

Effekter av metaller i laksesmolt

Hovedsakelig jern og kobber

Silje Sæther Karlsen

Kjemi

Innlevert: Mai 2013

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Medveileder: Per Brunsvik, NOFIMA

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne masteroppgaven er skrevet ved Instituttet for kjemi ved Norges Teknisk-Naturvitenskaplige Universitet i Trondheim. Oppgaven er gjennomført i samarbeid med Nofima i Sunndalsøra, fra høsten 2011 til våren 2013.

Jeg ønsker først og fremst å takke min veileder, professor Øyvind Mikkelsen, for at du tilbød meg denne oppgaven, den viste seg å være perfekt for meg! Også for all hjelp både med retting av oppgaven, veiledning under feltarbeid og på laboratoriet. Det var alltid hjelp å få, selv om du er en svært travel mann, og det har jeg satt veldig stor pris på opp gjennom disse to årene. Så vil jeg takke overingeniør Syverin Lierhagen for utførelse av alle analysene som ble gjort på mine prøver, i tillegg til annen hjelp og råd.

Jeg vil gjerne si tusen takk til alle på Nofima i Sunndalsøra som tok godt i mot meg da jeg kom nedover og gjennom hele feltarbeidet, det var aldri et nei å få, selv om dere er en travel gjeng! En spesiell takk til Per Brunsvik som arrangerte det slik at jeg i det hele tatt kunne komme dit og bo der under feltarbeidet, og til Valeria Ivanova for all hjelp og mye moro under feltarbeidet! Jeg håper dere liker oppgaven min, og at den kan komme til bruk for dere!

Så må jeg få takke min nærmeste familie for all støtte og oppmuntring opp gjennom studietiden. Til mine medstudenter, en stor takk for at dere har gjort disse fem årene helt uforglemmelig! En spesiell takk til Camilla Ophaug for korrekturlesning av oppgaven og tålmodigheten det innebærer å ha meg som lesesal-nabo det siste året! Til slutt må jeg få takke min kjære samboer, Thor Ivar, for all støtte og tålmodighet opp gjennom alle årene! Jeg hadde aldri klart dette uten din motiverende og støttende personlighet, tusen takk!

Trondheim, 14. mai 2013

Silje Sæther Karlsen

Sammendrag

Denne masteroppgaven ble skrevet etter ønske fra Nofima i Sunndalsøra. Oppgaven skal i første omgang omfatte hvordan tungmetaller, med hovedfokus på jern og kobber, påvirker laksesmolten. Tungmetallene aluminium, sink og mangan er også tatt med i resultat- og diskusjonsdelen. Disse fem metallene er plukket ut fordi de kan ha stor påvirkning på fiskehelsen, og Nofima ønsket å se om samspillet mellom jern og kobber påvirker smolten mer enn det er dokumentert.

Utførelsen bygger på prøvetaking av brønnvannet som pumpes opp i fire tanker som forsyner fisketankene på anleggsområdet. Nofima er en landbasert forskningsstasjon på akvakultur, og har kontroll over hele livssyklusen til blant annet laks. Det ble tatt filtrerte- og ufiltrerte vannprøver hver dag uten helgene fra fire tanker, tre brønner og en fra en elv lokalisert ved brønnene. Prøveperioden varte fra 01.03.12 til 21.03.12. Parallelt med vannprøvene ble det målt temperatur, pH, redokspotensial og konduktivitet. I tillegg ble det tatt DOC-prøver, satt ut DGT og tatt faststoffprøver. Og når prøvetakingsperioden var over, ble fiskene som hadde gått i to ulike kar med forskjellig vannkvalitet prøvetatt, og sendt inn gjelleprøver til analyse. Slik kunne vannkvaliteten på de to typene vann sjekkes ut mot hverandre, og bli sammenlignet med tanke på fiskehelse.

Det ble gjennomført to tilleggsprosjekter der to ulike typer biofilter som brukes i tankene på Nofima, ble sjekket med tanke på hvor mye metaller som lakk ut ved forandring av pH verdien.

Resultatene indikerer forskjeller på de to vannkvalitetene, både med tanke på innhold av metaller, pH og redoksverdier. Noe som gjenspeiler seg i fiskeprøvene. Vannkvaliteten i de to ulike karene ga signifikante forskjeller på vekst og lengde til de to fiskegruppene. Visuelt ser man fra gjennomsnittene at det er høyere konsentrasjoner av jern i den minste fisken, men dette er kun tilfelle for jern og ikke for kobber, aluminium, sink og mangan. Noe som kan indikere en negativ påvirkning av jern for fiskehelsen. Om det har en sammenheng med konsentrasjonen av kobber er vanskelig å slå fast, men DOC prøvene viser at når konsentrasjonen av jern øker, øker også konsentrasjonen av kobber (svak korrelasjon). I tillegg viser vannprøvene at vannet som den største fisken gikk i inneholdt generelt mer kobber, men minst jern. Dette kan indikere et komplisert samspill mellom jern og kobber for fiskens helse men det må flere eksperimenter til for å fastslå noe. Både gjennomsnittlig jern og kobber ligger under grenseverdiene som er anbefalt for oppdrettsanleggene.

Abstract

This thesis was written in cooperation with and request from Nofima in Sunndalsøra. The thesis' main goal is to check how heavy metals, with focus on iron and copper, affect the salmon smolt. Aluminium, zinc and manganese are also discussed. These five metals were selected because they can have a great influence on the fish health.

The field work consisted of sampling from the groundwater that goes to four tanks, and then the water goes to the fish tanks. Unfiltered and filtered water samples were taken every day from three wells, four tanks and one river, except from in the weekends. The field work was conducted from 01.March to 21.March 2012. Temperature, pH, redoxpotential and conductivity were measured parallely. Additionally, DOC samples, out putt of DGT and collected solid samples were taken. At the end of the sampling, gill-tests were taken from the fishes in the two different waters. In that way the two different water types could be compared with regard to the fish health.

After the field work was carried out, a side-project was performed. In this project the two types of biofilters that Nofima are using were examined. The metal concentrations the filters let out due to pH changes were measured.

The results indicate that there are differences between the two types of waters, considering the metal concentrations, pH and redox-values. These trends are also seen in the fish samples. The shortest and the lightest fish had the highest concentrations of iron, but not the other four metals. This can indicate a negative effect of iron on the fish health. If this is in cooperation with copper is hard to say. Even though the DOC samples show that if the concentration of iron increases weakly, the same happens with the concentration of copper. The result also shows that the water with the largest fish generally has higher concentrations of copper, and the smallest concentrations of iron. This may indicate a complex interaction between iron and copper that can influence the fish health, but there are many other factors that come into play. Both the main iron and copper concentrations are below the limit that is valid for a fish farm.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	I
Sammendrag.....	II
Abstract.....	III
1. Innledning.....	1
2. Teori.....	2
2.1 Generelt om akvakultur.....	2
2.1.1 Fiskevelferd hos laksefisk.....	7
2.1.2 Landbasert- og havbasert oppdrett og avl.....	9
2.1.3 Utfordringer i akvakultur.....	11
2.2 Lovverk.....	17
2.2.1 Fiskeridirektoratet.....	17
2.2.2 Akvakulturloven.....	18
2.2.3 Norges og EUs vanddirektiv.....	19
2.3 Vannkvalitet.....	20
2.3.1 Fiskehelse og vannkvalitet.....	20
2.3.1.1 Påvirkning av kjemiske parametere på fiskehelse.....	22
2.3.2 Metaller i vann.....	24
2.3.2.1 Løselighet av metaller i vann.....	29
2.3.2.2 Jern.....	31
2.3.2.3 Kobber.....	33
2.3.3 Organisk materiale.....	35
2.4 Prøvetaking og metallanalyser/specieringsanalyse.....	37
2.5 Analytiske metoder.....	39
2.5.1 ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry.....	40
2.5.2 Multimeter.....	42
2.5.2.1 pH.....	45
2.5.2.2 Konduktivitet.....	48
2.5.2.3 Redoks.....	49
2.5.3 IR, infrared radiation.....	50
2.5.4 UltraClave.....	52
3. Eksperimentelt.....	53
3.1 Prøvelokalisasjoner.....	56
3.2 Feltarbeid og laboratoriearbeid.....	59
3.2.1 Vannprøver.....	59

3.2.1.1 DOC	61
3.2.2 DGT	61
3.2.2.1 Preparering på lab.....	62
3.2.2.2 Prøvetaking.....	62
3.2.3 Prøvetaking- og preparering av fast stoff prøver	64
3.2.4 Studiet av avsatt belegg på biofilter	65
3.2.4.1 Studiet av avsatt belegg på biofilter med brønnvann i Sunndalsøra	66
3.2.4.2 Studiet av avsatt belegg på biofilter med ionebyttervann på NTNU	66
3.2.5 Fiskeprøver	67
4. Resultat og diskusjon	68
4.1 Vannprøver	68
4.1.1 Temperatur i vannprøver.....	74
4.1.2 pH i vannprøver	75
4.1.3 Konduktivitet i vannprøver	76
4.1.4 Redokspotensialet i vannprøver	77
4.1.5 Filtrerte vs. ufiltrerte vannprøver	78
4.1.6 DOC	81
4.1.7 Studiet av avsatt belegg på biofilter	87
4.2 Fast-stoff prøver	97
4.3 DGT	101
4.4 Fiskeprøver	104
4.4.1 Død lakseyngel.....	111
5. Konklusjon.....	113
6. Forslag til videre arbeid	114
Referanseliste	115
Vedlegg A	I
Vedlegg B.....	IV
Vedlegg C.....	VIII
Vedlegg D	IX

1. Innledning

"Farmed fish is an excellent source of protein and, when produced well, helps protect the environment. I am totally convinced that aquaculture is the most sustainable way to feed the world"
- Jose Villalon, Director of WWF-US Aquaculture Program - (1)

Med en økende etterspørsel av sjømat og en stadig voksende befolkning, må oppdrett av sjømat øke produktiviteten. Det må tas hensyn til miljøet rundt, og produksjonen må være bærekraftig. Akvakultur har sjansen til å forsyne verden med høy kvalitets- og sunn sjømat, ettersom villfisken og fiskeriene ikke har det store potensialet (2). I 2050 vil verden trenge dobbelt så mye mat som i dag, og laks er dobbelt så effektiv som gris og fjærfe til å omdanne fôret til kjøtt. I tillegg har oppdrettslaksen andre egenskaper, som raskere vekst og større sykdomsmotstand sammenlignet med villaksen, men den har ingen gener som villaksen ikke har (2). Dette er viktig, siden sykdom er den vanligste årsaken til konkurs i akvakultur (3).

Norge har et stort ansvar innen sjømatproduksjonen, siden vi er blant de ledende innen både salg og forskning. Og er forpliktet til å følge blant annet akvakulturloven som kom i 2005 (2). Havbruk gjør det mulig å tilby sjømat uavhengig av de sesongmessige variasjonene til de tradisjonelle fiskeriene. Bruken av de levende marine ressursene og forvaltningen av havet og kystsonen må være bærekraftig både i økologisk, økonomisk og sosial forstand (4).

"There is a growing body of scientific evidence which shows that fish is particularly nutritious, but the presence of contaminants such as heavy metals and persistent organic pollutants in the marine environment can prevent mankind from gaining the maximum health benefit from seafood."
- EU rapport, Green paper - (5)

Alle naturlige vann inneholder i ulik grad flere forskjellige substanser. Vann som det universale løsemiddelet det er, inneholder spormengder av så godt som alt vann kommer i kontakt med. Et godt eksempel er sjøvann, som tilsynelatende inneholder alle naturlige kjente elementer. For de fleste tungmetallene gjelder følgende, med økende konsentrasjon avtar vannkvaliteten og prestasjonsevnen til fisken, frem til et punkt der fisken dør. Jern og kobber er to eksempler på essensielle metaller, og trengs kun i spormengder, sammenlignet med andre essensielle metaller som kalsium og magnesium som behøves i store mengder. Hvis mengdene overskrider grenseverdiene gitt for fisk, vil det oppstå negative effekter. Eldre fisk er mer robust i forhold til de fleste vannkriteriene. Det er derfor viktig å overvåke de ulike parametrene for å oppnå en frisk og sunn fisk fra egg til slakting i akvakulturverdenen (3).

2. Teori

Teorien i denne masteroppgaven er bygd opp med delkapitler. Disse er grovt delt inn etter akvakultur, lovverk i akvakultur, vannkvalitet og analytiske metoder. De to første delkapitlene er en innledning i akvakulturens verden. Vannkvalitetskapitlet skaper en glidende overgang mellom akvakultur og kjemi, og hvordan kjemien og vannkvaliteten påvirker oppdrettsnæringen. Det ble skrevet mer spesifikt om to metaller i dette delkapitlet, jern og kobber, siden disse to metallene er hovedfokus i oppgaven. Til slutt er kjemien presentert med analytiske metoder, som beskriver instrumentene og metodene som er brukt i denne masteroppgaven.

2.1 Generelt om akvakultur

Akvakultur defineres ut fra Food and Agriculture Organisation (FAO) som oppdrett av akvatiske organismer, inkludert fisk, bløtdyr (sjøstjerne og musling), krepsdyr og akvatiske planter. Denne type kultivering innebærer at bestanden eies individuelt eller korporativt. Oppdrett innebærer en form for inngrep i avlprosessen for å forbedre produksjonen. For eksempel vanlig stocking (prosessen der organismer fanges og avles opp), fôring, beskyttelse fra predatorer og lignende (6).

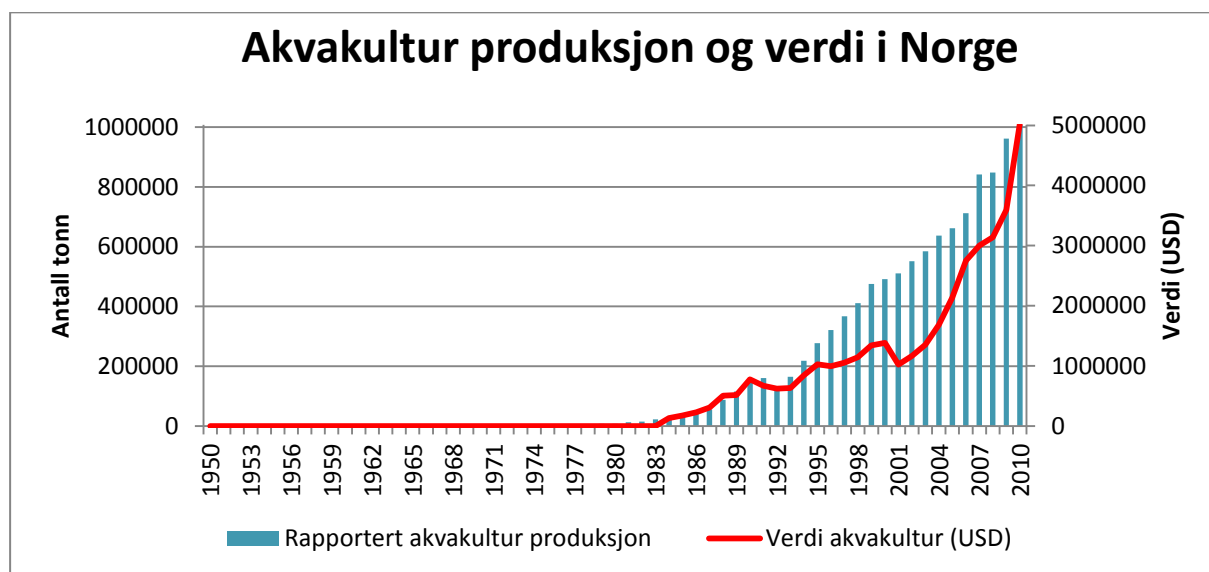
Per definisjon er akvakultur fangst når populasjonen eies individuelt eller korporativt gjennom store deler av eller hele livssyklusen, mens fiskeri er når akvatiske organismer fanges og brukes av allmennheten, som en vanlig felles ressurs med eller uten lisens (3).

"Gi en person en fisk og de får mat for en dag, lær dem å avle fisk så har de mat en livstid"
- Kinesisk ordtak - (3)

På verdensbasis går akvakultur og oppdrett av fisk langt tilbake i tid, de eldste merdene er omtrent 3000 år gamle fra Kina og Egypt, og ble brukt til oppdrett av karpe (7). Men i forhold til agrikultur, som i Asia er 10 000 år gammelt, er akvakultur fortsatt i nybegynnerfasen (8). Hovedårsakene til at agrikultur er så mye eldre enn akvakultur er nok mest på grunn av at mennesker er terrestriske individer, men også at vi ikke verdsetter og forstår akvatiske organismer slik som vi forstår terrestriske. I tillegg er de fleste organismene som brukes i akvakultur eksoterme, også kalt vekselvarme, som vil si at kroppstemperaturen varierer og avhenger sterkt av omgivelsene, noe som gjør dem mer kompliserte og vanskeligere å forstå, og derfor tar det lengre tid å avle dem frem (9). Dette er et stort problem også i dag, og fører til at akvakultur har en lengre utviklingsperiode enn andre matproduksjoner. Opplæring og

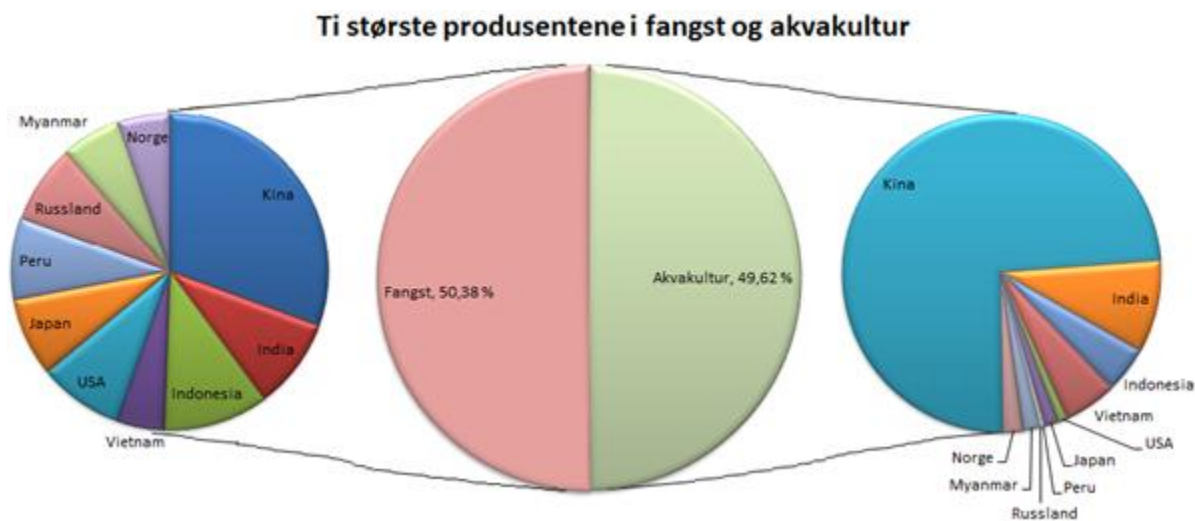
utdanning av arbeidere innen akvakultur tar lang tid, selv om teknologien er optimalisert. At arbeiderne bør ha en god oversikt over næringen, både biologisk og teknisk er svært viktig hvis det skal være en bærekraftig produksjon. I tillegg har det vært liten genetisk seleksjon innen akvatiske organismer, sammenlignet med terrestriske dyr. Akvakultur er mer eller mindre basert på individer som er ville, mens agrikultur har brukt naturlig selekterte individer gjennom årtusener. Det er få akvatiske arter som kan sees på som domestisert, det vil si prosessen individer gjennomgår når de tilpasses et menneskeskapt miljø. Vanlig karpe, atlantisk laks og regnbueørret er noen eksempler på eksisterende domestiserte arter. Avlingen av disse artene er basert på stamfisk som har gjennomgått genetisk seleksjon, der de beste og sterkeste individene blir valgt ut av mennesker. Mens mange andre arter er basert på stamfisk, der individene kommer fra naturlige populasjoner (3).

I Norge ble første forsøk på oppdrett gjort på midten av 1800-tallet, og i 1910 ble de "første" merdene laget i Norge. Allerede i 1960 ble det diskutert hvorvidt det var mulig å bruke laks som avlsfisk, og de første havmerdene for atlantisk laks ble med suksess utprøvd, som de første i verden (3, 10, 11). Det hele tok fart på 70-tallet da Grøntvedt-brødrene fra Sør-Trøndelag lagde de "første" vellykkede merdene av tre, som ble brukt til havs. Noe som også vises i figur 2.1, er at produksjonen økte på midten av 70-tallet, men pengene kom ikke inn før på begynnelsen av 80-tallet. Merdene var åttekantede, og hadde flere fordeler. Blant annet at merdene var tilnærmet runde, slik at laksen kunne svømme i ring (3, 10-12). Men med økende salg og mer produksjon, kom problemene som omhandlet sykdom, behandling, overproduksjon og markedsproblemer (3, 11).



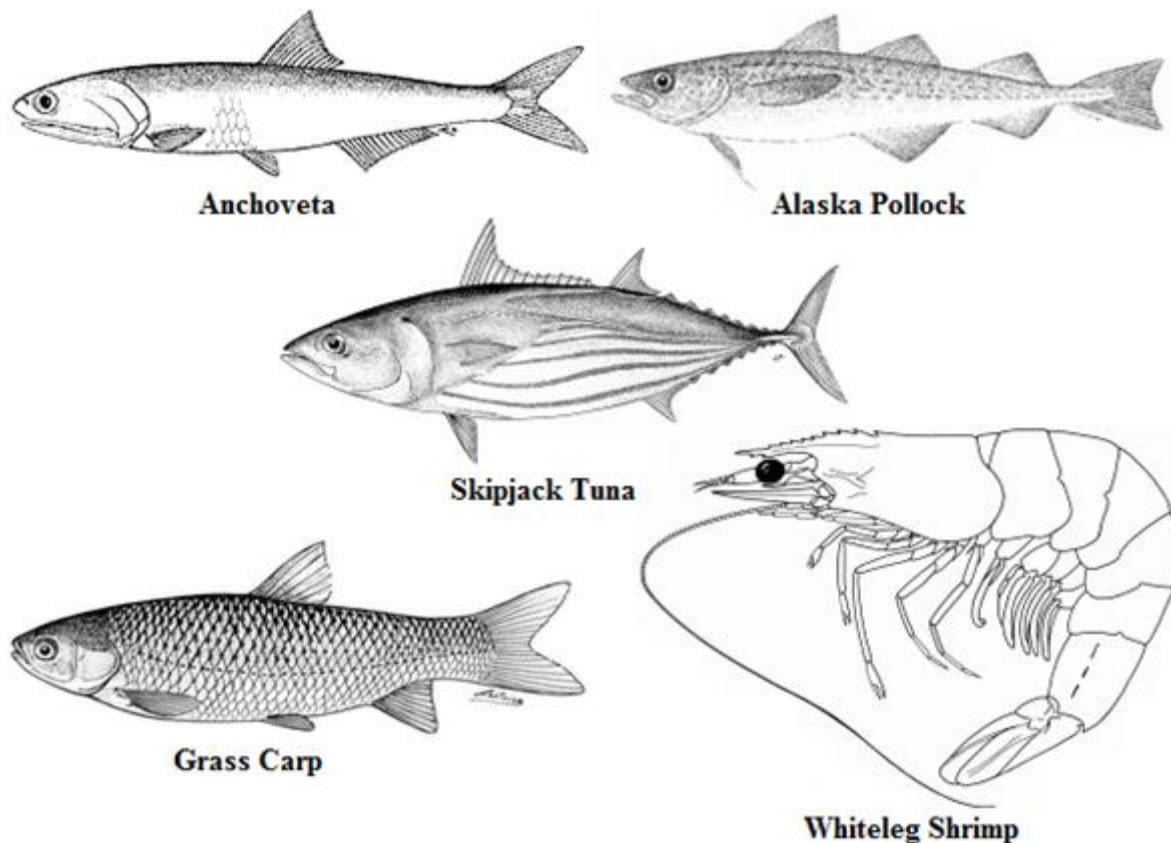
Figur 2.1: Viser mengde akvakulturprodukter i tonn produsert fra 1950 – 2010, på y-aksen til venstre. Fortjenesten i amerikanske dollar fremstilles på y-aksen til høyre (10).

På verdensbasis produserer Norge mest laks og regnbueørret per 2010. Tallene var i 2010 950 000 tonn atlantisk laks og 50 000 tonn regnbueørret (13). På verdensbasis var Kina ledende og verdens største produsent innen akvakultur i 2010, og Norge var da nummer syv. Hvis fangsten regnes med, altså totalt fra både fangst og akvakultur, er Kina fortsatt ledende, mens Norge havner på en tiende plass. De ti største produsentene står for 49 641 589 tonn innen akvakultur og 50 397 943 tonn innen fangst. Totalt verden over, både akvakultur og fangst var det 148 476 426 tonn i 2010. Med andre ord vil det si at de ti største produsentene sto for 67,38 % av verdens produksjon. Se figur 2.2 (10).



Figur 2.2: Figuren har tatt utgangspunkt i de ti største produsentene innen både akvakultur og fangst i 2010. Både Thailand og Bangladesh overgår Peru og Russland, med tanke på produksjon innen akvakultur, mens Chile ranker over både Vietnam og Norge innen fangst. Det betyr at Norge blir nummer ti på fangstlisten (10).

Det har blitt forsøkt å drive oppdrett av torsk, kveite, piggvar, steinbit, hyse og lysing i Norge. Noen med mer suksess enn andre. Norge er verdens nest største eksportør av fisk og fiskevarer, etter Kina (14). I 2010 var det 5000 jobber direkte knyttet til akvakultur i Norge, relatert til fiskeoppdrett og videre behandling (13). I 2008 var antall jobber totalt i Norge, relatert til akvakultur, alt i alt estimert til 20 000 årsverk, inkludert transport, fôrproduksjon, fiskeoppdrett teknologi og pakking (13). I 2010 ble det eksportert sjømat for hele 54 milliarder norske kroner fra Norge, 60 % av dette var da produkter fra akvakultur (13, 15). Norge er andre største i verden på eksport av sjømat etter Kina, og resten av topp ti lista utgjør 75 % av verdens eksport i 2010 (10). Se figur 2.3 for en oversikt over de tre artene det er fanget mest av i 2010, arten som det ble produsert mest av i 2010 og den arten som det ble tjent mest penger på i løpet av 2010 innen akvakultur.



Figur 2.3: Viser de tre artene det ble fanget mest av i 2010; anchoveta (*Engraulis ringens*), alaska pollock (*Theragra chalcogramma*) og skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*). Grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) er arten som det ble produsert mest av i 2010 innen akvakultur, hele 4,3 millioner tonn. Den arten i 2010 som var mest verdifull, whiteleg shrimp (*Penaeus vannamei*), ga et utbytte på 11,3 billioner USD (10).

Forståelse av laksens livssyklus er en viktig del av den store fremgangen Norge har hatt innen akvakultur. Både fordi det gir økonomiske fordeler så vel som nye kunnskaper, og dermed arbeidsplasser i hele Norge. Allerede ved valg av stamfisk er det flere kriterier som tas hensyn til, blant annet vekst, fôrutnyttelse, farge på fiskekjøttet og immunforsvaret til fisken som skal brukes til avl (16). Når fisken er kjønnsmoden er den ekstra sårbar, slik at kvaliteten på blant annet vannet og fôret er viktig i denne fasen (17). Målet er å oppnå et best mulig utgangspunkt, og til slutt et best mulig sluttprodukt.

Når rognen fra hunnlaksen er blitt befruktet med melke fra hannlaksen, legges den befruktede rognen til klekking på rister i kar med god vannsirkulasjon og oksygentilførsel (13). Etter tilstrekkelige døgngader blir øynene til yngelen synlig. Det er da blitt en øyerogn og ragna

kan sorteres (18). Klekking av lakselarver skjer omtrent 500 døgngader etter øyerogn-stadiet (19). Man har da en plommeseckyngel, som lever på plommesekken de første ukene etter klekking (16, 20). Når yngelen er omtrent ett år begynner parrstadiet, noe som karakteriseres av såkalte mørke fingermerker langs hele fiskens kropp. Dette gir den sårbare yngelen kamuflasje i deres naturlige miljø (16, 20). Når parren er blitt mellom 10-12 cm, i naturlige omgivelser, skjer det fysiologiske og hormonelle forandringer i lakseungene som gjør dem klare til å gå fra ferskvann til saltvann. Hele livssyklusen fram til nå har foregått på et settefiskanlegg i ferskvann. Denne prosessen er lysregulert hos laksefisk. Hovedgrunnene til det er at det er ønskelig med en større og mer robust smolt, og at det kan holdes mer kontroll og styring over produksjonen i anlegget og karkapasiteten. I oppdrettsanlegg kan yngelen vokse fra 1 gram ved klekking til omtrent 100 g stor smolt, i løpet av et halvt år (19). Etter parr-stadiet da fisken har gjennomgått en slags tenåringsfase, og er blitt en smolt. I denne fasen er fisken veldig sårbar sammenlignet med parrfasen. En av grunnene til dette er at fisken skal gå fra ferskvann til sjøvann, noe som medfører en ekstrem påvirkning på fiskens fysiologi (21). Smoltifiseringsfasen skal forberede lakseungene på livet i saltvann. De mister da fingermerkene og får et blankere utseende, som gjør dem mer egnet for livet i havet. Laksen er en av få anadrome arter. Det vil si at fisken begynner livet i ferskvann, går ut i havet og vokser, for så å returnere tilbake til barndomselva og ferskvannet for å gyte (13).

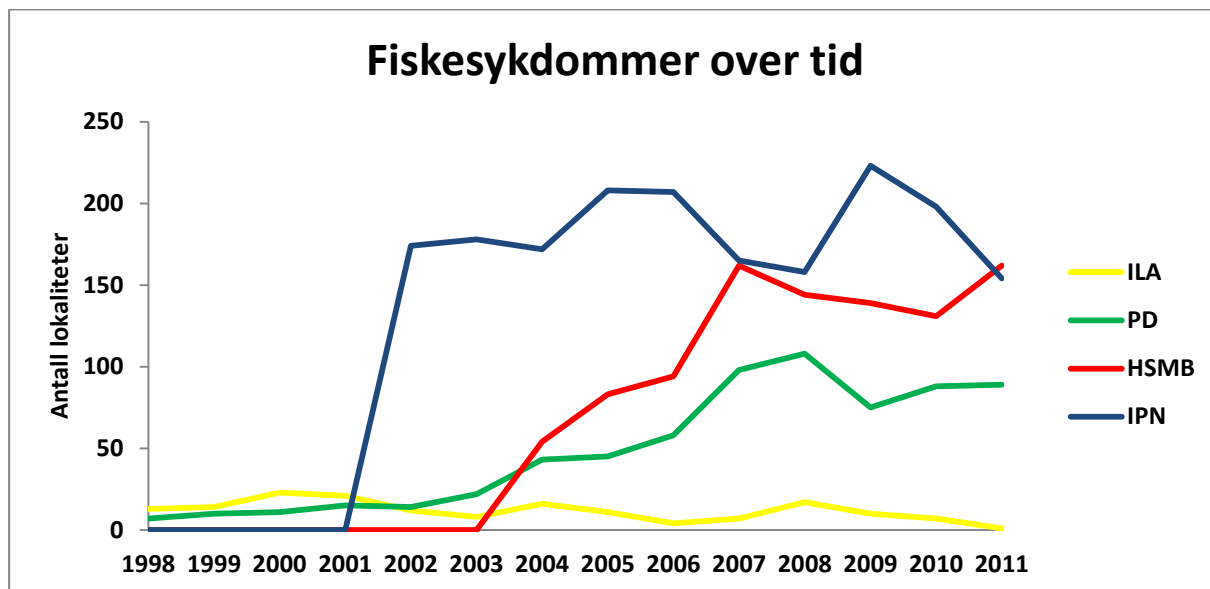
Under parr- og smolt fasen er en stabil og god vannkvalitet et nøkkelord for å lykkes, og for å skape en frisk og fin fisk. Dette innebærer mye kunnskap og arbeid innen blant annet renhold og fôr. Når smolten skal settes ut i saltvann, tilvendes fisken gradvis saltet, som regel i brønnbåten, som frakter fisken fra land til havet. Det er også mulig å bruke vanlig sjøvann i brønnbåter. Når fisken er kommet i merdene i havet, er voksefasen for fullt i gang, og laksen blir stående i havmerdene til den er slakteklar. Dette tar mellom 14-22 måneder, avhengig av temperaturen i havet (22). Laksen slaktes før den blir kjønnsmoden, fordi fiskekjøttet under kjønnsmodningen får en dårligere kvalitet. Fisken er mellom 4-6 kg tung når den slaktes, og har da gått i merder i havet i omtrent to år (18, 19).

