

Oppdragsgiver
Moss kommune

Rapporttype
Delrapport

2010-12-01

MILJØGIFTER I MOSSESUNDET KILDESPORING I OVERVANN OG ELVER



MILJØGIFTER I MOSSESUNDET KILDESPORING I OVERVANN OG ELVER

Oppdragsnr.: 1090598Y
 Oppdragsnavn: Miljøgifter i Mossesundet. Kildesporing i overvann og elver
 Dokument nr.: M-rapp-002
 Filnavn: M-rapp-002_Moss kommune kildesporing overvann og elver_01122010.doc

Revisjon	0			
Dato	2010-11-30			
Utarbeidet av	Aud Helland og Tom Tellefsen			
Kontrollert av	Per Kristian Røhr			
Godkjent av	Vibeke Riis			
Beskrivelse	Sporing av metaller, PAH og PCB i overvann fra det kommunale avløpsystemet samt elver med utløp til Mossesundet			

Revisjonsoversikt

Revisjon	Dato	Revisjonen gjelder

INNHOOLD

1.	BAKGRUNN.....	4
2.	MÅLSETTING	4
3.	OMRÅDEBESKRIVELSE	4
3.1	Nedbørsfelt og avgrensning av delområder.....	4
3.2	Potensielle kilder til forurensning i nedbørsfeltet	6
4.	FELTARBEID OG METODE	9
4.1	Feltarbeid med utsetting av passive prøvetakere.....	9
4.2	Prinsippet for passive prøvetakere.....	13
4.2.1	SPMD (Semi Permable Membrane Device)	13
4.2.2	DGT (Diffusive Gradients in Thin films)	14
4.3	Kjemiske analyser	14
4.4	Vurdering av miljøkvalitet	14
4.5	Beregning av tilførsler av miljøgifter	14
4.5.1	Vurdering av usikkerhet i tilførselsberegningene.	15
4.6	Statistiske analyser	15
5.	RESULTATER OG DISKUSJON	15
5.1	Observasjoner i overvannskummer og elveløp	15
5.2	Konsentrasjoner av miljøgifter i overvann og elver	16
5.3	Tilførsler av metaller og organiske miljøgifter i overvann og elver ...	19
5.4	Bidrag av forurensning fra land i forholdt til forurenset sjøbunn	22
5.5	Forskjeller i komponentsammensetning av PAH og PCB.	24
5.6	Rangering av områder basert på forurensning	26
6.	KONKLUSJON OG ANBEFALINGER	26
7.	REFERANSER.....	27
8.	VEDLEGG 1: PRINSIPPET FOR PASSIVE PRØVETAKERE (SPMD OG DGT)	28
8.1	LDPE-SPMD (Low Density PolyEthylen – Semi Permeable Membrane Device)	28
8.2	DGT (Diffusive Gradient in Thin films).....	30
9.	VEDLEGG 2: ANALYSERESULTATER SPMD.....	32

1. BAKGRUNN

Moss kommune skal utarbeide en langsiktig helhetlig tiltaksplan for å nå god økologisk status i Mossesundet. I dette arbeidet inngår kartlegging og risikovurdering av bunnsedimentene i sørlige del av Mossesundet og utenfor Kambo (Rambøll 2010), undersøkelse av miljøgifter i fisk og skalldyr fra Mossesundet (NIFES 2010 a og b) og foreliggende rapport som tar for seg kartlegging av mulige forurensningskilder på land og deres bidrag til Mossesundet.

Mossesundet er en del av vannområdet Morsa. Målet for sundet er god økologisk status som er i tråd med målene for hele vannområdet. Målene er definert i henhold til Vanndirektivet.

Tidligere undersøkelser har vist at sedimentene i Mossesundet er forurenset av metaller og organiske miljøgifter (Helland 2003; Berge 2009). Risikovurdering av forurensete sedimenter i sundet i 2008 (Berge 2009) og i 2009 (Rambøll 2010) indikerte at ingen deler av sundet kunne friskmeldes. Sedimentene i grunnområdene utgjør imidlertid en større risiko enn sedimentene på dypt vann.

Årsaken til forurensningen er sammensatt. Tidligere industri av ulike slag og generell urban aktivitet kan regnes som hovedårsaken til forurensningen.

For å nå målet om god økologisk status i Mossesundet kan det være nødvendig å gjøre tiltak mot forurensningen i sedimentene. For å oppnå varige tiltak er det viktig at eksisterende forurensningskilder er under kontroll. Eksisterende forurensningskilder kan være direkte utslipp til sjø, diffus tilførsel ved sig fra land og spredning fra forurensete sedimenter.

2. MÅLSETTING

Foreliggende undersøkelser har følgende mål:

- måle og vurdere miljøkvaliteten i overvann og elver som renner ut i Mossesundet
- beregne tilførsler i delstrømmer til Mossesundet
- vurdere bidraget fra hver delstrøm i forhold til bidraget fra de forurensete bunnsedimentene i sundet

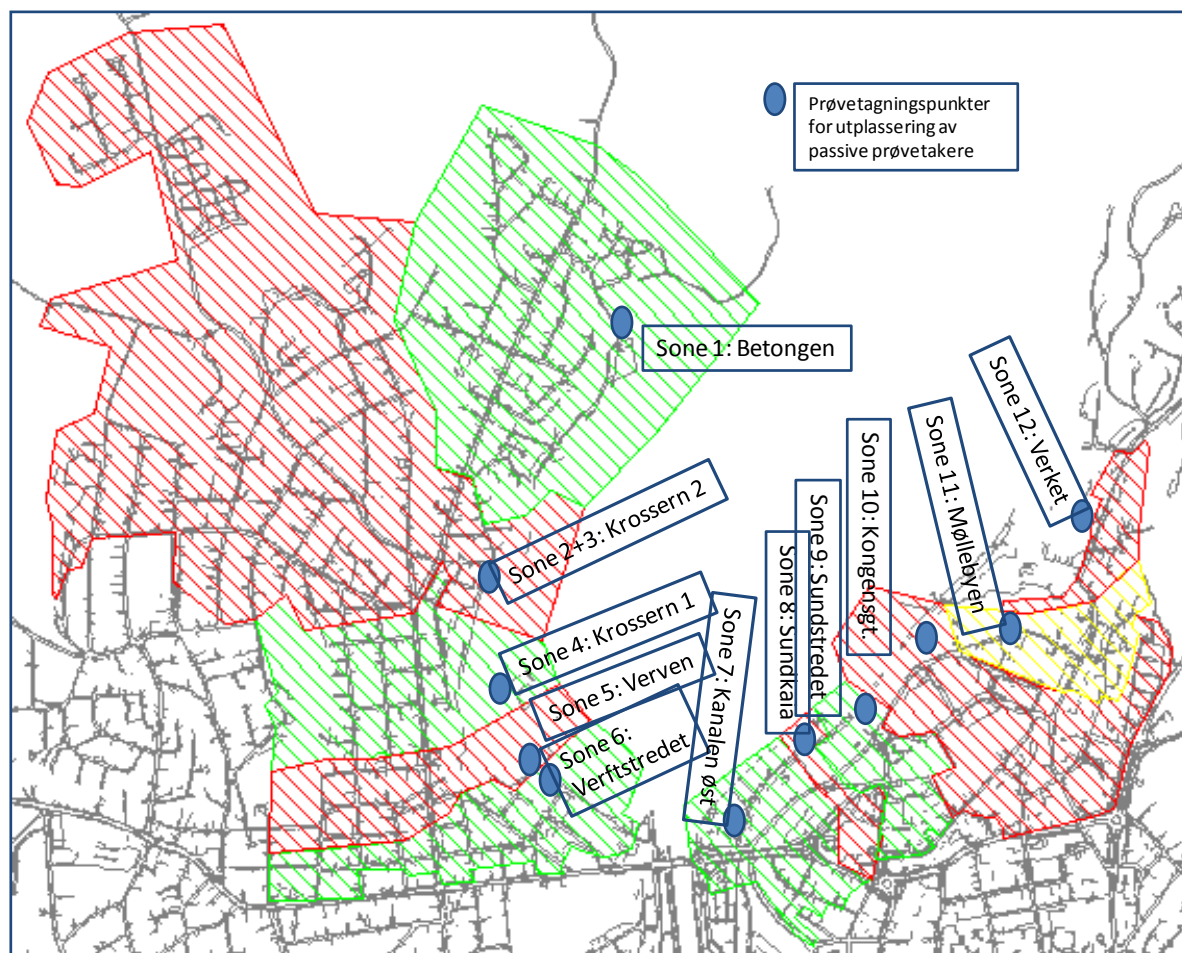
3. OMRÅDEBESKRIVELSE

3.1 Nedbørsfelt og avgrensning av delområder

Området rundt sørlige del av Mossesundet kan avgrenses av 12 soner for kommunalt avløp for overvann (Figur 1). Avgrensningen er utført av Moss kommune. I samarbeid med kommunen er det valgt ut en kum i hver sone for utsetting av passive prøvetakere. Kummene ble valgt slik at de fanger opp mest mulig av vannet fra respektiv sone før utslipp til sjø. De valgte kummene er plassert slik at de ikke påvirkes av sjøvann ved flo og fjære. Dreneringsarealet for hvert enkelt sone er gitt i (Tabell 1).

Tabell 1. Soneinndeling for det kommunale overvannsnett i sørlige del av Mossesundet med tilhørende dreneringsarealer.

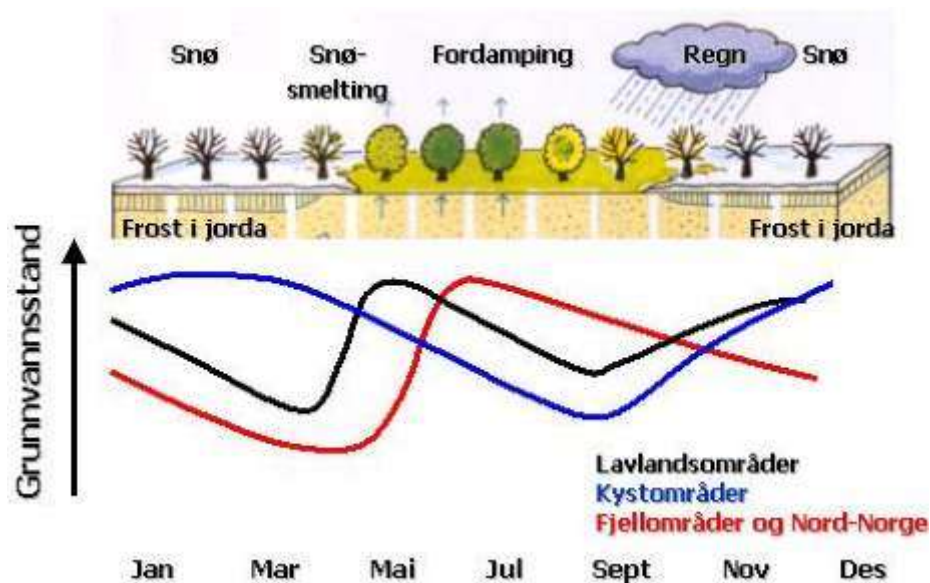
Sone	Navn	Areal m ²
1	Betongen	494811
2+3	Krossern 2	940744
4	Krossern 1	187185
5	Verven	120034
6	Verftstredet	140064
7	Kanalen øst	103802
8	Sundkaia	31567
9	Sundstredet	67933
10	Kongensgate	216534
11	Møllebyen	75561
12	Verket	40065



Figur 1. Avgrensning av soner for kommunalt avløp for overvann (farget skravering) og posisjoner for utplassering av passive prøvetakere i sørlige del av Mossesundet.

Mosselvas nedbørsfelt er langt større enn arealene som drenerer til det kommunale overvannsnett i sørlige del av Mossesundet (Figur 1). Den største ferskvannstilførselen til Mossesundet skjer derfor i all hovedsak via Mosselva. Avrenningen varierer over året og er avhengig av klima og grunnforhold. En del av nedbøren bidrar til grunnvannsdannelse og har derved en retensjon i nedbørsfeltet (jf. Figur 2). Klimaet bestemmer mengden tilgjengelig vann

via nedbør og fordampning, mens grunnforholdene bestemmer om vannet trenger ned (infiltrerer) i bakken slik at grunnvannsmagasinet fylles. Dersom fordampningen i et område er større enn nedbørsmengden vil det ikke skje noen nydannelse av grunnvann, og grunnvannsspeilet vil ligge dypt under bakkens overflate. I beregningen av mengde vann som drenerer til Mossesundet er det tatt utgangspunkt i NVEs beregninger (NVE-Atlas) av avrenning fra området (jfr. pkt. 4.5) og arealet av de ulike sonene (Tabell 1).



