
Tabell 5. Gjennomsnittlig utlekking («Mean», n=3) av klororganiske forbindelser fra de fire stasjonene («Level») i Gunneklevfjorden før behandling av prøvene. Bokstavene viser resultat av Student's variansanalyse. Stasjoner markert med samme bokstav (A og/eller B) er ikke signifikant forskjellige ($\alpha=0,05$).

PCDD/F TE (pg m ⁻² d ⁻¹)			HCB (pg m ⁻² d ⁻¹)			OCS (pg m ⁻² d ⁻¹)		
Level		Mean	Level		Mean	Level		Mean
GS	A	13,50	GS	A	133 070	GS	A	4 930
GV	A	10,23	GN	A B	56 400	GN	A B	2 200
GN	A	6,20	GM	B	36 930	GV	A B	1 630
GM	A	6,10	GV	B	23 600	GM	B	1 230

3.4.2 Sammenligning med andre deler av fjordsystemet

Samtidig med overvåkingen av tildekkingsfeltene i Eidangerfjorden og Ormerfjorden i 2012-2013 (Schaanning et al. 2014), ble det målt flukser av klororganiske forbindelser i duplikate boks-kjerne-prøver fra 8 stasjoner i vestre, midtre og østre deler av Grenlandsfjordene (Figur 10, Vedlegg A.). Resultatene fra de 12 prøvene innsamlet utenfor tildekkingsfeltene er ikke tidligere rapportert, men er relevante her for å skalere utlekkingen fra sedimentene i Gunneklevfjorden i forhold til utlekkingen i fjordområdene lenger ut. Målingene vist i Vedlegg A. Arealene brukt i disse beregningene er hentet fra arealmodellen benyttet av Bekkby og Olsen, 2011, etter kartinndelingen vist i innstikket i Figur 10.

Som vist i forgående avsnitt var det større variasjon mellom replikate prøver fra samme stasjon enn mellom de fire stasjonene m.h.t. utlekking av klororganiske forbindelser. Svært høy utlekking fra enkelte bokser kan skyldes overpenetrering og tap av topplaget. Vi vurderer det derfor slik at medianverdien er mer typisk for utlekking fra Gunneklevfjorden enn gjennomsnittet i de tolv boksene. Median verdier og 90% persentilene er brukt som grunnlag for beregnet utlekking fra Gunneklevfjorden (Tabell 6).



Figur 10. Stasjoner for innsamling av boks-kjerneprøver 5.-6.12. 2012. Fluks og bioakkumulering i børstemark (og snegl) ble målt på Solbergstrand i perioden 10.1.-16.4.2013, etter samme metode som beskrevet i denne rapporten. (Flere røde prikker ved FO4 og FE6 markerer stasjoner i feltene tildekket i september 2009 (Eek m.fl., 2007). Innfelt kart viser arealinndeling mellom vestre (Frierfjorden), midtre (Eidangerfjorden, Langesunds-fjorden og Ormerfjorden) og østre (Langangs-fjorden) område av Grenlandsfjordene (Bekkby, pers.med.).

Tabell 6. Areal spesifikk og total utlekking av klororganiske forbindelser i Gunneklevfjorden sammenlignet med tidligere målt utlekking fra ulike avsnitt av Grenlandsfjordene (Vedlegg A.). For Gunneklevfjorden er oppgitt median (50%) og 10- og 90- persentiler. HCB = heksaklorbenzen, OCS=oktaklorstyren, PCDD/F TE = sum toksisitetsekvivalenter av furaner og dioksiner omregnet i hht WHO 2005.

	ng m ⁻² d ⁻¹			mg år ⁻¹			HCB	OCS
	HCB	OCS	PCDD/F	HCB	OCS	PCDD/F	PCDD/F	PCDD/F
Gunneklevfj. 90%	143,5	4,8	0,01450	39 283	1314	3,97	9 897	331
Gunneklevfj. 50%	37,6	1,9	0,00810	10 293	520	2,22	4 642	235
Gunneklevfj. 10%	25,7	1	0,00320	7 035	274	0,88	8 031	313
Frierfj. <50m (SED10,FG)	26,2	1,02	0,00370	86 230	3 337	12,16	7 090	274
Frierfj. >50m (FD)	5,19	0,24	0,01000	9 225	434	17,77	519	24
Midtre <50m (EG, FO4)	0,38	0,01	0,00290	523	14	4,03	130	4
Midtre >50m (FE6, GY7)	0,87	0,03	0,00205	1 088	36	2,56	425	14
Østre (Langangsfj. GY6)	0,30	0,01	0,00074	816	27	2,03	402	13

Det gjøres oppmerksom på at datagrunnlaget gir stor usikkerhet fordi store arealer med stor variasjon i fysisk, kjemisk og biologisk miljø er dekket av et lite antall prøver. Spesielt gjelder dette Frierfjorden <50m dyp der to av de fire prøvene ble hentet på Frierflaket nær Herøya. Gunneklevfjorden er relativt godt dekket med målinger fra 4 stasjoner og 12 prøver som representerer et areal på 0,75 km². Det østre området (Langangsfjorden) derimot, har et 10x større areal, men er dekket av bare en stasjon (GY06) med to replikate prøver. Det kan også være grunn til å påpeke at fluksene målt på Solbergstrand er unike i internasjonal sammenheng og det finnes lite tilgjengelige data for sammenligning. Nivået er i generell overensstemmelse med nivået som kan avledes fra DIG og SEDFLEX modellene og summen av utlekking fra områdene innenfor Brevikterskelen på 32 mg år⁻¹ (Tabell 6) var i overensstemmelse med tidligere målt netto transport av 40±9 mg år⁻¹ løst PCDD/F TE ut gjennom Brevik-terskelen (Næs m.fl., 2009). En enkel tolkning av disse observasjonene kunne være at det som lekker ut av sedimentet tilsvarer det som transporteres ut av fjordområdet. Dette ville samtidig innebære at løst dioksin har en konservativ oppførsel i den forstand at det ikke er kjemiske eller biologiske prosesser i vannsøylen som har vesentlig innvirkning på konsentrasjonen. Begge estimatene er imidlertid basert på få målinger med høy kompleksitet, så det bør utvises forsiktighet med å trekke vidtrekkende slutninger på grunnlag av den gode overensstemmelsen i de to datasettene.