2.1.1 Fiskevelferd hos laksefisk

Det har vært mye fokus på helse og kosthold i verden og i Norge, og derfor tar industrien helse og miljø på alvor ved blant annet å bruke mye tid og penger på sykdomsproblemet i akvakultur. Sykdom er den vanligste årsaken til at bedrifter innen akvakulturnæringen fortsatt går konkurs, også i dag. Utvikling av vaksiner, forbedret hygiene og redusert bruk av antibiotika er noe av aspektene som har vært jobbet mye med opp gjennom årene, og blitt forbedret (3, 11). Se figur 2.4 for en oversikt over fire vanlige fiske sykdommer i norsk oppdrett fra 1998 til 2011. Det er fortsatt en lang vei å gå når det gjelder sykdommer innen oppdrettsnæringen, noe som gir store og negative økonomiske konsekvenser for næringen. Ut fra fiskehelsesrapporten (2011) er det fortsatt virus sykdommer som er hovedproblemet, noe som innebærer sekundære negative effekter som redusert vekst, tilleggssykdommer og en generelt svakere fisk som tåler mindre påkjenning fra personell og miljø.(23)

Lakselus er et vanskelig og vedvarende problem. Det er i hovedsak villaksen som er verst rammet, men dårlig behandling av fisk i oppdrettsanleggene fører til at lakselusa også sprer seg til oppdrettsfisk. Inn under dette spiller det også en rolle at lakselusa utvikler resistans mot behandling. I tillegg til dødelighet kommer økonomiske tap og behandlingsstress. Løsningen kan være bedre teknologi, som blant annet Recirculating Aquaculture Systems (RAS) i settefiskanlegg og lukkede/semilukkede (halvt lukkede) oppdrettssystemer. RAS brukes innen landbaserte oppdrettsanlegg for å redusere vannforbruket og energien ved å bruke vannet på nytt etter mekanisk og biologisk behandling (23, 24). Andre problemer som hyppig sår dannelse kommer da som en uheldig negativ effekt. Det er også sterke bevis for at det er et større problem med soppinfeksjoner i resirkuleringssystemer.

En annen løsning kan være bruk av rensfisk (leppefisk og rognkjeks), som spiser lakselus (23). Sammenlignet med tanker med gjennomstrømmende vannsystemer (flow through systems), vokser smolten betydelig mer når vannet resirkuleres. Dette kan komme av at fisken svømmer mer, og holder seg i bedre form i forhold til i roligere vann. I tillegg har RAS-fisk et lavere innhold av CO₂-relaterte stoffer i blodet, som TCO₂ (total karbondioksid) og salpetersyre (HNO₃), sammenlignet med gjennomstrømmende vann. Med gjennomstrømmende vann ble det mer skade på gjellelokk og mer slitasje på finnene, sammenlignet med RAS-fisk (25).



Figur 2.4: Antall lokaliteter som hadde utbrudd av de fire fiskesykdommene infeksjøs lakseanemi (ILA), pankreassykdom (PD), hjerte- og skjelettmuskelbetennelse (HSMB) og infeksjøs pankreasnekrose (IPN) i årene 1998-2011 (23).

Et vanlig problem innen oppdrett langs norskekysten er kronisk gjellebetennelse (PGI). Denne sykdommen hos fisk kan ses på som et endestadium, der både sammenvoksing av gjellene og betennelse gir svært svekket oksygenopptak. Blødning på gjeller blir påvist hver høst, men årsaken er fortsatt ukjent. Det er nødvendig å forske videre på dette, siden det fører til store økonomiske tap hvert eneste år. Hjertelidelser er et undervurdert problem innen næringen. Underdimensjonerte hjerter, unormal fasong og redusert størrelse medfører at fisken takler stress dårligere, og dødeligheten blir høyere. Disse problemene er mest sannsynlig miljørelatert, men kan også ha sammenheng med diett og aktivitetsnivå. Når det gjelder aktivitetsnivå, er det nylig vist at intervalltrening i ferskvann øker førutnyttelsen og øker overlevelsen ved smitte av infeksjøs pankreasnekrose (IPN) (23).

Sykdommer under smoltifiseringsfasen, hemoragisk smoltsyndrom (HSS) og "smoltsyndrom", er udefinerte sykdommer og rammer ofte de største fiskene. Årsakene er ikke gjort rede for, men mulige årsaker kan være dårlig smoltkvalitet og når fisken settes ut ved for lave temperaturer (23).

Sammenhengen mellom fiskens helse og fiskevelferd er stor. En stor del av den døde fisken som blir plukket opp har uspesifisert dødsårsak. "Smoltsyndrom" og "tapersyndrom" er to slike eksempler, og tyder på dårlig fiskevelferd. Årsakene er sammensatte, men kan stamme fra problemer i ferskvannsfasen (23). Smoltifisering er en komplisert prosess, og ved utsetting av store mengder fisk til sjø samtidig kan det oppstå problemer som er vanskelig å oppdage

før det er for sent. Sykdommer er et stort problem for fiskens velferd, i tillegg kan fisken leve med sykdommer i måneder, før de til slutt dør av osmotisk stress (vann trekkes ut av celler), blodtap og sekundærinfeksjoner.

Det gjøres tiltak innen næringen. I 2012 skulle alle som arbeider med fisk i oppdrettsnæringen ha gjennomgått lokale kurs i fiskevelferd. I tillegg ble det forbudt fra juni 2012 å bruke CO₂-bedøvelse ved slakting av fisk. Slik bedøvelse skal erstattes med slag mot hodet eller elektrisk strøm (23).

2.1.2 Landbasert- og havbasert oppdrett og avl

I Norge er det både havbaserte- og landbaserte oppdrettsanlegg, mens lakseproduksjonen øker avtar antall lokaliteter. Fra 2000 til 2010, har antall lokaliteter avtatt med 40 %. Det vil si at det produseres mer fisk per arealenhet i 2010 sammenlignet med i 2000 (15).

I slutten av 2011 var det for laks, regnbueørret og ørret til sammen 1314 lokaliteter på land og i sjø i Norge.(26) Dette inkluderer settefisk-, matfisk-, undervisnings-, stamfisk- og forskningsanlegg. Lokaliteter i sjø samme året var 1020 for laks og ørret, mens landbaserte anlegg da blir 294 lokalisasjoner etter endt 2011, ut fra Fiskeridirektoratets statistikker (26).

Økologisk akvakultur i Norge produserer både torsk og laks. Blant annet Nofima produserer, og vil forske videre på økologisk produksjon av fisk (27). Økologisk akvakultur drives mest i Asia og Sør-Amerika, hvor det er absolutt størst i Kina, Asia. Denne type akvakultur har hatt en stabil økning siden midten av 1990-tallet. Hovedgrunnen til denne økningen er at akvakulturnæringen mistet sitt gode og "snille" rykte på denne tiden. Etter hvert som behovet og markedet økte ble akvakulturs rykte litt mer frynsete, verden over (28).

En stor del av suksessen innen oppdrettslaks og -ørret i Norge, kommer som følge av god avl. Den beste stamfisken er plukket ut gjennom flere tiår, og resultatet etter fem generasjoner fisk er at matopptaket er forbedret med 40 % og veksten har økt med 113 % sammenlignet med villfisk. Det er også bevist at denne fisken har bedre overlevelse, noe som fører til mer fornuftig bruk av begrensede ressurser, som vann, fôr og landområder. Dette har ført til at produksjonssyklusen for atlantisk laks har blitt redusert med 1,5 år (29, 30).

Akvakultur er den raskeste voksende matprodusenten i verden. Dette skyldes nok mye at utbyttet per kilo fôr er gunstig i forhold til andre ressurser (gris, ku, kylling). I tillegg er akvakultur den mest effektive proteinproduksjon sammenlignet med husdyrhold og fiskeri,

som er de to andre viktige proteinkildene i verden (15). I forhold til miljøet er det store forskjeller på landbaserte- og havbaserte oppdrettsanlegg. Det er både positive og negative aspekter ved begge metodene. Hovedfordelene ved å gå over til landbasert oppdrett er redusert risiko for sykdom, hindre at fisken rømmer, god kontroll på produksjonsfaktorer og behandling av avløpsvann. De negative sidene er blant annet bruk av enorme mengder vann og at det blir produsert mye ubehandlet avfallsvann, i tillegg til at kostnadene er store ved oppbygging av landbaserte anlegg. Det er alltid bekymringer angående kvaliteten til produktene og miljøproblemer ellers (3, 24).

Ved landbaserte oppdrettsanlegg er problemet med predatorer som sel, oter, hval, måke og hegre borte. Dette innebærer mindre skader og sår på fisken, som videre ville gitt en større risiko for bakterier, og deretter vintersår. I tillegg kan predatorer stresse opp fisken, og dette kan medføre blant annet nedsatt immunforsvar (23). Det eksisterer landbaserte oppdrettsanlegg i hele verden i alle verdensdelene. Som nevnt tidligere er Asia størst innen akvakultur generelt, men også innen landbaserte oppdrettssystemer er Asia ledende. Totalt sett produserer landbasert akvakultur over 45 millioner tonn per år (10).

Skottland har den lengste tradisjonen innen moderne landbasert oppdrett av laksefisk. Det første anlegget, Otter Ferry Salmon, sto ferdig i 1977. Ti år senere ble det satt opp 15 anlegg til på vestkysten av Skottland, men analyser viser at disse var lite lønnsomme. I 1984 var de første anleggene på Island ferdig, og fem år senere kunne de skryte av 19 fungerende anlegg i varierende størrelse for smoltproduksjon. Dette endte katastrofalt, fordi fisken ikke kunne selges på grunn av veterinærbetingelser, og de fleste bedriftene gikk konkurs i løpet av få år. Det samme problemet dukket opp i Norge på samme tid, og bare to anlegg ble bygget i kommersiell skala. Det var på grunn av for dyre anlegg i startfasen og manglende teknologi, som oksygenering og renseteknologi. De landbaserte anleggene kunne ikke konkurrere med de sjøbaserte anleggene i første omgang. Det viser seg også i dag at store merder til havs er mest lønnsomme, mens landbaserte anlegg er dyrest. Løsningen kan være å optimalisere teknologien. Lukkede anlegg til havs har også vært prøvd ut både i Norge og ellers i verden, men uhell og manglende økonomi har satt en brems for disse prosjektene. Det positive med lukkede anlegg, er at lakselus-problemet ikke eksisterer, og problemet med en lakseluskur er da borte (31).

Nofima er en landbasert forskningsstasjon i Sunndalsøra i Møre og Romsdal, der det blir produsert laks, torsk og regnbueørret. Stasjonen ble bygget i 1971, og hovedfokuset i første omgang var avl og fôringsforsøk. Og en betydelig produksjon av smolt og rogn finansierte

anleggsdriften. Denne produksjonen ble etter hvert erstattet med forskning innen ernæring og fôr, avl og genetikk, nye arter, kvalitet, forebyggende helsearbeid og produksjonsteknologi og miljø. Anlegget bruker grunnvann fra tre brønner som ferskvannskilde, og henter sjøvann fra 40 meters dyp, som renses og filtreres før bruk. Nofima har satt i gang en rekke prosjekter for å øke produksjonen og forbruket av økologisk mat. Noe som er i tråd med myndighetenes program om å oppnå 15 % mer økologisk matproduksjon og matforbruk innen 2020 (27).

Hovedbekymringene er kvaliteten og sikkerheten til produktene i akvakulturnæringen, og i tillegg kommer mange og kompliserte miljøproblemer. Dette skyldes blant annet et stort forbruk av vann og avfallsbehandling (både avfallsvann og annet avfall). I tillegg er det bekymringer angående genetisk påvirkning fra oppdrettsfisk til villfisk, ved rømming. Spredning av sykdommer og parasitter, forurensning og bruk av marine mat resurser er også problemer som må overveies (31). En løsning på slike problemer kan være et resirkuleringssystem, RAS. Som nevnt tidligere brukes RAS innen landbaserte oppdrettsanlegg for å redusere vannforbruket og energien ved å bruke vannet på nytt, etter mekanisk og biologisk behandling. I tillegg oppnås det bedre muligheter for avfallsbehandling, mer effektiv resirkulering av næringsstoffer og bedre hygieniske forhold i tankene, også med tanke på færre tilfeller av sykdom og biologisk forurensningskontroll (24).

2.1.3 utfordringer i akvakultur

Norske fjorder er velegnet for å drive med fiskeoppdrett. Grunnen til dette er at vannutvekslingen er veldig god. Fordi vannet i fjordene står i kontakt med kyststrømmen utenfor, som kommer fra fjernere strøk. Det vil si at norske fjorder har en høy terskel for forurensning, i forhold til andre mer lukkede miljøer. Dette har stor påvirkning på vannkvaliteten i norske oppdrettsanlegg, og er et godt argument for akvakultur. I tillegg kan det leses på nettsidene til Fiskeri- og Havbruksnæringens Landsforening at alle norske produsenter av fiskemel og fiskeolje skal være miljøsertifisert innen mai 2012 (15).

I intensiv oppdrett, slik som lakseoppdrett, brukes det enorme mengder fôr. For å lage dette fôret blir det brukt fiskemel og fiskeolje, som protein- og fettkilde, innen intensiv oppdrett i første rekke. I 2002 ble 30 % av fanget fisk brukt til fiskemel og fiskeolje (32). I 2010 ble det produsert 1,3 millioner tonn fôr til havbruk i Norge, der nesten 20 % av det marine råstoffet kommer fra annen fiskeindustri som avskjær. Alt i alt utgjør marine råvarer i dag under 50 % av fôrsammensetningen. Resten av fôret består av forskjellige typer vegetabiliske råvarer (15).

Utfordringene med en situasjon der det brukes fisk som mat til mer eksklusiv fisk, som for eksempel laks og ørret, er når fôr-fisken kunne vært brukt som mat for oss mennesker i utgangspunktet. Tidligere ble det bare brukt marine råstoffer til fiskefôr, men med en økende akvakultur næring, er det blitt nødvendig å bruke andre kilder, som for eksempel vegetabiliske råvarer (hvete, mais, soya og raps). Når slike situasjoner skal granskes for å se om det er bærekraftig å bruke fisk som fôr, er det mange hensyn som må tas. Blant annet tilstanden til disse bestandene, om de er hardt beskattet eller ikke, og om det er økologisk rett å bruke enorme mengder av disse artene til fiskefôr (32). I tillegg er det mye industrifisk som brukes til fôr, noe som ville blitt kastet, men som nå kan brukes indirekte som menneskemat (16).

Et annet problem med fôr, er at overskuddsfôret går til havet og forurenses. Når overskuddsfôr og ekskrementer fra fisken går til havbunnen brytes det ned av mikroorganismer, og dette er en prosess som krever oksygen (32). Som følge av dette produseres det hydrogensulfid (H_2S), som er svært giftig for miljø i havet, men også for fisken i merdene (33).

Integrerte akvakultursystemer har som hovedfokus å utnytte utslippene og avfallet som kommer fra fiskeoppdrett i første omgang. Disse utslippene er i hovedsak oppløste og partikulære næringsstoffer, som mindre organismer kan nyttiggjøre seg av. Ved å bruke en bøyestrek med innsatte småplanter av egnede makroalger som bruker næringsstoffene, kan det være en lønnsom produksjon av alger i tillegg til fisk. I samme type anlegg kan skjell byttes ut med makroalgene, og oppnå samme resultat. Både i Skottland og Chile er det gjort forsøk på slike anlegg, som har vist seg å være lønnsomme. Utvalgte alger med høy produktivitet kan absorbere store mengder nitrogen, fosfor og CO_2 . I tillegg produserer de oksygen og kan ha en positiv effekt mot økt eutrofiering. Forsøk i Norge, nærmere bestemt i Follafjorden i Nord-Trøndelag, viser at blåskjell kan oppnå forbedret vekst på avskjermede lokaliteter i nærheten av lakseanlegg. Resultatene viser at skjell kan utnytte partikulært organisk materiale til bedre vekst, hvis det forekommer i riktig størrelse og høy nok konsentrasjon. For å lykkes med integrerte anlegg, må flere faktorer tas i betraktning. Blant annet strøm, bølger, vind og god vanntransport, i tillegg til at lokalitetene må kartlegges godt før oppstart. Ofte med tanke på at oppdrettsanleggene kan påvirkes av sidelokalitetene ved transport eller vannstrømning (31).

Et problem innen fiskeri, som blir mer eller mindre løst med akvakultur, er overfisket og beskatning. Ved å se på fiskehistorien opp gjennom årene, kommer det klart frem at vi mennesker har hatt stor påvirkning på truede arter og deres respektive økosystem (11). Et

eksempel er sildefisket i Norge, som er datert tilbake til 1200-tallet. Allerede på 1800-tallet var det folk som mente at menneskenes aktiviteter og kystfolkets forandring i levestilen, påvirket og skremte silda fra fjorder. Da fikk både dampbåter, tarebrenning og fyrtårn skylda, sammenlignet med tidligere århundrer da folk trodde det var straff fra gud. I 1914 kom Johan Hjort, leder for Fiskeridirektoratet, med en teori angående hvorfor sildebestanden varierte så enormt fra år til år. Teorien gikk ut på at det var sterke og svake årsklasser av silda som ga svingningene i fisket, som igjen kom av sildelarvens opptak og tilgang til næring. Så ifølge Hjort var det naturen som regulerte sildebestanden langs norskekysten (34).

Etter 2. verdenskrig trådte moderniseringen inn for full kraft i fiskeriverdenen. Håndlodd ble byttet ut med ekkolodd og treverk ble byttet ut med stål på de stadig større fartøyene. I tillegg ble nylon mer og mer vanlig landet over. På 1960-tallet var beskatningen fortsatt undervurdert og kollapsen av sildebestanden i Norge ble et faktum i 1972. Det ble da avtalt full stans av fisket etter vintersilda, og kvoter ble innført. Samtidig ble det bekreftet at silda utenfor Island var utryddet. Fiskerne, forskerne og myndighetene måtte ta felles skyld, for med oppmuntring og veiledning fra forskere og myndighet, hadde fiskerne tatt imot informasjonen med åpne armer. Siden de sammen hadde nesten utryddet bestanden i Norge også, med bare 1 % av bestanden igjen, måtte lover og regler innføres. Med mer reelle tall fra nyere tider har det blitt estimert at bestanden fra 1972 var bare 0,015 % av originalbestanden i 1950. I 1997, over 20 år etter kollapsen, kunne gytebestanden estimeres til 9 millioner tonn. Sammenlignet med 14 millioner tonn på 50-tallet, var det fremdeles en del igjen før mangfoldet var like bra som originalbestanden. Det ble derfor inngått en internasjonal enighet om forvaltning, beskatningsgrad og fordeling av sildebestanden for å sikre kystens sildefiske i årene fremover (34).

Enda et eksempel fra Norge er nedgangen av kveitebestanden på 30-tallet. Der dypvannsfiske med garn satte rekorder for kveitefisket, med hele 230 % økning i 1937 i forhold til året før. Det ble da innført lover langs hele Norges kyst for å beskytte den mest ettertraktede og verdsatte fisken mot utrydding. Noen av disse vedtakene var at fisk under 50 cm skulle slippes ut igjen, kveita ble helgefredet for garnfiske og garnfisket ble forbudt fra 15. desember til utgangen av februar. Selv om lovene hjalp en del, og i tillegg hadde 2. verdenskrig satt en stopper for kveitefisket til havs, varte bare oppgangstiden for kveita til 60-tallet. Kveita er fortsatt truet i dag, mye grunnet at når et gytefelt blir funnet, og blir fisket tom. Da tar det lang tid før fisken er å se igjen på samme feltet, dette er mye på grunn av deres trege vekst, i tillegg hender det at de ikke kommer tilbake i det hele tatt. En annen trussel mot hellefisker er at det

settes ut store breiflabbgarn i fjorder og til havs. Disse garnene fisker ikke bare breiflabb, men også annen fisk inkludert kveita (34).

Overfiske er kanskje et moderne uttrykk, men har vært praktisert i lange tider over hele verden (11). Enda ser det ut til at fiskeri ofte ikke er bærekraftige allikevel. Grunnene diskuteres fortsatt, men det finnes selvfølgelig unntak. Disse unntakene har flere felles faktorer som gjør at fiskeriene ikke går med underskudd. Blant annet at eldre, store og fruktbare hunner ikke blir fanget eller at store deler av populasjonen blir beskyttet. Grunnen til at noen fiskerier ender på plussiden av regnestykket er nok sammensatt, men beskyttelse av naturlige omgivelser er antagelig en viktig faktor (35).

Fiskeprosessene ble industrialisert tidlig på 1900-tallet, under 1. verdenskrig da dieselmotorer kom på markedet, og under 2. verdenskrig med fryse-trålere og radarer. En industriell utvikling utsetter mange flere arter og større områder for hardere beskatning, i forhold til ellers. Det er vanskelig å kontrollere tilstander der arter og utsatte miljøer først er blitt truet, men regler og lover forsøker å beskytte både de utsatte artene og miljøene (35).

På 50-tallet begynte FAO å skrive statistikker vedrørende fangst og fiskeri, og kunne da konstatere at første kollaps innen en fiskeart i Peru hadde skjedd, mest sannsynlig på grunn av et El Niño tilfelle, men også som følge av overfiske. Landene Peru, Ecuador og Chile ble i 1952 de første til å kreve en fiskesone (35, 36). Den andre store kollapsen av en fiskebestand, var torskepopulasjonen utenfor Canada der fisketradisjoner måtte stoppes etter mange århundrer med fiskedrift (36). I 1996 viste FAO at det meste av fangsten og overfiske som drives av fiskerne, begås fra kollapsede eller truede arter (10). Selv etter dette ble det fortsatt drevet med overfiske, men overfisket ble til dels forklart av en oppdagelse der Kina la frem overrapporterte marine fiskerifangster, og viste da at det hadde vært en svak nedgang i fangsten verden over siden 1980. Med andre ord; Kina hadde rapportert inn for mye fisk, dermed var statistikkene en del feil, i og med at Kina står for store deler av verdens fangst (35). Generelt viser det seg at fiskerinæringen har en direkte negativ effekt på berørte arter. Et motargument er at med et voksende behov for fisk i verden, og med et stort hav og fruktbare arter, så vil fiskerinæringen ha liten negativ påvirkning på verdensbasis. For øvrig har det de senere årene blitt bevist nettopp at arter kan bli utrydningstruet ved overeksponering. De artene som er mest utsatt for å bli utryddet er de som har høy markedspris, lang avelstid og begrenset utbredelse (35).

Ved avtagende fiskeriindustri og et økende behov for mat verden over, stilles da spørsmålet om akvakultur kan dekke det voksende behovet for mat i verden. At akvakulturnæringen har

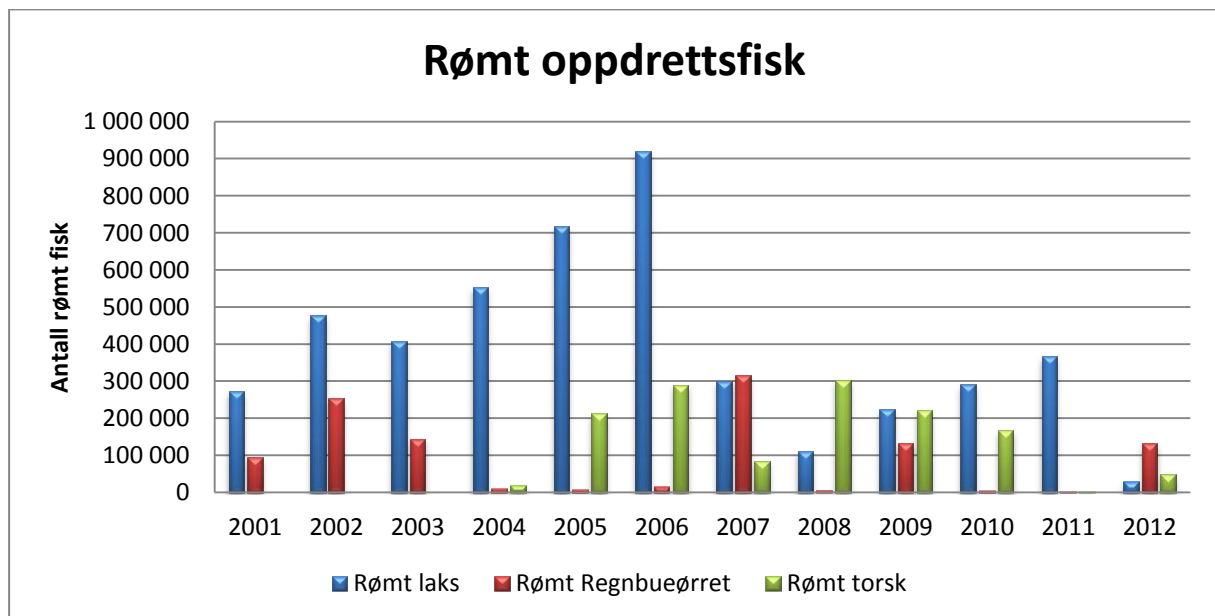
vokst så drastisk og har hatt enorme teknologiske fremskritt de siste tiårene, brukes som bevis på at akvakultur kan være løsningen for å "brødfø verdens befolkning" (16). Det er ikke problemfritt å kunne mate verdens befolkning bare ved akvakultur. Blant annet er det et problem at det brukes mye fiskemel og fiskeolje under produksjon. Et annet hinder er spørsmålet om akvakultur er en bærekraftig næring eller ikke. I tillegg til overrapporteringen som skjer rundt om i verden. Med overrapportering menes det at det fanges mindre fisk enn det som faktisk er tilfellet (35).

En av flere positive sider med at akvakultur skal stå for mye av maten i fremtiden, er at fisk er sunt og kan brukes som proteinkilde alene i kostholdet. I tillegg inneholder protein i laks alle de essensielle aminosyrene vi trenger. Vitamin A og D er med på å holde slimhinnene intakt og forbedre opptaket av kalsium og fosfor. I tillegg bidrar B12 med dannelse av røde blodceller, mens for lite B12 kan føre til blodfattighet. Fisk inneholder også jod som er en sentral forbindelse under regulering av viktige hormoner i stoffskiftet. Den mest kjente kilden fra fisk er kanskje omega 3, som er lange flerumettede fettsyrer, som vi trenger siden vi selv ikke klarer å omdanne fettsyrer til de vi trenger (EPA og DHA). Omega 3 har positiv virkning på faktorer som kan gi hjerte- og karsykdommer. I tillegg har hjernen, øynene og nervene høyt innhold av DHA, derfor er nok DHA viktig for utviklingen av disse organene (37).

Som nevnt tidligere er lakselus et stort problem i oppdrettsnæringen. Den lever av slim, blod og skinn hos laksefisk og fisken er mest sårbar når den er syk eller er skadet. Lakselusa finnes på de fleste artene i laks- og ørret slekten, og på stillehavslaks og regnbueørret. Den har alltid vært tilstede hos villfisken, men populasjonen av lakselus i merdene økte kraftig i takt med oppdrettene. Lusa er et stort miljøproblem både i og utenfor merdene. Det må brukes store mengder kjemikalier ved for mye lus i merdene, noe ganger blir stoffene tilsatt i fôret mens andre ganger blir det tilsatt direkte i havet. Et relativt nytt problem er at lakselusa ser ut til å utvikle en slags resistans mot kjemikaliene og kan etter hvert bli immun (32).

Andre metoder for å bli kvitt lusa er å bruke leppefisk, som nevnt tidligere, der fisken spiser lusa fra laksefisken. Det forskes på en vaksine mot lakselus, noe som vil løse mange problemer hvis det lykkes. Grenseverdier fra 2000 og per i dag er 0,5 voksne hunnlus i snitt per fisk i perioden desember til juli, før det kreves behandling. Det viser seg også at ved å hindre laksen fra å rømme, bidrar man til å holde lakselusa fra villaksen. Derfor vil tiltak for å forhindre rømming også bidra til å forhindre lakselusa fra å gå til villaksen. På lovdatas nettsider finnes forskriften om bekjempelse av lus i akvakulturanlegg (luseforskriften) (32).

Hvert år rømmer det mer oppdrettslaks enn antall gyteklare villaks i elvene. Se figur 2.5 for antall rømt oppdrettsfisk, laks, regnbueørret og torsk, fra 2001 til og med 2012. Den største grunnen til at oppdrettsfisk rømmer, er anleggssvikt. Som kan være ødelagte nøter og lignende. Oppdrettsfisk er ofte mer aggressiv enn villaks, og kan konkurrere om mat og gytegroper. Denne oppførselen kan komme av at tamfisk er avlet opp med nok mat og ingen naturlige fiender. Oppdrettsfisken kan gyte etter villaksen, og det er bevist at oppdrettsfisken ødelegger gytegroperne til villaksen. Oppdrettslaksen kan også gyte samtidig som villaksen, og dermed er det fare for at deres genetiske materialer blandes. Dette kan være et problem siden oppdrettsfisken er mindre egnet for å leve i naturlige omgivelser og at den er mer ensartet i forhold til villaksen. Ved rømming vil tettheten av fisk øke i et spesielt område. Dette kan føre til mer sykdom og mindre mat og plass til den allerede etablerte villaksen (32).



Figur 2.5: Viser antall rømt oppdrettsfisk, laks, regnbueørret og torsk, fra 2001 til og med 2012. Tall hentet fra fiskeridirektoratet (14).

2.2 Lovverk

Når det skal drives med oppdrett eller annen type næring i Norge, er det en rekke lover og regler å forholde seg til. Fiskeridirektoratet har blant annet en større rolle som rådgiver og lignende når man velger å drive med akvakultur. Akvakulturloven er også noe man må ta hensyn til og følge hvis produksjon av marine organismer skal skje. Til slutt må også Vanddirektivets lover og regler benyttes, disse må følges ved arbeid innen alle områder som omfatter vann. Årsaken til dette er at Norge er en del av EØS (det europeiske økonomiske samarbeidsområdet) og er derfor pliktig til å følge disse bestemmelsene ved behandling av ferskvann eller saltvann i Norge (14, 38, 39).

2.2.1 Fiskeridirektoratet

Fiskeridirektoratet gir råd til Fiskeri- og Kystdepartementet om hvordan fiskeri- og akvakulturnæringen bør forvaltes, og kontrollerer at lover og regler blir fulgt. Det er Fiskeri- og Kystdepartementet som fastsetter lover og regler, men med hjelp fra Stortinget og fiskeri- og kystministeren, som igjen får råd og veiledning fra Fiskeridirektoratet. Når reglene er satt og godkjent, er det Fiskeridirektoratet som skal se til at disse blir overholdt. Fiskeridirektoratet arbeider også med å følge opp internasjonale avtaler, inkludert avtaler med EU og Russland. I tillegg deltar direktoratet i flere samarbeidsorganisasjoner, som arbeider med blant annet rettferdig fordeling av ressurser og mot UUU-fiske (ulovlig, urapportert og uregistrert fiske). Arealkonflikter mellom oljeindustrien og fiskeri og fangst har økt de siste årene og det er fiskeridirektoratets oppgave å ivareta hensynet ovenfor fiskeri og fangst. For å redusere faren for konflikter, skal det være en fiskerikyndig tilstede på alle fartøy som skal gjennomgå noen form for seismiske operasjoner (14).

Spøkelsesfiske er et stort problem langs norskekysten, som innebærer at garn som mistes på havet "fisker" mange år etter at de er tapt. Disse garnene er laget av materialer som ikke brytes ned til havs, og driver da skult beskatning. Fiskeridirektoratet har siden 1980 arrangert opprydningsaksjoner, og plukket opp over 14 000 garn fram til 2010 (14).

Arbeidsområdet til Fiskeridirektoratet er delt inn i tre deler, havressurser, akvakultur og marin arealforvaltning. Den norske bestanden av villfisk forvaltes ikke bare av Norge, men over 90 prosent forvaltes også i samarbeid med andre nasjoner (14). Når reguleringer og lover skal lages eller forbedres, er det mange hensyn å ta. Hovedpoenget er at beskatningen skal skje på best mulig måte, bevare havmiljøet og artene, men også ta hensyn til folket og næringen langs

kysten. Samarbeid med andre institusjoner, som Havforskningsinstituttet om å lage modeller som omhandler samspillet mellom ulike bestander, biologi og økonomi er også sentralt.