Figur 2. Grunnvannets naturlige fluktuasjoner i Norge, modifisert etter Skjeseth og Næsheim. Populærvitenskaplig magasin. www.nve.no

3.2 Potensielle kilder til forurensning i nedbørsfeltet

Det er kun registrert 6 lokaliteter med potensiell grunnforurensning i Moss- og Kambo-området (www.miljostatus.no). Disse omfatter tidligere Moss verft på Jeløya (saken er ikke avsluttet), Sundstredet 2 (saken er avsluttet), Moss Justisbygg (saken er avsluttet), Sandbukta (Peterson Lineboard) (saken ikke avsluttet), Tykkemyr (Peterson Lineboard) (saken er avsluttet) og Trolldalen kommunalt deponi (saken er avsluttet).

For å vurdere om det kan være andre aktiviteter som kan ha ført til forurensning i området har Moss kommune foretatt en kartlegging av tidligere og pågående virksomheter i Moss- og Kambo-området. Kartleggingen viste 31 virksomheter, enten nedlagte eller med fortsatt drift (Tabell 2). Oversikten er ikke fullstendig med hensyn til tidsrom for drift, type produksjon og aktuell forurensning.



Figur 3. Tidligere og pågående virksomheter i Kambo-området (øvre figur) og sørlige del av Mossesundet (nedre figur). Virksomheter i drift er markert med grønn skrift og nedlagte i svart skrift. For mer detaljer se Tabell 2.

Tabell 2. Oversikt over tidligere og pågående virksomheter som kan har ført til eller fører til forurensning i området. Kartleggingen er utført av Moss kommune.

Bedriftsnavn	Status	Produksjon
Betongen båthavn	I drift	Småbåthavn med opplag
Norsk Bjerglinskopanl	Nedlagt	???
Kværner	I drift	Sjøkabler
Homworthy	Nedlagt	???
Promee	Nedlagt	????
Jeløy Strandpark	I drift	Forvaltning av eiendom
Moss verft	Nedlagt	Produksjon av skip
Kjølekonservern	Nedlagt	Fryselager
Jeløy Båtsenter	I drift	Båtprodukter
Hesselberg Bygg	I drift	Mållingsprodukter
Moss Mekaniske	Nedlagt	Mekanisk Industri
Persil	Nedlagt	???
Olje mottak for Moss-glassverk	Nedlagt	Mottak råstoff
Pit stop	I drift	Bilverksted
B. Brynhildsen	Nedlagt	Betongprodukter
Skraphandel	Nedlagt	skrap
Oljelager/bulklager	Nedlagt	Oljelager
Norbllkk/Fobllkk	Nedlagt	Galvanisering
Steinulla bulk mottak	Nedlagt	Mottak råstoff
Vogt & Holst	Nedlagt	??
Mølla	I drift	Næringsmiddel
Moss Bryggeri	Nedlagt	Næringsmiddel
Peterson	I drift	Papir Industri
Sagbruk	Nedlagt	Sagbruk
Jerverk	Nedlagt	Jernverk
Felleskjøpet	I drift	Dyrefor / lager landbruksprodukter
Kambo fabrikk	Nedlagt	Kjemf
Movar IKS	I drift	Kloakkrenseseanlegg
Kambo marina	I drift	Marina
Kambo Båtforening	I drift	Småbåthavn med opplag
NSO Kambo	I drift	Spesialmottak oljeprodukter

I etterkant av nevnte kartlegging er det registrert ytterligere virksomheter, dette gjelder særlig Kambo. Følgende virksomheter er registrert i området:

- karosserifabrikk – nedlagt
- sandblåseverksted – nedlagt / nå kun omreisende blåsing
- Petrotank - verksted for tankbilpåbygg – i drift
- Keys marineservice – småbåtverksted – i drift
- Scanoil – omemballering av olje fra bulk til fat – nedlagt
- Scangas – omemballering av gass fra bulk til flaske – i drift

4. FELTARBEID OG METODE

4.1 Feltarbeid med utsetting av passive prøvetakere

Det ble satt ut passive prøvetakere, SPMDer (Semi Permeable Membrane Device) og DGTer (Diffusive Gradients in Thin films), på totalt 13 stasjoner. Av disse var 10 stasjoner i overvannskummer, en i Mosseelva, en i Kambobekken og en i sjøen utenfor sone 12 "Verket" (Tabell 1). Utsettingen ble utført 07.04.2010. Prøvetakerne sto ute i 27 dager og ble tatt inn igjen 04.05.2010.

Moss kommune hadde før utsetting sørget for en innretning i hver kum slik at vannet ble stuvet opp i kummen / utløpet og sørget derved for at prøvetakerne til enhver tid lå under vann (Figur 4). Dette er viktig for å få en kontinuerlig eksponering av prøvetakerne for vannet de står i. Dette gir et sikkert estimat og tidsintegret bilde av konsentrasjonen av de målte metallene og organiske miljøgiftene i perioden prøvetakeren sto ute. Prøvetakerne i elvene ble satt ut slik at det var god vannstrøm over prøvetakeren i hele eksponeringsperioden (Figur 5).

Oversikt over stasjoner, utsettingstidspunkt, vanntemperatur og vannfarge er gitt i Tabell 3.



Figur 4. Illustrasjon av avløpskummer for overvann for utsetting av passive prøvetakere 7.04.2010.



Figur 5. Lokalteter for utsetting av passive prøvetakere 20.04.2010. De to øvre fotoene er fra stasjonen i Mosseelva og de to nedre er fra stasjonen i Kambobekken. Rød pil indikerer plassering av prøvetakeren.

Tabell 3. Informasjon om feltarbeid og målinger på stasjoner for utsetting av passive prøvetakere i Moss og Kambo

Sone	Utsetnings - dato	Tidspunkt	SPMD/DGT dyp (m)	Vanndyp (m)	Vanntemp C	Vannfarge	Innhentings - dato	Tidspunkt	Vanntemp C	Vannfarge	Kond (us/cm)
Sone 5: Verven	07.04.2010	10:38	0,1	0,15	4	Klar	04.05.2010	08:40	5,7	Klar	460
Sone 4: Krossern 1	07.04.2010	11:05	0,1	0,12	4	Klar	04.05.2010	09:00	6,4	Klar	649
Sone 6: Verftstredet	07.04.2010	11:28	0,1	0,2	4	Klar	04.05.2010	09:18	6,7	Grålig	302
Sone 2&3: Krossern 2	07.04.2010	12:00	0,1	0,12	4	Klar	04.05.2010	09:40	6,5	Grålig	290
Sone 1: Betongen	07.04.2010	12:35	0,1	0,12	4	Klar	04.05.2010	10:00	5,9	Klar	93
Mosselva	07.04.2010	14:35	0,3	0,5	3,5	Turbid brungul	04.05.2010	13:17	8,5	Grålig gulbrun	247
Kambobekken	07.04.2010	15:20	0,25	0,3	3,5	Turbid gråbrun	04.05.2010	14:35	5,1	Blakket gråbrun	319
Sone 10: Kongensgate	07.04.2010	16:10	0,1	0,15	4	Klar lysgul	04.05.2010	12:17	5,7	Gul klar	158
Sone 11: Møllebyen	07.04.2010	16:30	0,1	0,2	4	Klar	04.05.2010	12:38	6,1	Grålig klar	247
Sone 9: Sundstredet	07.04.2010	16:55	0,1	0,2	4	Klar	04.05.2010	11:35	5,7	Grålig	460
Sone 8: Sundkaia	07.04.2010	17:20	0,1	0,15	4	Blakket grålig	04.05.2010	12:00	6,1	Blakket grålig	85
Sone 7: Kanalen øst	07.04.2010	17:55	0,1	0,15	4	Blakket lys grågul	04.05.2010	10:35	6,7	Grålig	350
Sone 12: Verket (i sjø)	07.04.2010	19:10	0,5	1	4	Blakket grålig gulbrun	04.05.2010	14:00	7,9	Blakket grålig gulbrun	3350

4.2 Prinsippet for passive prøvetakere

4.2.1 SPMD (Semi Permeable Membrane Device)

Hver stasjon ble utstyrt med et stålbur som inneholdt to SPMD-membraner (Figur 6). PAH16 og PCB7 ble analysert på en og samme membran. Det foreligger derfor en SPMD-membran i reserve som ikke er analysert. Dette er standard oppsett ved slike undersøkelser, og gjøres for å sikre at prøvetakingen gir de nødvendige data og mulighet for reanalyse(r). Hver SPMD-membran er tilsatt PRC (*Performance Reference Compounds* – indre standarder). Dette gir kontroll med diffusjon av de biotilgjengelige lipofile organiske mikroforurensningene som vandrer inn og ut av membranen i løpet av tidsperioden SPMD membranene står ute. Nærmere beskrivelse av prinsippet for SPMD er gitt i Vedlegg 1.



Figur 6. Passive prøvetakere. SPMD, 2 membraner spent opp (venstre bilde). SPMD-bur, 2 membraner montert inne i buret (høyre bilde). Buret er påmontert 3 DGTer.

4.2.2 DGT (Diffusive Gradients in Thin films)

DGT representerer en relativt ny metode for å bestemme labile ("biotilgjengelige") metaller i vannforekomster. DGT akkumulerer passivt labile former fra vann in-situ. Dette er en fordel i forhold til konvensjonell vannprøvetaking, ved at man unngår kontaminering i forbindelse med selve prøvetakingen og ved eventuell filtrering av vannprøven.

En DGT består av et membranfilter, et lag hydrogel (Chelex) som kontrollerer den diffusive transporten av metallene fra løsningen til en ionebytter som binder metaller. Labile metallioner i vannet diffunderer over filteret og laget med hydrogel, og konsentreres i ionebytteren. Basert på etablerte diffusjonslover og den spesifikke diffusjonsveien i DGTen kan konsentrasjonen av labile metaller i vannet beregnes. Beregningene er basert på mengde metallioner i resinen, eksponeringstid og temperaturen i vannet. Sistnevnte benyttes til å korrigere den molekylære diffusjonskoeffisienten for de ulike metallene. Nærmere beskrivelse av prinsippet for DGT er gitt i Vedlegg 1.

4.3 Kjemiske analyser

Hver SPMD membran leveres nedpakket i egen metallboks. DGTene ligger i egne plastposer med lynlås. Etter eksponering samles membranene og DGTene inn, legges i sin opprinnelige merkede metallboks og pose og sendes til godkjent laboratorium. SPMDene fryses ned like etter prøvetaking, før forsendelse. Det er analysert på PCB(7) og PAH(16). Analyseresultatene representerer en tidsintegrert (27 dager) gjennomsnittskonsentrasjon pr. liter vann i det punktet prøvetakerne sto ute.

Analysene av PAH og PCB er utført ved "Institute of public health" i Ostrava Tsjekkia (<http://www.zu.cz/chlen/>) og metaller ved Universitetet i Umeå. Kontakt for analysene har vært Exposmeter AB i Sverige (<http://www.exposmeter.com/>).

Alle analyserte parametere forekom i konsentrasjoner over deteksjonsnivå, med unntak av kvikksølv (Hg) og PAH-komponenten dibenzo(a,h)anthracene (se vedlegg 2).

4.4 Vurdering av miljøkvalitet

For å vurdere vannkvaliteten på overvannet i kummene og i elvene sammenlignes de beregnede konsentrasjonene med Veileder 01:2009 (Klassifisering av miljøtilstand i vann). Denne omfatter både miljøtilstand i ferskvann og kystvann. Det foreligger imidlertid pr i dag ikke tilstandsklasser for PCB i vann. I henhold til Klifs veileder 2230/2007 er det ikke funnet tilstrekkelig grunnlag for beregning av effektbaserte klassegrenser for PCB i vann. De fleste toksisitetsdata for PCB er fra tester av kommersielle blandinger og toksisiteten varierer sterkt mellom ulike kongener.

4.5 Beregning av tilførsler av miljøgifter

Som grunnlag for å beregne mengde (fluks) av metaller og organiske miljøgifter til Mossesundet er det tatt utgangspunkt i NVE sin database Atlas <http://arcus.nve.no/website/nve/viewer.htm>. I det aktuelle området i sørlige del av Mossesundet foreligger det målinger fra 7 punkter. For beregning av tilførsler med Mosselva er data fra NVE (2008) benyttet.

4.5.1 Vurdering av usikkerhet i tilførselsberegningene.

Flere faktorer bidrar til usikkerhet i resultater og beregninger. Disse er blant annet prøvetaking, beregning av vannmengder og kjemiske analyser. Det er ikke gjort forsøk på å bestemme den totale usikkerheten. Dette blant annet fordi det ikke er datagrunnlag for å beregne usikkerhet i avrenning i prøvetakingsperioden. NVE oppgir en variasjon fra 1960–1990 på +/-20% i forhold til middelveidien. For å få et sikkert estimat av mengde overvann i prøvetakingsperioden kunne vannføring vært målt. Det var imidlertid ikke rom for dette i denne undersøkelsen. Prøvetakingen har imidlertid foregått i samme tidsperiode på alle stasjoner. Eventuelle variasjoner vil således være den samme for alle stasjoner og vil derved ha liten betydning for å vurdere forskjeller mellom stasjoner.