I tillegg til den store usikkerheten som skyldes at fluksene er målt i svært få punkter innenfor et område med store variasjoner i forurensingsnivå, miljøforhold og bioturbasjon, kan det heller ikke utelukkes at de absolutte fluksene målt i hvert enkelt punkt kan inneholde betydelige feil. Reproduerbarheten er imidlertid god og dokumentert gjennom gjentatte målinger på tildekkingsfeltene. F.eks. kan reproduerbarheten beregnes fra de åtte duplikate prøvene gitt i Vedlegg A. . Dette ga et gjennomsnittlig avvik fra middelverdi på 11% for HCB, 15% for OCS og 32% for PCDD/F. Tilfeldige variasjoner mellom prøvene anses derfor ikke å være en vesentlig feilkilde i sammenligningen mellom de ulike områdene.

Sammenligningen gitt i Tabell 6 viser at tiltak i Gunneklevfjorden vil ha stor areal spesifikk effekt. Dvs at en får relativt stor reduksjon i utlekking av klororganiske forbindelser pr behandlet areal. Totalt sett bidrar imidlertid grunnområdene (0-50m) i Frierfjorden med største tilførsler av HCB og OCS, mens dypområdene representerer det største bidraget av dioksiner. Forskjellen mellom utlekking av HCB og OCS og utlekking av PCDD/F er tydeliggjort i kolonnene lengst til høyre i Tabell 6 og Vedlegg A. som

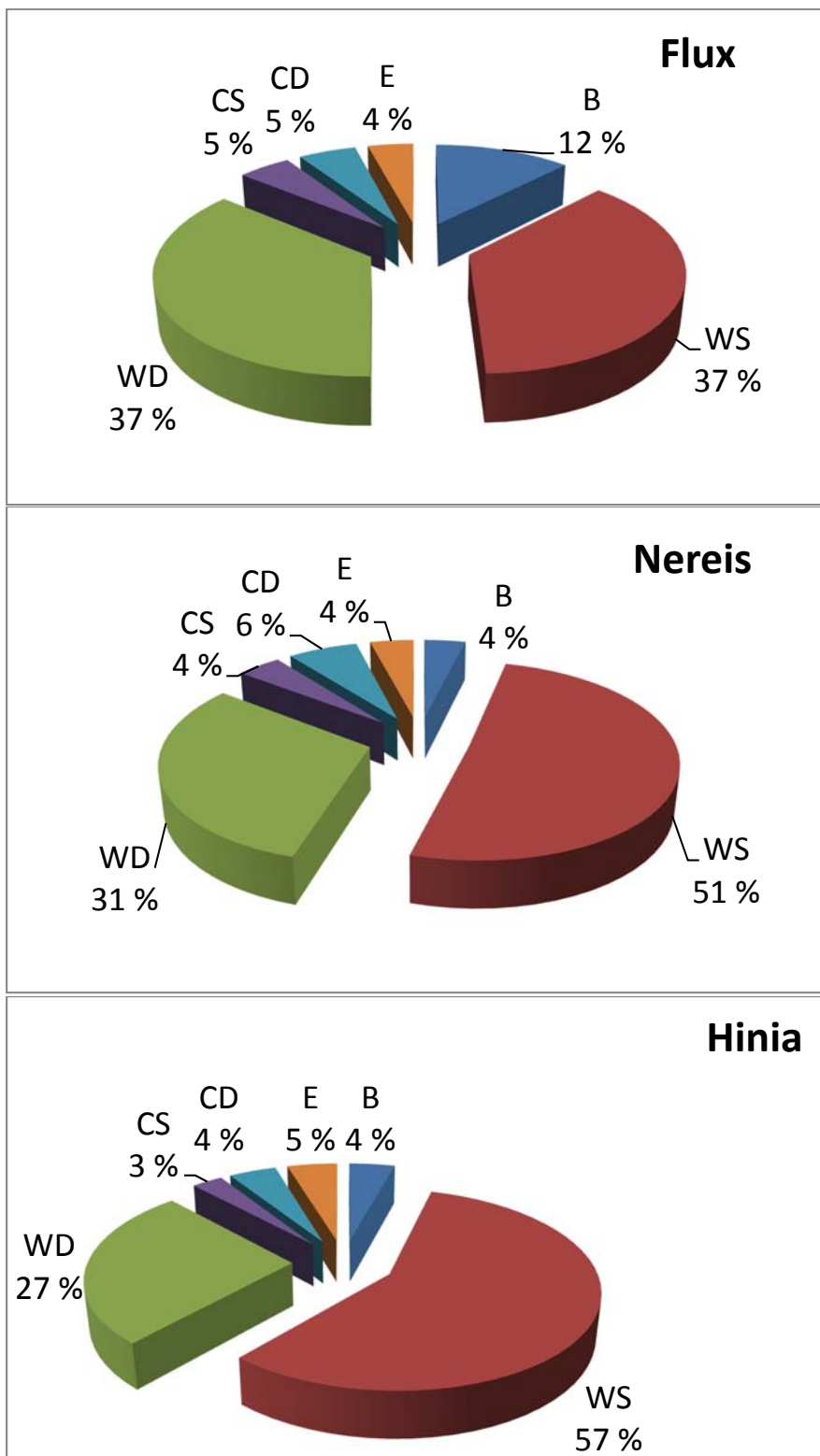
viser at forholdene HCB:PCDD/F og OCS:PCDD/F var 10-100x større i Gunneklevfjorden og Frierfjorden <50m enn i dypområdet og områdene lenger utover i fjordsystemet. Dette kan skyldes variasjoner i bindingen til sedimentene og tyder på at dioksinene er sterkt bundet til sedimentene i områdene nærmest Herøya, eller eventuelt at OCS og HCB er svakt bundet til sedimentene i dette området. Fluksen fra grunnområdene i Frierfjorden var dominert av utlekkingen målt på Frierflaket nær Herøya (stasjon SED10, Vedlegg A.). Disse sedimentene så vel som iallfall to av tre stasjoner i Gunneklevfjorden (delrapport 3) inneholdt mye organisk karbon (5-6% TOC) (sannsynligvis mye sotkarbon) og sett i forhold til konsentrasjonen av dioksiner i sedimentene (ca 10 ng PCDD/F TE g⁻¹ TS), var utlekkingen av dioksiner relativt lav noe som bekreftet at bindingen til dette sedimentet var spesielt sterk sammenlignet med øvrige områder.