Akvakulturnæringen skaper større økonomiske verdier enn den tradisjonelle fiskerinæringen (14), og er viktig for Norge som fiskerinasjon. For å drive med oppdrett i Norge må en offentlig tillatelse være på plass først. Dette innebærer strenge krav innen en rekke områder, blant annet fiskehelse. Fiskerimyndighetene er øverste ledd i akvakulturnæringen, og samarbeider med blant annet Fiskeridirektoratet med forskjellige temaer som for eksempel arealkonflikter. Også innen akvakultur er det Fiskeridirektoratet som kontrollerer at næringen drives i henhold til regler og lovverk og at næringen er bærekraftig, mens det er fylkeskommunen som tildeler de fleste tillatelser. Et stort problem er som nevnt rømming av fisk fra anlegg. Målet er at ingen fisk skal rømme. I 2006 var rømmingen på sitt verste, som det vises i figur 2.5, men rømmingen har gått drastisk ned årene etter (14, 32). Årsaken kan være mange og sammensatte, men de store forandringene er nytt utstyr og tiltak fra myndighetene. I 2004 kom det et nytt teknisk krav på anleggene; alt utstyr som brukes skal være produktsertifisert (14). Gamle anlegg skal ha dokumentert at sikkerheten er optimal. I tillegg er alle ansatte pliktig til å melde fra om rømmende fisk fra eget eller andres anlegg. Andre meldeplikter angår mengde fisk på hvert anlegg. Maksimal tillatt biomasse (MTB) viser til hvor mye fisk det er lov å oppbevare i merdene. Hvis MTB overgås eller de månedlige rapporteringene uteblir, blir det overtredelsesgebyr eller andre nødvendige handlinger (14).

Fiskeridirektoratet har også et ansvar innenfor krisehåndtering langs norskekysten. Enten det gjelder giftige alger, oljeutslipp, ulykker som involverer radioaktivt utslipp, døde sjøpattedyr eller manetinvasjon har de beredskapsansvar og hjelper næringsaktørene.(14)

2.2.2 Akvakulturloven

Akvakulturloven er tilgjengelig på lovdata sine nettsider. Loven beskriver formål og virkeområdet, akvakulturtillatelse, miljøhensyn, arealutnyttelse, generelle krav og forpliktelser og reaksjoner ved overtredelser. Formålet med loven lyder som følgende, "loven skal fremme akvakulturnæringens lønnsomhet og konkurransekraft innenfor rammene av en bærekraftig utvikling, og bidra til verdiskapning på kysten" (38). Loven gjelder for landjorda, farvannet og kontinentalsokkelen i Norge og ikke på Svalbard og Jan Mayen. Kapittelet som omhandler miljøhensyn begynner med følgende sitat, "akvakultur skal etableres, drives og avvikles på en miljømessig forsvarlig måte" (38).

Videre settes det krav til miljøovervåking, utstyr, opprydningsplikt og eventuelt beskyttelse av bestemte områder. Eksempler på parametere i en miljøovervåking er oksygen, temperatur, salinitet, turbiditet og klorofyll. Samlebetegnelsen for disse parameterne er resipientundersøkelser, og vil si at disse parameterne blir målt ved det mest belastede prøvepunktet på lokaliteten i oppdrettsanlegget. I tillegg kreves det driftsrapporter som dokumenterer fôrforbruk, medisinförbruk, kjemikalieförbruk og helseattester. Det er ikke lov å drive fiske nærmere enn 100 meter fra oppdrettsanlegget. Det er også forbudt å ferdes med båt nærmere enn 20 meter, uansett årsak. Begge forbudene skal være markert med bøyer utenfor anlegget. Overtredelser medfører straffetiltak. Disse reglene er viktige for ikke å stresse opp fisken, og for å slippe skade på anlegg og nøter, som kan føre til rømming (15). Akvakulturtillatelser kan overføres, men ikke leies ut, i tillegg er pantsetting også mulig. Strafferammer er som regel bøter, men kan også være fengsel opptil ett år, eller begge deler. Ved ekstreme tilfeller kan fengsel i to år være et alternativ.

Denne loven tredde i kraft 1. januar 2006, da den er fornyet fra eldre lover fra 1985 og 2000 (38).

2.2.3 Norges og EUs vanndirektiv

Vanndirektivet er et regelverk som setter rammer for en felles vannpolitikk i EU, og trådte i kraft i EU 22. desember 2000. Siden Norge er tilknyttet EU gjennom EØS, følges det også her i landet de samme regler og lover (40). Hovedtemaet er å beskytte økosystemet under bruk av vannkildene i de gjeldene områdene. Hvis det oppstår situasjoner der vannmiljøet står i fare, skal vanndirektivet brukes. Dette innebærer forebyggende og forbedrende tiltak både i grunnvann, ferskvann og kystvann. Målet er at alle vannkilder skal ha god kvalitet eller få god kvalitet etter tilknyttede kriterier. Vanndirektivet stiller krav til hver vannregion om å kartlegge, overvåke og ta risikovurdering av sine vannmiljøer. Forvaltningsplaner skal lages, slik at miljømål kan settes opp i hver region. Der hver region har en fylkeskommune som vannregionmyndighet. Tiltak skal gjennomføres med tilknyttende overvåkning for å se at alt fungerer slik det skal, i tillegg skal tiltakene følge planene som er bestemt (39).

Vannforskriften er en forskrift som ble vedtatt i 2006, og forvaltes av Miljødepartementet og Olje- og energidepartementet. Denne forskriften gjennomfører EU's vanndirektiv i norsk rett. Samhandling mellom aktører i norsk vannforvaltning og aktiv deltakelse fra organisasjoner og sivilsamfunnet er en viktig forutsetning (39).

2.3 Vannkvalitet

Vann er et vidt begrep. Vann dekker 75 % av jordas overflate og brukes innen utallige områder (41). Det er derfor viktig å definere den type vann som er viktig innen første fase av oppdrettsnæringen, nemlig ferskvann. I tillegg er grunnvann en viktig del av prosessen innen landbaserte oppdrettsanlegg, men også under klekkerifasen og i parr- og smoltstadiet til laks (21). Ferskvann er vann med lav saltforekomst, sammenlignet med saltvann og brakkvann. Ferskvann utgjør 2,78 % av alt vannet på jorda, som igjen er delt inn i overflatevann, markvann, grunnvann og dypt grunnvann. Grunnvann utgjør 11,02 % av ferskvannet og ligger under jordas overflate, i den mettede sonen (42).

Kjemisk sett er vann unikt, med høyt kokepunkt, høy varmekapasitet og høy overflatespenning. Dette kommer av hydrogenbindingene til vann og vannets dipolare egenskaper, og gjør væsken til et perfekt løsningsmiddel for salter og polare molekyler (43). Ioner stabiliseres i en løsning med vann fordi vannmolekylene legger seg med den negative enden til positive ioner, og omvendt. De relativt sterke elektrostatiske tiltrekningskreftene mellom vann og andre ioner i vann, fører til at ionene til enhver tid har ett eller flere vannmolekyler bundet til seg. Dette kalles da hydratisering av ioner, som nevnes senere (44). Dette gjør at vannet forandrer sammensetning etter miljøet.

Geologi og biologi har store påvirkninger på vannkvaliteten. I tillegg vil kjemiske- og fysiske faktorer også påvirke sammensetningen (45). Disse faktorene bestemmer da vannkvaliteten og derfor hvilken tilstand fisken er i under produksjon og hvor bra sluttproduktet blir. I oppdrettsnæringen bør vannkvaliteten måles og holdes under oppsyn, der noen parametere er mer kritiske og bør derfor følges bedre opp enn andre. Blant annet mengde oppløst oksygen, vanntemperatur, pH, saltinnhold og næringsinnhold. Det vil med andre ord si at vann er livsviktig for de fleste levende organismene (45).

2.3.1 Fiskehelse og vannkvalitet

Vannkvaliteten i norske fjorder er som tidligere nevnt bra, hovedårsaken er utskifting av fjordvann med kystvann. Forekomsten av næringssalter fra havbunnen er naturlig stor. Om vinteren vil det tilføres næringssalter fra bunnen av, og om våren vil lyset stå for dannelsen av algeproduksjonen på toppen. Dette er med på å danne ekstremt gode forhold for Norske fiskeoppdrett langs hele kysten, med tanke på vannkvalitet (15).

Når man da skal drive landbaserte- eller lukkede oppdrettsanlegg er det mange kriterier som må overvåkes, for å forsikre seg om at fisken får like god vannkvalitet på land, som de ville fått i sjøen. Denne delen er allerede diskutert i del 2.1.3 (15).

Vannkvalitetskriterier innen akvakultur er et viktig tema for oppdrettsnæringen. Og grenseverdier er viktige for oppfølging og overvåking av vann som brukes til fisken. Tabell 2.1 viser grenseverdier for de viktigste metallene i oppdrettsnæringen. Tabell 2.1 er basert på kommunikasjon med Nofima, Sunndalsøra (46). For sammenligning av grenseverdier og resultater fra vannprøvene, se resultatdel 4.1, tabell 4.1. I tillegg er tilstandsklassene for vann listet opp i tabell 2.2, gjelder for noen av tungmetallene.

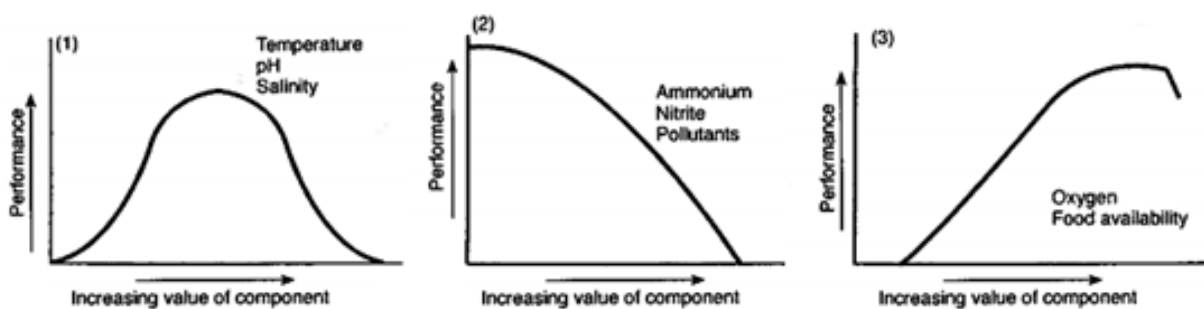
Tabell 2.1: Grenseverdier av viktige metaller innen oppdrettsnæringen

Gr. stoff	Tall fra Nofima	Gr. stoff	Tall fra Nofima
	Konsentrasjon[µg/L] Grenseverdi		Konsentrasjon[µg/L] Grenseverdi
Al	< 10	Fe	< 150
As	< 50	Pb	< 20
Ba	< 5000	Mg	< 15 000
Cd	< 0,5 eller < 5	Mn	< 10
Ca	4000-16 0000	Hg	< 20
Cl	< 3	Ni	< 100
Cu	6 eller 30	K	< 5000
Se	< 10	Zn	< 5
Ag	< 3	V	< 100
Na	< 75 000	*S	< 1000

Tabell 2.2: Fem tilstandsklasser for noen tungmetaller i vann. Verdier fra 1997 (47).

Virksomheter av tungmetaller	Para- meter [µg/l]	Tilstandsklasser				
		I "Ubetydelig forurenset"	II "Moderat forurenset"	III "Markert forurenset"	IV "Sterkt forurenset"	V "Meget sterkt forurenset"
i vann	Cu	< 0,6	0,6 – 1,5	1,5 – 3	3 – 6	> 6
	Zn	< 5	5 – 20	20 – 50	50 – 100	> 100
	Cd	< 0,04	0,04 – 0,1	0,1 – 0,2	0,2 – 0,4	> 0,4
	Pb	< 0,5	0,5 – 1,2	1,2 – 2,5	2,5 – 5	> 5
	Ni	< 0,5	0,5 – 2,5	2,5 – 5	5 – 10	> 10
	Cr	< 0,2	0,2 – 2,5	2,5 – 10	10 – 50	> 50
	Hg	< 0,002	0,002 – 0,005	0,005 – 0,01	0,01 – 0,02	> 0,02

Det er en rekke parametere som påvirker vannkvaliteten i akvakultursystemer, der de viktigste er oppløst oksygen (DO), CO₂, temperatur, pH og nitrogenforbindelser. Disse vil bli diskutert under med hensyn på hvordan de påvirker akvatiske organismer. De følger i all hovedsak tre mønstre, med tanke på fiskehelse, se figur 2.6. Med tanke på ytelse, menes det da i de fleste tilfeller vekst og overlevelse, men kan også vises i andre faktorer, som for eksempel fruktbarhet. Den første grafen i figur 2.6 viser for tre parametere at det optimale nivået for fiskens ytelse er en plass midt mellom høy og lav, indikerer negative effekter ved for høy eller for lav pH, temperatur eller saltinnhold. Den andre grafen i figur 2.6 viser at ytelsen avtar med økende mengde nitrogenforbindelser og forurensning, helt til organismen dør. Dette er typisk for giftige forbindelser. Den tredje grafen i figur 2.6 viser økt ytelse med økende oksygenopptak eller matinntak, helt til et maks nivå der det kan inntreffe negative effekter ved overskridelse. Disse grafene i figur 2.6 gjelder generelt for akvatiske organismer, de er retningslinjer, ikke regler, og det finnes unntak. Det eneste som er sikkert er at ved en god vannkvalitet, blir sjansen for å lykkes større (3).



Figur 2.6: Tre grafer som viser hvordan utviklingen til akvatiske organismer blir påvirket av miljørelaterte parametere (3).

2.3.1.1 Påvirkning av kjemiske parametere på fiskehelse

Den optimale pH for de fleste fiskearter er mellom 6,0-9,0, der pH under 5 og over 9 kan føre til dødelighet. Ved lav pH er det forskjell på hvor godt fisken tåler endringer. Alder og størrelse på fisken gjør dem mer tolerante mot lav pH. Metaller påvirker pH i vann, for eksempel aluminium. Fra et ufarlig specie ved pH over 5, til en giftig specie når pH er under 5. Kationene tiltrekkes gjellene, fordi gjellene er negativt ladet, slimlaget øker og fisken kan kveles. pH blir påvirket av saltinnholdet, CO₂ fra fisken og atmosfæren, sur nedbør og geologiske forhold rundt anlegget. For å regulere pH kan det brukes lut, kalsiumkarbonat, silikat og sjøvann. Sjøvann inneholder mer kationer enn anioner, noe som resulterer i at sjøvann er basisk og har en god bufferkapasitet. Dette gjør sjøvann mer resistent mot pH

forandringer, sammenlignet med ferskvann. Ferskvann har dårligere bufferevne fordi det er så mye tilgjengelig CO₂, både inn og ut av ferskvannsyklusen, noe som gjør at ferskvann er surere enn sjøvann. Sesongmessig er det lavere nivåer av oppløst oksygen om vinteren i forhold til om sommeren. Ved høyere temperaturer vil oppløst oksygen reduseres, fordi løseligheten av oksygen går ned. Det er høyere konsentrasjoner av CO₂ i sjøvann sammenlignet med oksygen, fordi CO₂ er mer løselig i vann enn oksygen (3).

Lav pH gir lavere affinitet for oksygen til blodcellene, kalt Bohr shift. Økt CO₂ begrenser bindingsmulighetene for O₂ og hemoglobin (root shift), og reduserer veksten i sjøfasen og forårsaker forkalkning i nyrene (CO₃²⁻) (48). Nyreforkalkning hos laks og ørret er assosiert med for høyt innhold av CO₂ i vannet i settefiskfasen (23).

Oksygen kan være et problem både ved for høy konsentrasjon (hyperoksi), og ved for lav konsentrasjon (hypoksi). Hypoksi fremkaller stress, reduserer vekst og svømmekapasitet og medfører økt dødelighet for oppdrettsfisken. Hyperoksi øker dødeligheten til fisk i ferskvann, i tillegg øker risikoen for soppinfeksjoner og lakselus. Hyperoksi kan medføre høy dødelighet av fisk etter overføring til sjø. Ved tilstander med for mye oksygen i vannet, kan fisken reduserer pustingene for å ta opp mindre oksygen og slik prøve å unngå for mye oksygen i blodet. Dette er et desperat forsøk på å gjenvinne balansen, siden fisk har begrensede evner for å regulere oksygenivået drastisk ned. Oksygenforbruk påvirkes av kroppsstørrelse, vanntemperatur, stress, aktivitet, svømmehastighet og fôringsstatus (3, 49).

Temperatur er en viktig faktor innen oppdrett, siden fisk er kaldblodige, eller eksoterme individer. Det vil si at kroppstemperaturen bestemmes av miljøet rundt organismen. Når temperaturen øker, øker også den metabolske raten, produksjonen av CO₂ og oksygenforbruket. Derfor vil også veksten til fisken øke med vanntemperaturen, frem til en maks temperatur, se graf i figur 2.6. Hvis vanntemperaturen i naturlige vann er for lav eller for høy, vil dette gi høyere sannsynlighet for sykdom og dødelighet for fisken. Temperaturer kan senkes ved transport, for å unngå stress, senke aktiviteten og unngå akkumulering av giftige forbindelser. Eggstadiet, gyting og klekking er følsomme perioder i fiskens liv. Der eggstadiet er det absolutt mest sårbare stadiet med tanke på stress. Hastighet på klekking av egg, larvestørrelse ved klekking og energilagrene påvirkes av temperatur. Temperaturløselighet påvirkes av termal historie, temperaturløselighet, spesielt for fisk. Løseligheten av gasser i vann avtar med økende temperatur (3). Det er derfor viktig å lufte oppvarmet vann, for å unngå "dissolved gas supersaturation, DGS" og gassblære sykdommen (Gas Bubble Trauma, GBT), som er en akutt form for stress (3, 50, 51). Laks er en av artene

som trenger mest oksygen. I tillegg fører økt CO₂ til surt blod, som igjen fører til trøtte fisker, med redusert vekst (3).

Nitrogenforbindelser, spesielt ammoniakk (NH₃), påvirker fisken gjennom gjellene. Hemoglobin i blodet mister evnen til å binde seg til oksygen, og til å kvitte seg med CO₂. pH spiller en stor rolle i forhold til om nitrogenforbindelsen er giftig eller ikke, fordi ammonium (NH₄⁺) er ikke giftig i motsetning til NH₃. CO₂ er en viktig parameter i denne prosessen, og er med på å redusere mengden giftig NH₃, ved å surgjøre vannet. Nitritt (NO₂) er også giftig for fisken, og kommer inn i blodet gjennom kloridcellene i gjellene. Opptaket fra omgivelsene er veldig sterke, og konsentrasjonen i blodet kan bli 10-70 ganger høyere enn konsentrasjonen i omgivelsene. Når NO₂ er kommet i blodet binder det til hemoglobin, akkurat slik som NH₃, og danner methemoglobin, som ikke binder og derfor ikke transporterer O₂. Kronisk forgiftning vises da som hypoksi, dannet av redusert evne til å transportere oksygen av blodet. Blodet vil da bli mørkere, nesten brunt. Fisk i brakkvann er mer resistent mot NO₂-forbindelser enn fisk i ferskvann, der laks er en av de mest sårbare artene. Når naturlig vann inneholder NO₂ kommer det som regel fra avløpsvann. Vannet kan da også inneholde aminer (RNH₂, R₂NH, R₃N) som kan danne nitroaminer (R₂N₂O), som er kreftfremkallende og kan danne mutagene effekter. Nitrat (NO₃⁻) fra gjødsel er ikke giftig for fisk i første omgang, men ved store mengder og akkumulering kan det oppstå kronisk forgiftning. Kan føre til negative effekter på osmoreguleringen og oksygentransporten (3).

Brun sjø eller algeoppblomstring er et problem innen gjellehelse. I tillegg finnes det ikke et godt system for varsling av utbrudd. Dødelighet etter gjellesykdommer har vært observert sammen med lave oksygenverdier i sjø eller etter avlusning, der fisken viste seg å ha PGI. Gjelleproblemer kan også gi store utfordringer innen settefiskanlegg, der tapene som regel er knyttet til vannkvaliteten. Bedring av vannkvaliteten kan derfor løse disse problemene relativt raskt og billig, i forhold til tapene. Bendelorm i tarmen på fisken rammer gjerne svak fisk i sjøanlegg, i tillegg kan parasitten bli opp til en meter lang og medfører økt fôrforbruk og redusert vekst (23).

2.3.2 Metaller i vann

Tungmetaller finnes naturlig i sjøvann og ferskvann i lave konsentrasjoner, men i de senere årene har mengden metaller økt grunnet antropogen forurensning fra blant annet jordbruk og gruvedrift. Dette kan sees ut fra sedimentene ved å ta et vertikalt tverrsnitt, historien til metallene opp gjennom årene kan da studeres. I tillegg kan menneskenes påvirkning på

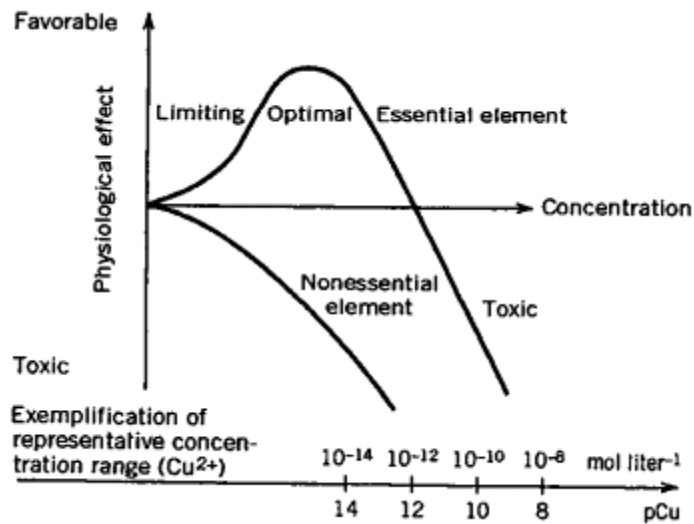
naturen studeres ved en slik utførelse (43, 52). Dette medfører problemer for akvatiske organismer siden tungmetaller akkumulerer i vevet til organismene. Se figur 2.7 for en skisse over akkumulering i et økosystem. Denne prosessen avhenger av størrelse, kjønn, alder, sesong og i miljøet hvor organismen spiser. Når metallene lagres i organismene, videreføres de opp i næringskjeden. De kan til slutt havne i øverste ledd, der dette som oftest er mennesker (52).



Figur 2.7: Akkumulering av metaller i næringskjeden (53).

Tungmetaller analysert i fiskevev forekommer og akkumulerer i ulike grader. Tungmetaller som nikkell og bor forekommer i mye mindre grad i fisk, mens metaller som magnesium, sink, jern, kobber, kobolt og mangan forekommer i større grad i arter som er undersøkt. Grunnen til at noen metaller akkumulerer raskere og i større mengder sammenlignet med andre, kan være lavere konsentrasjoner og/eller at de ikke biomagnifiserer i fiskevevet (54). Det hevdes at noen organer som nyrene, leveren og gjellene som er aktive metabolittorganer, akkumulerer større konsentrasjoner av tungmetaller enn for eksempel muskler (54, 55).

Speciering forteller hvilken form et molekyl eller ion forekommer på i en løsning. Dette gir informasjon og bedre forståelse av metallenes funksjon og fordeling i naturlige vann. Fysiologiske, økologiske og giftige effekter av metaller avhenger av hvilket specie som er tilstede i miljøet det er snakk om. Se figur 2.8 for en oversikt over hvordan den fysiologiske effekten varierer med konsentrasjonen til essensielle og ikke-essensielle metaller (43).



Figur 2.8: Viser hvordan den fysiologiske effekten varierer med konsentrasjonen til essensielle og ikke-essensielle metaller (43).

Metaller kan deles inn i ulike grupper etter hvilken form de er representert på i en løsning. Som frie metallioner, uorganiske- og organiske komplekser, kolloider, overflatebundet metaller eller partikulær fase. Som nevnt tidligere er alle metaller som forekommer i vann hydratiserte. De danner akvakomplekser (vann + metall). Informasjon om hvilke specier som forekommer i løsningen under forskjellige forhold, gir en bedre forståelse av fordelingen og funksjonene til spormetaller i naturlige vann. Det skilles mellom to typer kompleksdannelse; ionepar og komplekser. Ionepar er forbindelser der et metallion og en ligand beholder koordinasjonen med vann, når forbindelsen dannes. Kompleks er stabile forbindelser med oftest kovalente bindinger mellom metallion og ligand, der de er nærmeste naboer. Komplekser med entakkete ligander er mindre stabile, i forhold til komplekser der ligandene har flere bindingssteder, altså flertakkete ligander. I tillegg viser det seg at graden av kompleksring avtar sterkere for entakkete komplekser ved fortykning, i forhold til chelater. Dette kalles da chelat effekten (43).

1																	18									
H																	He									
3	4											5	6	7	8	9	10									
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne									
11	12											13	14	15	16	17	18									
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
55	56											72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba											Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88											104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra											Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
Lantanoid		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
Aktinoid		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										

Figur 2.9: Oversikt over metallgrupper og deres egenskaper (56).

Gruppe 1 og 2 i periodesystemet har edelgass struktur og kalles alkali- og jordalkalimetallene, og danner da s-blokk metallene. Gruppe 13, 14, 15 og 16 er p-blokk metallene. Der treverdige aluminium har edelgassstruktur. Denne strukturen innebærer at metallene har høy sfærisk symmetri og et elektronlag som ikke vil deformeres av et elektrisk felt. Det betyr at deres polariserbarhet (molekylets evne til å bli polarisert) er lav, de er harde sfærer. Gruppe 10, 11 og 12 har elektronskyer som er lettere påvirket av elektriske felt til andre sfærer, de har mange valenselektroner og høyere polariserbarhet (sterkere kovalente bindinger). De er betegnet som myke sfærer. Dette gjelder blant annet nikkel, palladium og platina (43). Se figur 2.9 for en oversikt over metallgruppene i periodesystemet.

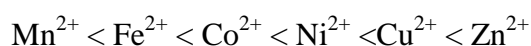
Overgangsmetallene, gruppe 3-12, har mellom 0 til 10 d-elektroner og utgjør d-blokka i periodesystemet. Dette sammen med orbitalenergien medfører at disse metallene har mange forskjellige oksidasjonsnivåer (med unntak av gruppe 13). Parring eller ikke-parring av elektroner i metallkomplekser avhenger av antall valenselektroner og elektronenergien til liganden i forhold til akseptormetallet. Stabiliteten og kinetisk adferd (labil eller inert) til komplekset er en direkte konsekvens av den svake eller sterke interaksjonen mellom overgangsmetallets d-orbitaler og ligandens orbitaler. Den relative styrken til liganden med

tanke på energien til d-orbitalsplitting kalles den spektrokjemiske serien; $F^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < NO_2^- < CN^-$.

Der fluorid (F^-) er den svakeste liganden med lavest separeringsenergi (Δ_0), og cyanid (CN^-) er den sterkeste liganden med høyest separeringsenergi (Δ_0). Fargeløse forbindelser danner ofte fargede løsninger som en indikasjon på deformering av elektron orbital overlapp. Ved unntak av raden fra scandium til sink (periode 4), vil alle overgangsmetallene ha økende tendens av kovalent binding fra venstre mot høyre (43).

Scandium, yttrium, lantanoidene og aktinoidene utgjør de sjeldne jordmetallene. Se figur 2.9 for oversikt over plassering av disse to gruppene i periodesystemet. Lantanoidene har ladning treverdig positiv og viser sterk ionisk binding, de har type A adferd. A-metaller danner komplekser med ligandene i følgende rekkefølge; $F > O > N = Cl > Br > I$. Mens B-metaller følger motsatt rekkefølge; $S > I > Br > Cl = N > O > F$. Vann og OH^- er sterkere tiltrukket av A-metallene enn B-metallene, og danner da mer stabile komplekser med A-metallene. B-metallene danner mer stabile komplekser med NH_3 og CN^- . A-metallene danner lite løselige bunnfall med OH^- , CO_3^{2-} og PO_4^{3-} , og det skjer ingen reaksjoner med nitrogen og svovel donatorer. B-metallene derimot danner uløselige sulfid (S^{2-}) komplekser, og løselige komplekser med S^{2-} og HS^- (43).

Tendensen til å danne komplekser øker med kapasiteten kationet har til å ta opp elektroner, og med avtagende elektronegativitet til liganden (økt tendens for liganden til å donere elektroner). For overgangsmetallene øker stabiliteten etter følgende serie;



A-metaller danner sterke ioniske bindinger, mens B-metallene danner sterke kovalente. De fleste B-metaller har evnen til å danne elementkarbon bindinger som er stabile i vann, mens organometalliske forbindelser med A-metaller gjennomgår hydrolyse i kontakt med vann. Se figur 2.10 for hydrolyse av forskjellige metaller. Metaller som har en tendens til å danne alkylforbindelser er spesielt farlige, fordi de er flyktige og akkumulerer i celler og organismer. Det vil si at de er giftige for sentralnervesystemet, også for høyere organismer. Det gjelder blant annet fem B-metaller, gull, kvikksølv, thallium, bly og tinn. B-metallene er potensielt giftige for mennesker og økosystemer, fordi de reagerer med bløte baser, for eksempel -SH og -NH grupper i enzymer. Mens alle makronæringsstoffene kommer under A-metallene, som kalium, natrium, magnesium og kalsium. Mikronæringsstoffene er grensemetaller, der de viktigste er de essensielle mikronæringsstoffene, som jern, kobber, sink og nikkel (43).

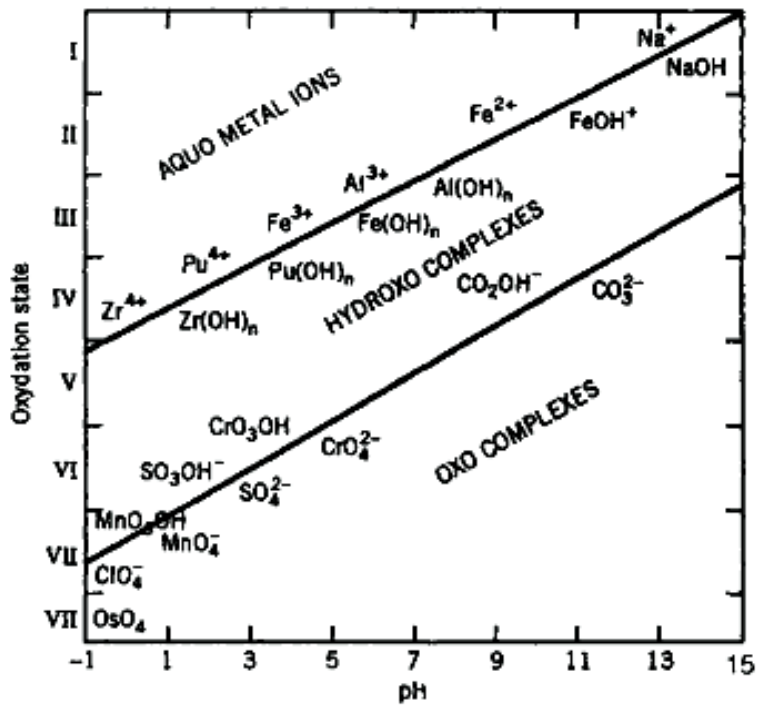
Når det gjelder forekomst av ligander, er det høyere konsentrasjoner i sjøvann enn i ferskvann, med tanke på uorganiske ligander (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} og F^-). Generelt i alle naturlige vann er det høye forekomster av HCO_3^- og CO_3^{2-} . Der gruppe 1 og 2 binder primært til CO_3^{2-} og danner karbonatkomplekser, og B-metaller danner en del (Cd , Zn , Cu^{2+} , Pb og Hg^{2+}) stabile komplekser med opp til flere CO_3^{2-} molekyler (43, 57). Sulfid er en viktig ligand under anoksiske forhold, for eksempel dypt vann med lite oksygen (43).

2.3.2.1 Løselighet av metaller i vann

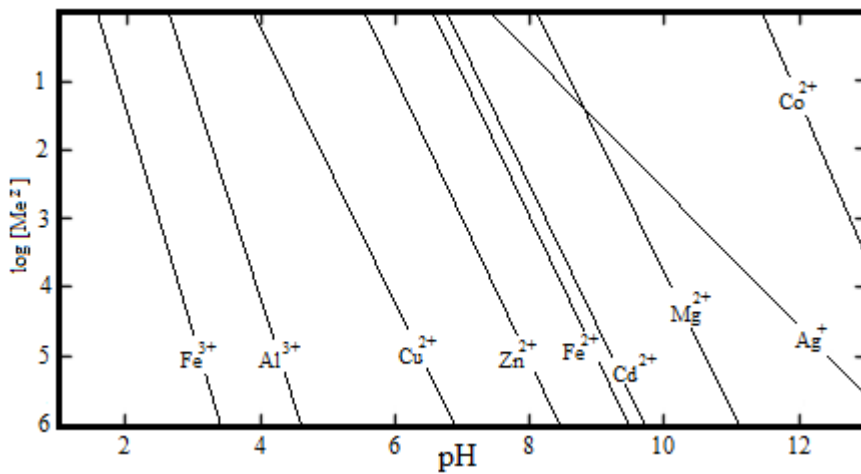
Den hydrologiske syklusen inkluderer en kjemisk likevekt med berggrunn, der mineraler løses opp og reagerer med vannet. Oppløsning- og fellingsreaksjoner bidrar med komponenter til vannbestanden, som da bestemmer vannets kjemiske egenskaper. Disse egenskapene varierer verden over og viktige faktorer er løselighetsrelasjoner og likevekter. Oppløsning og fellingsreaksjoner er trege reaksjoner, sammenlignet med reaksjoner mellom løste specier. Løseligheten til de fleste uorganiske salter øker med temperaturen, men for noen viktige forbindelser i naturlige vann, kalsiumkarbonat (CaCO_3), er det motsatt. I tilfellet med CaCO_3 øker løselighetsproduktet med økende trykk. Ved å se på løselighetskonstanter kan det bestemmes hvilket specie som bestemmer løseligheten til metallionet, ved en bestemt pH. Se figur 2.11 for en oversikt over løseligheten til forskjellige oksider og hydroksider (43).