De kjemiske analysene kan antas å ha en usikkerhet på +/- 10% på de rapportert verdiene.

Usikkerheten på prøvetaking antas å være relativt liten innenfor samme prøvetakingsperiode. Dette fordi alle prøvetakerne er fra samme "batch" (produksjon) og de har vært utsatt for lik eksponering (tid og temperatur).

For å belyse hvilken betydning usikkerhet i datamaterialet har for vurderingen av forskjeller i totaltilførsler fra de ulike sonene og elvene er det valgt en usikkerhet på 25% (5% fra prøvetaking, 10% fra analyse og 10% fra vannføring)

4.6 Statistiske analyser

Ved hjelp av programmet Statgraphics Centurion XV for Windows er det utført en prinsipal komponent analyse (PCA) på de 16 analyserte PAH-komponentene og de 7 analyserte PCB-kongenerene. Analysen sammenligner alle prøver og orienterer prøver og variabler etter likhet i et aksesystem. Orienteringer langs akse 1 (PC-1) er den mest fremtredende, mens akse 2 (PC-2), akse 3 osv. og representerer uavhengige sekundære og tertiære trender med avtagende viktighet. Variablene vises som vektorer i plottene, retningen indikerer økende variabel konsentrasjon, mens lengden indikerer styrken på økningen. For å eliminere betydningen av konsentrasjonsforskjeller mellom prøvene, som ville vært den mest fremtredende trenden, benyttes den relative fordeling (prosentfordelingen av de ulike PAH- eller PCB-komponentene) av de ulike variablene i analysen.

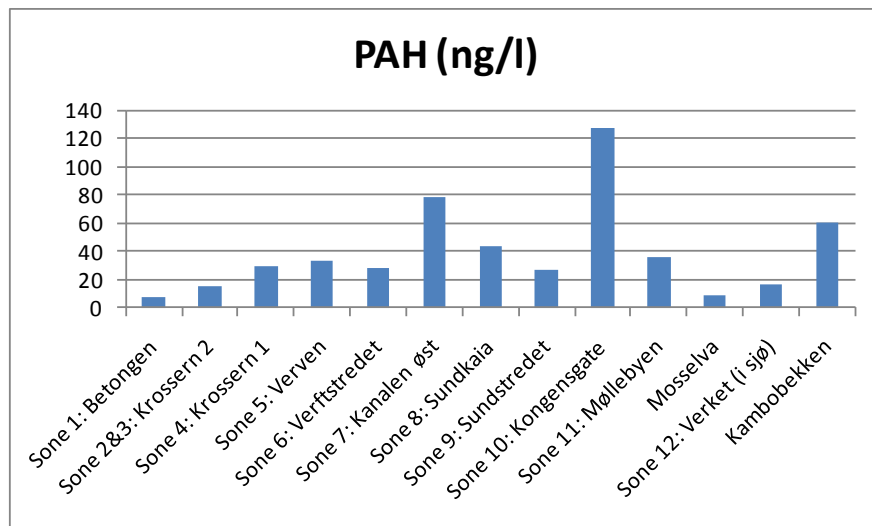
5. RESULTATER OG DISKUSJON

5.1 Observasjoner i overvannskummer og elveløp

For å kontrollere at kummene som var valgt ut for målinger ikke var påvirket av sjøvann ble det målt saltholdighet i overvannet under utsetting av de passive prøvetakerne. Målingene tydet på at samtlige overvannskummer kun førte ferskvann (Tabell 3). Farge og klarhet på vannet varierte mellom kummene og i elvene. Kambobekken hadde det mest turbide vannet (Figur 5). Det var relativt stor vannføring i alle kummer og i begge elvene ved utsetting av de passive prøvetakerne og noe lavere ved innhenting. Selv om vannføringen var lavere ved innhenting var alle prøvetakere dekket av vann. Eksponeringen ble derfor vurdert å være god for alle prøvetakerne.

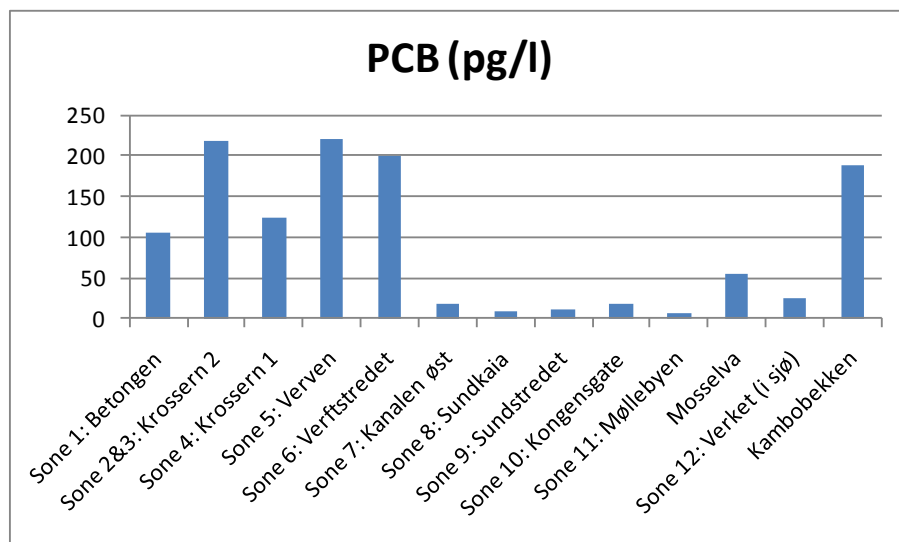
5.2 Konsentrasjoner av miljøgifter i overvann og elver

De høyeste konsentrasjonene av PAH ble registrert i overvann fra sone 10: Kongensgate, sone 7: Kanalen øst og i Kambobekken (Figur 7). PAH dannes ved ufullstendig forbrenning av organisk materiale og finnes således i avrenning fra byområder med mye biltrafikk. Sone 10 og 7 er eksempler på to slike områder. Det kan derfor ikke utelukkes at biltrafikk er en av kildene til de forhøyede konsentrasjonene. Konsentrasjonene av de enkelte PAH-komponentene er imidlertid ikke høyere enn at vannkvaliteten kan karakteriseres som god (Klifs miljøklasse II) (se vedlegg 2 for konsentrasjon av enkeltkomponenter av PAH).



Figur 7. Konsentrasjonen av PAH(16) i overvann og elver i Moss og Kambo. Konsentrasjonene er beregnet fra passive prøvetakere (SPMD) eksponert i perioden 7.4 – 4.5.2010.

De høyeste konsentrasjonene av PCB (7) ble registrert i overvann fra vestsiden av Mossesundet (Jeløya) og i Kambobekken (Figur 8). Miljøkvaliteten er ikke vurdert siden det ikke finnes kriterier for PCB i vann (jfr. kap. 4.4). Konsentrasjonene er av samme størrelse som målinger i sigevann fra avfallsfyllinger (Amundsen et al 2004).

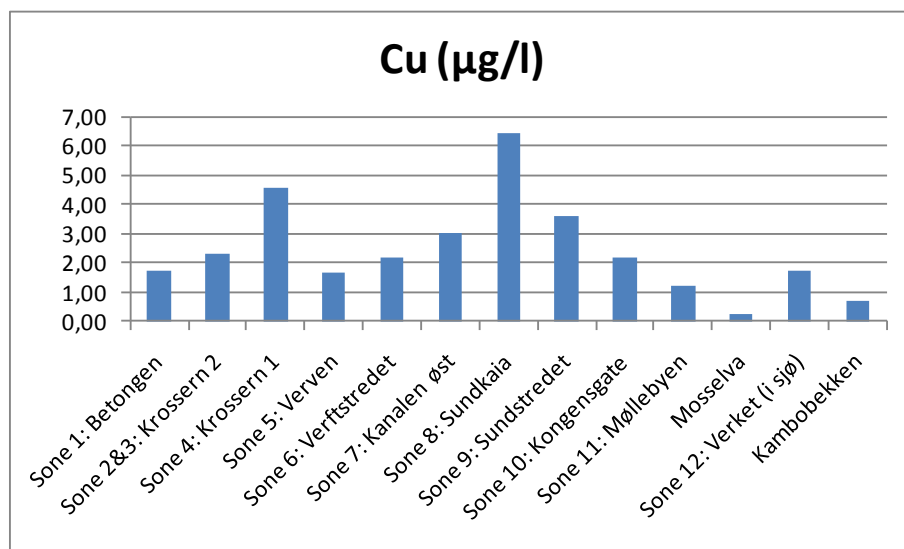


Figur 8. Konsentrasjonen av PCB(7) i overvann og elver i Moss og Kambo. Konsentrasjonene er beregnet fra passive prøvetakere (SPMD) eksponert i perioden 7.4 – 4.5.2010.

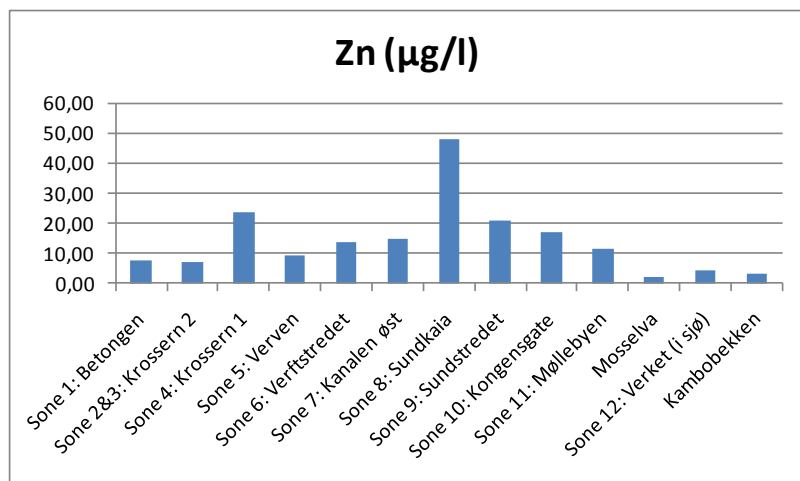
De høyeste konsentrasjonene av kobber og sink ble registrert i overvann fra sone 4: Krossern 1 og sone 8: Sundkaia. Begge metaller viser samme geografiske konsentrasjonsmønster mellom stasjoner (Figur 9 og Figur 10).

Sammenlignes konsentrasjonene av metaller med forslag til grenseverdier for miljøgifter ved naturlig avrenning fra deponier er det kun kobber og sink fra de to nevnte sonene som overskrider grenseverdien (Tabell 4). Det kan også nevnes at konsentrasjoner av kobber på <5 og <15 µg Cu/l tidligere ble ansett som hhv godt egnet og egnet som råvann til drikkevann (SFT 1992). Tilsvarende for sink er <30 og <60 µg/l.

Sammenlignes konsentrasjonene av metaller med grenseverdier gitt i veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sediment (TA-2229/2007) er det særlig kobber og sink som overskrider grenseverdien for risiko for toksiske effekter (PNEC = predicted no effect concentration) (miljøklasse II). Det er kun Mosselva som har konsentrasjoner av kobber og sink under PNEC (Tabell 5). Det betyr at overvann som renner ut i Mossesundet representerer en risiko for marine organismer i det vannet når ut i sjøen. Vannet vil imidlertid raskt fortynnes og ved en 10 gangers fortynning vil vannet fra sone 8: Sundkaia, som har den høyeste konsentrasjonen, være lavere enn PNEC for kobber.



Figur 9. Konsentrasjonen av kobber i overvann og elver i Moss og Kambo. Konsentrasjonene er beregnet fra passive prøvetakere (DGT) eksponert i perioden 7.4 – 4.5.2010.



Figur 10. Konsentrasjonen av sink i overvann og elver i Moss og Kambo. Konsentrasjonene er beregnet fra passive prøvetakere (DGT) eksponert i perioden 7.4 – 4.5.2010.

Tabell 4. Konsentrasjoner av metaller (µg/l) i overvann og elver fra Moss og Kambo. Konsentrasjonene er beregnet fra passive prøvetakere (DGT) eksponert i perioden 7.4 – 4.5.2010. De gule markeringene indikerer konsentrasjoner nær eller over grenseverdier for metaller ved avrenning fra deponier*.