Beregningen viste altså at Gunneklevfjorden bidrar med 12 % av total utlekking fra det 29,3 km² store området i Grenlandsfjordene, mens Frierfjorden bidro med 74 % (Figur 11). Hvis det antas at produksjonen av børstemark og snegl var like stor i alle deler av fjordområdet ville Gunneklevfjorden stå for ca 4 % av totalt opptak i disse organismene. Antagelsen er selvsagt urimelig i og med at forekomsten av børstemark og annen bunnfauna er svært liten i Gunneklevfjorden sammenlignet med de ytre fjordområdene. Det kan imidlertid være verdt å merke seg at Frierfjordens grunnere områder (<50m) alene stod for 51-57 % av opptaket i de to organismene (forutsatt samme tilvekst i alle områder).

Tilsvarende beregninger for HCB og OCS viste at Frierfjorden <50m stod for 76-80 % av total utlekking, 64-68 % av opptaket i Nereis og 72-86 % av opptaket i snegl, mens Gunneklevfjorden stod for 9-12% av utlekkingen og 17 til 24% av opptaket i børstemark. 85-89% av all resirkulering av biotilgjengelig HCB og OCS synes altså knyttet til Gunneklevfjorden og de grunnere områdene (<50m) i Frierfjorden. For dioksiner var 49-55 % av total resirkulering i Grenlandsfjordene knyttet til dette området nærmest Herøya.

I forhold til tiltaksvurderinger innebærer disse estimatene at en eliminasjon av sedimentkilden i Frierfjorden og Gunneklevfjorden vil eliminere mesteparten av resirkuleringen av de biotilgjengelige dioksinene (og HCB og OCS) lagret i sedimentene i Grenlandsfjordene. Vi anser det likevel som usikkert om transporten over Brevik-terskelen ville reduseres tilsvarende og som vist av modellberegninger (Saloranta m.fl., 2008) vil eliminasjon av sedimentkilden i Frierfjorden ha liten betydning for konsentrasjonene i sedimenter og biota i det ytre fjordområdet. Dette skyldes begrenset vannutskifting og lite migrasjon på tvers av Brevik-terskelen. Det er rimelig å anta at det samme vil gjelde forholdet mellom Gunneklevfjorden og Frierfjorden der saltbarrieren er et effektivt hinder for migrasjon.

Eliminasjon av sedimentkilden i Gunneklevfjorden ville fjerne ca 10 % av de biotilgjengelige dioksinene, men det er usikkert om dette vil redusere transporten til utenforliggende områder tilsvarende og det anses ikke sannsynlig at et slikt tiltak vil ha noen målbar effekt på dioksiner i sedimenter og biota andre steder enn internt i Gunneklevfjorden.



Figur 11. Estimert utlekking og opptak av dioksiner (PCDD/F TE) i snegl og børstemark fra de seks delområdene i Grenlandsfjordene vist i Tabell 6. B= Gunneklev, WS = Frierfjorden<50m, WD=Frierfjorden>50m, CS=Midtre (<50m), CD = Midtre>50m og E=Østre. Merk at det blant annet er antatt lik tilvekst av de to artene i alle deler av området, hvilket er klart uriktig i forhold til brakkvannslokaliteten Gunneklevfjorden der disse artene er totalt fraværende.

3.4.3 Effekter av aktivt kull

Etter at målingene på de ubehandlede boksene var avsluttet ble det tilsatt børstemark til alle boksene, granulert kull til en av de tre replikatene fra hver stasjon og pulverisert kull til en annen replikat. Den tredje replikate prøven fra hver stasjon ble ikke behandlet utover tilsetning av børstemark. Tilsvarende statistisk analyse som utført for Hg og MeHg i kap. 3.3.2 (Student's t) ble utført for de klororganiske forbindelsene dioksiner, HCB og OCS. Resultatene er vist i Tabell 7.

Tabellen viser at gruppen tilsatt pulver hadde lavest utlekking av både dioksiner, HCB og OCS og at forskjellen fra kontrollgruppen var signifikant for dioksiner. Nest nederste linje viser at effekten av behandlingen var 62-79% redusert utlekking. Tilsvarende for granulert var 32-68% redusert utlekking.

Fluksene av kvikksølv viste en generell økning etter tilsetning av børstemark. Tilsvarende viser tabellen under nesten en dobling av fluksen av dioksiner etter tilsetning av børstemark. Økningen var imidlertid ikke signifikant og for HCB ble det funnet lavere fluks etter tilsetning av børstemark. Dette var igjen resultat av generelt stor varians og spesielt høye flukser av HCB og OCS fra to av boksene på GS (replikat b og c) der det var mistanke om at topplaget var godt tapt ved overpenetrering under prøvetakingen.

Tabell 7. Effekter av granulert og pulverisert aktivt kull på utlekking av dioksiner (PCDD/F), HCB og OCS. Tabellen viser resultatene av statistisk sammenligning (Student's t) av utlekking ($\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$) fra 3 grupper (a, b, c) av prøver (en fra hver av de 4 stasjonene i Gunneklevfjorden) målt før og etter tilsetning av børstemark og aktivt kull. Analysen omfatter totalt 72 fluksmålinger (3 forbindelser * 4 stasjoner * 3 replikater * 2 eksponeringsperioder). For hver forbindelse er vist gjennomsnittlig utlekking i hver gruppe. Grupper markert med samme bokstav (A og/eller B) er ikke signifikant forskjellige ($\alpha=0,05$). De to nederste radene viser effekten av tilsetning av aktivt kull.