En av hovedprosessene som kontrollerer den hydrogeokjemiske sammensetningen er kjemisk forvitring. Det er kjemiske reaksjoner mellom grunnvann og mineralene i berggrunnen, slik at mineralogien endres. Det fins tre typer; Oppløsning (ioner løses opp), oksidering (stoff reagerer med luft og mister et elektron) og hydrering (stoff reagerer med vann og nye mineraler dannes). Her opptrer vann både som en reaktant og et transportmedium for oppløste og partikulære forbindelser fra land til sjø. For at kjemiske forvittringsreaksjoner skal skje, trengs det bidrag både fra atmosfæren (CO_2 og oksidanter) og biotaen (organiske ligander og syrer, og økt CO_2 konsentrasjon). Under slike forhold blir stein og primære mineraler omdannet til oppløste stoffer og jordsmonn, og til slutt til sedimenter. Ved overmettede løsninger, dannes det et krystallinsk bunnfall med en uordnet gitterstruktur relativt rask. Denne aktive delen av forbindelsen kan vedvare og etter hvert danne en mer stabil fase (43).

De fleste mineraler som kommer i kontakt med vann blir hydroksider, oksider, karbonater eller hydroksidkarbonater. De samme ligandene, hydroksider og karbonater er løste bestanddeler i alle naturlige vann.



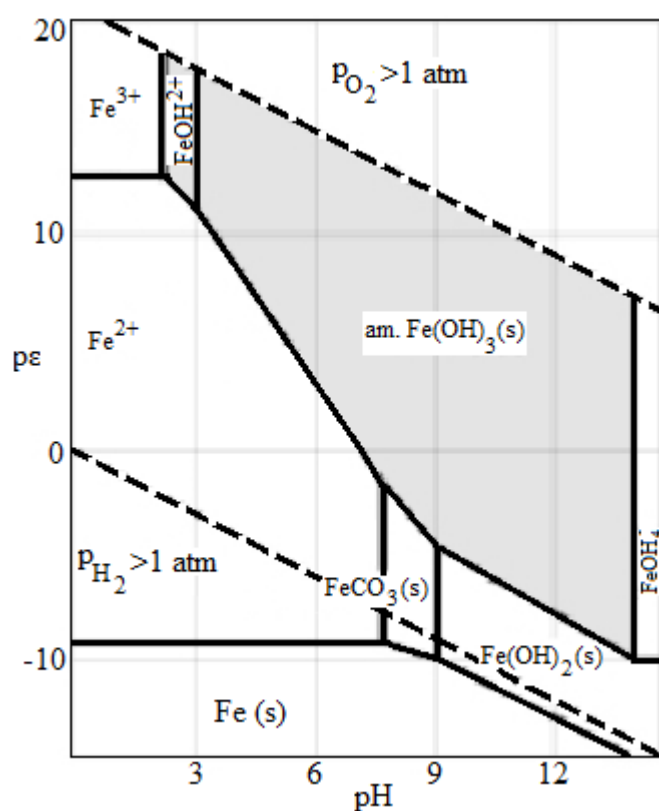
Figur 2.10: Hydrolyse av metallioner. Dominerende pH for tilstedeværelse av akvo-, hydrokso-, hydrokso-okso- og oksokomplekser for forskjellige oksidasjonstrinn (43).



Figur 2.11: Løseligheten til oksider og hydroksider. Fri metallion konsentrasjon i likevekt med faste oksider og hydroksider (43).

2.3.2.2 Jern

Jern ligger i d-blokk i periodesystemet med atomnummer 26 og kjemisk symbol Fe. Og er da et transisjonsmetall i den første transisjonsrekke, som går fra scandium (nr. 21) til sink (nr. 30). Fordi denne perioden har en slik orbitalenergi og en slik type d-elektron konfigurasjon, har periode 4 i periodesystemet en rekke ulike oksidasjonstilstander, Fe^{2+} og Fe^{3+} . Jern blir ikke klassifisert som verken A- eller B-kation, men som et overgangsmetall der stabiliteten øker etter Irving-Williams rekkefølge, som vist under avsnitt 2.3.2. Jern er kanskje den viktigste av alle bioaktive spormetallene, og dets marinkjemi og uorganiske speciering er kompleks og ikke helt forstått enda. Se figur 2.12 for en enkel oversikt over hvilken form jern ligger på ved forskjellige pH-verdier og redoksbetingelser, ved $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ og 10^{-5} M (43).



Figur 2.12: Viser redoksintensiteten, pe , vs. pH for $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system ved $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ og konsentrasjon av oppløste jernspecier 10^{-5} M (43).

Transisjonsmetaller som jern, kobber, sink og mangan er essensielle for helsen til de fleste organismer. De er med på å danne viktige komponenter i proteiner som er involvert i alle biologiske funksjoner (58). Jern har en essensiell rolle som en viktig del av enzymer, som for eksempel i katalase. I tillegg er metallet viktig innen oksygentransport. I ferskvann er jern et viktig næringsmiddel for alger og andre organismer. Det er tilstede som en av hovedkomponentene i jordskorpa, og derfor også med betydelige mengder i ferskvannsmiljøer med høyere konsentrasjoner enn de fleste andre spormetaller. Høyt innhold

av jern i ferskvann har lenge blitt betraktet som et problem, både på grunn av rustdannelser, men også fordi drikkevannet fikk metallisk smak og flekker på klesvask. På grunn av gruvedrift av jernrike årer, har jernkonsentrasjonen i mange elver og vassdrag økt betraktelig. Jernkonsentrasjonen og dets spesiering i vann avhenger av redoks og lysforhold, pH og oppløst organisk materiale (type og mengde). Organisk materiale, enten oppløst eller på kolloidal form, kan stabilisere Fe(II) og bremse dets oksidering. Forandringer i konsentrasjonen til Fe(II) og Fe(III) avhenger av forandringer i strømningsforhold, organisk materiale (type og mengde), pH og redoksforhold. Jern er pH avhengig som nevnt tidligere, så under aerobe og kalde forhold vil det ta lang tid å omdanne Fe(II) ved pH 5 sammenlignet med pH 8. Dette vil da si at elvevann kan være forgiftet over lengre perioder vinterstid. Oksidasjonen av Fe(II) akselereres ved tilstedeværelse av spormetaller, fosfat, fluorid og partikler. På den andre siden kan tilstedeværelse av humussyre, sulfat, nitrat og klorioner hemme oksidasjonen (59).

I akvatiske miljø vil reduserende oppløsningsreaksjoner påvirke mengden oppløst jern(III)oksidhydroksider. Bakterier og fytoplankton har en viktig rolle her, siden de kan frigjøre redoks-aktive substanser som for eksempel organiske syrer. I de fleste elver blir jern transportert som partikulært materiale. Økning av jernkonsentrasjonen i begynnelsen av høstregnet er observert, dette kom av økende mengde kontaminert, infiltrert overflatevann. Men det er også observert avtagende jernkonsentrasjon ved vårflom, når pH-verdien avtok. Andre observasjoner viser også at jernkonsentrasjonen økte når vannet kom fra dype, anaerobe torvforekomster med mye jern. Løsningen og fasiten på når jern øker og avtar, ligger mest sannsynlig i å vite når og hvor organisk materiale går ut i elvene, og typen organisk materiale. Og videre hvilke effekter biotiske- og abiotiske faktorer har på skjebnen til jern i kompleks med dette organiske materialet (59).

Opptak av jern av akvatiske dyr foregår gjennom vann- og matinntak. Det er da snakk om direkte effekter, svekkelse av dyrenes overlevelse, vekst og reproduksjon i forhold til giftige effekter fra jern. Og indirekte effekter, begrenser eller forandrer individenes tilgang på ressurser eller kvaliteten på de ressursene. Om jernet er to- eller treverdig påvirker opptaksruten. Oppløst Fe(II) tas i all hovedsak opp via vann, mens utfelt Fe(III) tas opp via maten som spises. Dette gjelder opptak av de fleste metaller. Fe(II) viser seg å være den mest giftige sammenlignet med Fe(III) for akvatiske dyr. Dette kan henge sammen med at jern generelt er mest giftig under sure forhold, der Fe(II) dominerer. Det er observert skader på gjellene til ørret ved pH 5 og 6, både med og uten humusmateriale. Noe som fremkaller redusert oksygenopptak og svekkelse av ionereguleringen hos ørret eksponert for jern. Det

vistes også at skadene var mer omfattende ved pH 5 sammenlignet med pH 6. En annen mekanisme som medfører at jern blir giftig, er dets rolle i DNA- og membranskader. Høye konsentrasjoner av Fe(II) i cellene, kan medføre celledegenerering, forfall av cellene (59).

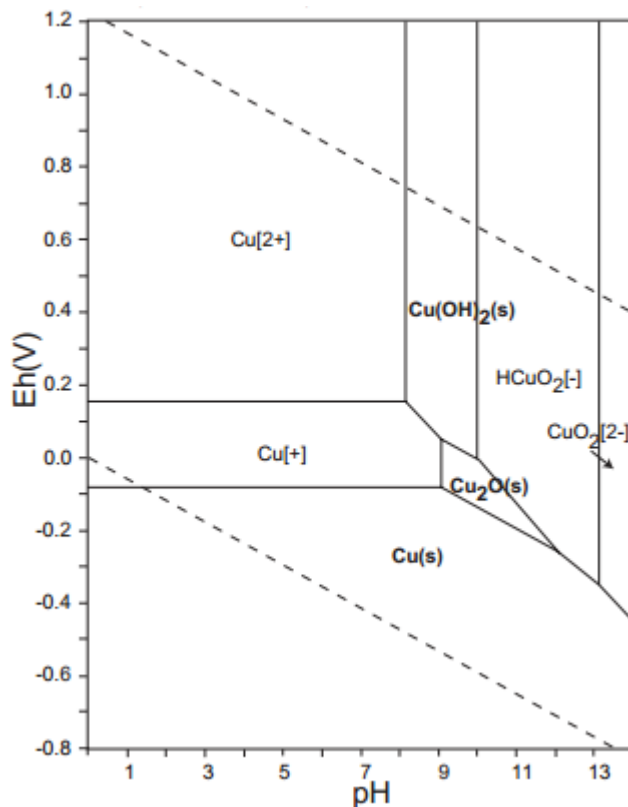
Når det gjelder de indirekte effektene, kan det nevnes at det i senere tid har blitt observert at jernutfelling på biologiske overflater kan påvirke overlevelse, reproduksjon og oppførselen til akvatiske organismer. Dette viste seg å gjelde for ørretegg og ørretens gjelleoverflater. Små partikler av Fe(OH)₃ tettet igjen porene på ørretegg, og førte til kvelning ved at partiklene klynget seg sammen og tettet porene. I tillegg er det observert at dannelsen av et tykt lag av Fe(OH)₂ på regnbueørretegg førte til økt dødelighet. Andre fysiske problemer er økt stress hos fisken, men det er også vist at de artene som tåler eutrofiering også er tolerante i forhold til jernforurensning. Ved et synlig bunnfall av blant annet jern (også aluminium), er det observert mindre mangfold, fordeling og mengden fisk i elver. Jernoksidbunnfall på overflaten av insekter, kan ha indirekte effekter på predatorer som spiser insektene, eksempel på aktuelle predatorer kan være fisk. Dette medfører økt akkumulering av metaller via maten predatorer spiser. Det ble også sett at Fe/Mn-oksider sammen med en type bakterie, erstattet algene med et utfellingslag på over 1mm tykt. Dette kan påvirke respirasjonen og evnen til å spise mer enn den akutte giftigheten til fisken (59).

Jern påvirker også skjebnen, biotilgjengeligheten og giftige effekter av spormetaller og organiske gifter. Det er oksidasjonen av Fe(II) og en konsekvent dannelse av Fe(OH)₃ som produserer hydrogenioner, og øker da surheten i vannet og da løseligheten til andre metaller. Jern fungerer også som et uskadeliggjørende metall. Som for eksempel ferritin, et protein som lagrer jern, adsorberer sterkt kadmium. Dette er sett på som hovedgrunnen for at jernmangel øker adsorpsjonen av kadmium gjennom maten (59).

2.3.2.3 Kobber

Kobber er et transisjonsmetall med atomnummer 29, og har kjemisk formel Cu. Siden kobber i likhet med jern, ligger i periode 4 i det periodiske system, har de mange likheter kjemisk og fysisk. Kobber er et essensielt metall som nevnt tidligere, med viktige egenskaper og funksjoner i biologiske mekanismer. For fisk er den anbefalte mengden per dag mellom 15-60 µmol/kg. I overskudd har disse metallene en potensiell giftig effekt, derfor er det viktig å opprettholde metallhomeostasen, for å balansere inntak og utskillelse. Også for kobber er mat den viktigste opptaksruten, men for akvatiske organismer er vann i tillegg en potensiell rute

(58). Se figur 2.13 for en enkel oversikt over hvilken form kobber forekommer på ved forskjellige pH-verdier og redoksbetingelser, ved 25 °C og 10^{-10} M.



Figur 2.13: Viser redoksintensiteten, pE, vs. pH for Cu-H₂O system ved 25 °C og konsentrasjon av oppløste kobberspecier 10^{-10} M (60).

En farlig konsekvens ved overskudd av kobber, og de andre transisjonsmetallene, er dannelsen av frie radikaler, som vil akkumulere i vevet. Kobber kan påføre skade i andre deler av fisken også, blant annet fordøyelsessystemet. Der det kan hemme fordøyelsesenzymer og redusere bevegeligheten til fordøyelsessystemet. Som en konsekvens av dette kan natriumhomeostasen forstyrres. Som med oss mennesker, er leveren hovedorganet involvert i kobberhomeostase, og akkumulerer store deler av metallet etter inntak. I tillegg kan gjellene bidra ved opptak av kobber (58).

Det er vage bevis på at kobber fraktet med vann kan være et eventuelt næringsstoff for vekst hos regnbueørret (58). Sammenlignet med oss mennesker har vi et mye lavere opptak av kobber, enn fisken har gjennom gjellene. Et annet problem ved Cu(I) er likheten med Ag(I). Som har vist seg å etterligne Cu(I) i forskjellige transportprosesser, og går dermed også inn i fisken via natriumopptaksruter. Problemet er at i noen tilfeller kan Ag(I) rett og slett blokkere Cu(I) fra å gå inn i organismen. Generelt forekommer kobber i all hovedsak som toverdig i vann. Så for å gå inn via natriumkanalen, må Cu(II) reduseres til Cu(I). Det er hittil ikke

funnet kobberreduserende forbindelser på gjellene til fisk, det må derfor være andre mekanismer som involveres i opptaket av kobber på denne måten (58).

Kobberforurensning kommer fra kilder som industri, gruveavfall, urbane avrenninger, treimpregneringsmiddel, metabolske avfallsstoffer, maling og mikroalgekontroll i innsjøer og reservoarer. De biologiske effektene fra kobber har en sammenheng med konsentrasjonen av metallet i dets hydrerte form. Akutt eksponering er mer sannsynlig sett fra et miljøperspektiv, sammenlignet med kronisk eksponering. Det er blitt gjort forsøk med Cu-pulser på marine vertebrater i Australia. Resultatene fra disse forsøkene viser at det var både økende og avtakende tettheter av de forskjellige populasjonene, ved eksponering av flere Cu-pulser. Det ble observert liten effekt på populasjonene av enkeltpulser. Det ble i tillegg observert indirekte effekter på noen populasjoner knyttet til økende tetthet, som følge av Cu-pulser (61).

Et annet forsøk fra Canada, viser at vekst og akkumulering i vevet av kobber er dårlige forutsigelser for kroniske eksponeringer av kobber. Det ble også illustrert at oppløst organisk karbon, som humussyre, regulerer kronisk biotilgjengelighet av kobber. Det ble også konkludert med at den manglende sammenhengen mellom bioakkumuleringen av kobber og effektene av kobber, og rollen organisk materiale har ved å begrense biotilgjengeligheten til kobber er viktige hensyn å ta ved risikoanalyser i miljøsammenhenger (62).

2.3.3 Organisk materiale

Oppløst organisk karbon (DOC), blir ofte brukt som en tilnærming av oppløst organisk materiale (DOM). Organisk materiale generelt kommer fra dyr- og planteutsondring, nedbrytning av død biota, naturlig utlekking og antropogen avrenning fra avfall. Under plantenes vekstperiode utsondrer de lite karbon, men under stress og etter død frigjøres store mengder karbon. DOC gjennomgår en del komplekse reaksjoner som produserer biologisk tilgjengelig oppløst organisk materiale, flyktig organisk karbon og reaktive specier. Disse reagerer med hverandre, spormetaller og andre substanser i vann, og påvirker da biotaen og sammensetningen til overflatevann og atmosfæren. Organisk materiale påvirker fysiske-, kjemiske- og biologiske prosesser i karbonsyklusen. Se figur 2.14 for en oversikt over karbonsyklusen. Organisk fotokjemi er en viktig prosess i syklusen til humus forbindelser, og dermed en påvirkende faktor for DOC. Dette er spesielt tilfelle for overflatevann som har mye tilgang på mye sollys. Fotokjemi i overflatevann domineres av farget oppløst organisk materiale, som er det viktigste lysabsorberende materialet i naturlige vann. Den delen av det organiske materialet som absorberer lys, er den delen som gir farge på de forskjellige

vannforekomstene i verden (3, 63). Grunnen til dette er at det produseres organisk materiale under fotosyntese ved bruk av karbondioksid, vist i ligning 2.1;

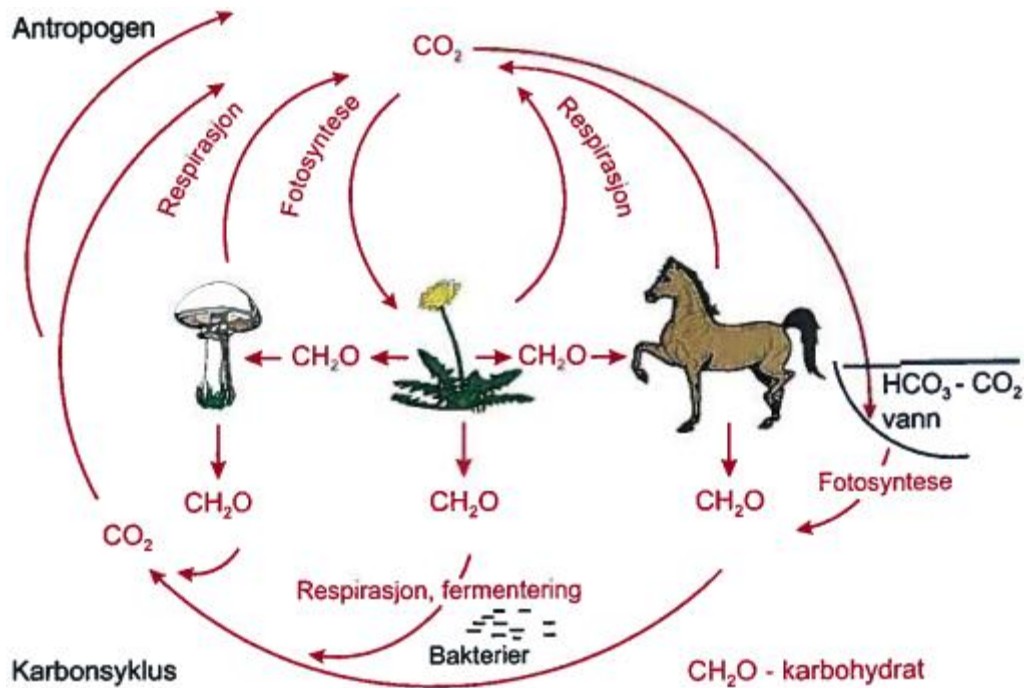


Reaksjonsligning 2.1 viser fotooksidasjon, indikert med F, mot høyre, og den motsatte reaksjonen respirasjon, indikert med R, som går mot venstre (43).

DOC avtar med økende dybde i havet. Hvert år gjennomgår DOC små svingninger i overflatevannet, som følge av fytoplanktonblomstring, men ved dypere vannstander er DOC-konsentrasjonen tilnærmet konstant. Avtagende DOC kan skrives fra omdanning av DOC til partikulært organisk materiale, absorpsjon på luftbobler, eller ved prosesser som dekomponering og utnytting (3).

For å analysere DOC uten dyre apparater, kan det brukes metoder som kjemisk oksygenforbruk (COD) og biologisk oksygenforbruk (BOD). UV er også en relativt rimelig metode å bruke for å detektere DOC i vann, med bølgelengde 200 og 250 nm. Denne metoden er ofte brukt i akvakultur, for å sjekke vannkvaliteten, og den kan da detektere både avføring, fôr som ikke er blitt spist og produkter fra bakteriell metabolisme (3).

Humus er den viktigste kompleksdannende forbindelsen som finnes naturlig, og består av nedbrutt og resistent organisk materiale fra dekomponering av vegetasjonen. På grunn av deres syre-base-, sorpsjon- og komplekseegenskaper, har både løselige- og uløselige humussubstanser stor påvirkning på vannkvaliteten. I tillegg kan humus sin anioniske karakter, ved pH rundt 7, og høye molekylvekt, påvirke det fysiske og kjemiske aspektet ved vannrensing (64).



Figur 2.14: Viser karbonkretsløpet og bidrag fra antropogene kilder (42).

2.4 Prøvetaking og metallanalyser/specieringsanalyse

Prøvetakingsperioden i denne oppgaven ble utført i all hovedsak ved vannprøvetaking, i tillegg til utsatte DGT og oppsamling av faststoffprøver. Metallanalyser ble så utført av egnede analyseinstrumenter. I denne oppgaven ble det brukt HR-ICP-MS til analysering av vannprøvene, ND-IR ble brukt til analysering av DOC prøvene og til slutt ble ultraClave brukt til preparering av faststoffprøvene, for så at HR-ICP-MS ble brukt til analysering. I dette delkapitlet blir DGT beskrevet, så kommer forklaring og historie om analyseinstrumentene i neste avsnitt, 2.5. I tillegg til metallanalyser ble pH, redoks, temperatur og konduktivitet målt. Disse apparatene er også forklart i neste avsnitt, 2.5.

DGT står for diffusive gradients in thin films. De er enkle og rimelige prøvetakere som gir gode resultater etter relativt lite utført arbeid. DGT kan brukes på mange ulike og vanskelige fremkommelige steder, sammenlignet med andre metoder. DGT akkumulerer oppløste substanser på en kontrollert måte. I tillegg viser analysene en måling av gjennomsnittskonsentrasjoner i et spesielt tidsrom, timer eller uker, for den aktuelle plassen. De kan brukes for måling av spormetaller, fosfater, sulfider og radionuklider i mange forskjellige medier. De vanligste mediene er ferskvann og sjøvann, men DGT kan også brukes for måling i sedimenter og jord. Den målte konsentrasjonen viser den biotilgjengelige

fraksjonen, uorganiske- og labile organiske specier, i det gitte miljøet, men kan også vise spesiering, kinetikk og termodynamiske konstanter. Se figur 2.15 for bilde av DGT.



Figur 2.15: Bilde av DGT som er brukt under forsøket.

Foto: Silje Sæther Karlsen

DGT brukt under vannanalyser av metaller fungerer ved at ionene må diffundere gjennom et filter og en diffusjonsgel, for å bli absorbert i en gel med ionebytter, chelexgelen. Det er etableringen av en konstant konsentrasjonsgradient i diffusjonsgelen som danner grunnlaget for kontrollert akkumulering av metaller fra en løsning, kvantitativt uten at det trengs separate kalibreringer. Utregningene er avhengig av at temperaturen er kjent, men eksperimentet er uavhengig av bevegelse i løsningen som DGT er plassert i. pH bør ikke overstige 11 på grunn av problemer med stabiliteten til gelen. Ved lavere pH-verdier vil konkurransen mellom metaller og hydrogenioner bestemme hvor lav pH de forskjellige metallene kan akkumuleres ved. For eksempel kadmium binder veldig svakt, og kan bare akkumuleres ved pH ned til 4,5, mens kobber binder sterkere og kan bli målt helt ned til pH 2. Det viser seg at ved bruk av DGT i vann med en lav ionestyrke, lavere enn 0,2 mmol/L, kan det oppstå problemer (65). Også ved for høye ionestyrker vil DGT være begrensende, dette er på grunn av at chelexgelen kommer til et metningspunkt. I tillegg øker mengden metall som kan absorberes inn i chelexgelen, med økende tykkelse på gelen. Tidseksposering er også en faktor som må vurderes, ved høye konsentrasjoner av ioner. Denne tiden kan estimeres ut fra en formel, men er for sjøvann beregnet til 2,5 år og for kystsjevann med mye høyere konsentrasjoner, omtrent 3 måneder. Minstetiden DGT bør være i vann er omtrent 1 time (65).

2.5 Analytiske metoder

Analytisk kjemi blir i dag brukt i mange forskjellige industrier, og til forskning innen både medisin og vitenskap. I tillegg blir analytiske metoder brukt innen biologi, geologi, agrikultur, akvakultur, fysikk og materialstudier. Dette gjør at kjemi ofte er bæret med tittelen; den sentrale vitenskapen. Når analytisk kjemi skal benyttes, er det bruk for både kvalitativ-, hvilken analytt, og kvantitativ analyse, mengden analytt. Kvalitative analyser er ofte en del av separeringsprosessen, mens kvantitativ analyse er med på å identifisere analytten. Vi trenger to ting for å gjennomføre en kvantitativ analyse, det ene er massen eller volumet til prøven som skal analyseres. Det andre som trenges er målingen av en type respons som er knyttet til konsentrasjonen av analytten i prøven, denne mengden kan være vekt, volum, intensitet fra lys eller elektrisk ladning. Det er dette siste punktet som bestemmer navn på metoden, og som avslutter målingene og gir resultatet fra eksperimentet. Gravimetrisk metode måler massen. Volumetriske metoder måler volumet. Elektroanalytiske metoder måler elektrisk potensial, på en eller annen form; potensial, strøm, resistens eller elektrisk ladning. Til slutt spektroskopiske metoder som måler stråling som kommer fra interaksjoner mellom elektromagnetisk stråling og analytt atomer/molekyler (53).

Det er over 200 år siden de første analytiske redskapene ble utviklet, og utviklingen skjer fortsatt. Hastigheten, praktisk ordning, nøyaktighet og presisjon har etter år med forskning blitt bedre, grunnet utvikling av teknologi og bedre kunnskap innen området. Nøkkelen for å lykkes med utvikling innen analytisk kjemi, er at nøyaktigheten og presisjonen ikke ofres selv om hastigheten og det praktiske blir forbedret. Belønningen for hardt arbeid, som kanskje har tatt timer eller dager, vil bli verdt alt strevet når resultatene kommer med gode nøyaktigheter og høy presisjon (53).

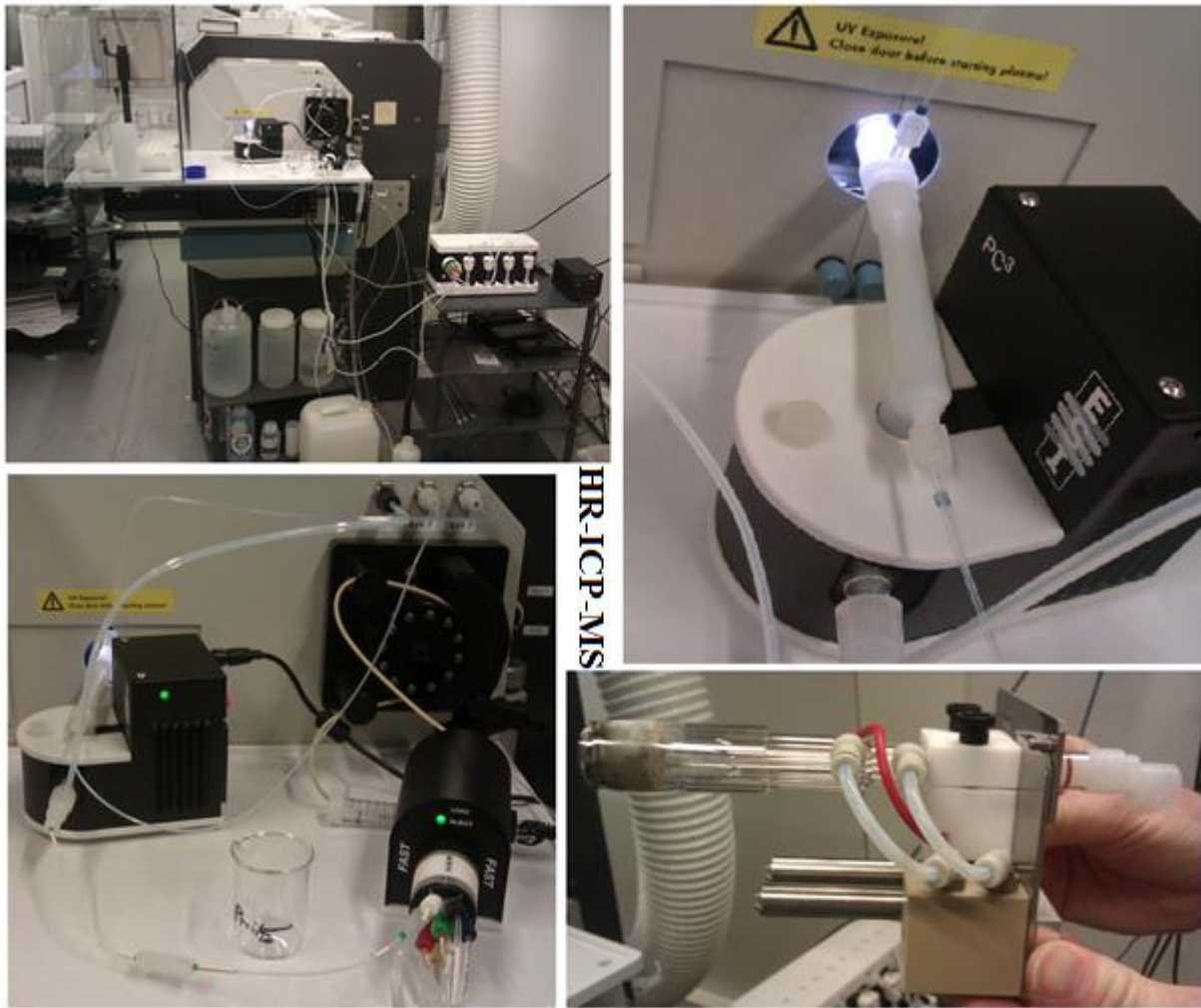
Med tanke på avsnittet over, kan nøyaktighet og presisjon på sluttresultatene også oppnås ved skikkelig gjennomføring av prøvetakingen. Dette er en viktig del av analytisk kjemi, fordi metodene ofte analyserer svært lave konsentrasjoner, nede i ppb og ppt. Hvor representative prøvene som er tatt blir påvirket av biologiske, kjemiske og fysiske faktorer i miljøet hvor prøven blir tatt. Hvis prøven ikke er representativ, hjelper det lite at analysen gjennomføres perfekt (66).

2.5.1 ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry

ICP-MS faller inn under metodene som kalles spektrometri. Det er metoder som brukes for kvantitative (kalibreringskurver og standarder) og kvalitative analyser for mer enn 70 elementer i det periodiske system, og bruker kun noen få minutter. Apparatene brukes innen geokjemi og miljøanalyser, i biologisk- og medisinsk forskning og mange andre industrier. Deteksjonsområdene er ppm og ppb, og i noen tilfeller kan lavere konsentrasjoner måles, i tillegg er det mulighet for isotopfordeling ved bruk av ICP-MS. Disse metodene er raske, praktiske og har høy selektivitet. Disse kan deles inn i to grupper; optisk atom spektroskopi og atomisk masse spektroskopi. Den siste gruppen inneholder blant annet ICP-MS, og er i dette tilfellet instrumentet med kanskje best deteksjonsevne innen analyseverden (ppt, 10^{-12}). En av grunnene for slik en optimal deteksjon er de lave bakgrunnsnivåene (53).