Sone	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Sone 5: Verven	0,13	0,12	0,02	1,63	0,02	<0,0006	0,76	9,36
Sone 4: Krossern 1	0,18	0,06	0,04	4,57	0,02	<0,0006	1,48	23,56
Sone 6: Verftstredet	0,08	0,26	0,01	2,16	0,01	<0,0006	0,92	13,81
Sone 2&3: Krossern 2	0,06	0,09	0,02	2,29	0,01	<0,0006	0,82	7,12
Sone 1: Betongen	0,05	0,04	0,01	1,72	0,01	<0,0006	0,95	7,73
Mosselva	0,05	0,01	0,01	0,26	0,01	<0,0006	0,73	1,92
Kambobekken	0,09	0,005	0,01	0,69	0,01	<0,0006	0,73	3,35
Sone 10: Kongensgate	0,12	0,004	0,03	2,20	0,01	<0,0006	1,20	17,14
Sone 11: Møllebyen	0,19	0,01	0,01	1,19	0,01	<0,0006	0,46	11,23
Sone 9: Sundstredet	0,16	0,07	0,04	3,58	0,01	<0,0006	3,95	20,90
Sone 8: Sundkaia	0,13	0,06	0,04	6,42	0,03	<0,0006	3,43	47,85
Sone 7: Kanalen øst	0,03	0,06	0,01	2,99	0,03	<0,0006	1,33	14,60
Sone 12: Verket (i sjø)	0,29	0,04	0,04	1,74	0,01	<0,0006	0,47	4,26
Forslag grenseverdi ved naturlig avrenning fra deponi*	4,00	4	0,2	5	35	0,1	4	40

*For Cu er grenseverdien satt til 10*PNEC (predicted no effect concentration) og for Zn 1000*PNEC.

Tabell 5. Konsentrasjoner av metaller (µg/l) i overvann og elver fra Moss og Kambo. Konsentrasjonene er beregnet fra passive prøvetakere (DGT) eksponert i perioden 7.4 – 4.5.2010. Fargeangivelsen i cellene er iht. Veileder for klassifisering av miljøkvalitet (SFT TA-2229/2007)

Sone	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Sone 5: Verven	0,13	0,12	0,02	1,63	0,02	<0,0006	0,76	9,36
Sone 4: Krossern 1	0,18	0,06	0,04	4,57	0,02	<0,0006	1,48	23,56
Sone 6: Verftstredet	0,08	0,26	0,01	2,16	0,01	<0,0006	0,92	13,81
Sone 2&3: Krossern 2	0,06	0,09	0,02	2,29	0,01	<0,0006	0,82	7,12
Sone 1: Betongen	0,05	0,04	0,01	1,72	0,01	<0,0006	0,95	7,73
Mosselva	0,05	0,01	0,01	0,26	0,01	<0,0006	0,73	1,92
Kambobekken	0,09	0,005	0,01	0,69	0,01	<0,0006	0,73	3,35
Sone 10: Kongensgate	0,12	0,004	0,03	2,20	0,01	<0,0006	1,20	17,14
Sone 11: Møllebyen	0,19	0,01	0,01	1,19	0,01	<0,0006	0,46	11,23
Sone 9: Sundstredet	0,16	0,07	0,04	3,58	0,01	<0,0006	3,95	20,90
Sone 8: Sundkaia	0,13	0,06	0,04	6,42	0,03	<0,0006	3,43	47,85
Sone 7: Kanalen øst	0,03	0,06	0,01	2,99	0,03	<0,0006	1,33	14,60
Sone 12: Verket (i sjø)	0,29	0,04	0,04	1,74	0,01	<0,0006	0,47	4,26

Klassifisering av miljøkvalitet i hht SFTs veileder TA-2229/2007.

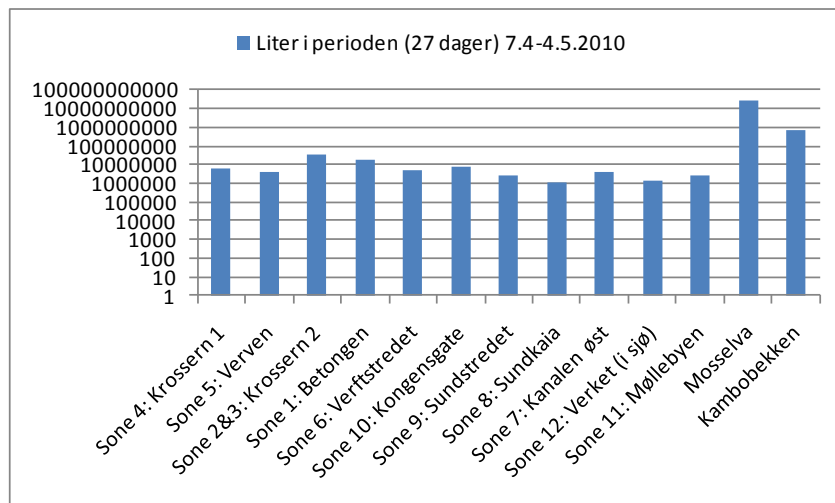
Miljøklasse	Bakgrunn	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
	I	II	III	IV	V

5.3 Tilførsler av metaller og organiske miljøgifter i overvann og elver

For å beregne tilførsler av metaller, PAH og PCB med elver og overvann til Mossesundet er det tatt utgangspunkt i NVE-Atlas. Her oppgis en midlere årsavrenning på 478 mm/år (+/- 20%) vann til sørlige del av Mossesundet. Målingene er fra 7 punkter og er basert på målinger i perioden 1961–1990. Videre er det benyttet midlere tilsig fra nedbørsfeltet til Kambobekken på 15,47 l/s/km². Nedbørsfeltet er på 19,46 km². Også disse målingene er fra perioden 1961–1990. For sonene rundt Mossesundet og Kambobekken er avrenningen multiplisert med arealet på respektive soner (Tabell 1) og nedbørsfelt. For Mosselva er "Avrenningskart for Norge 1961-1990" benyttet (NVE- 2008). Middelvannføringen nederst i Mosseelva er beregnet å være 11,4 m³/s hvilket tilsvarer en årlig avrenning på 16,6 l/s/km².

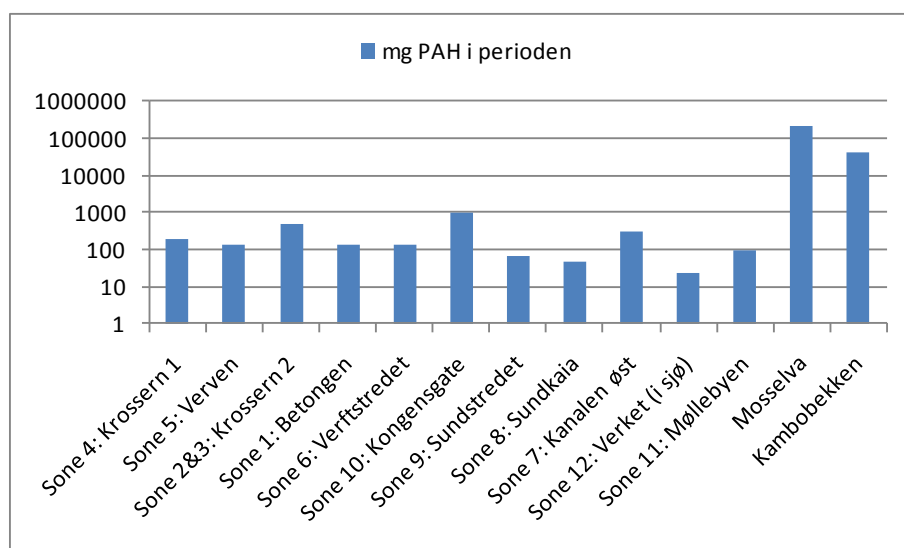
I NVEs datamateriale er avrenningen oppgitt på årsbasis. I den videre presentasjonen er mengden vann med tilhørende mengder metaller, PAH og PCB beregnet for tidsrommet prøvetakerne sto ute (Figur 11 til Figur 15).

Avrenningen av overvann fra de ulike sonene er proporsjonale med arealet på sonen (Tabell 1) og er beregnet å variere fra maksimum 17*10⁶ liter fra sone 1: Betongen til minimum 1*10⁶ liter fra sone 8: Sundkaia i prøvetakingsperioden. Tilførselen med Mosselva og Kambobekken er langt høyere henholdsvis 27 *10⁶ m³ og 0,7 *10⁶ m³ i prøvetakingsperioden. Dette betyr at selv med relativt lavere konsentrasjoner i vannet er total tilførsel fra Mosselva mye høyere, men tilførselen fra Kambobekken er også høy (Figur 11).



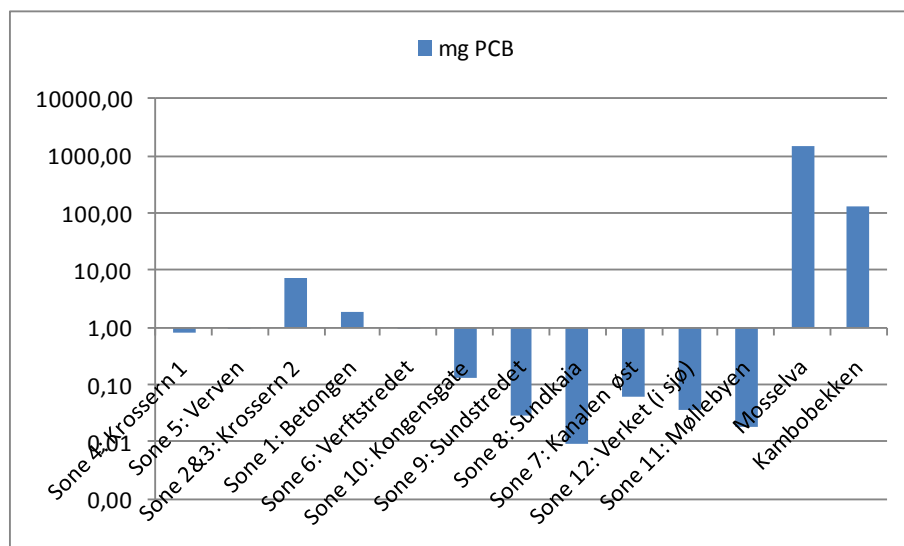
Figur 11. Beregnet mengde vann (liter) tilført Mossesundet fra overvann (sone 1-12), Mosselva og Kambobekken i perioden 7.4 – 4.5.2010 (27 dager). Vær oppmerksom på log-skala på y-aksen.

Mengden PAH tilført Mossesundet i prøvetakingsperioden varierte fra <100 mg til 100 g (Figur 12). Mosselva og Kambobekken står for det største bidraget. Overvannet fra sone 8: Kongensgate utgjør det største bidraget fra sonene. Bidraget fra denne sonen er høyere enn eksempelvis fra sone 2&3: Krossern 2, selv om arealet og vannmengden fra sone 8 er lavere enn sone 2&3.



Figur 12. Beregnet mengde PAH (mg) tilført Mossesundet fra overvann (sone 1-12), Mosselva og Kambobekken i perioden 7.4 – 4.5.2010 (27 dager). Vær oppmerksom på log-skala på y-aksen.

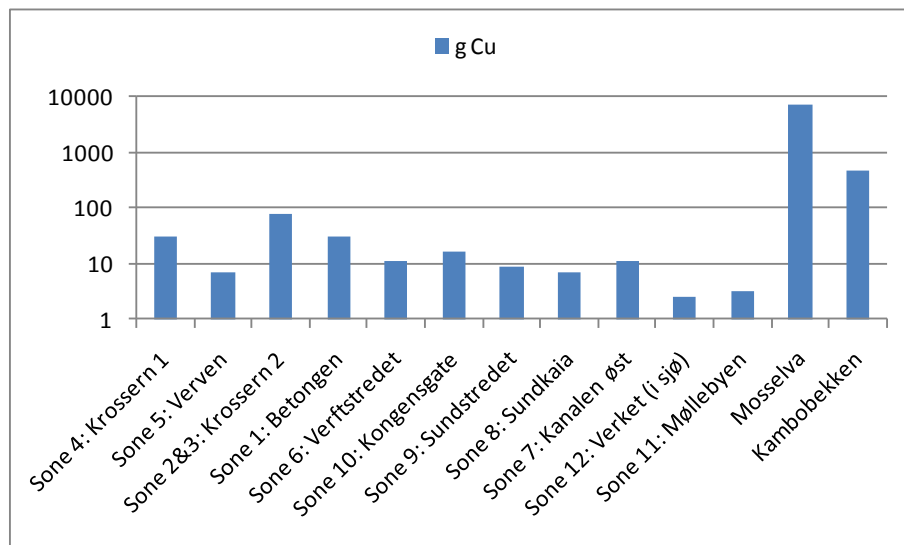
Mengden PCB tilført Mossesundet i prøvetaksperioden varierte fra 0,01 mg til 1 g (Figur 13). Mosselva og Kambobekken står for det største bidraget. Sone 2&3: Krossern 2, står for det største bidraget (7 mg i perioden) fra sonene. Denne sonen har i tillegg til sone 5: Verven og Kambobekken, de høyeste konsentrasjonene av PCB.



Figur 13. Beregnet mengde PCB (mg) tilført Mossesundet fra overvann (sone 1-12), Mosselva og Kambobekken i perioden 7.4 – 4.5.2010 (27 dager). Vær oppmerksom på log-skala på y-aksen.