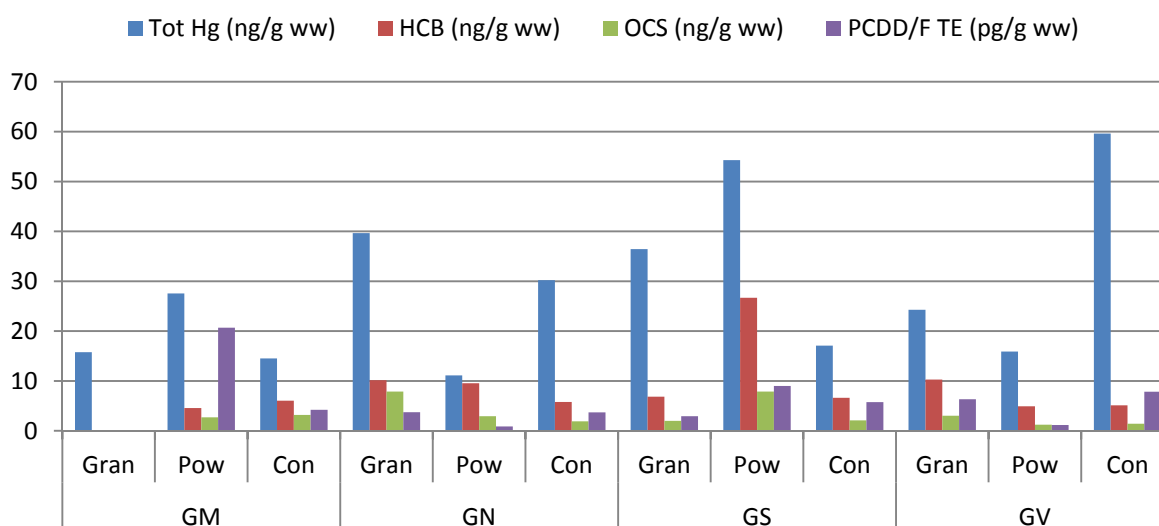
PCDD/F TE			HCB			OCS		
Level		Mean	Level		Mean	Level		Mean
c control	A	16,35	c before	A	70 554	b before	A	3 339
b before	A B	11,23	b before	A	64 293	c control	A	2 646
c before	A B	8,85	a before	A	52 647	c before	A	2 313
a granulate	A B	8,53	c control	A	33 190	a before	A	1 847
a before	A B	6,95	a granulate	A	10 722	a granulate	A	1 798
b powder	B	5,90	b powder	A	7 185	b powder	A	984
b powder/c control		0,361			0,216			0,372
a granulat/c control		0,522			0,323			0,680

3.4.4 Opptak i organismer

Overlevelsen av børstemarken var relativt dårlig og varierte fra 20% i GMA til 75% i GSC. I gjennomsnitt var overlevelsen noe bedre i kontrollboksene (61%) enn i boksene behandlet med AC (hhv 48% og 50%). Generelt dårlig overlevelse viste at lav saltholdighet, høyt vanninnhold i sedimentene og ekstreme redoks- og pH- forhold, var en mer sannsynlig hovedårsak til dødeligheten enn innholdet av AC i sedimentene. Høyt innhold av miljøgifter kan også ha bidratt til nedsatt overlevelse av børstemark sammenlignet med det vi vanligvis finner i slike forsøk.

Opptaket av dioksiner var som forventet lavt i boksene GNb og GVb behandlet med AC pulver, enn i boksene GNa og GVa behandlet med granulat og kontrollene GNc og GVc (Figur 12). Den forventede effekten uteble imidlertid i boksene fra GM og GS. Opptaket av kvikksølv viste også relativt lave opptak i

GNb og GVb og det er derfor ikke grunnlag for å avvise at tilsetning av aktivt kull kan redusere bioakkumulering av Hg i børstemark. For øvrig var det generelt dårlig korrelasjon mellom konsentrasjonene av de fire kjemiske forbindelsene analysert i børstemarkene fra dette forsøket (**Tabell 8**). Det antas at varierende kondisjon i hovedsak som følge av lav saltholdighet var en hovedårsak til dette.



Figur 12. Kvikksølv og klororganiske forbindelser i børstemark (*Nereis diversicolor*) etter 15 uker eksponering i sedimenter fra Gunneklevfjorden.

Tabell 8. Korrelasjonsmatrise for kvikksølv og klororganiske forbindelser i børstemark (*Nereis diversicolor*) etter 15 uker eksponering i sedimenter fra Gunneklevfjorden. Tallene er korrelasjonskoeffisienten R^2 beregnet for dataene vist i Figur 12.

	Tot Hg	HCB	OCS
HCB	0,186		
OCS	0,151	0,596	
PCDD/F	0,076	0,002	0,007

4. Hovedresultater og konklusjoner

Elektrodemålinger

1. Elektrodemålingene i felt viste til dels svært spesielle forhold på de tre stasjonene utenfor vegetasjonsområdet med pH opp til 10,3 i kjernene fra GM og GS. Disse sedimentene viste også lave redokspotensialer ($E_h \sim -200\text{mV}$) og innhold av H_2S opp mot mM nivå ($pS \sim 3$). På GN ble det ikke målt pH. Sulfidelektroden viste ikke detekterbare konsentrasjoner av H_2S og redokspotensialet var unormalt høyt ($E_h \sim 500\text{mV}$).
2. Mikroelektrodemålingene utført i boks-kjerneprøvene ved avslutningen av forsøket på Solbergstrand bekreftet høye pH verdier ved stasjon GS, men ikke tilstedeværelse av H_2S i måleområdet 0-6 cm.
3. I vegetasjonsområdet (GV) viste elektrodemålingene lave pH og E_h -verdier omkring 2-5 cm dyp og aktivitet av H_2S med $pS \sim 4$ (tilsvarende 0,1 mM). Mikroelektrodemålingene bekreftet tilstedeværelse av H_2S opp til 0,03 mM under 5 cm dyp i to av boks-kjerneprøvene fra GV.

4. Mikroelektrodemålingene viste tilstedeværelse av O₂ ned til 8-12 mm i prøvene fra GV, 20-40 mm i prøvene fra GS.
5. Elektrodemålingene ga grunnlag for å konkludere at forholdene på GV var dominert av naturlige prosesser med relativt høy omsetning av organisk materiale og anoksiske nedbrytningsprosesser i 2-5 cm dyp. Disse forholdene kan være gunstige for omdanning av ionisk kvikksølv til metyl-kvikksølv.
6. På de øvrige stasjonene indikerte elektrodemålingene tilstedeværelse av sterke antropogene buffere for pH på GM og GS og for E_h på GN.