For å kunne bruke spektrometri til å detektere prøven, som er i væskeform, må den omgjøres til ioner eller atomer. Ved bruk av ICP-MS er det en ønskelig å få omdannet prøven på ionisk form, og ikke som atomer. Det dannes mest enverdige ioner, som også viser seg å være mer effektivt i forhold til dannelse av flerverdige ioner. Mer enn 50 grunnstoffer ioniseres til M^+ med en utstrekning på over 90 %. Selv noen ikke-metaller med høy ioniserings energi, som fosfor, svovel, arsen og selen, gir gode resultater for enverdige ioner. Til og med brom kan gi 5 % enverdige ioner. Det kan brukes flere metoder for å danne atomer eller ioner, i tillegg til ICP kan også flammer eller elektrotermal atomiserer brukes. De to sist nevnte faller under kategorien atomabsorpsjon spektroskopi (AAS), mens ICP er mye brukt i masse spektrometri (MS). Når da ionene er dannet i det ioniske plasmaet i ICP-MS med temperaturer opp til 10 000 K eller omtrent 9 730 °C. Vil de separeres ved at ionene har forskjellig masse i en MS, for å produsere et massespekter. Ionene separeres i all hovedsak på grunn av masse-ladningsforholdet, men siden det forekommer mest enverdige ioner, blir det ofte omtalt som bare masseseparasjon (53, 67). Se figur 2.16 for bilde av HR-ICP-MS ved NTNU.

Et av problemene ved ICP-MS er å ekstrahere ionene fra ioneplasmaet. ICP opererer i atmosfæretrykk, mens i MS er det under vakuum. Dette gjør at ionene presses gjennom en liten åpning, med et masse-ladningsforhold av gangen, og inn i MS. Strømmen av ioner har omtrent samme ionesammensetningen som plasmaet. Disse bakgrunnsionene kan interferere med analyttionene. At det er atmosfæretrykk inne i ICP, muliggjør å kombinere metoden med andre metoder, som for eksempel kromatografiske metoder. Dette gjør ICP-MS til en anvendbar og praktisk maskin, som gir gode og pålitelige resultater (53).



Figur 2.16: Bilder av HR-ICP-MS. Bildet øverst til venstre viser et helhetlig bilde av instrumentet. Der prøven blir tatt opp i boksen til venstre og injisert i bildet øverst til høyre. Bildet nede til høyre viser Torch assembly, som inneholder plasmaet. Foto: SSK

De mest populære MS-ene er kvadrupolen og octopolen. Kvadrupolen består av fire sylindereformede stenger, som fungerer som et massefilter som kun tillater ioner med et bestemt masse-ladningsforhold. Det detekteres da ett element om gangen, men dette skjer så fort at det oppfattes som en multianalyse, der alle elementene detekteres samtidig. Det brukes to prinsipper ved seleksjon av ioner ved MS. Den ene er elektrostatisk tiltrekning, som vil si motsatt ladning tiltrekker og lik ladning frastøter, og den andre er størrelsesforskjellen mellom små og store ioner. Se figur 2.17. Til venstre forsvinner de ionene med for lav ladning, mens til høyre forsvinner de med for høy ladning, slik at det kun er igjen ioner med et bestemt masse-ladningsforhold, som vil detekteres (53, 67).



Figur 2.17: Viser de to prinsippene som brukes ved seleksjon av ioner ved MS. En positiv strøm er satt på to av rørene, der en vekselvis negativ strøm blir satt på de samme to rørene, vises til venstre i figuren. Til høyre er en negativ strøm, med vekselvis positiv strøm satt på.

Foto: SSK

Forstyrrelser og problemer med ICP-MS kommer fra spektroskopiske interferenser og matriks effekter. Først nevnte forekommer når ioner i plasmaet har samme masse-ladningsforhold som et analyttion. Dette er som regel når polyatomiske ioner med flere isotoper har mer eller mindre samme masse. Problemet kan løses med et høyt oppløselig spektrometer. Matriks effekter blir synlige ved konsentrasjoner høyere enn 500 µg/mL. Som regel forårsaker disse effektene en reduksjon i analytt signalet. Ofte kan slike komplikasjoner unngås ved fortykning av prøven eller ved å forandre introduksjonsprosedyren (53).

Når ionene skal detekteres skjer dette som regel i en elektronmultiplikator, som er den vanligste detektoren til ICP-MS. Her omdannes antall innkommende elektroner til elektriske signal. Funksjonen til denne kjegleformede detektoren er at det påtrykkes en spenning, som er motsatt som den analyttionene har.(53)

2.5.2 Multimeter

Multimeteret som ble brukt under målingene av temperatur, pH og konduktivitet heter multi 350i. Se figur 2.18 for bilde av instrumentet. Se i tillegg tabell 2.3 for multimeterets parametere og dets reproduserbarhet, responstid og nøyaktighet. Instrumentet kan i tillegg måle oppløst oksygen, redokspotensial og ionekonsentrasjonen. Det er et håndholdt apparat som lett kan brukes i felt eller på laboratorium, og som gir raske og pålitelige resultater. Det er to elektroder tilkoblet multimeteret. Den ene er en glasselektrode og måler pH, oppløst oksygen, redokspotensial og temperatur. Se figur 2.20 for oppsett av elektroden og ligninger. Den andre elektroden måler konduktivitet og temperatur. For å sjekke stabiliteten til instrumentet, måles temperaturen. Generelt bør en bruke apparatet ved konstante

temperaturer. Med denne elektroden kan det måles tre variabler i tillegg til konduktiviteten ($[\mu\text{S}/\text{cm}] / [\text{mS}/\text{cm}]$), og det er spesifikk resistans ($[\text{k}\Omega\cdot\text{cm}] / [\text{M}\Omega\cdot\text{cm}]$), salinitet og totalt oppløste stoffer ($[\text{mg}/\text{L}]$). Mer teori om pH generelt, se avsnitt 2.5.2.1.

Feil som kan oppstå er blant annet uttørkede eller skittede elektrodehoder og for høye/lave verdier. Det skal da komme opp feilkoder på skjermen, slik at manualen kan forklare hvordan problemet kan ordnes (68).

Tabell 2.3: Viser parametere målt med multi 350i, dets reproduserbarhet, responstid og nøyaktighet (68).

Målt parameter	Reproduserbarhet	Responstid	Nøyaktighet
pH	> 0,01	> 30 sekunder	$\pm 0,004^*$, + 15 °C ... + 35 °C
Redoks	> 0,6 mV	> 30 sekunder	$\pm 0,2$, + 15 °C ... + 35 °C
Oppløst oksygen konsentrasjon	> 0,05 mg/L	> 10 sekunder	$\pm 0,5 \%$, ved +5 °C ... +30 °C
Ionekonsentrasjon	> 0,1 mV	> 30 sekunder	-
Konduktivitet ved temperatur	> 0,02 °C	> 10 sekunder	$\pm 0,5 \%$

*Ved måling av pH ved ± 2 enheter rundt kalibreringspunktet.

Redokspotensialet ble målt med et annet apparat, EcoSense® ORP15 ORP/Temperature Pen. Dette apparatet er også håndholdt og kan enkelt brukes både i felt og på laboratorium. For mer generell teori om redokspotensial, se avsnitt 2.5.2.3. For bilde av begge apparatene, se figur 2.18 (69). For mer informasjon om redoksparameteren og dens måleområde, oppløsning og nøyaktighet, se tabell 2.4.

Tabell 2.4: Viser redoks målt med EcoSense® ORP15 ORP/Temperature Pen, dets reproduserbarhet, responstid og nøyaktighet (69).

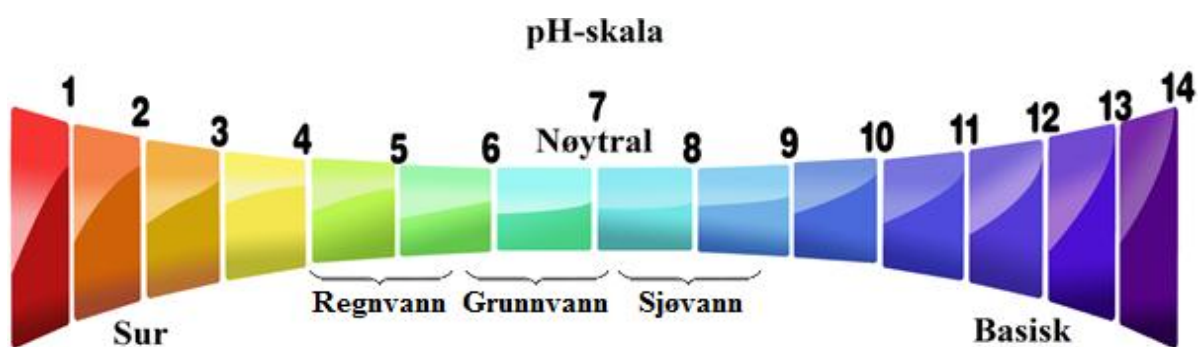
Målt parameter	Måleområdet	Oppløsning	Nøyaktighet
Redoks	-1200 ... 1200 mV	1 mV	1 mV \pm 1 LSD
	Temp. -5,0 til 99,9 °C	Temp. + 0,1 °C	Temp. \pm 0,3 °C



Figur 2.18: Viser multimeteret som ble brukt under prøvetaking øverst, og redoksinstrumentet under på det øverste bildet. På det nederste bildet er alle tre elektrodene vist frem. Fra venstre er det konduktivitets-, glass- og redoks-elektroden. Foto: SSK

2.5.2.1 pH

Historien til pH målinger går langt tilbake i tid. Helt tilbake til 1600-tallet, da en tysk alkymist oppdaget at kvae fra fioler ble farget i forskjellige fargetoner av svovelsyre (H_2SO_4) og H_2SO_3 . I 1904 ble den første skalaen for klassifisering av svake syrer gjort av tyske Hans Friedenthal, med konduktivitetsmålinger og 14 fargeindikatorer som forandret farge ved forskjellige hydrogenionkonsentrasjoner. Se figur 2.19 for pH-skalaen. Det ble senere benyttet samme prinsippet for klassifisering av baser. Da han oppdaget at fortytning av syrer og baser ikke ga pålitelige løsninger med små hydrogenion- eller hydroksidkonsentrasjoner, brukte han blandinger av salt og syrer som vi i dag kaller bufferløsninger. Samme år ble hydrogenionkonsentrasjonen målt elektrokjemisk med to platina-hydrogenelektroder, av W. Salessky. Senere foreslo Søren Sørensen at man kunne ta den negative logaritmen av hydrogenion konsentrasjonen, og introduserte da termen p_H (pondus Hydrogenii) (70).



Figur 2.19: Viser pH-skalaen. pH-verdiene for regnvann, grunnvann og sjøvann er satt inn (42, 71).

I ettertid har flere kjemikere kommet opp med teorier for å forstå syrebase egenskapene. Den mest kjente i dag er kanskje "The ionic theory" foreslått av svenske Svante Arrhenius. Der det ut fra hans teori, ble laget en lov om fortytning; Ostwalds dilution law. Problemet med denne loven var at den gjaldt bare for vandige løsninger. Så danske Johannes Nicolaus Brøndsted videreutviklet definisjoner for både syrer og baser; "syrer og baser er substanser som kan enten donere eller ta i mot hydrogen ioner. Syrer og baser som kun er forskjellige med ett hydrogenion ble da navngitt konjugerte syrebase par".

Syrer og baser ble mer generelt definert av amerikanske Gilbert Newton Lewis, på grunnlag av deres elektron konfigurasjoner; "syrer er umettet med hensyn til deres koordinasjon, baser har en komplett elektronkonfigurasjon og kan tilby frie elektronpar til en mer eller mindre kovalent binding. Videre vil en nøytralisering bestå av en kombinasjon av en elektronpardonor (basen) og en elektronpar-mottaker (syren)" (70). Ut fra dette måler pH

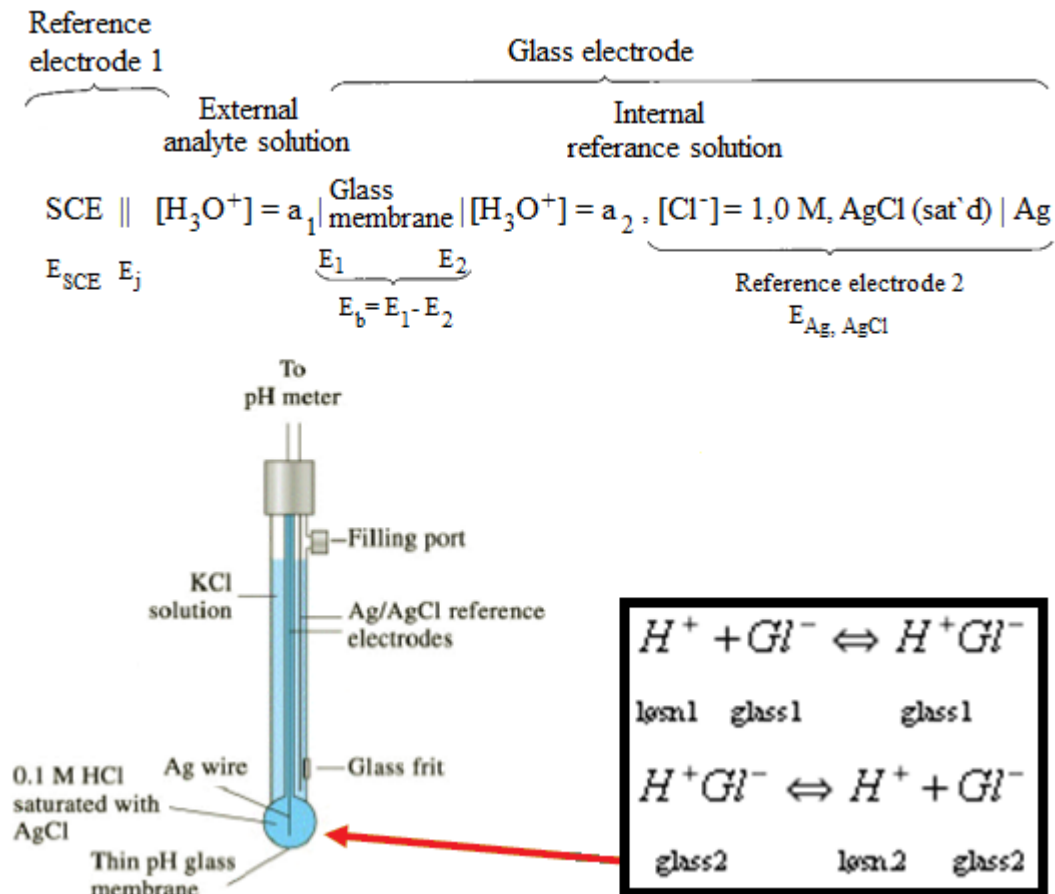
konsentrasjonen av hydrogen ioner uttrykket som den negative logaritmen av H^+ ioner, se ligning 2.2 (41);

$$pH = -\log [H^+] \quad [2.2]$$

Med tanke på uendelig fortynningskonseptet, kan pH defineres som aktiviteten til hydrogen ioner, se ligning 2.3;

$$p^aH = -\log \{H^+\} \quad [2.3]$$

I en virkelig løsning er ikke aktiviteten lik konsentrasjonen, derfor introduseres aktivitetskoeffisienter for å korrigere for ikke-ideale effekter fra forskjellige løsninger. Forskjellen mellom konsentrasjon og aktivitet er viktig når man ser på kapasitetsfaktorer, som alkalinitet og aciditet. Fordi disse faktorene påvirkes av trykk og temperatur, må det da brukes konsentrasjoner, og ikke aktiviteter. Det som måles under f.eks. feltarbeid er aktiviteten til hydrogenionene (43). Og det mest brukte instrumentet for måling av pH er glasselektroden, se figur 2.20. Den fungerer som en ionebytterelektrode, og bytter ut alkalimetaller i glassmembranet mot hydrogenioner, når elektroden kommer i kontakt med løsninger. Ulempen med denne elektroden er at det tar en viss tid å stabilisere laget på innsiden av glassmembranet, etter ionebytterprosessen på utsiden av membranen, slik at det tar litt tid før pH-verdien kan leses av.



Figur 2.20: Bilde av glasselektroden. I ligningen øverst i figuren står E_{SCE} for potensialet til referanseelektroden, E_j er overgangspotensialet i saltbroen E_b er grensepotensialet der E_1 og E_2 er potensialene på hver side av glassmembranet. Og a_1 og a_2 er aktiviteter i henholdsvis analytt- og referanseløsningen (53).

Andre problemer med pH-målinger kan forekomme når det er veldig lite konduktivitet i vannet, det vil si at vannet er rent, for eksempel destillert vann. Løsningen kan da være å tilsette et nøytralt salt, som kaliumklorid for å øke konduktiviteten. Dette kan være risikabelt siden ionestyrken øker, kan også pH-verdien forandres. Ved måling av pH i saltvann, som inneholder 3,5 % salt, omtrent syv ganger høyere enn primære pH-standarder, vil det oppstå problemer (70).

2.5.2.2 Konduktivitet

Konduktivitet er det samme som spesifikk konduktans, som igjen betyr elektrisk ledningsevne. Det er et mål på hvor godt en løsning kan lede elektrisk strøm, se formel 2.4;

$$G = \frac{1}{R} = \frac{V}{A} \quad [2.4]$$

Som det sees i formelen, er konduktivitet definert som den inverse av motstanden, R. Konduktiviteten kan også oppgis som Ohms lov, som sier at motstand er lik spenning målt i volt, V, delt på strømstyrke målt i ampere, A.

Konduktivitet har benevnning simens per lengdemål, men er som regel oppgitt som mS/cm eller $\mu\text{S/cm}$. Løsninger med ioner, altså elektrolyttløsninger leder da elektrisk strøm. Hvor mye strøm den leder, viser til om det er en sterk eller svak elektrolytt. Rent vann med få ioner leder lite strøm, leder kun på grunn av egendissosiasjon, og er da en svak elektrolytt. Mens sterke elektrolytter foreligger kun som ioner i løsning, og leder mye strøm, som f.eks. sterke syrer. For en elektrolyttløsning er det gjeldende at høy motstand gir lav konduktivitet, og omvendt.

Det er en klar sammenheng mellom konduktivitet og konsentrasjon, høy konsentrasjon betyr flere ioner og dermed større konduktivitet. Det kan for eksempel være mineraler fra berggrunnen eller salter i havet. Både i sterke og svake elektrolyttløsninger vil ionene påvirke hverandre, og kreftene mellom ionene vil øke når konsentrasjonen øker. Når negative og positive ioner tiltrekkes hverandre vil deres evne til å bevege seg i løsningen bli dårligere. Dette gir lavere konduktivitet, fordi ionenes evne til å transportere ladning blir dårligere. Denne effekten er sterkere når der er mange ioner tilstede, altså sterke elektrolyttløsninger påvirkes mer (44).

Når en løsning leder elektrisk strøm, er det ionene i løsningen som står for transport av ladninger. Da må det et spenningsfall til, vanligvis mellom en katode og en anode, for at det skal gå strøm gjennom løsningen. Som nevnt tidligere med formel 2.4, er det motstanden, R, og spenningsfallet som avgjør strømstyrken, via Ohms lov.

2.5.2.3 Redoks

Syre-base-, fellings- og redoksreaksjoner er de tre hovedkategoriene av reaksjoner som skjer i vann. Den siste kategorien er kanskje den største av alle, og danner grunnlaget for elektrokjemien som er reaksjoner som omfatter flyt av elektroner, og da dannelsen av elektrisitet; redoksreaksjoner. Disse reaksjonene inkluderer forbrenningsprosesser, de fleste metabolske reaksjonene i levende organismer, utvinning av metaller fra berggrunnen, fremstilling av utallige kjemikalier og mange andre reaksjoner ellers i naturen. Redoks kommer fra ordene reduksjon og oksidasjon, som henholdsvis er opptak og tap av elektroner. Det vil med andre ord si at oksidasjonstallet henholdsvis øker eller avtar for de to atomene/molekylene som gjennomgår disse to halvreaksjonene, og danner en redoksreaksjon til sammen.

I alle vanlige metalliske forbindelser, har metallionet en positiv ladning, de er reduktanter. Metallene i gruppe 1 og 2 i periodesystemet mister elektroner lett, og er da sterke reduktanter. Andre metaller som holder sterkere på elektronene, betegnes da som svake reduktanter, som f.eks. gull og kvikksølv. Om metallene er sterke eller svake reduktanter kan sjekkes i den elektrokjemiske spenningsrekka.

Redoksreaksjoner brukes både i hverdagen, eksempler er oppvarming av hus og forbrenning av maten vi spiser til livsviktig energi, men også i industrien. Eksempler fra arbeidslivet er første steg i omdanningen av jern til stål med oksygen som oksidant, og vannbehandling med hypokloritt som oksidant (41).

Redoks påvirkes av pH og temperatur, det er derfor viktig ved måling av redoks, at instrumentet kalibreres. I tillegg vil redokspotensialet avta etter som mikrobielle populasjoner øker og da mer og mer oksygen brukes opp. Hvis redoksverdien går ned til -200 mV, vil sulfat reduseres til giftige sulfid. Selv om disse forholdene ikke dreper fisken, vil gi negative effekter på produksjonen (3).

2.5.3 IR, infrared radiation

Infrarød stråling (IR) er en metode innenfor spektroskopi, som er metoder basert på interaksjoner mellom elektromagnetisk stråling og materiale. Ved å bruke IR kan det finnes informasjon om funksjonelle grupper i et organisk materiale, i det elektromagnetiske spektrumet mellom synlig lys og mikrobølger (41, 72). IR instrumenter detekterer intensiteten til vibrasjonene mellom atomer eller molekyler. Disse dannes når en spesifikk frekvens blir absorbert av en del av et molekyl, slik at det dannes vibrasjoner. På IR spektrumet dannes det da topper som indikerer absorpsjon ved en viss frekvens eller bølgelengde. Denne frekvensen til absorpsjonen avhenger av den relative massen til atomene, styrken på bindingene og geometrien til atomene. Dette betyr at alle molekyler med samme funksjonelle grupper vil få topper eller utslag på de samme områdene i spektret (41, 72).

Det finnes to typer molekyllære vibrasjoner som kan detekteres i IR; strekking og bøying. Strecking er vibrasjoner der en rytmisk bevegelse langs bindingsaksen forårsaker at avstanden mellom atomer øker eller avtar. Bøying er vibrasjoner der det skjer en forandring i bindingsvinkelen mellom bindinger med et felles atom, eller bevegelsen av en gruppe atomer i et molekyl i forhold til resten av atomene i samme molekyl som ikke beveger seg. Eksempler på bøyinger som danner en forandring i bindingsvinkelen er twisting og rocking. Det er bare disse vibrasjonene, strekking og bøying, som resulterer i at en rytmisk forandring i det dipole momentet i molekylet observeres i IR (72).

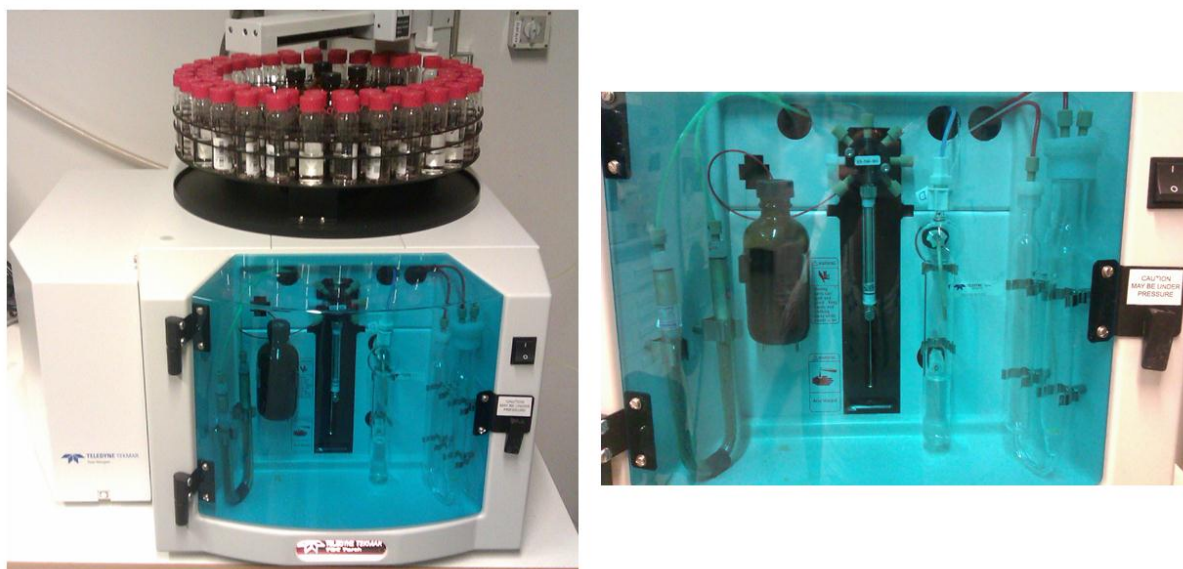
Et av problemene ved IR er overlapping, det vil si at flere funksjonelle grupper absorberer frekvenser i det samme området i spekteret. Andre problemer er frekvenser som absorberes i området $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, svake topper, vibrasjoner som er så nære hverandre at de får sammenvoksede topp, ved symmetriske molekyler kan få degenererte topper fra flere absorpsjoner. Derfor bør flere spektroskopiske metoder brukes sammen eller etter hverandre, for å kunne fastslå et resultat som sikkert (41, 72).

Oppløst organisk materiale, DOC, kan blant annet måles med non dispersive infrarød (ND-IR) (Teledyne telemar, Torch combustion TOC Analyzer), som ble brukt i dette forsøket. Se figur 2.21 for bilde av instrumentet. Dette apparatet er designet for å måle det nøyaktige innholdet av karbon i vandige løsninger, ned til konsentrasjoner som ppb. Flere fordeler med dette apparatet er at den er koblet til data, den har ND-IR-detektor og autosampler. Til sammen muliggjør dette raske og pålitelige analyser med god sensitivitet og presisjon, med automatisk fortynningsfunksjon. Instrumentet har en sensitivitet på $50\text{ ppb-}30\ 000\text{ ppm}$, med en presisjon på $\leq 1,5\%$ RSD.

Metoden fungerer slik at prøven med det karbonholdige materialet forbrennes ved temperaturer mellom 680-1000 °C og videre oksideres slik at prøven blir omdannet til CO₂. I ND-IR-detektoren samles omdannet prøvegass bestående av CO₂, opp før den detekteres. Et trykk påsettes, og når gassen oppnår likevekt analyseres konsentrasjonen av CO₂.

En forstyrrende faktor for detektoren som måler CO₂, er halogener. Ved hjelp av en halogen skrubber, fjernes halogenene fra gassen før prøven når detektoren. Instrumentet har også et fuktighetskontrollerende system (MCS), som fjerner fuktighet fra CO₂-prøven. Prøven blir injisert automatisk ved hjelp av en kanyle for å minimere kontakt med luft.

Instrumentet kan brukes innen flere industriområder, blant annet innen miljø-, farmasøytiske- og petroleumsanalyser. Metoden har vist seg å ha få feilkilder, og kan også benyttes til automatiske målinger for bestemmelse av totalinnhold av CO₂ i sjø, elver, ferskvann og liknende. Metoden unngår avvik som forekommer i andre metoder, som for metoder som bestemmer total alkalinitet (73).



Figur 2.21: Viser bilde av NDIR-maskinen på NTNU, måler oppløst organiske materiale. Foto: SSK

2.5.4 UltraClave

Faststoffprøvene ble målt med et UltraClave instrument. Se figur 2.22 for bilde av instrumentet. Metoden er basert på en lukket beholder med mikrobølger som preparerer prøvene, dette baseres på høyt trykk, 200 bar, i en autoclave. Den fungerer ved at kammeret, som inneholder prøvene, blir satt trykk på med en inert gass. Samtidig som prøvene blir oppvarmet ved 260 °C med mikrobølger. Fordelene er høyere temperaturer, høyere trykk, større prøvemengder med eventuelt blandede prøver og antall prøver kjørt samtidig. Det kan kjøres opp til 40 prøver med per 20 mL, eller en 3,5 L prøve eller seks prøver per 120 mL. Selv det vanskeligste prøvematerialet kan bli oppløst ved disse temperaturene og trykket, og være sikker på at alle prøvene blir analysert under samme temperatur- og trykkforhold. I tillegg brukes det mindre mengder syre og andre forbruksvarer. Bruksområdene er mange, blant annet innen medisin, miljøanalyser, mat og fôr (74).



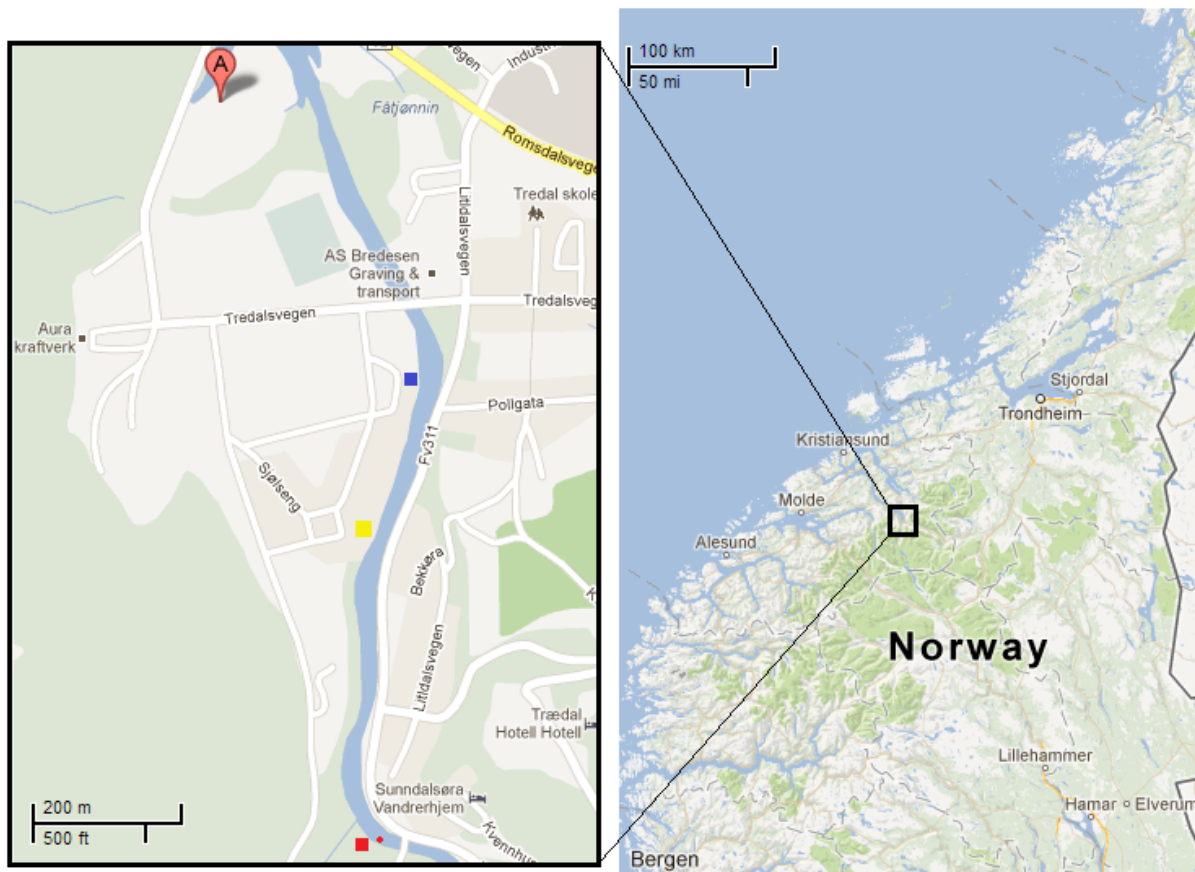
Figur 2.22: Viser ultraClave på NTNU, brukt til dekomponering av faststoff-prøvene.

Foto: SSK

3. Eksperimentelt

Oppgaven ble skrevet i samarbeid med Nofima i Sunndalsøra, se figur 3.1 for kartutsnitt. Bedriften er en landbasert forskningsstasjon der det blir produsert laks, torsk og regnbueørret. Hovedfokus i første omgang var å ta vannprøver og sette ut DGT-prøvetakere, for å sjekke metallkonsentrasjonen i forskjellige prøvepunkter. Prøvepunktene ble valgt ut på grunnlag av hvor vannet, som blir brukt til fisken, blir tatt fra, altså brønnene. Det var tre brønner i drift under feltarbeidet, med tilhørende grunnvann. Den første brønnen (B2) ble det tatt to prøver fra, en prøve med silika og en uten. I tillegg var den siste brønnen (B5) plassert så nær elva at elva også ble et prøvepunkt. Mellom B2 og B5 var det andre prøvepunktet av brønnene lokalisert (B4). Se figur 3.6-3.8 for bilder av brønnhus og tanker. Når vannet kom fra brønnene og til anlegget, ble det fordelt på fire tanker, som er fordelt på to haller. Slik ble det bestemt at det skulle prøvetas fra ni prøvepunkter, fire fra brønner, en fra elva og fire fra tanker. Se figur 3.1 for plassering av brønnene i forhold til Nofimas anleggsområde. For en oversikt over beliggenheten til de fire tankene det ble tatt prøver fra, se figur 3.2.