Mengden kobber tilført Mossesundet i prøvetaksperioden varierte fra <10 g til 7 kg (Figur 14). Det største bidraget er fra Mosselva og Kambobekken med hhv. 7 kg og 0,5 kg i prøvetaksperioden. Omregnet til årlig bidrag tilfører Mosselva 95 kg kobber til Mossesundet. Til sammenligning fører Glomma årlig ca 50 tonn kobber til Glommaestuariet (Klif 2009).

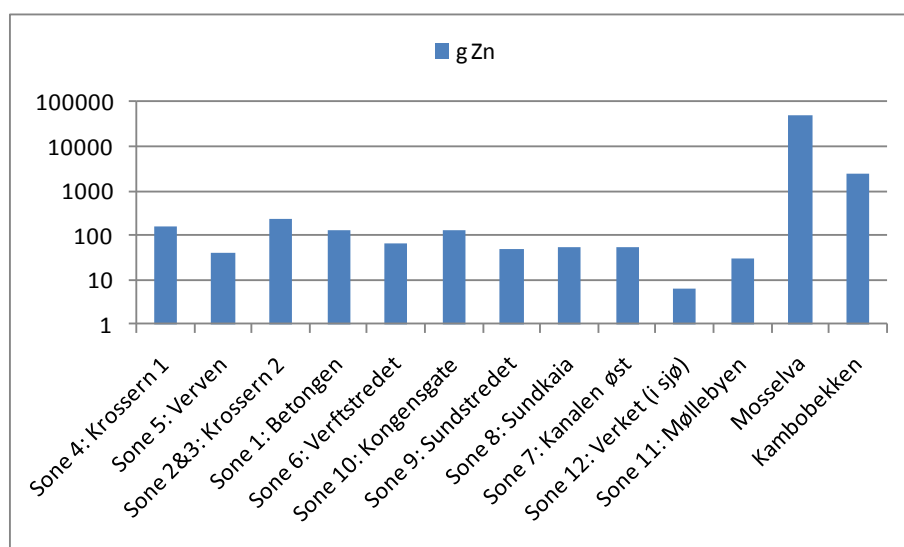
Sone 2&3: Krossern 2 har det største bidraget fra overvann. Konsentrasjonen i overvannet fra denne sonen er ikke av de høyeste (Figur 9), men totalbidraget blir relativt høyt siden arealet og vannmengden er relativt stor (Tabell 1 og Figur 14).



Figur 14. Beregnet mengde Cu (g) tilført Mossesundet fra overvann (sone 1-12), Mosselva og Kambobekken i perioden 7.4 – 4.5.2010 (27 dager). Vær oppmerksom på log-skala på y-aksen.

Mengden sink tilført Mossesundet i prøvetakingsperioden varierte fra <10 g til 51 kg (Figur 15). Det største bidraget er fra Mosselva og Kambobekken med hhv. 51 kg og 2 kg i prøvetakingsperioden. Omregnet til årlig tilførsel utgjør bidraget fra Mosselva 700 kg. Til sammenligning fører Glomma årlig ca 100 tonn sink til Glommaestuariet (Klif 2009).

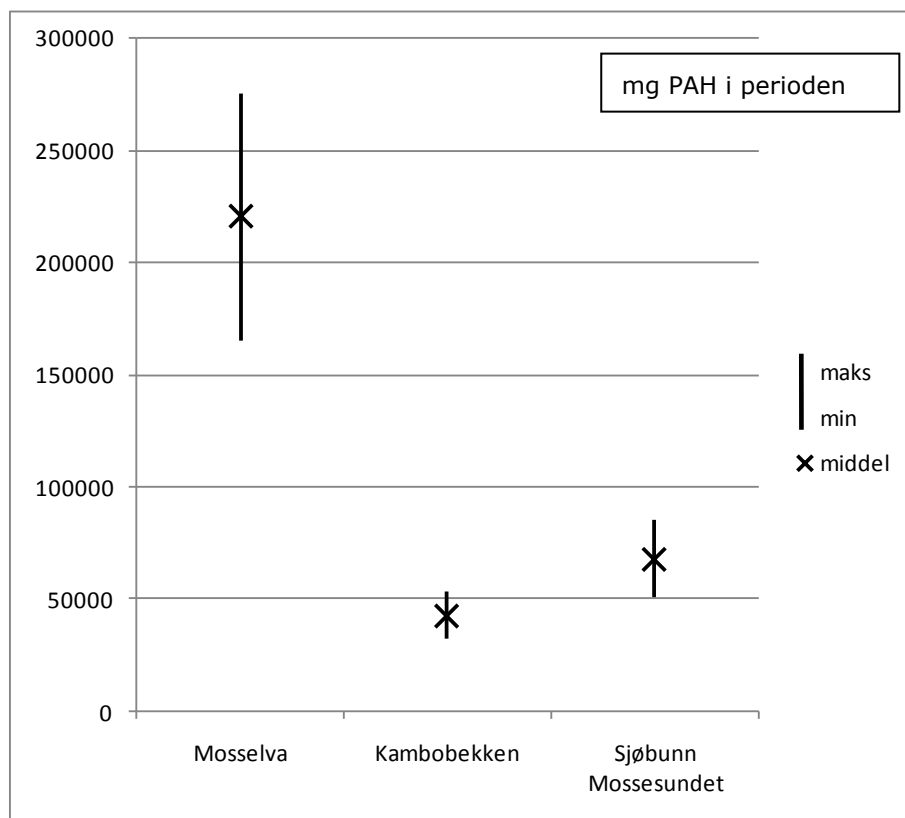
Sone 2&3: Krossern 2 har det største bidraget av sink fra overvann. Denne sonen hadde sammen med sone 8: Sundkaia, den høyeste konsentrasjonen av sink i overvannet (Figur 10).



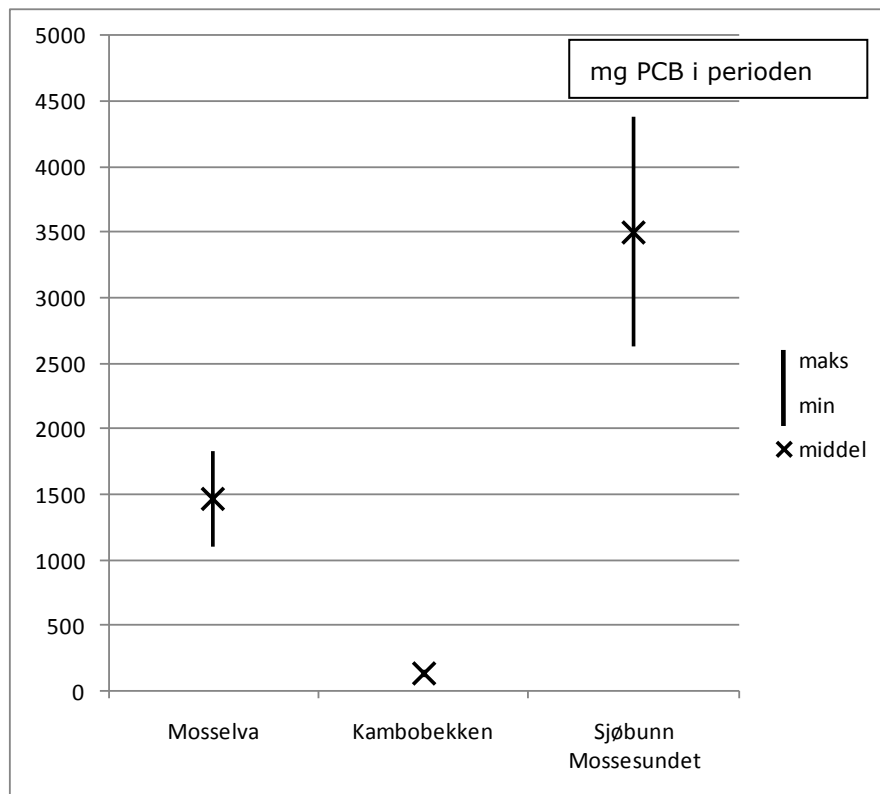
Figur 15. Beregnet mengde Zn (g) tilført Mossesundet fra overvann (sone 1-12), Mosselva og Kambobekken i perioden 7.4 – 4.5.2010 (27 dager). Vær oppmerksom på log-skala på y-aksen.

5.4 Bidrag av forurensning fra land i forholdt til forurenset sjøbunn

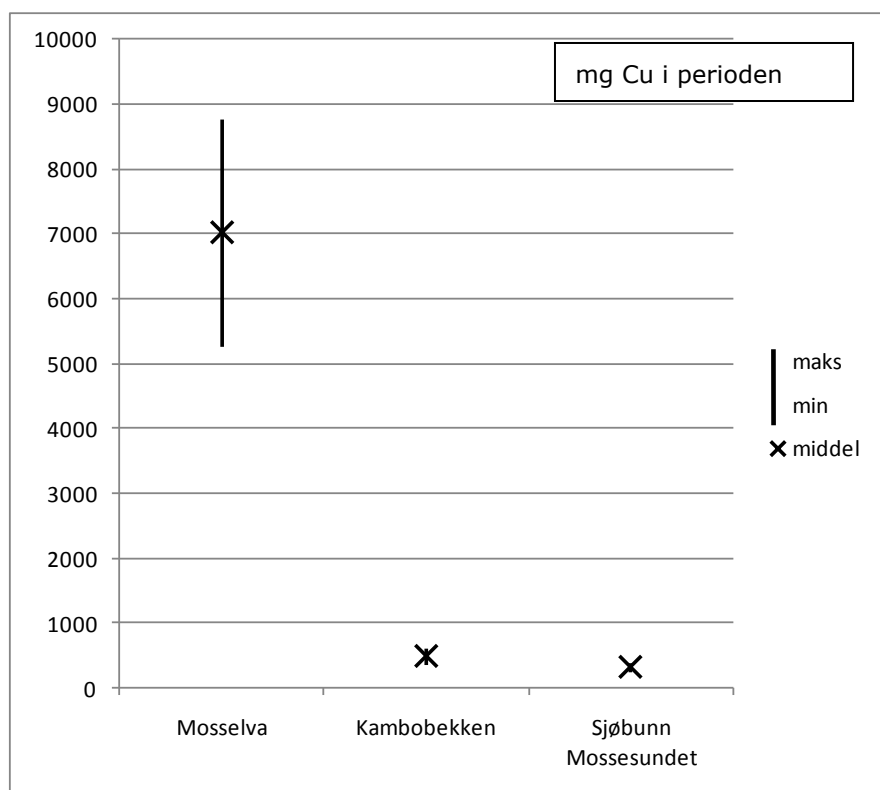
Ved undersøkelsene av miljøgifter i bunnsedimenter i sørlige del av Mossesundet og ved Kambo 2009 (Rambøll 2010) ble spredning av forurensning fra bunnsedimentene beregnet. I det følgende er disse beregningene sammenlignet med foreliggende beregninger av tilførsler fra Mosselva og Kambobekken, de to største landbaserte kildene i området (Figur 16 til Figur 19). Mosselva står for det største bidraget av PAH, kobber og sink, mens sjøbunnen i sørlige del av Mossesundet (total tilførsel fra 340 000 m² sjøbunn) står for det største bidraget av PCB. (Figur 16 til Figur 19). Selv med en usikkerhet på 25 % er det signifikante forskjeller mellom de beregnede tilførslene.



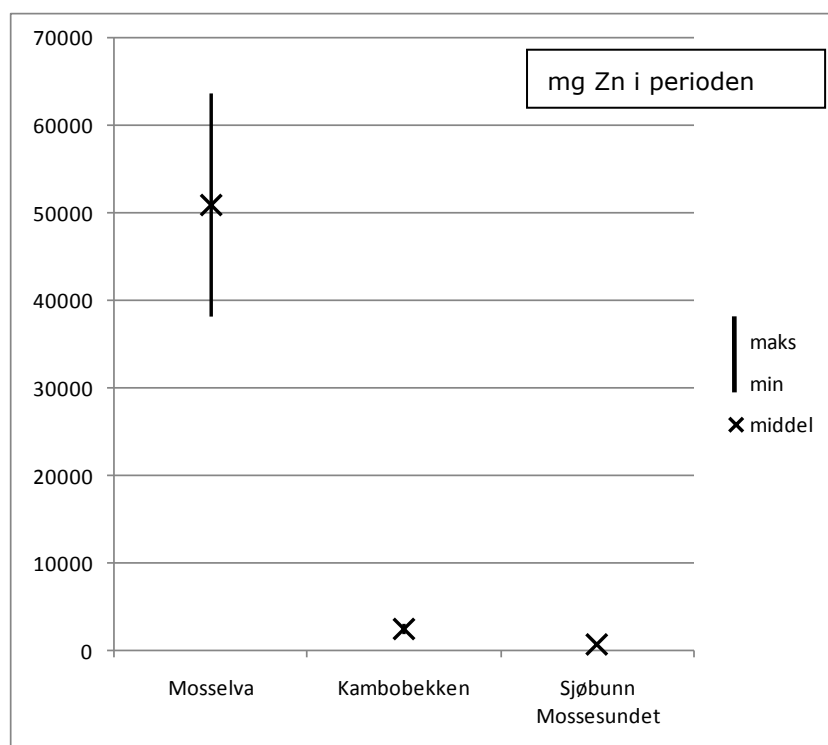
Figur 16. Forskjeller i tilførsel av PAH fra Mosselva og Kambobekken (mg i prøvetaksperioden) samt i spredning fra forurenset sjøbunn (Rambøll 2010). Det er angitt en usikkerhet på 25 %.