Utlekking fra ubehandlede sedimenter

7. Det var ikke statistisk signifikante forskjeller mellom utlekking av tot. Hg fra de fire stasjonene undersøkt i Gunneklevfjorden.
8. Utlekking av MeHg og forholdet mellom MeHg og TotHg, var imidlertid høyere i brakkvannsenga enn på stasjonene utenfor enga. Dette bekrefter at metylering av kvikksølv er en viktigere prosess i sedimentene fra brakkvannsenga enn i øvrige deler av Gunneklevfjorden.
9. Utlekking av klororganiske forbindelser var størst på GS og det er mistanke om at dette skyldtes at topplaget kan ha godt tapt under prøvetakingen pga overpenetrering¹. Utlekkingen målt fra disse prøvene vil i så fall kunne representere utlekkingen før den naturlige overdekking med mindre forurenset materiale startet.
10. Fra sedimentene i brakkvannsenga var utlekking av HCB minst, utlekking av OCS nest minst og utlekking av PCDD/F TE nest størst.
11. Sammenlignet med Grenlandsfjordene var midlere utlekking per m² av dioksiner i Gunneklevfjorden i samme størrelsesorden som i Frierfjorden og 3-11 ganger større enn utlekkingen fra de midtre og ytre fjordområdene (Eidangerfjorden, Langesundsfjorden, Ormerfjorden og Langangen).
12. Utlekkingen av HCB og OCS fra sedimentene i Gunneklevfjorden var større enn fra noen av de andre områdene, 7-8 x større enn utlekkingen av HCB og OCS fra dypområdene i Frierfjorden (>50 m) og størrelsesorden 100x større enn utlekkingen fra det midtre og østre fjordområdet.
13. Total utlekking av dioksiner (PCDD/F TE) fra sedimentene i Gunneklevfjorden ble estimert til 2,2 mg år⁻¹, sammenlignet med 29,9 mg år⁻¹ fra Frierfjorden, 6,6 mg år⁻¹ fra det midtre fjordområdet og 2,0 mg år⁻¹ fra det østre fjordområdet (Langangsfjorden).
14. Opptaket av dioksiner, HCB og OCS i børstemark viste omtrent samme variasjoner mellom de forskjellige områdene som fremkom fra fluksene. Opptaket av dioksiner i børstemark eksponert i Gunneklevsediment var således noe lavere enn opptaket i børstemark eksponert i sedimenter fra Frierfjorden, men 2-10x større enn i de ytre områdene. Opptaket av HCB og OCS var derimot, 3-5x større i Gunneklevfjorden enn i Frierfjorden (<50m), 10-20x større enn i Frierfjorden (>50m) og 70-150x større enn i de ytre områdene.
15. Denne forskjellen mellom de klororganiske forbindelsene skyldes sannsynligvis relativt høyt innhold av organisk karbon og sot i områdene nærmest Herøya og den vesentlig sterkere binding av dioksiner og furaner til slikt materiale enn HCB og OCS.

Effekter av aktivt kull

16. Utlekkingen av klororganiske forbindelser og kvikksølv ble redusert i bokser tilsatt aktivt kull. Behandling med granulat ga generelt noe svakere effekt enn pulver. Gjennomsnittlig utlekking av forbindelsene TotHg, MeHg, HCB, OCS og PCDD/F TE i prøvene behandlet med pulver ble redusert med 62-79% sammenlignet med 18-68% i prøvene behandlet med granulat.

Bioakkumulering i børstemark

17. Forsøket med bioakkumulering av kvikksølv og klororganiske forbindelser i børstemark ga svært sprikende resultater og kan ha blitt påvirket av varierende kondisjon og relativt høy dødelighet av børstemarken under de uvanlige forholdene mht til saltholdighet, sedimentkonsistens, høy pH og høyt innhold av miljøgifter.

¹ I svært bløte sedimenter kan stålboxsens overkant synke ned under sedimentets overflate før spaden lukker slik at topplaget mistes når prøvetageren løftes opp.

5. Referanser

- Eek, E., Cornelissen, G., Schaanning, M., Beylich, B.A., Evenstad, T.A., Haug, I., Kirkhaug, G., Storholt, P., Bredeveld, G., 2007. Evaluering av gjennomføring av testtildekking i Eidangerfjorden og Ormefjorden. NGI/NIVA rapport, Dokumentnr. NGI 20071139-00-120-R, 56.s.
- Bekkby, T. og M.Olsen, 2011. Modellerte bunnforhold i Grenlandsfjordene. Vann 01, 2011, s.29-44.
- Eek, E. 2015. Delrapport fra aktivitet 3, Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensete sedimenter i Gunneklevfjorden. NGI-rapport i arbeid.
- Josefsson, S., Schaanning, M., Samuelsson, G., Gunnarsson, J., Olofsson, I., Eek, E., Wiberg, K. Capping efficiency of various carbonaceous and mineral materials for in situ remediation of marine PCDD/F-contaminated sediments: sediment-to-water fluxes and bioaccumulation in boxcosm tests. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46 (6), pp 3343-3351.
- Näslund, J., Samuelsson, G., Gunnarsson, J., Nascimento, F., Hans C. Nilsson, H.C., Cornelissen, G. and Schaanning, M.T., 2011. A benthic mesocosm study on ecosystem effects of thin layer capping materials suggested for sediment remediation. *Marine Ecology Progress Series* 449:27-39. doi10.3354/meps09546.
- Næs, K., Saloranta, T., Nilsson, H.C., Cornelissen, G., Broman, D., 2009. Undersøkelser for å styrke modeller knyttet til beslutningsstøtte for tiltak mot forurensete sedimenter i Grenlandsfjordene. NIVA rapport 5737-2009. 122s.
- Olsen, M. 2014. Naturtyper i Gunneklevfjorden. Delrapport fra aktivitet 1, Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensete sedimenter i Gunneklevfjorden. NIVA-rapport.
- Olsen, M., Beylich, B., Braaten, H.F.V., 2015. Næringsnett og miljøgifter i Gunneklevfjorden. Delrapport fra aktivitet 2. Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensete sedimenter i Gunneklevfjorden. NIVA rapport 6795-2015, 30s.
- Ruus, A. Morten T. Schaanning, Eigil Rune Iversen, Sigurd Øxnevad og Oddvar K. Røyset. Kvantifisering av tungmetalltilførsler i indre del av Sørfjorden, Hardanger. NIVA-rapport 6453-2012, 77 s.
- Saloranta, T., Armitage, J.M., Haario, H., Næs, K., Cousins I., Barton, D., 2008. Modeling the Effects and Uncertainties of Contaminated Sediment Remediation Scenarios in a Norwegian Fjord by Markov Chain Monte Carlo Simulation. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 200–206
- Schaanning, M.T. and I.Allan. Field experiment on thin-layer capping in Ormefjorden and Eidangerfjorden - Functional response and bioavailability of dioxins 2009-2011. NIVA rapport 6285-2012, 28s+appendix.
- Schaanning, M. and P.Kupka Hansen, 2005. The Suitability of Electrode Measurements for Assessment of Benthic Organic Impact and Their use in a Management System for Marine Fish Farms. In B. T. Hargrave (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry* (Springer Verlag), Vol. 5-M, 381-408.
- Schaanning M.T., Beylich B., Raymond C., Samuelsson G. and Gunnarsson J., 2014. Thin layer capping of fjord sediments in Grenland. Chemical and biological monitoring 2009-2013. NIVA-report 6724. 52pp.