Da feltarbeidet var godt i gang, ble det også tatt fire faststoffprøver. I tillegg ble det kjørt to mindre sideprosjekter, et forsøk i Sunndalsøra, et biofilter-prosjekt. Det ble gjennomført for å sjekke om filtrene som brukes for å tilsette oksygen og fjerne CO₂, i tillegg lakk ut metaller til vannet. Og senere et tilsvarende prosjekt på NTNU med ionebyttervann, sammenlignet med grunnvann som ble brukt i forsøket i Sunndalsøra.



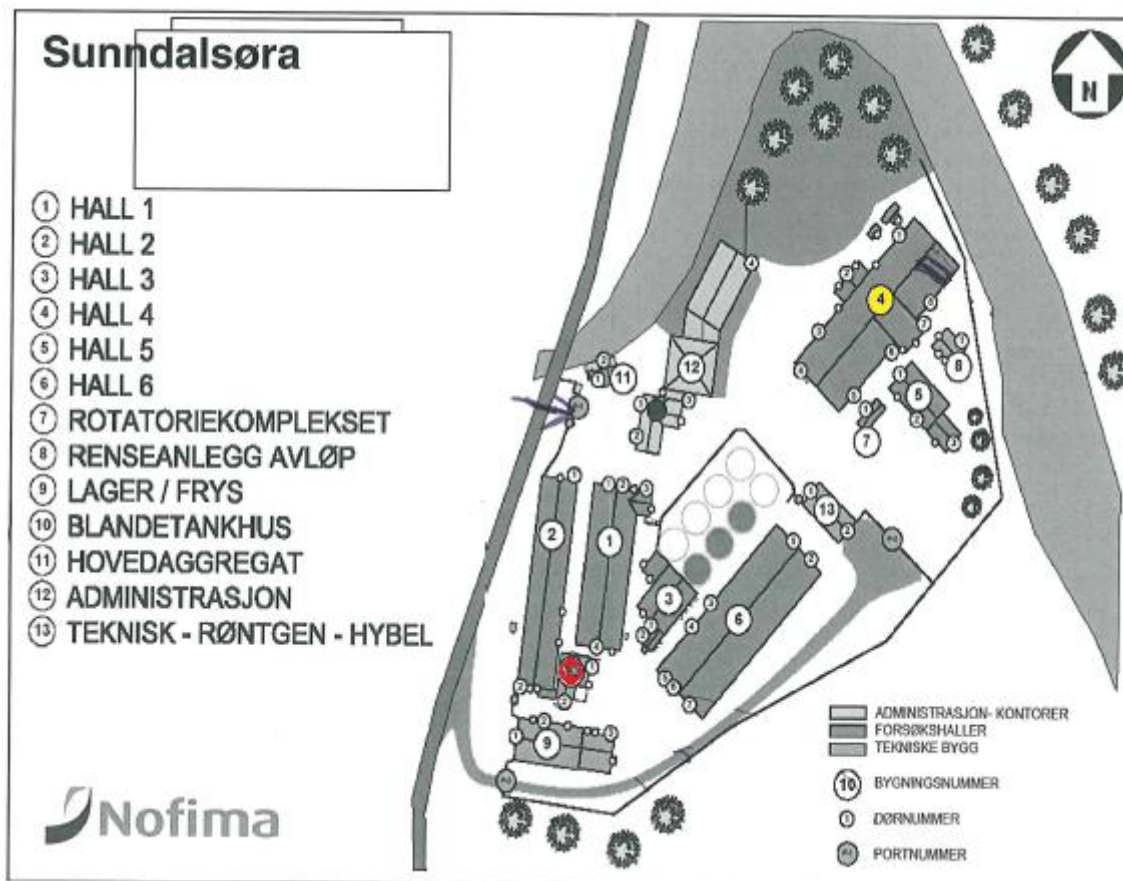
Figur 3.1: Bildet til venstre viser et kartutsnitt av feltområdet. A viser Nofimas anlegg på Sunndalsøra. Blå firkant viser brønn 2, gul firkant viser brønn 4, rød firkant viser brønn 5 og rød prikk viser prøvetakingspunkt i Litledalselva. Firkanten på høyre bildet representerer ikke samme areal som utsnittet til venstre.

Informasjon om de ni prøvepunktene finnes i tabell 3.1. Blant annet navn på prøvepunkt, hva navnet vil si, koordinater fra google maps og kort forklart hvilken type vann som ble prøvetatt fra de forskjellige punktene.

Tabell 3.1: Prøvepunkt forklaring.

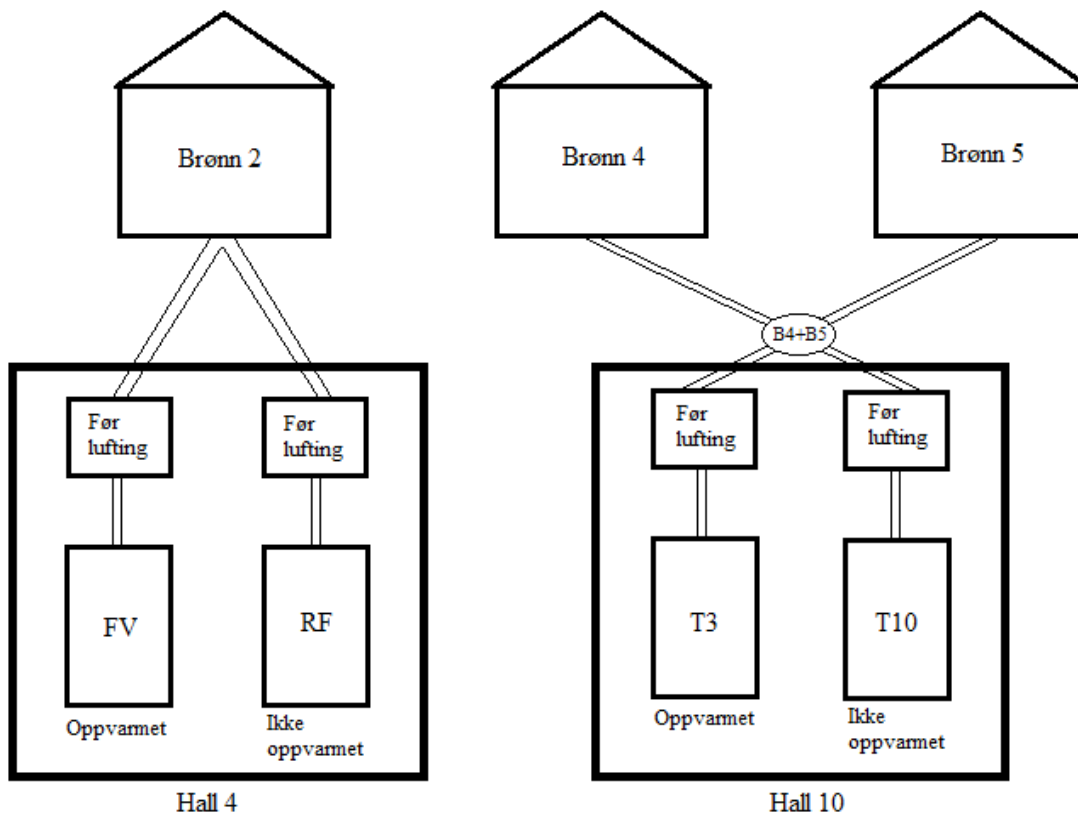
Prøvepunkt	Tank/brønn/elv	Lokalisasjon	Koordinat	Vann type	Kommentar
T3	Tank	Hall 10	62.667617,8.52408	Oppvarmet	
T10	Tank	Hall 10	62.667617,8.52408	Ikke oppv.	
FV	Tank	Hall 4	62.667617,8.52408	Oppvarmet	FerskVann
RF	Tank	Hall 4	62.667617,8.52408	Ikke oppv.	Rå Ferskvann
B2 m/s	Brønn	0,6 km fra hav	62.66441,8.529661	Grunnvann	17 m dyp
B2 u/s	Brønn	0,6 km fra hav	62.66441,8.529661	Grunnvann	17 m dyp
B4	Brønn	0,9 km fra hav	62.662365,8.528243	Grunnvann	14 m dyp
B5	Brønn	3 km fra hav	62.658906,8.528367	Grunnvann	14 m dyp
Elv	Elv	10 m fra B5	62.658906,8.528367	Elvevann	

Som nevnt over viser figur 3.2 en skisse av anleggsområdet til Nofima. Skissen av anleggsområdet på figur 3.2 er fått i samarbeid med Nofima i Sunndalsøra. Det ble tatt prøver fra fire tanker, som var fordelt på to haller. Hall 10 som rommet tank 3 og tank 10, og hall 4 som rommet FV- og RF-tankene. Der hver hall representerte hver sin type vannkvalitet, fordelt på to tanker i hver hall. Disse "to typene" vann kom fra tre brønner, for en oversikt over hvilket vann som gikk til hvilken hall og tanker, se figur 3.3.



Figur 3.2: Viser prøvetakingspunkter inne på anleggsområdet i Sunndalsøra. Rød nummer 10 viser til hall 10 der prøvepunkt T3 og T10 er. Gul nummer 4 viser til hall 4 der prøvepunkt FV og RF er.

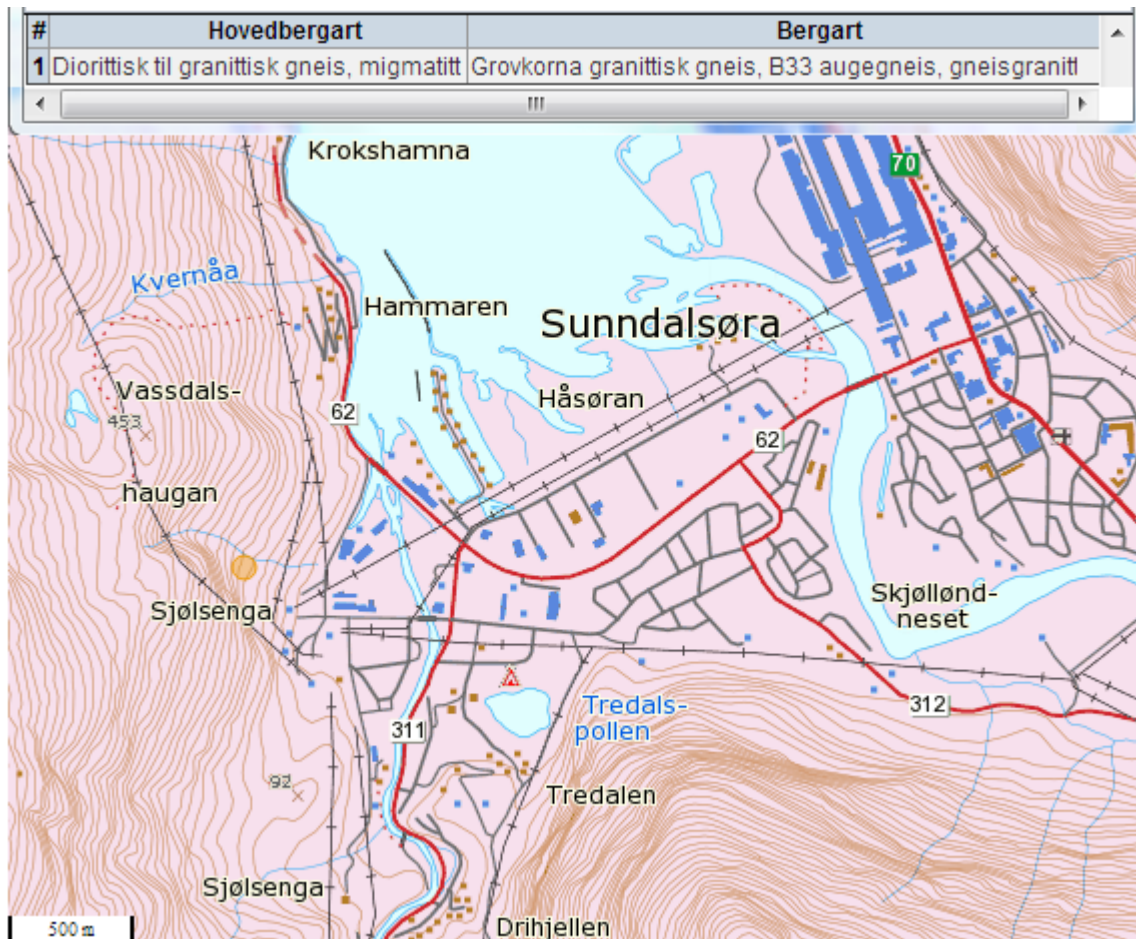
De tre brønnene som ble prøvetatt fra er grunnvannsbrønner, og pumper opp vann fra 17 og 14 meters dyp i de respektive akviferene. Brønn 2 er eldst, mens brønn 5 er gravd opp i nyere tid. I tillegg ble det tilsatt silika i brønn 2, som et prøveprosjekt for å forhindre at metallkonsentrasjonen i vannet ble for høy. Brønnene var lagt til slik at det måtte brukes bil for å komme fram til områdene. I tillegg var brønnene overbygget og låst når det ikke var personell fra Nofima der. For mer informasjon om brønnene se tabell 3.1.



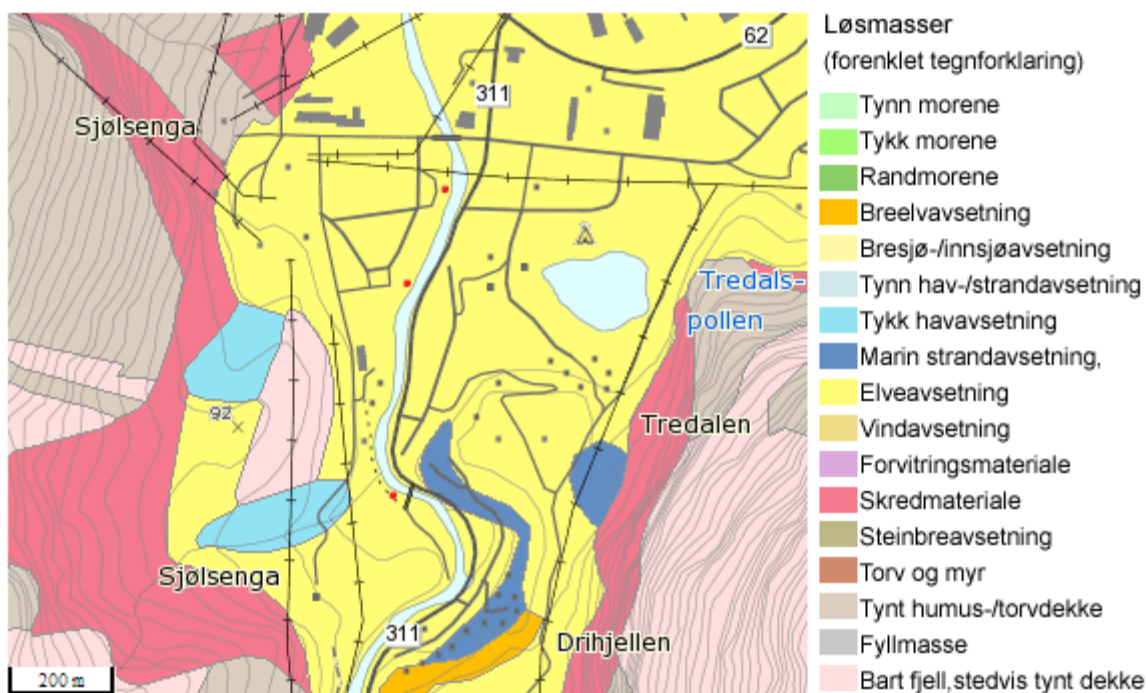
Figur 3.3: Skisse over hvilken brønn som forsyner hvilke tanker, hvilke tanker som inneholder oppvarmet vann og råvann og hvilke tanker som er i hvilken hall. Foto: SSK

3.1 Prøvelokalisasjoner

Brønnene var lokalisert langs Litledalselva, som ender i Sunndalsfjorden. Brønn 2 er plassert nærmest fjorden, mens brønn 5, som også er nyest, er plassert lengst opp fra fjordmunningen. Som det vises på bildet til høyre i figur 3.1, ligger alle tre brønnene i et dalføre, med høye fjell på hver sin side. Berggrunnen består i all hovedsak av diorittisk- og granittisk gneis, og migmatitt. Bergarten er grovkornet granittisk gneis og gneisgranitt. Se figur 3.4 og 3.5 for berggrunn- og løsmasseoversikt i prøvetakingsområdet. Gneis inneholder mye Si, Al, K og Na, og regnes som en sur bergart.



Figur 3.4: Viser kartutsnitt fra Sunndalsøra med hovedbergart og bergart forklart øverst (75).



Figur 3.5: Viser løsmassekart fra Sunndalsøra, med fargeforklaring til høyre (75).



Figur 3.6: Bilde til venstre viser lokalisasjon B2, bilde til høyre viser lokalisasjon B4. Foto: SSK



Figur 3.7: Bildet til venstre viser lokalisasjonene B5 og elv (indikert med rød ring), bildet til høyre viser prøvetaking i elva. Foto: SSK



Figur 3.8: Bildet til venstre viser lokalisasjon RF i hall 4, bildet til høyre viser lokalisasjon T3 i hall 10. Foto: SSK

3.2 Feltarbeid og laboratoriearbeid

For en oversikt over instrumenter brukt gjennom forsøket samt kalibrering og antall prøver tatt, se tabell 3.2. Alt laboratoriearbeid er utført på laboratorium i Sunndalsøra og på NTNU. Og alle analysene er utført på NTNU, for operatører se tabell 3.2.

Tabell 3.2: Oversikt over målte parametere, hvilket analyseinstrument og kalibrering som ble brukt, antall prøver tatt og hvem som utførte analysene.

Kjemisk parameter	Analyse-instrument	Kalibrering	Antall prøver	Operatør
pH	WTW multi350i	Buffer pH 7 og 4	177	Silje S. Karlsen
Konduktivitet		1000 μ S/cm	146	
Temperatur			150	
Redoks	YSI ORP15	Tabell YSI 3682	150	Silje S. Karlsen
DOC	NDIR	Teledyne Tekmar Torch	13	Øyvind Mikkelsen
Metaller	HR-ICP-MS	Ekstern kalibrering*	233	Syverin Lierhagen
Metaller	Ultra Clave	-	4	Syverin Lierhagen

*Custom made kalibreringsløsninger fra ESI.

3.2.1 Vannprøver

Feltarbeidet ble gjennomført i perioden torsdag 01.03.12 til og med onsdag 21.03.12, med unntak av lørdag og søndag i uke 10 og 11. Det ble tatt prøver hver dag, fire fra brønner (B2 med og uten silikat og B4 og B5) og elv, og fire prøver fra tanker (T3 og T10 og 2 prøver fra to tanker i hall 4 (FV og RF)) inne på området. I tillegg ble det tatt parallelle prøver fra tankene før lufting to ganger i uka. Se tabell 3.3 for oversikt over når prøvene ble tatt før lufting, hvor de ble tatt og ellers kommentarer. Før lufting vil si at prøven tas før vannet treffer metallplaten som tilfører oksygen og fjerner CO₂. Prøvene ble filtrert med polyetersulfonfilter (0,45 μ m), tre av fem dager i uka. Filteret som ble satt på sprøyta ved prøvetaking av vannet, ble byttet omtrent en gang per dag. Se tabell 3.4 for oversikt over når det ble tatt filtrerte og ufiltrerte vannprøver, og kommentarer.

Tabell 3.3: Viser når det ble tatt prøver før lufting, lokalitet og ellers kommentarer.

Dato	Lokalitet	Filter	Kommentar
07.03.2012	T3 f/O2	Filtrert	
07.03.2012	FV f/O2	Filtrert	
07.03.2012	RF f/O2	Filtrert	
07.03.2012	T10 f/O2	Filtrert	
09.03.2012	T3 f/O2	Filtrert	
09.03.2012	FV f/O2	Filtrert	
09.03.2012	RF f/O2	Filtrert	
09.03.2012	T10 f/O2	Filtrert	
14.03.2012	T3 f/O2	Filtrert	
14.03.2012	FV f/O2	Filtrert	
14.03.2012	RF f/O2	Filtrert	
14.03.2012	T10 f/O2	Filtrert	
16.03.2012	T3 f/O2	Filtrert	DOC tatt parallelt
16.03.2012	FV f/O2	Filtrert	DOC tatt parallelt
16.03.2012	RF f/O2	Filtrert	DOC tatt parallelt
16.03.2012	T10 f/O2	Filtrert	DOC tatt parallelt

Tabell 3.4: Viser når det er tatt filtrerte og ufiltrerte prøver og tilhørende kommentarer.

Dato	Filtrert/ufiltrert	Kommentar
1., 2. og 5. mars	Filtrert	Ikke elva
3. og 4. mars	Filtrert	Bare tankene, helg
6. mars	Ufiltrert	
7. mars	Filtrert	
8. mars	Ufiltrert	
9. og 12. mars	Filtrert	
13. mars	Ufiltrert	
14. mars	Filtrert	
15. mars	Ufiltrert	
16. og 19. mars	Filtrert	
20. mars	Ufiltrert	
21. mars	Filtrert	

Før prøvene ble tatt ble alle prøverørene gjort klar (skrevet dato, lokalisasjon og annen informasjon om nødvendig), og i loggjournalen ble alle parameterne skrevet ferdig opp. Prøvene fra tankene ble alltid tatt før lunsj (med unntak av 01.03.12), mens prøvene fra brønnene ble tatt etter lunsj. På slutten av dagen ble alle prøvene tilsatt salpetersyre (1 M HNO₃, 6 dråper), og plassert i nummererte beholdere i kjøleskap. Alle prøvene fra tankene ble tatt rett fra beholder (unntatt de prøvene før lufting, på grunn av sterk vannføring), mens prøvene fra brønnene ble helt i en bøtte (10 L, først vasket med det aktuelle vannet) og så ble prøven tatt fra bøtta. Alle prøvene fra elva ble tatt rett fra elva, fra samme punkt hele tiden (med unntak av 01.03.12, prøven ble ikke tatt). Før prøvetakingen ble utført, ble pH-meteret (med sine to elektroder, pH og konduktivitet) satt ut i vannet. Mens disse stabiliserte seg ble

redoks-parameteren lest av, deretter konduktiviteten og temperaturen. Sprøyten ble så vasket med det aktuelle vannet, og sjekket for luftbobler. Filteret ble plassert på sprøyten, de gangene vannet skulle filtreres, og prøven ble tatt (10 mL). Til slutt ble pH lest av og loggjournalen ble sjekket for eventuelle feil eller mangler.

Det ble tatt åtte prøver 25.04.12 av i Sunndalsøra, for kontroll. Det ble ikke tatt prøve fra B5, grunnet stengt brønn. De ble sendt til NTNU samme dag som prøvene ble tatt, og behandlet der med HNO₃ (konsentrert, 4 dråper). Utstyr (sprøyter, filter) ble sendt fra NTNU før prøvetaking.

3.2.1.1 DOC

13 filtrerte vannprøver (20 mL) til DOC analyser ble tatt parallelt med vannprøvene for HR-ICP-MS analyser, 8 prøver fra tanker, 4 prøver fra brønner og 1 prøve fra elva. Se tabell 3.5 for en oversikt over når DOC prøvene ble tatt, hvor de ble tatt og tilhørende kommentarer. Alle 13 prøvene for DOC analyse ble tatt med samme prosedyre som vannprøvene, se avsnitt 3.2. Disse prøvene ble oppbevart i glassprøverør, ikke plastprøverør som de vanlige vannprøvene.

Tabell 3.5: Viser når det er tatt DOC prøver.

Dato	Lokalitet	Filtrert/ufiltrert	Kommentar
16.03.12	T3	Filtrert	
16.03.12	FV	Filtrert	
16.03.12	RF	Filtrert	
16.03.12	T10	Filtrert	
16.03.12	T3 f/O ₂	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	FV f/O ₂	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	RF f/O ₂	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	T10 f/O ₂	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	B2 m/s	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	B2 u/s	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	B4	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	B5	Filtrert	Vann fra bøtte
16.03.12	Elv	Filtrert	

3.2.2 DGT

Det ble laget 17 DGT på NTNU før avreise på feltarbeid. Det ble brukt 14 DGT under feltarbeidet. Det ble tatt DGT prøver fra brønnene to ganger, mens fra tankene ble det kun tatt en parallell, en DGT før lufting og en etter lufting i selve tanken. Med unntak av tank RF, som bare ble satt ut DGT før lufting.

3.2.2.1 Preparering på lab

De tomme DGT-ene ble vasket med fortynnet HNO₃ og deretter skylt med ionebyttervann. Chelexgelen ble plassert på den øverste delen av pistonen, med den ruglete siden opp. På toppen av denne gelen ble diffusjonsgelen plassert, med et filter på toppen til slutt. For at plast-toppene kunne trykkes ned over pistonen, måtte gelene og filteret ligge lagvis over hverandre og ikke utenfor forhøyningen til pistonen. Hele DGT ble så plassert i en plastpose med lukkemekanisme, og tilsatt noen dråper NaNO₃-løsning (0,05 M).

3.2.2.2 Prøvetaking

DGT ble satt ut 12.03.12 i brønnene og elva, og 19.03.12 ble det satt ut 7 DGT i tankene og 3 i brønnene. De fikk stå i omtrent 24 timer før de ble tatt opp og gelen ble tatt over i et prøverør og tilsatt HNO₃ (1 mL). Dagen etter ble syren helt over i et nytt prøverør, og gelen kastet. Prøvene ble fortynnet med destillert vann, med en fortynningsfaktor på omtrent 10, se tabell 3.6 for nøyaktige faktorer, og ellers informasjon om DGT prøvene som ble satt ut.

Tabell 3.6: Viser resultater over DGT-prøver som ble tatt under hele prøveperioden.

Prøve	Dato satt ut	Dato tatt inn	Tid DGT stått [s]	DGT prøvepunkt	Feil/mangler ved innhenting av DGT	Fortynningsfaktor	Analyisert
98	12.03.12	13.03.12	84300	B4		10,3	Ja
99	12.03.12	13.03.12	84600	B5		10,2	Ja
100	12.03.12	13.03.12	84000	B2 m/s		9,6	Ja
101	12.03.12	13.03.12	84900	Elv		10,3	Ja
155	19.03.12	20.03.12	84600	B2 m/s	Flasken hadde falt	10,3	Ja
156	19.03.12	20.03.12	84300	FV		10,2	Ja
157	19.03.12	20.03.12	84600	T3		10,3	Ja
158	19.03.12	20.03.12	83700	T10		10,1	Ja
159	19.03.12	20.03.12	76500	RF f/O ₂	DGT sklidd på siden	10,3	Ja
160	19.03.12	20.03.12	84000	B4		9,8	Ja
161	19.03.12	20.03.12	83700	B5		10,3	Ja
	19.03.12	20.03.12		T3 f/O ₂	Alle tre gel-lagene var borte		Nei
	19.03.12	20.03.12		T10 f/O ₂	Alle tre gel-lagene var borte		Nei
	19.03.12	20.03.12		FV f/O ₂	Alle tre gel-lagene var borte		Nei

DGT-prøvetakerne ble festet på innsiden av de tankene der det var mulig (T3, T10 og FV), så nært overflaten som mulig i vannstrømmen. I tankene før lufting ble det forsøkt satt ut i alle tankene, men bare en av DGT hadde geler igjen etter 24 timer. I brønnene ble DGT-ene limt fast på toppen av en plastflaske med kork på (20 cm høy). Så ble flaskene med DGT-ene på, limt fast i bunnen av bøtta (10 L) med DGT-ene vendt oppover. Det ble saget et hull nederst i bøtteveggen slik at vannet skulle renne ut, og ikke gå over DGT-en. Til slutt ble det saget hull i lokket på bøtta, rett over DGT-en, slik at slangen fra brønnen kunne limes fast i lokket, og vannstrålen (11-17 sek/L) kunne treffe DGT-en. Se figur 3.9 og 3.10 for bilder av oppsettet av DGT ved brønnhusene.



Figur 3.9: Bilde til venstre viser oppsettet av bøtte, flaske og DGT på toppen av flasken. Bildet til høyre viser bøtte med DGT og tilhørende lokk med vannslange limt fast. Foto: SSK



Figur 3.10: Bildet til venstre viser oppsettet av DGT utenfor brønn 4. Bildet til høyre viser DGT festet til en stein i elva (Litledalselva).

Foto: SSK

3.2.3 Prøvetaking- og preparering av fast stoff prøver

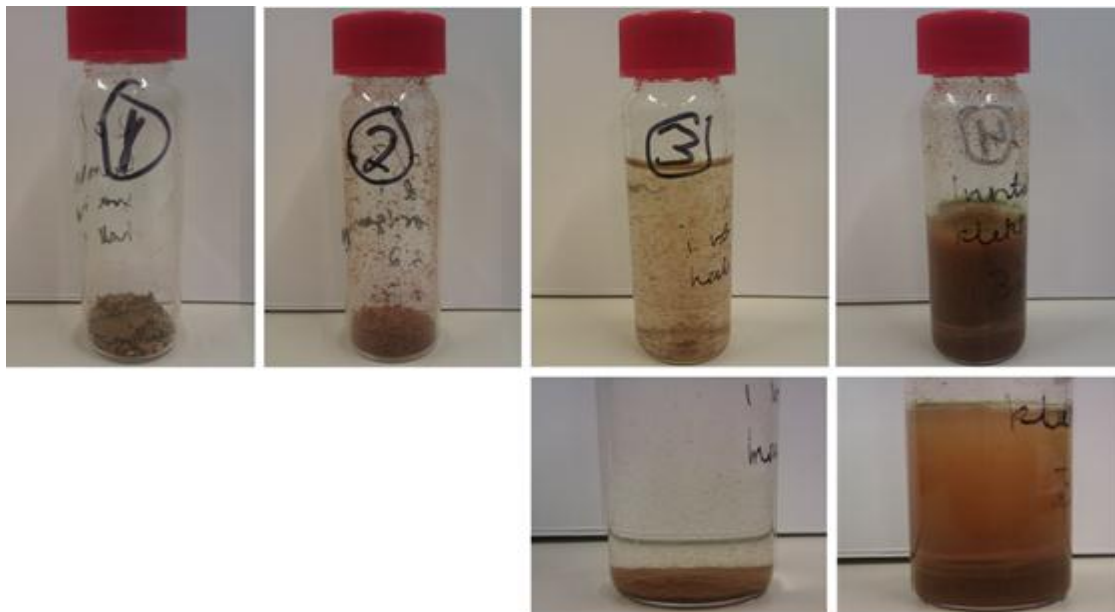
Det ble tatt 4 faststoffprøver 20.03.12 i hall 1, i glassprøverør, se figur 3.2 for kart. Tabell 3.7 viser til hvor prøvene er tatt, hvilket vann/brønn de er fra, konsistens/utseende og sedimenteringshastigheten til partiklene/organisk materiale i vannet (gjelder prøve 3a og 4a).

Prøve 1a ble tatt fra en stående glassflaske, der det var samlet opp vann og sedimenter fra tidligere inntaksrør i hall 1. Prøve 2a ble tatt fra et gammelt rør som ikke var i bruk, der det ble skrapet av sediment fra innsiden av røret og rett i prøverøret. Prøve 3a ble tappet direkte fra et rør i hall 1 til prøverøret, dagens vann. Prøve 4a ble tatt fra et klekkerikar, karet ble brukt for å klemme ut lakserogn. Se figur 3.11 for bilder av de fire faststoffprøvene.

Tabell 3.7: Forklaring til faststoffprøver.

Prøvenr.	Sted/forklaring	Fra brønn	Konsistens/utseende	Sedimenteringsgrad
1a	Bunnfall rør hall 1		Småstein + flak	Tørr prøve
2a	Sedimentering i rør (gammel vann)	B2	Tøre, avsatte sedimenter	Tørr prøve
3a	Sedimentering i rør, hall 1		Vann + organisk materiale	Rask
4a	Inntak klekkeri, hall 1	B2	Vann + organisk materiale + små partikler	Treg

Faststoffprøvene ble klargjort til Ultra Clave 27.03.12. 8 plastrør ble vasket, 4 til prøvene og 4 til blindprøvene. Prøve 1a og 2a ble tilsatt HNO_3 (50 %, 9 mL). Prøve 3a og 4a ble ristet godt for det ble tatt ut prøver, og det ble tilsatt HNO_3 (konsentrert, 2 mL).