Figur 17. Forskjeller i tilførsel av PCB fra Mosselva og Kambobekken (mg i prøvetakingsperioden) samt i spredning fra forurenset sjøbunn (Rambøll 2010). Det er angitt en usikkerhet på 25 %.



Figur 18. Forskjeller i tilførsel av kobber fra Mosselva og Kambobekken (g i prøvetakingsperioden) samt i spredning fra forurenset sjøbunn (Rambøll 2010). Det er angitt en usikkerhet på 25 %.

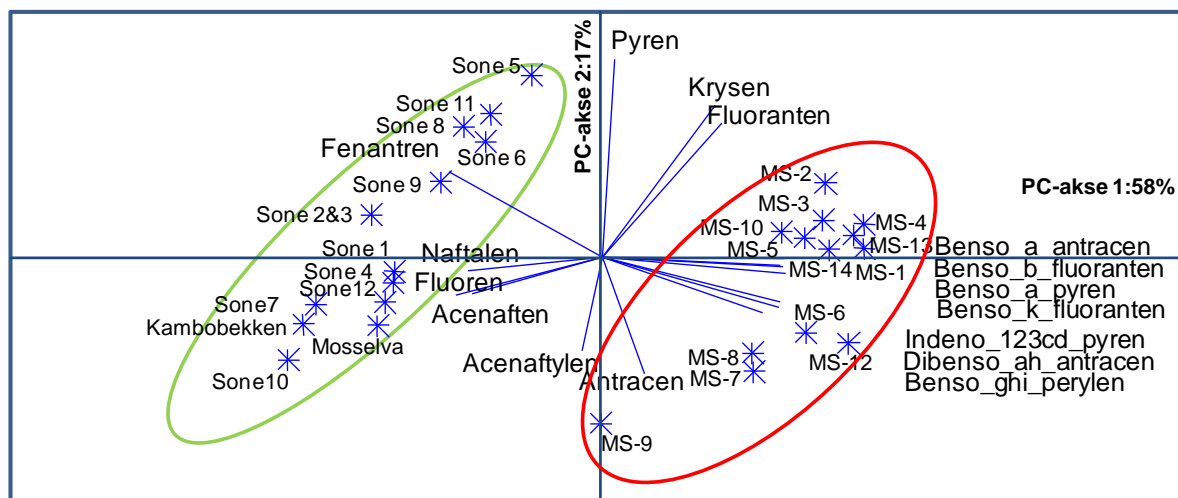


Figur 19. Forskjeller i tilførsel av sink fra Mosselva og Kambobekken (g i prøvetakingsperioden) samt i spredning fra forurenset sjøbunn (Rambøll 2010). Det er angitt en usikkerhet på 25 %.

5.5 Forskjeller i komponentsammensetning av PAH og PCB.

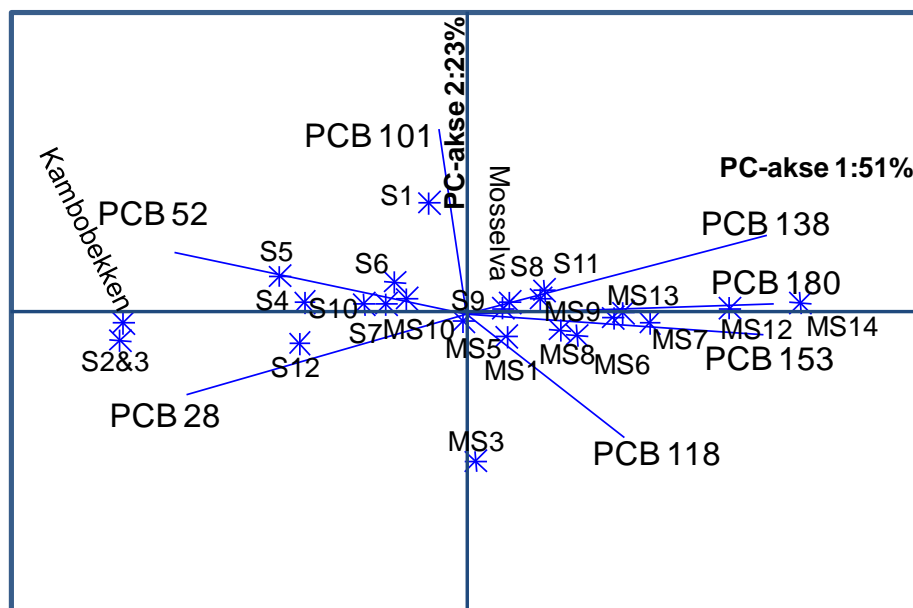
Ulik sammensetning av PAH- og PCB-komponenter i vann kan gi indikasjoner på tilførsler fra ulike kilder. For å kunne vurdere ulikheter i komponentsammensetningen ble det utført en prinsippal komponent analyse (PCA, jfr. kap. 4.6). For å eliminere betydningen av forskjeller i konsentrasjon, som ville overskygge andre sammenhenger, ble relativ fordeling benyttet. PAH-komponenten dibenzo(a,h)anthracene ble ikke påvist, her ble deteksjonsgrensen benyttet (varierte fra 0,01 til 0,048 ng/l). Den relative fordelingen av PAH og PCB ble sett i sammenheng med fordelingen av de samme komponentene i bunnsedimenter fra Mossesundet (Rambøll 2010) (Figur 20 og Figur 21).

Analysen viser som forventet at alle prøver fra passive prøvetakere har en relativt større andel av de lettere PAH-komponentene (naftalen, fluoren osv) enn prøver av bunnsedimentene i sundet (Figur 20). Prøver fra passive prøvetakere grupperer seg sammen innenfor den grønne sirkelen i figuren. Videre viser plottet en nær beliggenhet av prøvene fra Mosselva, Kambobekken, Sone 10: Kongensgate og sone 7: Kanalen øst. Disse prøvene har således en større likehet i PAH-sammensetning enn øvrige prøver. Totaltilførsler fra disse sonene og elvene var relativt høyere enn øvrige områder (med unntak av sone 2&3: Krossern 2) (jfr. Figur 12). Dette støtter antagelsen om at kilden til PAH fra disse områdene er diffus avrenning fra trafikkerte områder. Videre viser plottet at MS-9 (ligger ved utløpet av Mosselva) har en relativt større andel av acenaftylen og antracene enn øvrige sedimentstasjoner (markert MS). Sedimenter fra dypområdet i sundet (MS-7 og -8) og stasjonen ved utløpet av Kambobekken (MS-12) har også relativt likere sammensetning enn øvrige sedimentstasjoner fra vestsiden av Mossesundet. Dette kan tyde på påvirkning fra samme kilde. Sedimentprøvene fra vestsiden av sundet er karakterisert av de tyngre PAH-komponentene som benzo(a)pyren. Samlet tyder dette på at vestsiden av sundet er påvirket av en annen PAH-kilde enn østsiden og dypområdene i sundet.



Figur 20. Prinsipal komponent analyse (PCA) av relativ fordeling av PAH-komponenter i overvann og elver i Moss og Kambo (basert på bruk av passive prøvetakere) (punkter innenfor grønn sirkel) og bunnsedimenter i Mossesundet (punkter innenfor rød sirkel, data fra Rambøll 2010).

Tilsvarende analyse av relativ fordeling av PCB-kongener i overvann og elver (passive prøvetakere) og sedimenter viser som for PAH at overvann og elver har en relativ større andel av lavklorert PCB sammenlignet med bunnsedimentene (Figur 21). Kambobekken og overvann fra sone 2&3: Krossern 2, skiller seg ut med en relativt høyere andel av PCB 28 og 52. Disse to sonene hadde i tillegg blant de høyeste konsentrasjonene av PCB i overvannet. PCB28 og 52 er mer vannløslige enn øvrige analyserte PCBer, en høy andel av disse kan derfor indikere nærhet til en PCB-kilde. Den høye andelen av de lavklorete PCBene ble imidlertid ikke gjenfunnet i sedimentene ved utløpet av Kambobekken (MS12).



Figur 21. Prinsipal komponent analyse (PCA) av relativ fordeling av PCB-kongener i overvann og elver i Moss og Kambo (basert på bruk av passive prøvetakere). Punkter betegnet S er data fra passive prøvetakere og punkter betegnet MS er data fra bunnsedimenter i Mossesundet (Rambøll 2010).

5.6 Rangering av områder basert på forurensning

Siden Mosselva står for den største tilførselen av ferskvann til Mossesundet blir totaltilførselen av metaller, PAH og PCB i ferskvann også relativt høy. Grunnet de store tilførselsmengdene vann blir konsentrasjonene av metaller, PAH og PCB fortynnet og derved relativt lave. Konsentrasjon av PCB er imidlertid høyere sammenlignet med PCB i overvann fra en del av sonene. Orienterende analyser av sedimenter fra Mosselva (Moss kommune, upubliserte data) viser overkonsentrasjoner (større enn Klifs miljøklasse II) av metaller og organiske miljøgifter i sedimenter fra Mosselva. Dette tyder på uavklarte kilder i nedbørsfeltet.

Etter Mosselva utgjør Kambobekken den neste største ferskvannskilden til sundet. Det er påvist relativt høy konsentrasjon av PCB i elva og sammensetningen av PCB kan tyde på nærhet til en kilde. Dette kan forklare de høye konsentrasjonene av PCB som er påvist i sedimentene ved Kambo (Rambøll 2010).

Bidraget av metaller, PAH og PCB fra overvann er lite i forhold til bidraget fra Mosselva og Kambobekken. Konsentrasjonene av PCB i overvann fra vestsiden av sundet er imidlertid de høyeste i området, med maksimum i sone 2&3: Krossern 2. På østsiden av sundet er det sone 10: Kongensgate som har høyest konsentrasjon av PAH og sone 8: Sundkaia som har høyest konsentrasjon av metaller, særlig kobber og sink.

6. KONKLUSJON OG ANBEFALINGER

Foreliggende undersøkelser tyder på at Mosselva gir et større bidrag av metaller og PAH til Mossesundet enn sjøbunnen i området. Det er imidlertid større spredning av PCB fra forurenset sjøbunn i sundet enn fra Mosselva, Kambobekken og overvann.

Før det utføres eventuelle tiltak mot forurenset sjøbunn må kilder på land være under kontroll. Basert på funnene diskutert i foreliggende rapport anbefales det å klarlegge om det er aktive kilder i følgende områder:

- Mosselva: det anbefales en strategisk kartlegging av metaller og organiske miljøgifter i sedimentene i elva. Det bør tilstrebes å legge sedimentstasjonene i akkumulasjonsområder opp mot potensielle kilder. Foreliggende kartlegging er basert på måling av løste metaller, PAH og PCB. Det bør derfor vurderes om miljøtilstanden i sedimenterende materiale i ferskvannsforekomstene skal undersøkes.
- Kambobekken: kilden til PCB bør avklares
- Sone 2&3: Krossern 2: kilden til PCB bør avklares. Dette bør sees i sammenheng med øvrige områder langs vestsiden av Mossesundet.
- Sone 10: Kongensgate: kilden til PAH bør avklares.
- Sone 8: Sundkaia: kilden til kobber og sink bør avklares.

7. REFERANSER

Amundsen, C.E., Snilsberg, P, Turtumøygard, S og Stubberud, H. 2004. Sammenstilling av resultater fra screening-analyser av sigevann fra avfallsfyllinger. Jordforsk-rapport 107/04, SFT TA-2075/2005.

Direktoratsgruppa Vanndirektivet, 2009. Veileder 01:2009 Klassifisering av miljøtilstand i vann, 179 s. (http://www.vannportalen.no/Klassifiseringsveilederen_ny_profil_nett_red_FcG5S.pdf.file)

Klif 2009. Riverine inputs and direct discharges to Norwegian coastal waters. TA-2569/2009, 121 s.

NIFES 2010 a. Undersøkelser av miljøgifter i fisk og skalldyr i Mossesundet som utgangspunkt for kostholdsråd – del 1: Fisk, NIFES rapport av 9 mars 2010, 12 s.

NIFES 2010 b. Undersøkelser av miljøgifter i fisk og skalldyr i Mossesundet som utgangspunkt for kostholdsråd – del 2: Skjell, NIFES rapport av 26 mai 2010, 7 s.

Rambøll 2010. Miljøgifter i Mossesundet 2009. Rambøll rapport av 30.04.2010, 131 s.

SFT 2007. Veileder for klassifisering av miljøgifter i vann og sediment. TA-2230/2007, 11 s.