Vedlegg A. Utlekking av dioksiner fra sedimenter i Grenlandsfjordene

Utlekking av klororganiske forbindelser målt i boks-kjerne prøver fra Grenlandsfjordene i 2012-2013. Kart i Figur 10. De to kolonnene lengst til høyre viser forholdet mellom HCB og OCS (hhv) og PCDD/F. Innsamling og metoder rapportert i Schaanning et al., 2014. HCB = heksaklorbensen, OCS = oktaklorstyren, PCDD/F = summen av WHO 2005 toksisitetsekvivalenter for dioksiner og furaner.

	ng m ⁻² d ⁻¹		pg TE m ⁻² d ⁻¹	HCB	OCS
	HCB	OCS	PCDD/F	PCDD/F	PCDD/F
EGa	0,33	0,011	0,47	699	22
EGb	0,31	0,010	0,55	564	19
FDa	6,25	0,330	14,53	430	23
FDb	4,13	0,159	5,56	744	29
FE6a	0,68	0,022	1,56	437	14
FE6b	0,73	0,029	2,03	357	14
FGa	7,04	0,103	6,07	1161	17
FGb	5,22	0,071	8,82	592	8
FO4a	0,39	0,011	1,68	232	6
FO4b	0,48	0,010	4,05	118	2
GY6a	0,22	0,009	0,50	441	18
GY6b	0,37	0,010	0,98	382	11
GY7a	1,06	0,035	3,07	344	11
GY7b	1,03	0,030	1,56	660	19
SED10a	50,34	2,401	4,95	10162	485
SED10b	42,33	1,486	2,37	17875	627
Kontrollboks uten sediment	0,19	0,010	0,15	1267	67

Posisjoner og vanddyp for stasjonene i tabellen over.

Stasjon	Latitud	Longitud	Dyp (m)
Sed 10	59,11447	9,62070	39
FG	59,09504	9,64124	17
FD	59,06295	9,64853	43
KD	59,04155	9,75087	47
GY07	59,03215	9,73715	107
GY06	59,06438	9,79275	43
G16b	59,07899	9,70814	95
GY09	59,05310	9,75190	30

Vedlegg B. Utlekking av dioksiner og kvikksølv fra sedimentene i Gunneklevfjorden

Stasjon	Prøve	Behandling	Eksponeeringsperiode		PCDD/F	HCB pg m-2 d-1	OCS
GN	a	ingen	06.11.2013	31.01.2014	4,00	81 942	2 148
GN	b	ingen	06.11.2013	31.01.2014	9,00	53 075	2 700
GN	c	ingen	06.11.2013	31.01.2014	5,60	34 190	1 834
GM	a	ingen	06.11.2013	31.01.2014	8,10	56 649	1 909
GM	b	ingen	06.11.2013	31.01.2014	3,10	28 115	825
GM	c	ingen	06.11.2013	31.01.2014	7,10	26 093	959
GS	a	ingen	06.11.2013	31.01.2014	2,90	40 934	1 089
GS	b	ingen	06.11.2013	31.01.2014	22,90	150 367	8 572
GS	c	ingen	06.11.2013	31.01.2014	14,70	207 876	5 079
GV	a	ingen	06.11.2013	31.01.2014	12,80	31 061	2 240
GV	b	ingen	06.11.2013	31.01.2014	9,90	25 615	1 258
GV	c	ingen	06.11.2013	31.01.2014	8,00	14 055	1 381
GN	a	granulat	17.06.2014	29.08.2014	11,70	19 017	2 290
GN	b	pulver	17.06.2014	29.08.2014	4,30	3 617	1 385
GN	c	ingen	17.06.2014	29.08.2014	31,10	40 128	4 624
GM	a	granulat	17.06.2014	29.08.2014	3,00	4 789	1 780
GM	b	pulver	17.06.2014	29.08.2014	5,80	3 993	905
GM	c	ingen	17.06.2014	29.08.2014	11,10	24 845	1 581
GS	a	granulat	17.06.2014	29.08.2014	6,20	14 685	2 005
GS	b	pulver	17.06.2014	29.08.2014	11,40	19 411	1 416
GS	c	ingen	17.06.2014	29.08.2014	15,10	57 083	3 351
GV	a	granulat	17.06.2014	29.08.2014	13,20	4 397	1 117
GV	b	pulver	17.06.2014	29.08.2014	2,10	1 719	230
GV	c	ingen	17.06.2014	29.08.2014	8,10	10 705	1 028