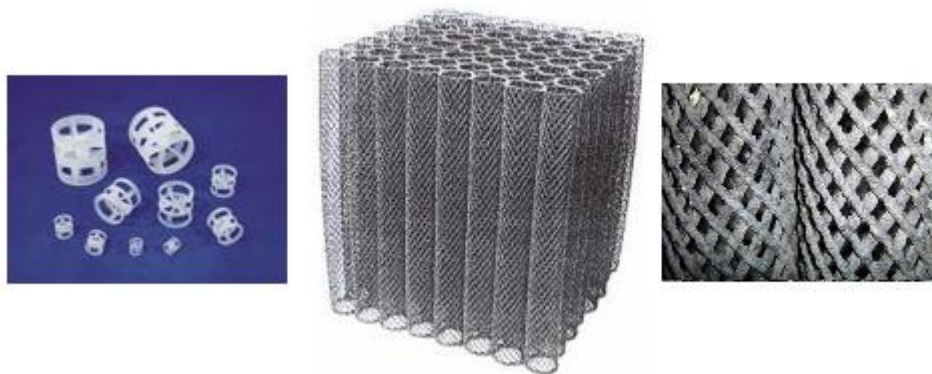


Figur 3.11: De fire øverste bildene viser prøve 1a, 2a, 3a og 4a, der prøve 3a og 4a er ristet. De to bildene nederst til høyre viser sedimentering etter fem minutter. Foto: SSK

3.2.4 Studiet av avsatt belegg på biofilter

Etter gjennomgang av resultater fra vannprøvene fra prøvetakingsperioden 01.03.12 – 21.03.12, ble det gjennomført to underprosjekter. Forsøkene gitt ut på å sjekke utlekkingen av metallkonsentrasjonen fra de to forskjellige typene biofilter ved forskjellige pH-verdier. Disse to typene biofilter ble brukt i de to forskjellige typene vann, en type biofilter i hall 4 (Pall-Ringe) og en type i hall 10 (Bio-Blok). For bilde av begge typene biofilter, se figur 3.12. Når det gjelder bildene er figur 3.12 er de basert på kommunikasjon med Nofima, Sunndalsøra. Det første forsøket ble utført i Sunndalsøra lørdag 12.05.12, sammen med et personell på laboratoriet der. Forsøket i Sunndalsøra ble utført med vann fra de respektive tankene, der vannprøvene ble tatt under prøveperioden i mars 2012. Så ble et tilsvarende forsøk på NTNU gjennomført 31.08.12 og 03.09.12, med ionebyttervann og et bredere spekter av pH-verdier.

Alle vannprøvene ble filtrert med polyetersulfonfilter (0,45 μm). Og etter endt forsøk ble alle vannprøvene tilsatt HNO_3 (konsentrert, 2 dråper), før de ble analysert med ICP-MS.



Figur 3.12: Til venstre vises biofilteret Pall-Ringe, mens de to bildene til høyre viser biofilteret Bio-Blok. Nærbildet til høyre.

3.2.4.1 Studiet av avsatt belegg på biofilter med brønnvann i Sunndalsøra

Det ble brukt to typer biofilter, Pall-Ringe som ble brukt i tank FV og RF, og Bio-Blok som ble brukt i tank T3 og T10. Det respektive vannet ble hentet fra tankene, og brukt under hele forsøket med tilhørende biofilter. Det ble brukt HCl for å oppnå pH 5. Vannet ble målt til pH 6, slik at det ikke var behov for tilsetning av verken syre eller base. NaOH ble tilsatt for å oppnå pH 7, 8 og 9. Etter at den rette pH ble målt og blankprøven var tatt, ble et filter sluppet i vannet og ristet i 1 minutt. Så ble den filtrerte vannprøven tatt. Det ble notert i labjournal under hele forsøket, og dato og prøvenavn ble skrevet på hvert prøverør. Da alle prøvene var tatt, ble de tilsatt HNO_3 (3 dråper) for oppbevaring.

2.2.4.2 Studiet av avsatt belegg på biofilter med ionebyttervann på NTNU

De samme typene biofilter som ble brukt i Sunndalsøra, ble også brukt i dette forsøket. Her ble det brukt ionebyttervann, i forhold til brønnvannet som ble brukt i Sunndalsøra. HNO_3 og CH_3COOH ble brukt istedenfor HCl, mens NH_3 ble brukt i tillegg til NaOH. I dette forsøket ble det tatt prøver fra pH 2, 5, 6, 7, 8, 9 og 11, for å få et bredere spekter. I tillegg til at filteret var i vannet i 1 minutt, ble det også kjørt 1 timers tester med filter og magnetrører. Det er ikke brukt samme filter i 1-timersforsøket som i 1-minuttersforsøket, men samme løsningen ble brukt i begge forsøkene, slik at pH var lik. 1-timersprøvene gjaldt pH 2, 5, 9 og 11, med begge syrene og begge basene, men kun med biofilteret Pall-Ringe. Før analysering ble alle prøvene som ikke hadde overskudd av HNO_3 , tilsatt et overskudd av HNO_3 . Se figur 3.13 for oppsett av eksperimentet ved ett av 1-timersforsøkene på NTNU, løsninger med pH 2 og pH 5 og et filter i hver kolbe.



Figur 3.13: Viser et av 1 timers forsøkene på NTNU. Her har filteret i pH 5 vært i Erlenmeyerkolben i 20 min, mens filteret i pH 2 ble akkurat tilsatt løsningen. Foto: SSK

3.2.5 Fiskeprøver

Ti fiskeprøver ble tatt av personell i Sunndalsøra, og gjelleprøver ble analysert av et laboratorium som brukes av Nofima. Resultatene som er brukt her, er fått i samarbeid med Nofima på Sunndalsøra.

Det ble tatt fem gjelleprøver fra fem fisk som hadde gått i vann fra B2, og fem prøver fra fem fisk som hadde gått i blandet vann fra B4 og B5. Fiskene hadde gått i forskjellige vann fra og med 06.03.12, til de ble tatt ut for analyse 16.04.12.

4. Resultat og diskusjon

Resultatdelen og diskusjonen av resultatene er bygd opp sammen i dette kapitlet. Resultatet er presentert først med representative figurer og tabeller. Så blir hvert avsnitt diskutert på slutten av hvert delkapittel, for å holde en viss orden på resultatene og få en bedre flyt i hele oppgaven. Resultatene bygger på vannprøvene som ble tatt på feltarbeid i Sunndalsøra på Nofima i tre uker i mars 2012. For en oversikt over alle vannprøvene med prøvenummer og tilhørende temperatur, pH, konduktivitet og redokspotensialet se vedlegg A. I tillegg ble det satt ut DGT, tatt vannprøver for DOC analyse og noen faststoffprøver ble også samlet inn. Under behandling av disse resultatene, ble det også bestemt at det skulle gjennomføres to sideprosjekter mai 2012. Studiet av avsatt belegg på biofilter, som også blir representert og diskutert i denne delen.

Alle resultatene og diskusjonene av disse, skjer med tanke på fiskehelse og vannkvalitetens påvirkning på fiskehelsen. Utgangspunktet er å finne forskjeller på de to typene vann de bruker på Nofima, og se om ti fisk fordelt på to kar med forskjellig vannkvalitet, har blitt påvirket av vannkvaliteten. Det ble derfor tatt fem fisker fra hvert av karene med ulik vannkvalitet (vannet kom fra ulike kilder), og utført analyse på gjellene for fem metaller. I tillegg ble lengde og vekt observert for de ti fiskene som ble analysert.

4.1 Vannprøver

Figur 4.4-4.7 viser hvordan vannet i brønnene blir påvirket av ytre faktorer, som igjen da kan påvirke tankene. Dette påvirker tilslutt vannkvaliteten, som kan ha stor innflytelse på fisken. Se avsnitt 2.3 i teorien, for hvordan vannkvaliteten påvirker fiskens helse.

Samme vann har samme farge i figur 4.4-4.7. Brønn 2 (B2) med og uten silikat er grønn og rød. Og tankene, FV og RF, som får vann fra B2, er også grønn og rød. Det samme systemet gjelder for brønn 4 og 5 (B4 og B5), som gir vann til tank T3 og T10, disse er blå og lilla.

Ved behandling av resultatene i grafene i figur 4.4-4.7 må det tas i betraktning at i brønnene og i elva er det blitt tatt 14 prøver, mens i tankene er det tatt 16 prøver. Grunnen til dette er at det ikke ble tatt vannprøver i brønnene og i elva den første helga under prøvetaksperioden (03.03.12 og 04.03.12), fordi det ikke var mulig å komme til prøvepunktene uten bil og at det trengtes nøkkel til de tre brønnhusene.

Vannkvalitetskriterier innen akvakultur er et viktig tema for oppdrettsnæringen, og grenseverdier er viktige for oppfølging og overvåking av vann som brukes til fisken. Tabell

4.1 viser en sammenligning av grenseverdier og FV, RF, T10 og T3 representerer de fire tankene som ble prøvetatt. Røde tall symboliserer høyere verdier i forhold til oppgitt grenseverdi, mens grønne tall symboliserer lavere verdier i forhold til grenseverdi. Tallene fra vannprøvene viser gjennomsnittlige verdier i tankene, FV, RF, T3 og T10, nevnes at det forekommer høyere enkeltverdier. Når det gjelder grenseverdiene er tabell 4.1 basert på kommunikasjon med Nofima, Sunndalsøra (46). Så skal det også nevnes at ved bruk av ICP-MS instrumenter måles totalkonsentrasjonen til metallene, og det er derfor ikke selvsagt at alt er giftig for fisk (53). Se vedlegg B for en oversikt over grafer med dato for hele prøveperioden plottet mot konsentrasjonen til fem metaller (Fe, Cu, Al, Zn og Mn).

Tabell 4.1: Sammenligning av grenseverdier og gjennomsnittsverdier fra vannprøver tatt i fire tanker på Nofima, begge oppgitt som konsentrasjon.

Gr. stoff	Tall fra Nofima	Fire tanker i hall 10 og hall 4			
	Konsentrasjon [$\mu\text{g/L}$] Grenseverdi	Gj.sn. kons. FV [$\mu\text{g/L}$]	Gj.sn. kons. RF [$\mu\text{g/L}$]	Gj.sn. kons. T10 [$\mu\text{g/L}$]	Gj.sn. kons. T3 [$\mu\text{g/L}$]
Al	< 10	14,6	12,8	20,1	28,4
As	< 50	0,06	0,05	0,03	0,08
Ba	< 5000	4,7	4,7	2,7	2,6
Cd	< 0,5 eller < 5	0,004	0,005	0,004	0,003
Ca	4000-16 0000	8339	8458	6034	6042
Cl	< 3	44402	44945	13400	12470
Cu	6 eller 30	0,5	0,5	0,3	0,5
Ag	< 3	0,007	0,006	0,006	0,015
Na	< 75 000	30246	30794	9096	9146
Fe	< 150	6,3	6,1	7,0	20,8
Pb	< 20	0,02	0,03	0,02	0,02
Mg	< 15 000	3092	3085	1295	1278
Mn	< 10	0,7	0,7	0,3	0,6
Hg	< 20	0,0003	0,0006	0,0004	0,0002
Ni	< 100	0,08	0,08	0,39	0,07
K	< 5000	2282	2319	1366	1370
Zn	< 5	8,2	7,6	1,8	5,8
V	< 100	0,29	0,29	0,37	0,38
*S	< 1000	8100	8171	4568	4531

*TS, total svovel i vannprøver analysert med HR-ICP-MS (gjelder filtrerte vannprøver).

Tabell 4.1 viser at de fleste metallene har gjennomsnittskonsentrasjoner under grenseverdiene, noe som da indikerer at vannkvaliteten generelt holder mål i forhold til grenseverdier. De grønne verdiene i tabell 4.1 viser til de metallene med grenseverdier under det som er anbefalt. Dette er kun et gjennomsnittlig bilde av hvor store konsentrasjoner det er av hvert metall, det må nevnes at det forekommer betydelig større konsentrasjoner ved noen målinger. De røde verdiene indikerer de metallene med høyere gjennomsnittskonsentrasjoner enn anbefalte grenseverdier. Dette gjelder to metaller, aluminium og sink, og i tillegg grunnstoffene klorid og svovel.

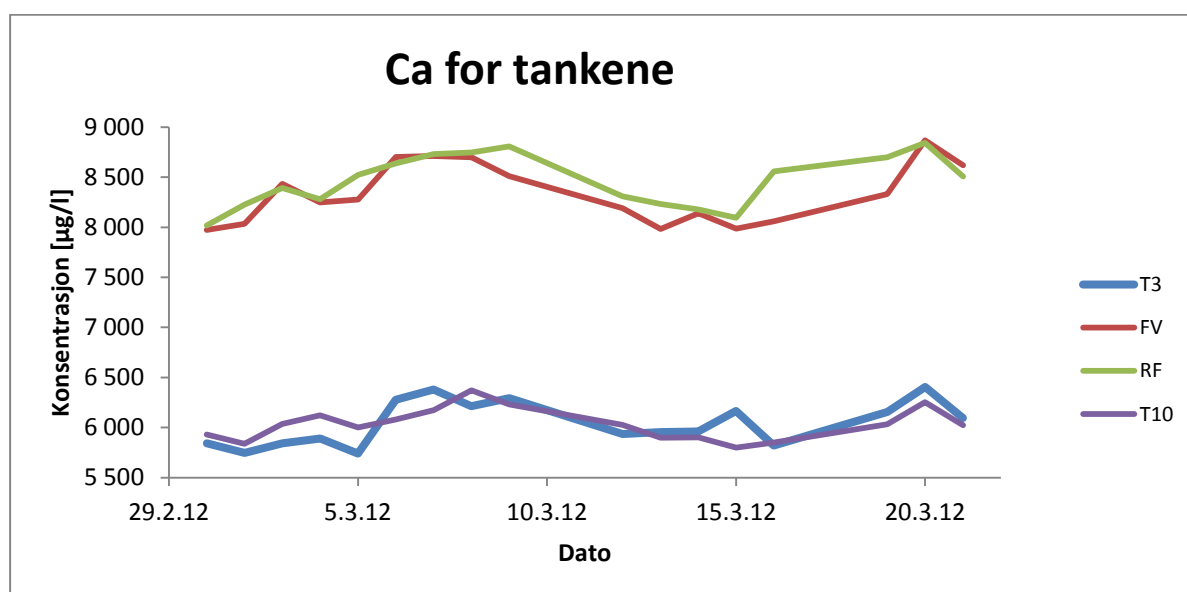
Når det gjelder konsentrasjonen av svovel er det liten forskjell på ufiltrerte og filtrerte vannprøver, forskjellene ligger mellom 1-26 µg/L. Dette indikerer at kun små mengder av svovel er adsorbent på partikkeloverflater, og kan dermed ikke felle ut i store mengder, for så å danne hydrogensulfid (H₂S). En annen indikasjon som sees fra tabell 4.1 er at det er åtte ganger og fire ganger mer svovel i vannprøvene som ble tatt enn det som er anbefalte grenseverdier til fiskeoppdrett. Ved pH-verdier mellom 5-8 kan H₂S ha en negativ påvirkning på fruktbarheten til fisk ved 1 µg/L. H₂S produsert i bunnsedimenter har vist seg å være skadelig for fiskegjeller og i andre tilfelle dødelig. Ved oksiderende betingelser vil svovel oksideres til ufarlige SO₄²⁻-ioner (3).

Når det gjelder klorid kan det være vanskelig å sette en spesifikk grenseverdi på samme måte som med metaller. Grenseverdien vil avhenge av hvilke livsstadier fisken er i. Voksen laks vil tåle mengden klorid i tabell 4.1 greit, siden den da skal kunne oppholde seg i saltvann, men lakseyngel kan få større problemer med disse høye verdiene. Det trenger ikke bare være klorid i seg selv, men den totale ionestyrken som vil være av betydning, noe som vil påvirke fiskens evne til å skille ut salter.

Når det gjelder metallene som overskred grenseverdiene, er aluminium den mest kjente og best kartlagte av disse to, med dokumenterte negative effekter for fiskens helse. Der aluminium blir giftig for fisk ved pH under 5 (3). Når det gjelder sink er det blant annet observert forsinkelse av klekking ved konsentrasjoner som 25 µg/L, men ved tilsetning av stoffer som øker vannets hardhet, avtok den negative effekten av sink. I tillegg er det observert redusert lengde på ørretlarver ved sink eksponering ved høye konsentrasjoner som 100 µg/L og 250 µg/L (76).

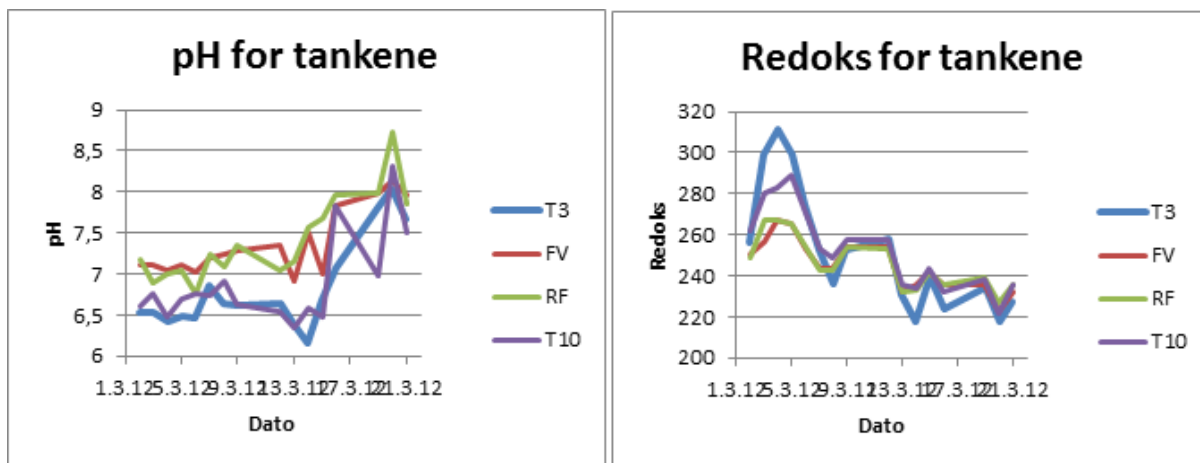
Ved nærmere undersøkelse av metallkonsentrasjonene i vannprøvene tatt over hele prøveperioden, er det visse trender som spesielt vises. Blant annet er det høyere konsentrasjoner i FV og RF tankene og da også B2 med og uten silika av metallene Ca, Sr,

Ba, Na, Si, Cl, Cu, As, Cs, Th, Br, Hf og Tl, sammenlignet med T3 og T10 tankene, og derfor B4 og B5. Se figur 4.1 for et eksempel av kalsium, viser typisk forskjell på de to typene vann. Dette indikerer at B2, og FV og RF, inneholder generelt mer ioner sammenlignet med B4 og B5, som diskutert i avsnittet over kan store mengder ioner påvirke fiskens evne til å skille ut salter. Det skal også nevnes at T3 og T10 inneholder høyere konsentrasjoner av V, La, W, U, Dy, Er og Eu sammenlignet med FV og RF. Dette er metaller med lave forekomster, opp til 0,7 µg/L (vanadium) på det høyeste, mens metallene som dominerer i FV og RF tankene har generelt høyere konsentrasjoner, opp til 35 000 µg/L (natrium).



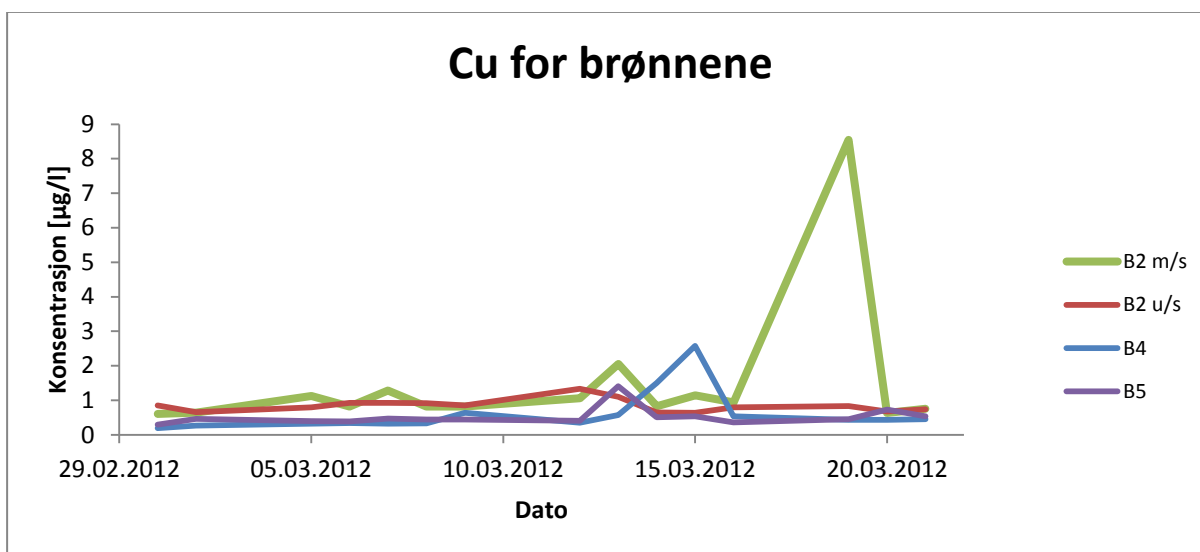
Figur 4.1: Viser dato for prøvetakingsperioden plottet mot konsentrasjonen av kalsium for fire tanker.

pH øker langs prøveperioden, mens redoks avtar gjennom prøveperioden. Maksverdiene av redoks ble målt 4. og 5. mars. Se figur 4.2 for grafer av dato fra prøvetakingsperioden plottet mot pH og redoks. Figur 4.2 indikerer at i begynnelsen av prøvetakingsperioden var det mer nøytrale og oksiderende forhold i tankene, mens ved slutten av prøveperioden var det basiske og mindre oksiderende forhold. Dette påvirker metallenes egenskaper betraktelig. Blant annet vil aluminium og jern være mer giftige for fisk ved lave pH-verdier (3, 59).



Figur 4.2: Viser dato for hele prøvetakingsperioden plottet mot pH og redoks for fire tanker.

B2 m/s (FV og RF) har maks-temperatur 19. mars 2012 med 11,5 °C, samme brønn har også maks konsentrasjoner (ekstrem-topper) for metallene (Ca), Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl og Pb 19. mars 2012. Se figur 4.3 for eksempel av dato for prøvetakingsperioden plottet mot konsentrasjonen av kobber, ser makstoppen til B2 m/s helt til høyre i grafen. I tillegg ser man ekstrem-topper for mangan og jern 21. mars 2012, for barium og aluminium 20. mars 2012 og for krom og aluminium 07. mars 2012. Disse toppene korrelerer med mengde nedbør i samme området med unntak av 07. mars 2012. Datoene 20. og 21. mars 2012 hadde 15,7 og 19,7 mm nedbør. Dette kan forklare en del av oppgangen av konsentrasjonene med tanke på avrenning fra berggrunnen og inn i brønnene. Samtidig var det like store mengder nedbør 13. og 14. mars 2012, noe som ikke viser utslag på metallkonsentrasjonen.



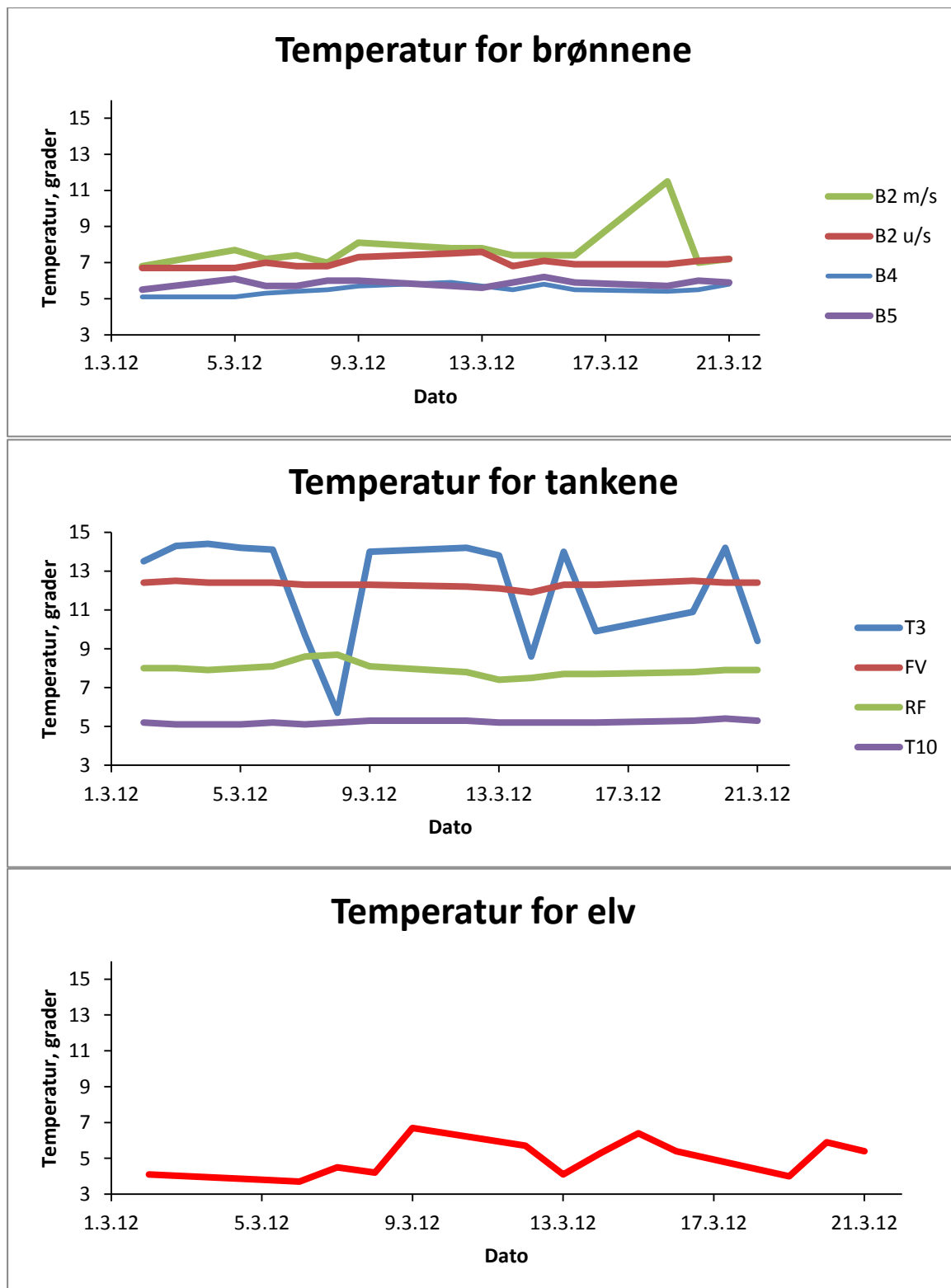
Figur 4.3: Viser dato for prøvetakingsperioden plottet mot konsentrasjonen av kobber for tre brønner.

Jern og mangan har høye konsentrasjoner, maks-topper, i elv og T3 den 14. mars 2012. Se vedlegg B. Dette observeres ikke i B4 eller B5 samme dato. Det kan tenkes at det er andre kilder til disse høye konsentrasjonene. I T3 er det et dropp i pH samme dato, kan være en sammenheng. Faktisk er denne datoen den laveste observerte pH-verdien for alle tankene gjennom hele prøveperioden. I tillegg er det et dropp i pH 13. mars 2012 for alle tre brønnene. T3 har et temperaturopp 14. mars 2012, dette observeres ikke for noen av de andre tankene. T3 har også den laveste redoks verdien gjennom hele prøveperioden 14. mars 2012.

Det ble som nevnt i eksperimentelldelen tatt åtte prøver 25. mars 2012 i Sunndalsøra, for kontroll. Det ble ikke tatt prøve fra B5, grunnet stengt brønn. Disse prøvene viser for tankene ingen verdier som overskrider gjennomsnittsverdiene i tabell 4.1, med unntak av tank FV og RF for mangan. Disse verdiene for mangan overskrider uansett ikke grenseverdiene i tabell 4.1. Det er en verdi i en tank som overskrider grenseverdien, og det er tank RF for aluminium (overskrider med 1 µg/L). Aluminium var ett av to metaller som overskred grenseverdiene, sett på prøvetakingen over tre uker, og negative effekter er nevnt tidligere i samme avsnitt. Når det gjelder brønnene (B2 og B4) og elva var det ingen av verdiene som overskred grenseverdiene i tabell 4.1, unntatt prøven tatt fra elva med aluminium (overskrider med 2,25 µg/L). Disse kontrollprøvene viser ingen store forskjeller fra prøveperioden på tre uker, siden alle prøvene ligger rundt gjennomsnittet til vannprøvene fra treukersperioden, gjelder tankene.

4.1.1 Temperatur i vannprøver

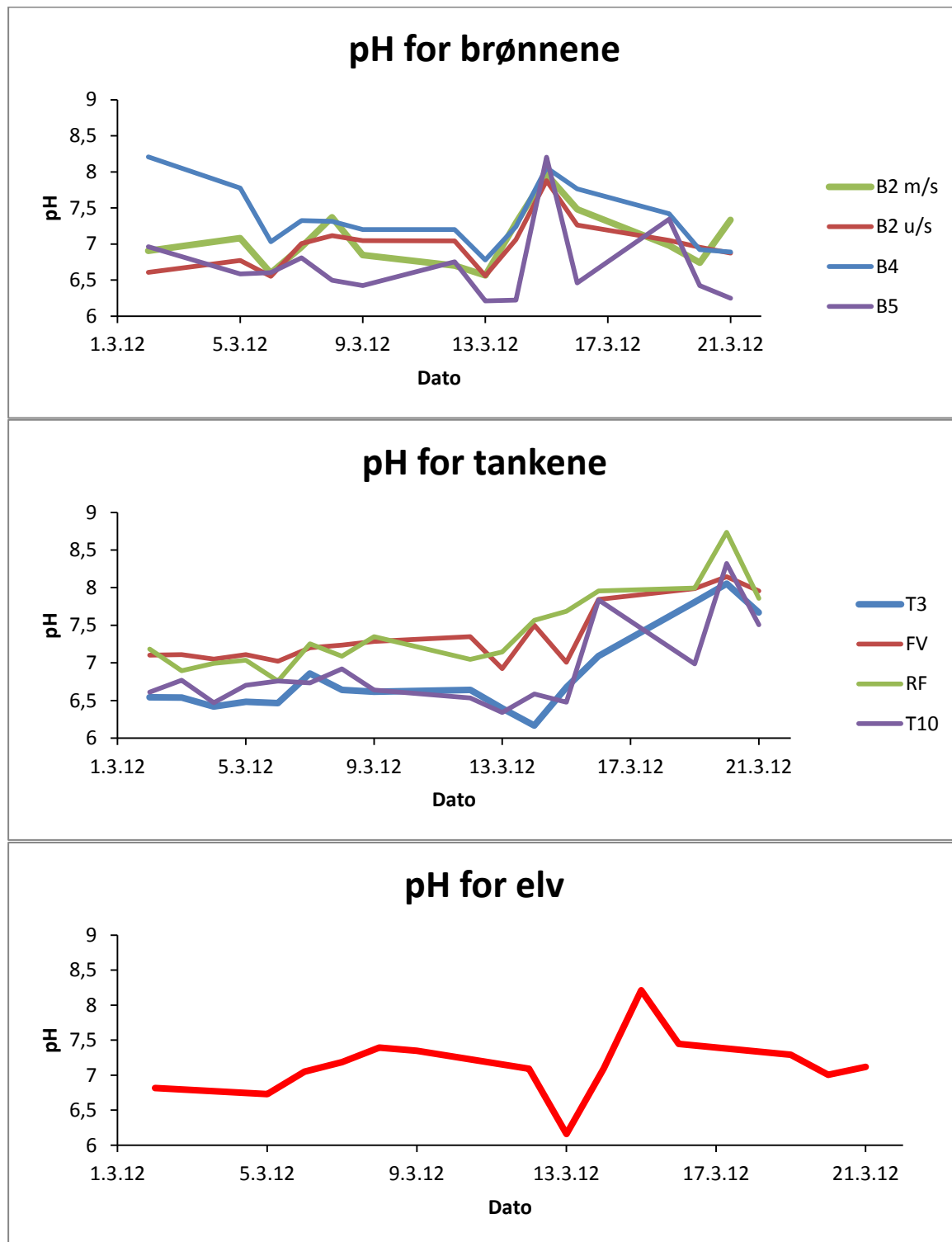
Elva påvirker ikke brønnene i noen stor grad, som kan observeres ut fra disse målingene. Brønnene er mye mer stabil sammenlignet med vannet i elva.



Figur 4.4: Grafene over viser temperaturer i prøvetaksperioden i tre brønner, fire tanker og elva. Der temperaturen for T3 08.03.12 kan sees bort fra, grunnet reparasjon av varmpumpe den dagen.