SFT 1992. Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann. SFT-veiledning nr 92:06.

NVE 2008. Flomberegninger for Vannsjø og Mosseelva, NVE rapport 3- 2008, 18 s.

8. VEDLEGG 1: PRINSIPPET FOR PASSIVE PRØVETAKERE

8.1 LDPE-SPMD (Low Density PolyEthylen – Semi Permeable Membrane Device)

Innledning:

Passiv prøvetaking av ioner og molekyler i vann har gjennom de siste 5-10 år blitt etablert som kraftfulle metoder i overvåkingen av vannforekomster. Utsagnskraften til en SPMD (oppfinnere James N. Huckins og Jimmy D. Petty, USGS, USA 1980) er mer nøyaktig enn en vannprøve, og vil gi et bilde av hva som er virkelig biotilgjengelig i økosystemet som overvåkes.

Beskrivelse av systemet:

Det benyttes LDPE - SPMD membraner tilsatt PRC (*Performance Reference Compound*) til overvåking av utlekking av hydrofobe organiske mikroforurensninger (OMF). Membranen er en lang flat myk plasttube, 91,5 cm lang, 2,5 cm bred, med en veggtykkelse på $\sim 80 \mu\text{m}$. Membranen er laget av lavtetthets polyetylen (*LDPE = low density polyethylene*, *SPMD = Semi Permeable Membrane Device*) er tilsatt 1 ml (0,95 g) syntetisk triolein (*1,2,3-tri-(cis-9-octadecenoyl) glyserol*) på laboratoriet og deretter forseglet. Triolein er et nøytralt høy-molekylærvekts lipid, > 600 Dalton (Huckins et al., 1997), med molekylvekt på over 700 g/mol, og utgjør hovedbestanddelen av nøytralt fett i fisk. Den tilsatte trioleinen danner en tynn væskefilm som fordeler seg jevnt utover i hele lengden i SPMD membranen, det oppnås da maksimalt forhold mellom overflate og volum.

Indre standard i SPMD:

PRC tilsettes membranen for å ha kontroll på hva som diffunderer inn, og hva som diffunderer ut av membranen vha osmose. PRC stoffene som er tilsatt forekommer ikke, eller i liten grad i naturen og kommer derfor ikke i konflikt med de organiske mikroforurensningene man ønsker å spore. Det velges PRC stoffer med ulik molekylstørrelse for å få kontroll med opptaket av tilsvarende molekylstørrelser i vannmassen som overvåkes.

Anvendelse:

Siden triolein utgjør hovedbestanddelen av nøytrale lipider i mange akvatiske organismer sammenlignes denne prøvetakingsmetoden med de passive prosesser som foregår ved diffusjon av kontaminanter gjennom gjelleepitelet hos fisk.

SPMD membranene har poreåpninger på 5 - 10 Å (Ångström, tilsvarende 0,5 - 1 nm) hvor kun kjemiske stoffer med molekylvekt < 600 Dalton kan passere, dvs. i prinsippet bare løste stoffer (Huckins et al., 1997). Cellemembranen hos fisk har poreåpninger på 9 - 11 Å. SPMD membranen kan derfor sies å etterligne naturlige bioakumuleringsprosesser. Opptak av organiske forbindelser i SPMD kan derved sammenlignes med opptaket av de samme forbindelsene i fisk og skjell på en enkel og presis måte.

Det skal bemerkes at lipid konsentrasjonen i SPMD membranen er mye høyere enn i fisk og skjell, i tillegg er selve membranen lipid lignende.

En SPMD membran har derfor et høyere opptak av hydrofobe kontaminanter enn gjellelev hos for eksempel fisk.

Membran tykkelse, overflate, og substrat volum er faktorer som sterkt innvirker på den tiden det tar før likevekt mellom SPMD membranen og vannfasen oppnås. Opptak i SPMD membranen er

først og fremst en funksjon av motstanden i membranen. Massetransportskoeffisienten for de enkelte PCB/PAH kongener gjennom SPMD membranen er kontrollert av tykkelsen og overflatearealet til membranen (Skei et.al 2000).

Tverrsnittdiameteren av de fleste organiske molekyler er litt mindre enn poreåpningene i SPMD membranen og har derfor mulighet for å transporteres inn i prøvetakeren. Partikler og kolloider er for store til å transporteres gjennom poreåpningene i membranen (Huckins et al., 2002). SPMD membraner med triolein har vist seg å være svært effektive med hensyn til å ekstrahere persistente organiske forbindelser som PCB/PAH/SnOrg/Dioxsin mm. både i vann og fra luft. Det kan benyttes en SPMD membran til PCB/PAH i kombinasjon, mens parametere som SnOrg (TBT)/Dioxsin/brommerte flammehemmere trenger en membran for hver enkelt stoffgruppe.

Opptak:

Som betegnelsen organiske hydrofobe forbindelser tilsier, løses slike forbindelser dårlig i vann men bedre i fett (lipofile). En SPMD-membrans evne til og oppkonsentrere en organisk forbindelse fra vann, er således avhengig av vannkonsentrasjonen av forbindelsen, og den enkelte forbindelses KTW (fordelingskoeffisienten triolein-vann, dvs. forholdet mellom evnen til å løses i vann i forhold til i triolein (fett)) (Huckins et al., 2002). Når en semi-permeabel membran eksponeres i forurenset vann, oppstår det en konsentrasjonsgradient mellom vannet og membranen. De fettløslige organiske forbindelsene vil diffundere fra vannet og inn i den fettrike membranen. SPMD membraner eksponeres vanligvis for kontaminering over et valgt tidsrom, slik at innholdet i membranen etter eksponering representerer et tidsintegret opptak. Eventuelle episodiske utslipp i et område vil dermed kunne registreres (Huckins et al., 2002). Opptaksraten av kontaminanten i en SPMD defineres som antall liter vann renses for kontaminanten med en SPMD per dag (liter/døgn). Det vil si at opptaksraten er uavhengig av konsentrasjonen av kontaminanten i den omkringliggende vannfasen. Opptaksraten i SPMD membranen påvirkes blant annet av vannets temperatur og begroing/nedslamming på utsiden av membranen (Huckins et al., 2002).

Temperaturen har betydning for opptak av organiske miljøgifter som PCB/PAH/ Snorg/Dioxsin etc. i SPMD membranen. Når temperaturen i vannfasen øker forsterkes opptaket. Opptaksoptimum er ved ca. +18 °C hvor en membran av denne type og størrelse kan ekstrahere 5 liter pr døgn.

Temperaturfaktorens innvirkning på opptakshastigheten i LDPE-SPMD viser seg ikke å være lineær, men mer eksponentiell (Bergqvist, Per-Anders, ExposMeter Hb pers.med). Likevekt mellom OMF i vannfasen og trioleinen i SPMD membranen oppnås vanligvis i løpet av 30 dager, avhengig eksempelvis av kloreringsgrad av de enkelte PCB kongener. Det bør påpekes at membranene i større grad oppkonsentrerer lavklorerte forbindelser enn høyklorerte (Schaanning et al., 1998). Dette vil man kunne se hvis man sammenligner opptak i blåskjell med opptak i SPMD.

Begroing:

Store mengder begroing av mikroalger, slam og fett etc. på membranen kan begrense opptaket med 30 - 70% (Prest et al., 1995, Huckins et al., 2002). Dette kan kompenseres med og forlenge eksponeringstiden fra 1 til 2 måneder. Opptaksraten influeres ikke av vannets saltholdighet (Huckins et al., 1997). I de fleste feltforsøk har man oppnådd likevekt i systemet fra 7 - 30 dager avhengig av stoffenes egenskaper. Generelt tas stoff med liten molekylstørrelse, lav molekylvekt og eksempelvis lav kloreringsgrad lettere opp enn større, tyngre komponenter (Følsvik et.al.2002). SPMD tar effektivt opp PCB kongener med inntil 6 klor, og deretter er opptakskurven sterkt dalende for høyere klorerte kongener.

Utplassering i felt:

Ved eksponering av SPMD membraner i vann må man ta hensyn til membranens evne til å ta opp luftbårne organiske miljøgifter (Huckins et al., 1996). Til dette formålet benyttes en felt blindprøve. Dette er en egen SPMD membran som eksponeres for luft i umiddelbar nærhet av der man monterer membranene i den tiden det tar fra forsøksmembranene er tatt ut av boksene og satt ut i vannet, og tiden det tar fra membranene er tatt opp av vannet til de er trygt forseglet i egne rene oppbevaringsbokser ved innsamling. Felt blindprøven vil da inneholde kontaminering fra atmosfæren, og eventuell annen kontaminering som vil kunne oppstå under utsetting og innhenting. I tillegg til feltblindprøven beholdes en laboratorieblindprøve, dette er en ueksponert membran fra samme membranserie.

REFERANSER

Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., and Lebo, J.A. (1993). Lipid – Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2489 – 2496

Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Orazio, C.E., Prest, H.F., Tillit, D.E., Ellis, G.S., Johnson, B.T., Manuweera, G.K. (1996). Semipermeable membrane devices (SPMD) for the concentration and assesment of bioavailable organic contaminants in the aquatic environment. *Techniques in Aquatic Toxicology*. Red. Ostrander, G.K.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Clark, R.C., Gibson, V.L. (1997). SPMD technology; A tutorial.

Huckins, J.N., Petty, J.D., Prest, H.F., Clark, R.C., Alvarez, D.A., Orazio, C.E., Lebo, J.A., Cranor, W.A., Johnson, B.T (2002). A guide to the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborn hydrophobic organic contaminants. American Petroleum Institute – publication number 4690.

Prest, H.F., Richardson, B.J., Jacobsen, L.A, Vedder, J. and M.Martin (1995). Monitoring organochlorines with semi-permeable membrane devices (SPMDs) and mussels (*Mytilus edulis*) in Corio bay, Victoria, Australia. *Env. Toxicol.and Chem.*, 14, 543-553.

Schaanning, M., Bakke, T. og Tellefsen, T. (1998). Miljøovervåking i Sandefjordsfjorden og Indre Mefjorden 1997/98. Kartlegging av kilder til miljøgifter. NIVA-rapport 3935-98, 37 s.

Skei, J og Tellefsen, T. (2000). Tiltaksorienterte miljøundersøkelser i Sørfjorden og Hardangerfjorden år 2000. Kartlegging av PCB i indre Sørfjorden ved hjelp av semi-permeable lavtetthets polyetylen membraner (LDPE- SPMD). NIVA-rapport 4319-2000, 19 s.

8.2 DGT (Diffusive Gradient in Thin films)

Innledning:

Metaller i vann og sediment foreligger i forskjellig tilstand, løst eller bundet. Geokjemiske og biokjemiske utvekslingscykluser av metaller mellom sjøvann, sediment, porevann og biota er oftere påvirket av de løste mobile fraksjonene av metaller enn av de bundne og stasjonære fraksjonene, selv om de førstnevnte forekommer i lavere konsentrasjoner enn de sistnevnte.

I mange tilfeller vil opptak av spormetaller i akvatiske organismer skille seg både fra målt totalmengde – (inkl partikler/komplekser) og løst mengde som er de vanlige måtene å inndele metallinnholdet i vannprøver. Det er vanlig å definere løste forbindelser som stoffer mindre enn 0,4µm. Ved prøvetaking med DGT blir partikulære og sterkt kompleksbundne metaller ekskludert på en måte som tilsvarer deres utilgjengelighet for biota. Resultatene er derfor ikke direkte sammenlignbare med totalinnholdet eller løst mengde metaller i konvensjonelle vannprøver.

Beskrivelse av systemet:

Den enkle prøvetakeren i plast inneholder et filter, et hydrogel (Chelex - chelating imino diacetate) og en ionebytter. Metallionene i vannet diffunderer gjennom filteret og gelen, for siden å bli tatt opp i ionebytteren. DGT favoriserer de vanligste prioriterte labile tungmetallene (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) som det måles på i forbindelse med undersøkelser av kontaminerte havneområder, utlekking fra gruver, lekkasje fra fyllinger og industri i tilknytning til vassdrag og innsjøer. I tillegg kan hovedelementer som Al, Fe, Mn, S etc analyseres for lettere å kunne forstå de kjemiske prosessene i området som overvåkes.

Arsen (As) og kvikksølv (Hg) krever egne DGTer som er ladet med andre typer gel.

Pr i dag klarer DGT prøvetakerne å absorbere 24 ulike metaller, men ytterligere 8 andre metaller synes å være mulig å måle på ved videreforedling av metodikken.

Anvendelse:

Ved hjelp av DGT kan man enkelt ta prøve av metaller i vann in situ (standard DGT) og porevann i sediment (en type DGT er utformet som en flat sonde som føres ned i sedimentet).