Stasjon	Prøve	Behandling	Dato	TotHg ng m-2 d-1	MeHg ng m-2 d-1	Stasjon	Prøve	Behandling	Dato	TotHg ng m-2 d-1	MeHg ng m-2 d-1
GM	b	ingen	17.12.13	19,9	0,078	GM	a	granulat	22.08.14	18,5	0,106
GN	b	ingen	17.12.13	123,6	0,147	GN	a	granulat	22.08.14	193,0	0,233
GS	b	ingen	17.12.13	159,5	0,158	GS	a	granulat	22.08.14	73,8	0,026
GV	b	ingen	17.12.13	55,3	0,422	GV	a	granulat	22.08.14	88,1	0,552
GM	b	ingen	30.01.14	17,3	0,069	GM	a	granulat	17.06.14	59,0	0,146
GN	b	ingen	30.01.14	8,8	0,207	GN	a	granulat	17.06.14	126,7	0,030
GS	b	ingen	30.01.14	20,5	0,039	GS	a	granulat	17.06.14	20,0	0,034
GV	b	ingen	30.01.14	22,7	0,075	GV	a	granulat	17.06.14	279,7	0,305
GM	c	ingen	17.12.13	58,3	0,262	GM	b	pulver	22.08.14	14,7	0,079
GN	c	ingen	17.12.13	26,9	0,107	GN	b	pulver	22.08.14	42,5	0,111
GS	c	ingen	17.12.13	68,6	0,205	GS	b	pulver	22.08.14	21,8	0,014
GV	c	ingen	17.12.13	22,5	0,085	GV	b	pulver	22.08.14	23,6	0,035
GM	c	ingen	30.01.14	31,4	0,127	GM	b	pulver	17.06.14	25,2	-0,006
GN	c	ingen	30.01.14	6,7	0,041	GN	b	pulver	17.06.14	183,9	-0,006
GS	c	ingen	30.01.14	64,7	0,149	GS	b	pulver	17.06.14	41,1	0,017
GV	c	ingen	30.01.14	16,8	0,166	GV	b	pulver	17.06.14	31,2	0,159
GM	a	ingen	17.12.13	55,2	0,060	GM	c	ingen	22.08.14	109,2	0,149
GN	a	ingen	17.12.13	48,2	0,198	GN	c	ingen	22.08.14	179,2	0,570
GS	a	ingen	17.12.13	28,3	0,034	GS	c	ingen	22.08.14	71,8	0,159
GV	a	ingen	17.12.13	107,2	0,608	GV	c	ingen	22.08.14	108,3	0,288
GM	a	ingen	30.01.14	13,7	0,035	GM	c	ingen	17.06.14	360,5	0,221
GN	a	ingen	30.01.14	33,6	0,140	GN	c	ingen	17.06.14	75,8	0,013
GS	a	ingen	30.01.14	7,9	0,022	GS	c	ingen	17.06.14	94,7	0,131
GV	a	ingen	30.01.14	145,3	0,553	GV	c	ingen	17.06.14	2740,3	2,686

Vedlegg C. Salttoleranse hos Marine Testorganismer

Beslutningsgrunnlag for tiltaksplan for forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden

Delrapport Aktivitet 4B (SMarT)

Forord

Norsk institutt for vannforskning har på oppdrag fra Norsk Hydro gjennomført en test av salttoleranse for de marine organismene børstemark *Nereis diversicolor* og nettsnegl *Hinia reticulata*. Forsøket inngår i prosjektet «Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden». Forsøket er en forundersøkelse til bioakkumuleringsstudier av miljøgifter fra forurenset sediment fra brakkvannslokaliteten Gunneklevfjorden i Telemark, for å avklare hvilke marine forsøksorganismer som kan benyttes i brakkvannsforhold. Forsøket er gjennomført i første kvartal 2014 på NIVA Forskningsstasjon Solbergstrand. Arbeidet er utført av Joachim Tørum Johansen. Rapporten er skrevet av Marianne Olsen. Oppdragsgivers kontaktperson har vært Bernt Malme. Takk til alle for godt samarbeid.

Sammendrag

NIVA har på oppdrag fra Norsk Hydro gjennomført en test av salttoleranse for de marine organismene børstemark *Nereis diversicolor* og nettsnegl *Hinia reticulata*. 10 individer av hver art ble plassert i hver av 15 akvarier. Saltholdighet i akvariene ble trinnvis justert ned fra PSU 33 til PSU 5 og overlevelse ble kontrollert ukentlig i 3 replikate akvarier ved henholdsvis PSU 15, 10 og 5. Det ble konkludert med at nettsnegl ikke egner seg for forsøk med saltholdighet under PSU 15 og at det trolig skyldes problemer med osmoseregulering. Børstemark har tilsynelatende ikke problemer med å tolerere saltholdighet helt ned til PSU 5.

Bakgrunn

Utlekking av miljøgifter fra sedimentet, opptak og bioakkumulering i organismer inngår som en delaktivitet i prosjektet *Beslutningsgrunnlag og tiltaksplan for forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden*. Prosjektet er et oppdrag fra Norsk Hydro til NIVA i samarbeid med NGI. Prosjektets formål er å fremskaffe et beslutningsgrunnlag for tiltak mot forurensede sedimenter i Gunneklevfjorden. Til utlekkings- og bioakkumuleringsstudiet ble det samlet inn bokser med sediment fra Gunneklevfjorden. Boksene ble plassert på NIVA Forskningsstasjon Solbergstrand. For å kunne gjennomføre bioakkumuleringsforsøk i sedimentboksene under betingelser som i størst mulig grad tilsvarer brakkvannsforholdene i Gunneklevfjorden, var det ønskelig å avklare hvor lav saltholdighet testorganismene nettsnegl (*Hinia reticulata*) og børstemark (*Nereis diversicolor*) vil kunne tåle, og om de egner seg for forsøket.

Formål

Formålet med forsøket var å avklare salttoleransen for testorganismene nettsnegl (*Hinia reticulata*) og børstemark (*Nereis diversicolor*), for å kunne benytte artene i bioakkumuleringsforsøk under brakkvannsforhold.

Gjennomføring

Individer av nettsnegl *Hinia reticulata* og børstemark *Nereis diversicolor* ble samlet inn ved Jeløya og plassert i 10 L akvarier på NIVA Forskningsstasjon Solbergstrand. Akvariene hadde et ca 5 cm tykt lag med

sediment blandet fra brakkvannslokaliteten Gunneklevfjorden og fra Jeløya der organismene var samlet inn. Alle akvarier ble ved oppstart rigget med gjennomstrømming av inntaksvann fra 60 m dyp ved Solbergstrand. Dette inntaksvannet har PSU 33. Saltholdighet i akvariene ble deretter trinnvis justert ned ved innblanding av ferskvann.

Akvariene ble satt opp med fire ulike behandlinger (1,2,3,4) og med tre replikater av hver behandling (A, B, C). I tre av de fire behandlingene ble saltholdighet justert trinnvis fra saltholdighet på 33 PSU og ned til henholdsvis PSU 15, 10 og 5. Justeringene ble gjort med en ukes mellomrom. Den fjerde behandlingen ble justert fra PSU 33 til PSU 15 etter tre uker. I tillegg ble det satt opp tre kontrollakvarier med PSU 33 gjennom hele forsøket. Totalt ble det satt opp 15 akvarier.

I hvert akvarium ble det ved oppstart tilsatt 10 organismer av børstemark og 10 av nettsnegl. Ukentlig ble tre replikate akvarier tatt ut av forsøket og behandlingen avsluttet for disse. De gjenstående akvariene ble deretter justert ned til lavere saltholdighet. Dette ga en ukes eksponering før overlevelse i de avsluttede akvariene ble registrert, samtidig som de gjenstående akvariene fikk en trinnvis reduksjon i saltholdighet. Akvariene som ble avsluttet ble vasket ut og sedimentene med organismer ble skylt forsiktig gjennom et silsett med minste nettstørrelse 1 mm.

Tabell 9. Plan for gjennomføring av forsøk med overlevelse av nettsnegl og børstemark ved ulike saltholdigheter ved Marin Forskningsstasjon Solbergstrand.

	Behandling 1	Behandling 2	Behandling 3	Behandling 4	Kontroll
	A1	A2	A3	A4	A
	B1	B2	B3	B4	B
	C1	C2	C3	C4	C
Uke 1	PSU 33	PSU 33	PSU 33	PSU 33	PSU 33
Uke 2	PSU 15	PSU 15	PSU 15	PSU 33	PSU 33
Uke 3	Avslutning	PSU 10	PSU 10	PSU 33	PSU 33
Uke 4		Avslutning	PSU 5	PSU 15	PSU 33
Uke 5			Avslutning	Avslutning	Avslutning

Resultater

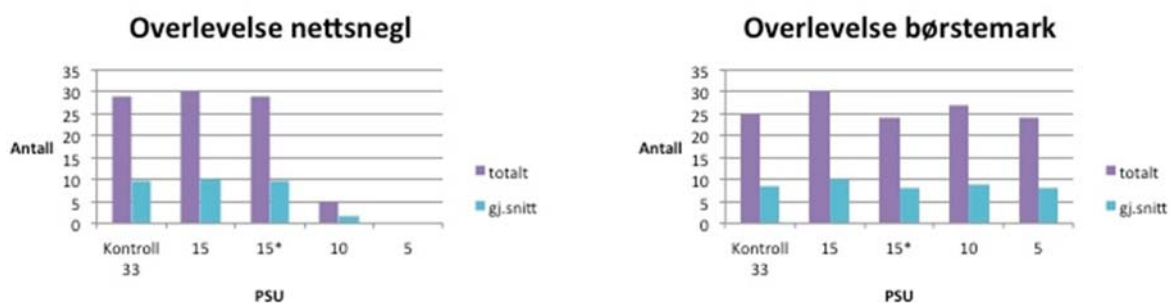
Ved PSU 15 var aktiviteten i alle akvarier og for begge arter tilsynelatende normal og ingen organismer var døde. Ved PSU 10 var børstemarkens aktivitet fortsatt normal. Alle sneglene var til dels immobiliserte med fot og/eller kropp ute av skallet og mange lå på siden. Sifonen (rørlignende kappeåpning) var imidlertid fortsatt aktiv. Snegl liggende på siden ble registrert som døde. Ved justering fra PSU 10 til PSU 5 viste sneglene ytterligere tegn på stress. Ved PSU 5 var børstemarkens aktivitet fortsatt normal. Det ble ikke registrert noen levende snegl.

Nettsnegl hadde høyere overlevelse enn børstemark i alle de tre kontrollene (PSU 33) og i behandling 1 (PSU 15). Dette kan tolkes som at sneglen er mer robust enn børstemark ved saltholdighet > 15. Børstemark viste ikke vesentlige redusert overlevelse fra kontroll ved PSU 33 og ned til PSU 5 (Figur 1).

Levende individer som ble vasket ut av akvariene ble satt tilbake på PSU 33, men sneglene viste seg å ikke bli restituert.

Tabell 10. Overlevelse av nettsnegl og børstemark i forsøk med akvarier med trinnvis nedjustering av saltholdighet. Akvariene ble tatt ut av forsøket og overlevelse registrert etter en ukes eksponering til gitt saltholdighet. Behandling merket 15* ble justert fra PSU 33 til PSU 15 etter tre uker.

Behandling nr	Saltholdighet ved utvasking (PSU)	Nettsnegl				Børstemark			
		A	B	C	Sum	A	B	C	Sum
1	15	10	10	10	30	10	10	10	30
2	10	3	2	0	5	10	9	8	27
3	5	0	0	0	0	5	10	9	24
4	15*	9	10	10	29	7	9	8	24
Kontroll	33	10	9	10	29	9	6	10	25



Figur 1. Total og gjennomsnittlig overlevelse av nettsnegl *Hinia reticulata* og børstemark *Nereis diversicolor* i salttoleranseforsøk i tre replikater på Marin Forskningsstasjon Solbergstrand. Behandling merket 15* ble justert fra PSU 33 til PSU 15 etter tre uker.

Konklusjoner

Det ble konkludert med at nettsnegl ikke egner seg for forsøk med saltholdighet under PSU 15, og at det trolig skyldes problemer med osmoseregulering.

Børstemark har tilsynelatende ikke problemer med å tolerere saltholdighet helt ned til PSU 5.

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