En DGT absorberer kun løste metallioner i vannfasen. DGTen unngår kjemiske forandringer som oppstår etter opptak, samtidig som den etterligner opptak av biotilgjengelige metallioner i omgivelsene den er plassert ut i. Opptaket av løste metallioner er avhengig av lengden på prøvetakingsperioden hvor membranen eksponeres i vannsøylen. En DGT har stor innsamlingskapasitet, og kan stå ute i flere måneder uten å gå i metning. Eksempelvis vil en forlengelse av prøvetakingsperioden i ionsvake vanntyper øke presisjonen.

Funksjon og opptak:

DGT fungerer etter samme prinsipp (osmose) som SPMD på løste metallioner i vann. DGT er ioneselektiv og er avhengig av metallionets størrelse og ladning. Opptaket av løste metallioner er tidsintegret.

Når vanntemperaturen er kjent kan konsentrasjonen av de enkelte metaller beregnes ved laboratoriet.

Opptaksrate regnet ut i fra vanlig diffusjonsteori ligger rundt 10-20 ml/døgn for en standard DGT prøvetaker. DGT er lite påvirket av faktorer som pH, trykk og salinitet.

REFERANSER

Davison, W and Zhang, H. (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 1994, 367, 546 – 548.

Garmo, Ø (2002) Laboratoriestudium av teknikken Diffusive Gradients in Thin films (DGT) for bestemmelse av frie ioner og labile spesier., Cand.scient.thesis, Dep of Chemistry, NTNU, Trondheim.

Røyset, O, Garmo, Ø, Steinnes, T, Flaten T.P (2002). Performance study of diffusive gradients in thin films (DGT) for 55 elements. NIVA-rapport 4604-2002, 24 s.

9. VEDLEGG 2: ANALYSERESULTATER SPMD

Sample No. ZUOVA	Sample description Ramboll
27166	Lab. blind (SPMD)
27167	Sone 5: Verven
27168	Sone 4: Krossern 1
27169	Sone 6: Verftstredet
27170	Sone 2&3: Krossern 2
27171	Sone 1: Betongen
27172	Mosselva
27173	Kambobekken
27174	Sone 10: Kongensgate
27175	Sone 11: Møllebyen
27176	Sone 9: Sundstredet
27177	Sone 8: Sundkaia
27178	Sone 7: Kanalen øst
27179	Sone 12: Verket (i sjø)

	lab blind	Verven	Krossern	Verftstredet	Aker Solution	Betongen	Mosseelva	
Sample No. ZUOVA	27166	27167	27168	27169	27170	27171	27172	
	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	
PCB28+31	0,29	3,3	3,2	2,1	20	4,5	1,8	
PCB52	0,40	6,0	3,3	3,1	11	4,1	1,1	
PCB101	1,5	3,0	1,9	2,1	3,9	9,6	1,4	
PCB118	0,17	0,41	0,64	0,36	0,07	0,09	0,52	
PCB153+168	3,2	3,1	2,1	3,0	4,0	6,4	2,4	
PCB138	2,2	1,5	1,2	1,4	2,3	5,3	1,6	
PCB180	0,76	0,67	0,49	0,49	0,38	0,69	0,45	
Sum of PCB	8,5	18	13	13	42	31	9,3	

Sample No. ZUOVA	27166	27167	27168	27169	27170	27171	27172	Method used
	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	
Naphthalene	61	29	200	52	27	25	33	SOP OV 331.01
Acenaphthylene	9,7	16	10	12	9,7	10	14	SOP OV 331.01
Acenaphthene	58	49	26	100	73	48	56	SOP OV 331.01
Fluorene	11	59	41	64	117	45	48	SOP OV 331.01
Phenanthrene	30	540	260	320	530	200	140	SOP OV 331.01
Anthracene	< 4.1	40	21	26	49	17	13	SOP OV 331.01
Fluoranthene	5,7	560	260	280	310	210	170	SOP OV 331
Pyrene	3,4	770	380	420	550	320	150	SOP OV 331
Benzo(a)anthracene	< 2.0	51	25	32	31	23	11	SOP OV 331
Chrysene	4,1	210	91	140	79	92	38	SOP OV 331
Benzo(b)fluoranthene	< 2.0	69	28	41	12	33	15	SOP OV 331
Benzo(k)fluoranthene	< 2.0	23	8,7	12	3,5	8,1	4,1	SOP OV 331
Benzo(a)pyrene	< 2.0	34	12	18	5,3	9,0	3,5	SOP OV 331
Benzo(g,h,i)perylene	< 2.0	21	8,0	11	3,2	7,5	3,6	SOP OV 331
Dibenzo(a,h)anthracene	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	SOP OV 331
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	< 3.0	17	7,5	9,4	4,3	6,5	4,0	SOP OV 331
Sum of PAH	183	2488	1378	1537	1804	1054	703	

Sample No. ZUOVA	27166	27167	27168	27169	27170	27171	27172	Method used
	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	
D ₁₀ Acenaphthene	0,684	0,163	0,107	0,204	0,043	0,021	0,063	SOP OV 331.01
D ₁₀ Fluorene	0,710	0,213	0,136	0,262	0,050	0,021	0,076	SOP OV 331.01
D ₁₀ Phenanthrene	0,726	0,456	0,401	0,507	0,239	0,122	0,270	SOP OV 331.01
D ₁₂ Chrysene	0,467	0,612	0,601	0,769	0,654	0,689	0,532	SOP OV 331.01

The appendix is an inseparable part of the test report
It can be reproduced with this test report only.

Worked up by: Milan Lojkásek
Checked by: Tomáš Tomšej

Tomáš Ocelka
Head of National Reference Laboratory for
Persistent Organic Pollutants

Sample No. ZUOVA	27167	27168	27169	27170	27171	27172
	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l
PCB28+31	38,9	29,9	31,8	104	15,2	10,4
PCB52	72,4	31,4	48,2	57,5	13,8	6,4
PCB101	37,1	18,5	33,5	20,7	32,7	8,3
PCB118	5,1	6,2	5,7	0,37	0,31	3,1
PCB153+168	39,2	20,9	49,0	21,7	22,1	14,5
PCB138	19,0	11,9	22,9	12,5	18,3	9,7
PCB180	8,7	5,0	8,2	2,1	2,4	2,8
Sum of PCB	220	124	199	219	105	55,2
Sample No. ZUOVA	27167	27168	27169	27170	27171	27172
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Naphthalene	2,5	17,1	4,4	2,3	2,1	2,8
Acenaphthylene	0,32	0,19	0,27	0,16	0,17	0,24
Acenaphthene	1,1	0,57	2,5	1,5	1,0	1,1
Fluorene	1,0	0,60	1,2	1,4	0,50	0,59
Phenanthrene	7,1	2,8	5,2	3,8	1,2	1,1
Anthracene	0,53	0,23	0,42	0,36	0,10	0,10
Fluoranthene	6,5	2,4	4,2	1,7	0,78	1,0
Pyrene	9,0	3,5	6,2	3,0	1,2	0,90
Benzo(a)anthracene	0,60	0,23	0,48	0,16	0,077	0,063
Chrysene	2,5	0,85	2,1	0,41	0,31	0,22
Benzo(b)fluoranthene	0,84	0,27	0,64	0,064	0,11	0,089
Benzo(k)fluoranthene	0,28	0,083	0,19	0,018	0,028	0,024
Benzo(a)pyrene	0,41	0,11	0,28	0,028	0,030	0,020
Benzo(g,h,i)perylene	0,26	0,077	0,17	0,017	0,025	0,021
Dibenzo(a,h)anthracene	<0.038	<0.03	<0.048	<0.016	<0.01	<0.018
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,21	0,072	0,15	0,023	0,022	0,023
Sum of PAH	33	29	28	15	7,7	8,3

Sample No. ZUOVA	27173	27174	27175	27176	27177	27178	27179
	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD
PCB28+31	75	4,1	0,82	2,7	1,5	3,4	11
PCB52	56	3,3	0,80	1,2	0,84	3,3	3,2
PCB101	24	2,6	1,2	1,8	1,4	2,7	3,1
PCB118	5,7	1,1	0,67	0,68	0,47	1,1	1,4
PCB153+168	17	3,1	1,6	3,1	1,9	3,4	3,9
PCB138	7,9	2,1	1,2	1,9	1,0	1,9	2,3
PCB180	1,5	0,50	0,42	0,61	1,2	0,99	0,92
Sum of PCB	187	17	6,7	12	8,3	17	26

Sample No. ZUOVA	27173	27174	27175	27176	27177	27178	27179	Method used
	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	ng/SPMD	
Naphthalene	49	250	37	53	63	240	53	SOP OV 331.01
Acenaphthylene	45	66	14	26	27	59	16	SOP OV 331.01
Acenaphthene	710	1700	94	66	100	150	24	SOP OV 331.01
Fluorene	1000	2000	130	130	210	720	110	SOP OV 331.01
Phenanthrene	1300	2400	600	530	740	1400	350	SOP OV 331.01
Anthracene	270	630	38	53	37	66	150	SOP OV 331.01
Fluoranthene	630	1600	620	350	530	350	240	SOP OV 331
Pyrene	1000	1900	660	620	950	620	150	SOP OV 331
Benzo(a)anthracene	83	87	38	38	45	30	21	SOP OV 331
Chrysene	210	240	190	170	300	150	48	SOP OV 331
Benzo(b)fluoranthene	16	36	58	46	69	29	11	SOP OV 331
Benzo(k)fluoranthene	5,7	12	17	11	17	7,5	3,0	SOP OV 331
Benzo(a)pyrene	9,2	18	22	18	25	14	3,2	SOP OV 331
Benzo(g,h,i)perylene	6,1	7,5	19	15	22	10	< 2,0	SOP OV 331
Dibenzo(a,h)anthracene	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	SOP OV 331
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	4,6	5,4	12	10	12	6,7	< 3,0	SOP OV 331
Sum of PAH	5339	10952	2549	2136	3147	3852	1179	

Sample No. ZUOVA	27173	27174	27175	27176	27177	27178	27179	Method used
	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	µg/SPMD	
D ₁₀ Acenaphthene	0,054	0,035	0,139	0,151	0,205	0,218	0,042	SOP OV 331.01
D ₁₀ Fluorene	0,113	0,067	0,251	0,182	0,235	0,292	0,174	SOP OV 331.01
D ₁₀ Phenanthrene	0,266	0,183	0,508	0,501	0,528	0,613	0,483	SOP OV 331.01
D ₁₂ Chrysene	0,646	0,595	0,702	0,672	0,625	0,601	0,732	SOP OV 331.01

The appendix is an inseparable part of the test report
It can be reproduced with this test report only.

Worked up by: Milan Lojkásek

Tomáš Ocelka

Checked by: Tomáš Tomšej

Head of National Reference Laboratory for
Persistent Organic Pollutants

Sample No. ZUOVA	27173	27174	27175	27176	27177	27178	27179
	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l
PCB28+31	529	22,9	10,0	25,3	17,2	48,1	100
PCB52	401	18,6	9,9	11,5	9,8	47,8	29,7
PCB101	176	14,9	15,3	17,6	16,8	40,1	29,4
PCB118	41,7	6,3	8,5	6,7	5,6	16,3	13,3
PCB153+168	127	18,2	20,9	31,0	23,3	51,8	37,8
PCB138	59,0	12,3	15,6	19,0	12,3	28,9	22,3
PCB180	11,5	3,0	5,6	6,3	15,1	15,4	9,1
Sum of PCB	1345	96	85,8	117	100,1	248	242
Sample No. ZUOVA	27173	27174	27175	27176	27177	27178	27179
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Naphthalene	4,2	21,3	3,2	4,5	5,4	20,5	4,5
Acenaphthylene	0,79	1,1	0,29	0,49	0,54	1,3	0,30
Acenaphthene	14,7	34,6	2,2	1,4	2,3	3,7	0,52
Fluorene	13,1	24,3	2,2	1,9	3,4	13,4	1,6
Phenanthrene	11,5	18,2	8,0	5,8	9,5	21,3	3,7
Anthracene	2,4	4,9	0,51	0,59	0,48	1,0	1,6
Fluoranthene	4,5	9,2	7,4	3,3	6,0	4,9	2,2
Pyrene	7,2	11,0	7,9	5,8	10,8	8,6	1,4
Benzo(a)anthracene	0,58	0,48	0,46	0,36	0,51	0,42	0,19
Chrysene	1,5	1,3	2,3	1,6	3,4	2,1	0,44
Benzo(b)fluoranthene	0,12	0,21	0,73	0,45	0,82	0,42	0,10
Benzo(k)fluoranthene	0,041	0,068	0,21	0,11	0,20	0,11	0,028
Benzo(a)pyrene	0,066	0,10	0,27	0,17	0,29	0,20	0,030
Benzo(g,h,i)perylene	0,044	0,042	0,24	0,14	0,26	0,15	<0.019
Dibenzo(a,h)anthracene	<0.022	<0.017	<0.039	<0.03	<0.036	<0.045	<0.029
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,033	0,031	0,15	0,10	0,14	0,10	<0.028
Sum of PAH	61	127	36	27	44	78	17