4.1.2 pH i vannprøver

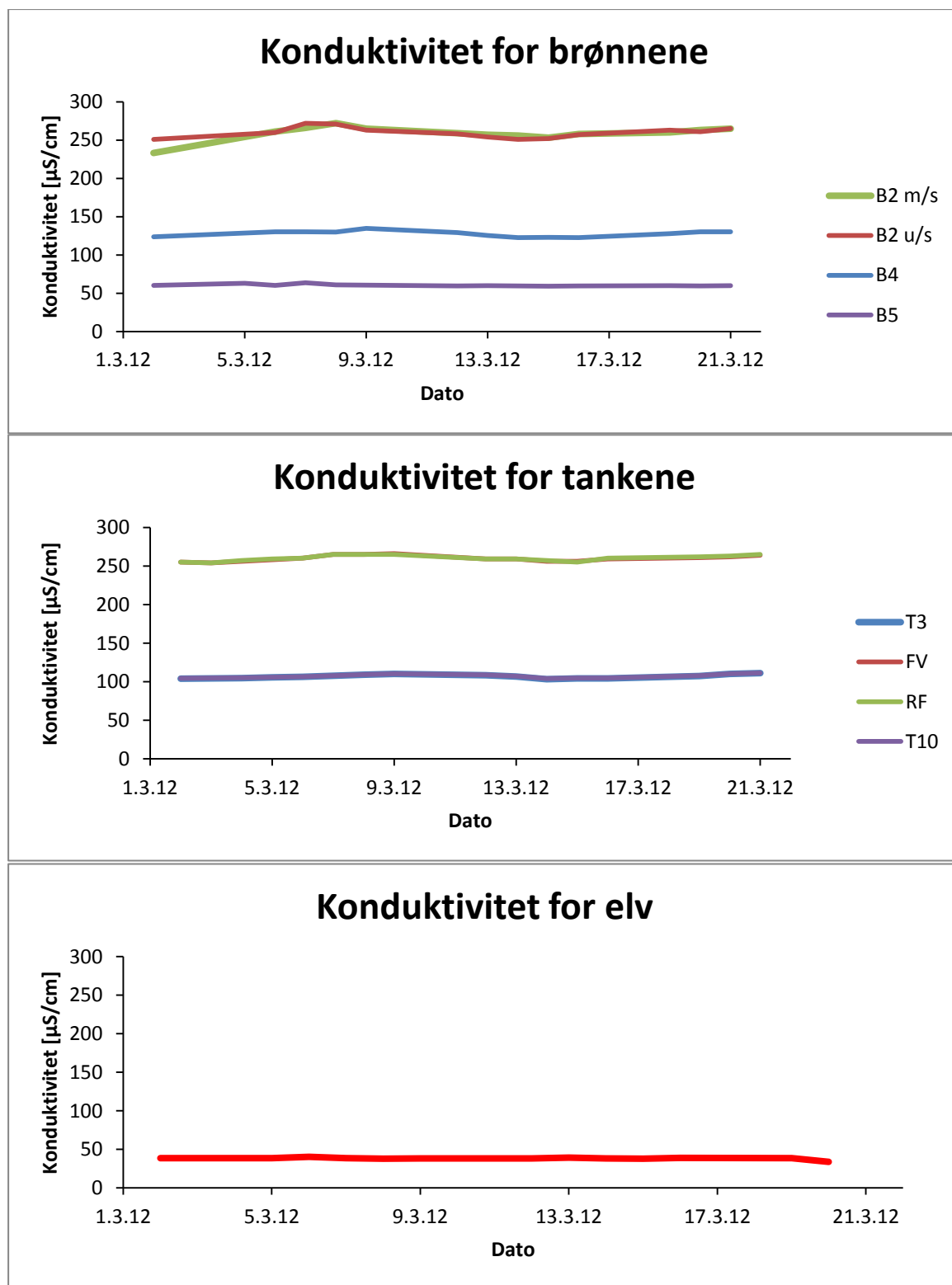
pH-målingene indikerer rask påvirkning fra elv til brønnene. Det kan sees antydninger til at B5 blir påvirket mest, noe som kan forklares ut fra at B5 ligger nærmest elva. Omtrent ett døgn etter oppgang/nedgang i brønnene, kan det samme mønster sees i tankene. Dette kan forklares med at brønnene ligger en del rørledning unna tankene, slik at påvirkningen vil ta en del tid. Ser også på tankene som får vann fra brønn 4 og 5, at de har størst svingninger.



Figur 4.5: Grafene over viser pH i prøvetakingsperioden i tre brønner, fire tanker og elva.

4.1.3 Konduktivitet i vannprøver

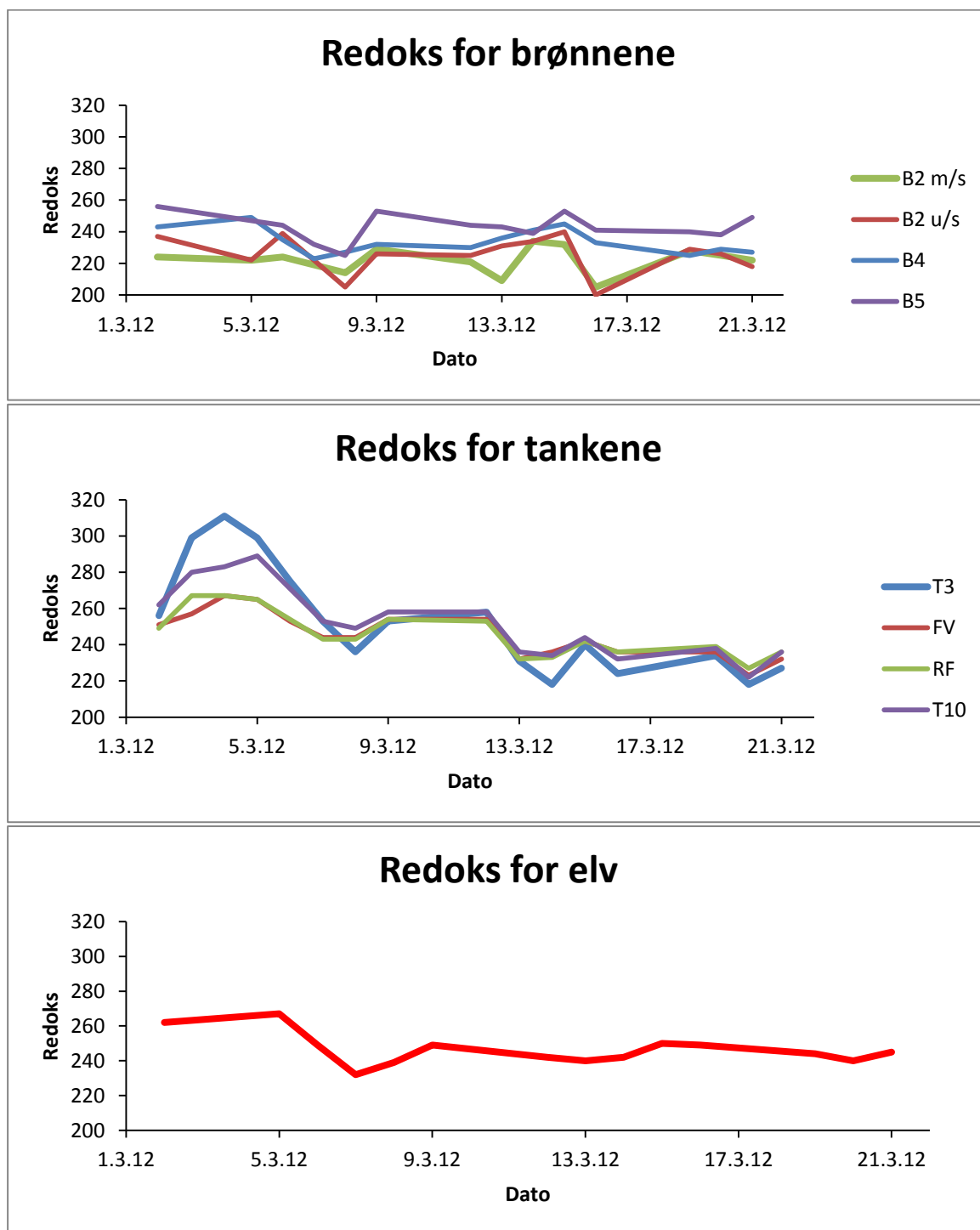
Kan ikke se en sammenheng mellom elva og brønnene, derfor kan det tenkes at elva ikke påvirker brønnene direkte, men at det er berggrunnen som blir påvirket av ytre faktorer, og som igjen påvirker både elv og brønner. Siden disse ligger nært er det lett å se likheter.



Figur 4.6: Grafene over viser konduktivitet i prøvetakingsperioden i tre brønner, fire tanker og elva.

4.1.4 Redokspotensialet i vannprøver

Ved disse målingene ble det brukt en enkel versjon av instrumentet, se avsnitt 2.5.2.3 for nærmere forklaring. Kan se en sammenheng mellom elv og brønner med redoks målingene, har omtrent samme topper og nedganger i grafene. Det synes også at brønn 5 (som ligger nærmest elva) følger elva sin graf mer eller mindre, både oppganger og nedganger i verdiene, i tillegg har nesten de samme verdiene. Det ser ut som vannet forandres på tur fra brønn til tank, med tanke på redoks verdiene.



Figur 4.7: Grafene over viser redoks i prøvetakingsperioden i tre brønner, fire tanker og elva.

4.1.5 Filtrerte vs. ufiltrerte vannprøver

Se vedlegg C for to eksempler på statistiske utregninger. T-testene ble kjørt for de fem representerte metallene i dette avsnittet (Fe, Cu, Zn, Mn og Al) for å sammenligne filtrerte og ufiltrerte vannprøver, for å se om det var signifikante forskjeller mellom disse. Se tabell 4.2-4.5 for informasjon om filtrerte og ufiltrerte vannprøver for jern, kobber, sink og mangan der t-testen viste ingen signifikant forskjell mellom filtrerte og ufiltrerte vannprøver. For aluminium viste t-testen at det var signifikant forskjell på filtrerte og ufiltrerte vannprøver, slik at de resultatene er ikke representert i egen tabell. Resultatet indikerer at aluminium er adsorbent på suspenderte partikler. Grønne og blå verdier viser til to ulike typer vann med to forskjellige vannkvaliteter, B2 gir vann til FV og RF, mens B4 og B5 gir vann til T10 og T3. Røde verdier indikerer signifikant forskjell mellom filtrerte og ufiltrerte vannprøver. I tabell 4.2-4.5 i kolonnen som viser signifikant forskjell mellom UF og F prøver, er de absolutte tallene presentert. Fordi det er de tallene som viser om det er signifikant forskjell eller ikke.

Tabell 4.2: Filtrerte- vs. ufiltrerte vannprøver for jern.

Metall	Prøvepunkt	Signifikant forskjell mellom UF og F prøver*	Høyeste konsentrasjon [µg/L]	Generelle prøvepunkter [µg/L]	Prøvepunkter utenfor normalen
Fe	B2 m/s	0,75 < 1,77	219 (filtrert)	0-20	219F, 85F
	B2 u/s	0,45 < 1,77	72 (filtrert)	0-7	72F
	B4	2,29 > 1,77	19 (ufiltrert)	0-14	
	B5	0,61 < 1,77	23 (filtrert)	0-16	
	Elv	2,69 > 1,78	201 (ufiltrert)	0-24	201UF, 107UF
	FV	0,18 < 1,75	30 (filtrert)	0-11	30F
	RF	1,95 > 1,75	20 (ufiltrert)	0-16	
	T10	3,06 > 1,75	52 (ufiltrert)	0-20	52UF
T3	0,06 < 1,75	152 (filtrert)	0-49	152F	

* t-stat < T-kritisk ensidig, ingen signifikant forskjell mellom filtrert (F) og ufiltrert (UF) i hvert prøvepunkt, t-stat > T-kritisk ensidig, signifikant forskjell mellom F og UF. UF > F.

I tabell 4.2 vises det at vannet fra brønn 2 ikke har noe nevneverdig partikulært materiale av jern, siden de ufiltrerte vannprøvene ikke er høyere enn de filtrerte vannprøvene. At det finnes mer jern i de filtrerte prøvene skyldes mest sannsynlig standard avvik (5-10 % forskjell). Det bekreftes også ved å se på tankene med vann fra brønn 2, FV og RF, de inneholder omtrent like mye jern i filtrerte- og ufiltrerte prøver.

Det vises også i tabell 4.2 at vann fra brønn 4 og 5 inneholder mer partikulært materiale av jern enn brønn 2, men det er varierende. Dette vises også i tankene med vann fra brønn 4 og 5, dermed også T10 og T3, at det er større forekomst av partikulært materiale av jern i dette vannet enn i vannet fra B2. I tillegg viser tabell 4.2 at elva inneholder mer partikulært materiale av jern. Alle fem ufiltrerte vannprøvene fra elva har høyere konsentrasjon av jern, sammenlignet med de ni filtrerte vannprøvene.

Standardavvik for filtrerte vannprøver for jern er $\pm 28,78 \mu\text{g/L}$, og gjennomsnittet er $10,18 \mu\text{g/L}$. For ufiltrerte vannprøver for jern er standardavviket $\pm 32,94 \mu\text{g/L}$ og gjennomsnittet er $18,13 \mu\text{g/L}$.

Tabell 4.3: Filtrerte- vs. ufiltrerte vannprøver for kobber.

Metall	Prøvepunkt	Signifikant forskjell mellom UF og F prøver*	Høyeste konsentrasjon [$\mu\text{g/L}$]	Generelle prøvepunkter [$\mu\text{g/L}$]	Prøvepunkter utenfor normalen
Cu	B2 m/s	0,51 < 1,77	8 (filtrert)	0-2	8F
	B2 u/s	0,07 < 1,77		0-1,4	
	B4	1,02 < 1,77	2,5 (ufiltrert)	0-0,6	2,5UF, 1,5F
	B5	2,05 > 1,77	1,4 (ufiltrert)	0,2-0,7	1,4UF
	Elv	1,27 < 1,78	1,5 (ufiltrert)	0,2-0,7	1,5UF
	FV	0,45 < 1,75		0,4-0,7	
	RF	2,73 > 1,75		0,4-0,7	
	T10	2,81 > 1,75		0,2-0,5	
	T3	0,96 < 1,75		0,3-0,7	

* t-stat < T-kritisk ensidig, ingen signifikant forskjell mellom filtrert (F) og ufiltrert (UF) i hvert prøvepunkt, t-stat > T-kritisk ensidig, signifikant forskjell mellom F og UF. UF > F.

Både brønnene, tankene og elva har lite innhold av kobber. Det er brønn 2 som inneholder høyest konsentrasjoner av kobber generelt, ut fra tabell 4.3. Dette vises ikke i de respektive tankene, FV og RF, det er omtrent samme innhold av kobber i disse tankene som i de to andre, T3 og T10. Det indikerer at det partikulære material i brønnene nødvendigvis ikke trenger å gå rett til de respektive tankene. Eventuelle situasjoner kan være aggregering av det partikulære materialet, og kanskje bunnfelling av dette i rør eller i brønnen.

Standardavvik for filtrerte vannprøver for kobber er $\pm 0,85 \mu\text{g/L}$, og gjennomsnittet er $0,60 \mu\text{g/L}$. For ufiltrerte vannprøver for kobber er standardavviket $\pm 0,45 \mu\text{g/L}$ og gjennomsnittet er $0,67 \mu\text{g/L}$.

Tabell 4.4: Filtrerte- vs. ufiltrerte vannprøver for sink.

Metall	Prøvepunkt	Signifikant forskjell mellom UF og F prøver*	Høyeste konsentrasjon [µg/L]	Generelle prøvepunkter [µg/L]	Prøvepunkter utenfor normalen
Zn	B2 m/s	0,74 < 1,77	418 (filtrert)	0-22	418F
	B2 u/s	0,14 < 1,77	17 (filtrert)	0-8	17F
	B4	0,51 < 1,77		0-12	
	B5	0,43 < 1,77	19 (filtrert)	0-6	19F
	Elv	1,23 < 1,78		0-7	
	FV	0,52 < 1,75	100 (filtrert)	0-7	100F
	RF	0,91 < 1,75	55 (filtrert)	0-5	55F, 33F
	T10	3,50 > 1,75		0-3	
	T3	0,46 < 1,75	50 (filtrert)	0-6	50F

* t-stat < T-kritisk ensidig, ingen signifikant forskjell mellom filtrert (F) og ufiltrert UF) i hvert prøvepunkt, t-stat > T-kritisk ensidig, signifikant forskjell mellom F og UF. UF > F.

Tabell 4.4 indikerer mest sink i brønn 2 og i tilhørende tanker, FV og RF. Ser også for sink under generelle prøvepunkter i tabell 4.4 at det er høyere konsentrasjoner av sink i brønn 2 sammenlignet med de respektive tankene, FV og RF. I tillegg viser tabell 4.4 at det kun er RF og T10 som viser signifikant forskjell mellom filtrerte og ufiltrerte vannprøver. Indikert med røde verdier. Det er små verdier, så det kan komme av standardavvik.

Standardavvik for filtrerte vannprøver for sink er ± 43,85 µg/L, og gjennomsnittet er 10,06 µg/L. For ufiltrerte vannprøver for sink er standardavviket ± 1,08 µg/L og gjennomsnittet er 3,49 µg/L.

Tabell 4.5: Filtrerte- vs. ufiltrerte vannprøver for mangan.

Metall	Prøvepunkt	Signifikant forskjell mellom UF og F prøver*	Høyeste konsentrasjon [µg/L]	Generelle prøvepunkter [µg/L]	Prøvepunkter utenfor normalen
Mn	B2 m/s	0,99 < 1,77	7 (filtrert)	0-3	7F
	B2 u/s	0,85 < 1,77		0-2,5	
	B4	3,39 > 1,77		0-0,6	
	B5	0,54 < 1,77		0,3-0,9	
	Elv	2,24 > 1,78	6 (ufiltrert)	0-3	6UF
	FV	0,72 < 1,75		0-3	
	RF	0,32 < 1,75		0-2	
	T10	2,63 > 1,75		0-1,4	
	T3	0,63 < 1,75		0-3,5	

* t-stat < T-kritisk ensidig, ingen signifikant forskjell mellom filtrert (F) og ufiltrert UF) i hvert prøvepunkt, t-stat > T-kritisk ensidig, signifikant forskjell mellom F og UF. UF > F.

Ser ut fra tabell 4.5 at det fortsatt er B2 som inneholder høyest konsentrasjoner av mangan også. Dette gjenspeiles i tankene B2 forsyner med vann, FV og RF, med høyere verdier enn de to andre tankene. Det er signifikant forskjell mellom ufiltrerte og filtrerte vannprøver i B4, noe som kanskje kan forklare at det er signifikant forskjell i T10 også.

Generelt for mangan er det lite partikulært materiale, fordi det er for de fleste prøvepunktene ikke forskjell på filtrerte og ufiltrerte vannprøver.

Standardavvik for filtrerte vannprøver for mangan er $\pm 0,94 \mu\text{g/L}$, og gjennomsnittet er $0,71 \mu\text{g/L}$. For ufiltrerte vannprøver for mangan er standardavviket $\pm 0,98 \mu\text{g/L}$ og gjennomsnittet er $0,76 \mu\text{g/L}$.

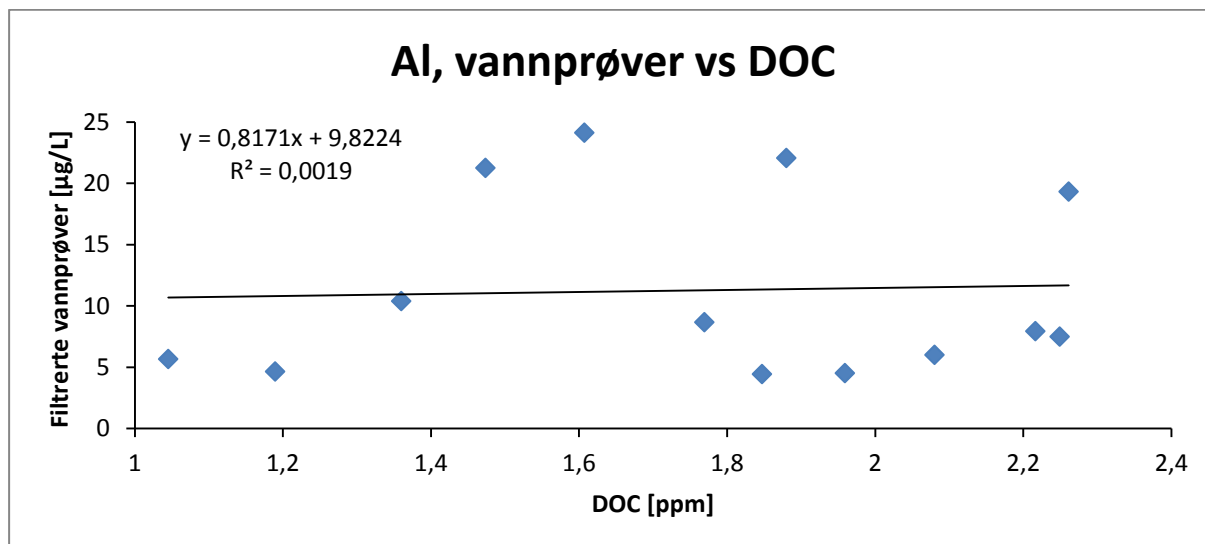
4.1.6 DOC

Oppløst organisk materiale fra filtrerte vannprøver blir i dette kapitlet sammenlignet med et utvalg av vannprøvene fra samme dato fra hele prøveperioden. Se figur 4.8-4.12 for korrelasjonskurver av konsentrasjonen til DOC plottet mot konsentrasjonen til filtrerte vannprøver for aluminium, jern, kobber, sink og mangan. Tabell 4.6 viser en oversikt over konsentrasjoner fra DOC prøver og konsentrasjoner fra vannprøver, fra disse fem metallene. De blå tallene indikerer en type vann, svarte tall indikerer den andre typen vann som er prøvetatt. Forskjellen på disse to typene vann er forskjellig vannkvalitet.

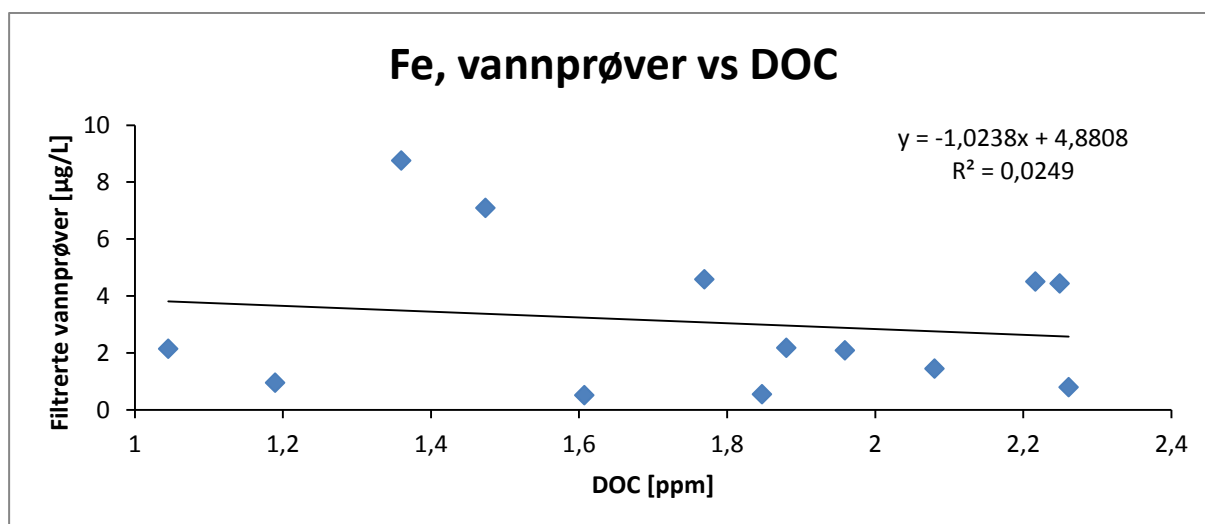
Tabell 4.6: Sammenligner målt DOC konsentrasjon og konsentrasjoner fra filtrerte vannprøver, for Al, Cu, Zn, Mn og Fe. Blå og svarte tall viser hvilken brønn som går til hvilken tank.

Prøve	Dato	Konsentrasjon DOC [ppm]	Konsentrasjon filtrerte vannprøver [$\mu\text{g/l}$]				
			Al kons.	Cu kons.	Zn kons.	Mn kons.	Fe kons.
T3	16.03.12	1,19	4,64	0,43	2,58	0,19	0,94
FV	16.03.12	2,22	7,92	0,58	1,94	0,42	4,50
RF	16.03.12	1,36	10,4	0,49	3,05	0,38	8,76
T10	16.03.12	1,85	4,43	0,34	1,43	0,17	0,54
T3 f/O2	16.03.12	2,26	19,3	1,02	4,78	0,19	0,79
FV f/O2	16.03.12	2,25	7,49	1,96	5,79	0,48	4,44
RF f/O2	16.03.12	1,96	4,51	0,56	2,53	0,37	2,08
T10 f/O2	16.03.12	1,05	5,67	0,55	2,81	0,20	2,13
B2 m/s	16.03.12	1,47	21,3	0,94	6,05	0,92	7,09
B2 u/s	16.03.12	2,08	5,99	0,79	2,65	0,33	1,45
B4	16.03.12	1,77	8,66	0,53	6,80	0,12	4,58
B5	16.03.12	1,61	24,1	0,36	2,62	0,48	0,51
Elv	16.03.12	1,88	22,1	0,28	1,41	0,52	2,17

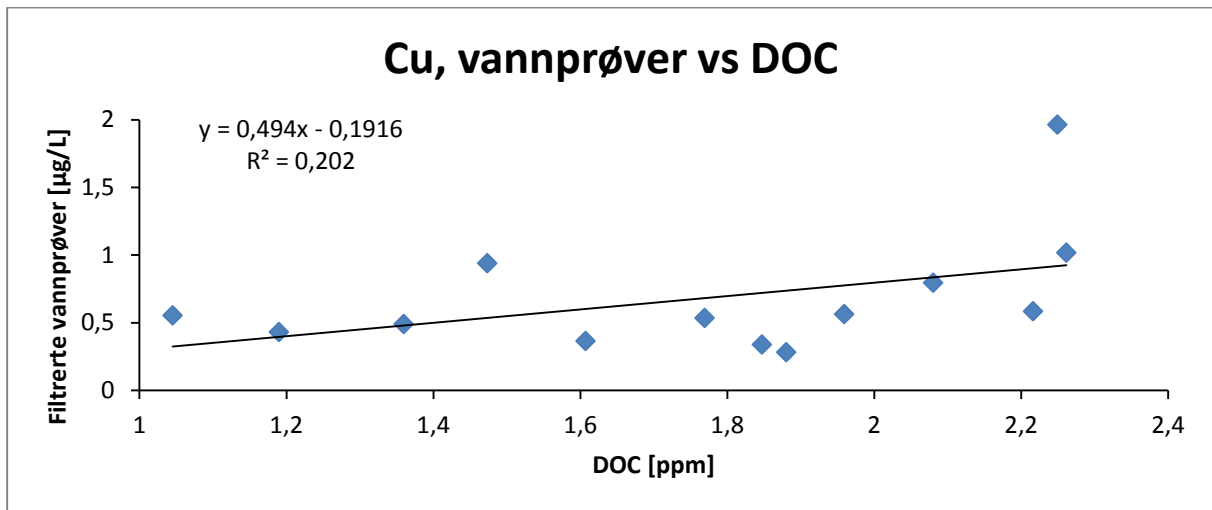
Vannet som ble tatt prøver av var klart og rent, indikerte derfor allerede da lite oppløst organisk material. Noe som ble bekreftet med resultatene i tabell 4.6, at vannet inneholdt lite DOC, og vil derfor ha mindre effekt på redoksforhold og kompleksiseringsforhold.



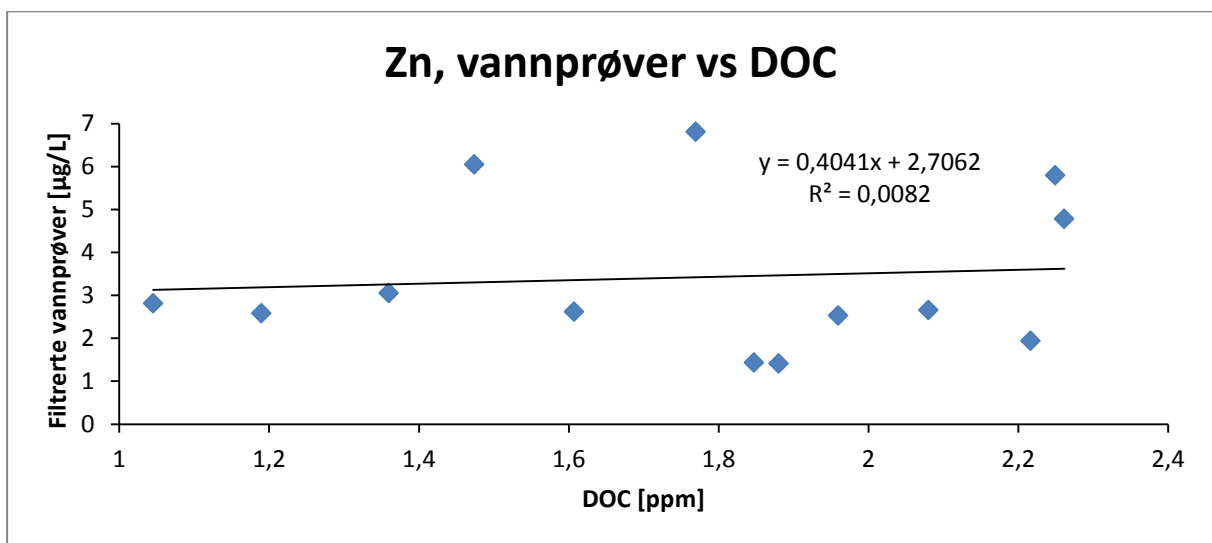
Figur 4.8: Viser konsentrasjonen av DOC plottet mot konsentrasjonen til filtrerte vannprøver for aluminium.



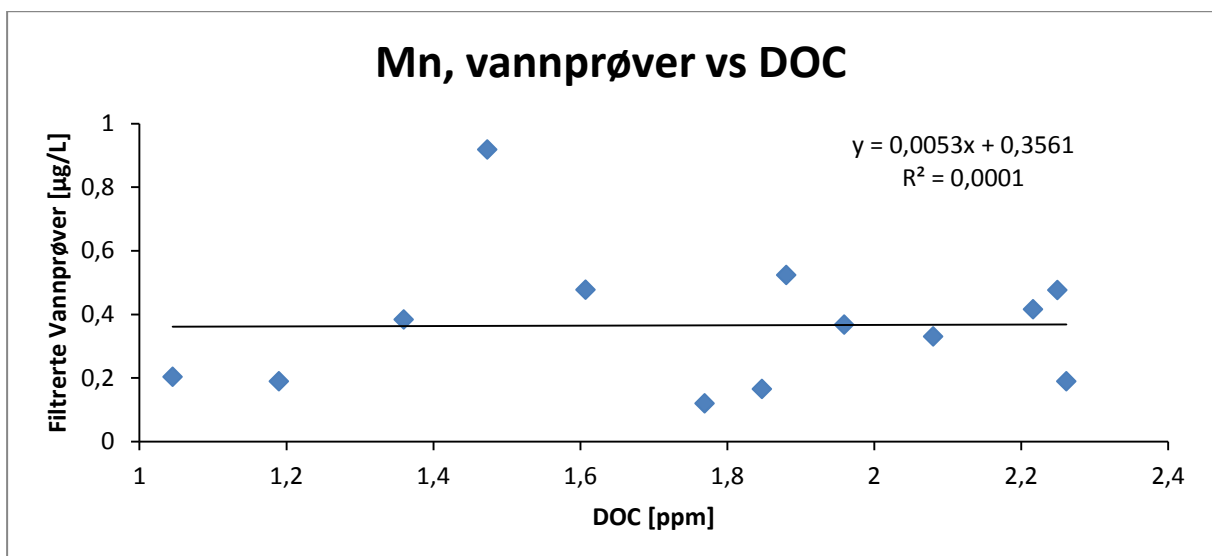
Figur 4.9: Viser konsentrasjonen av DOC plottet mot konsentrasjonen til filtrerte vannprøver for jern.



Figur 4.10: Viser konsentrasjonen av DOC plottet mot konsentrasjonen til filtrerte vannprøver for kobber.



Figur 4.11: Viser konsentrasjonen av DOC plottet mot konsentrasjonen til filtrerte vannprøver for sink.

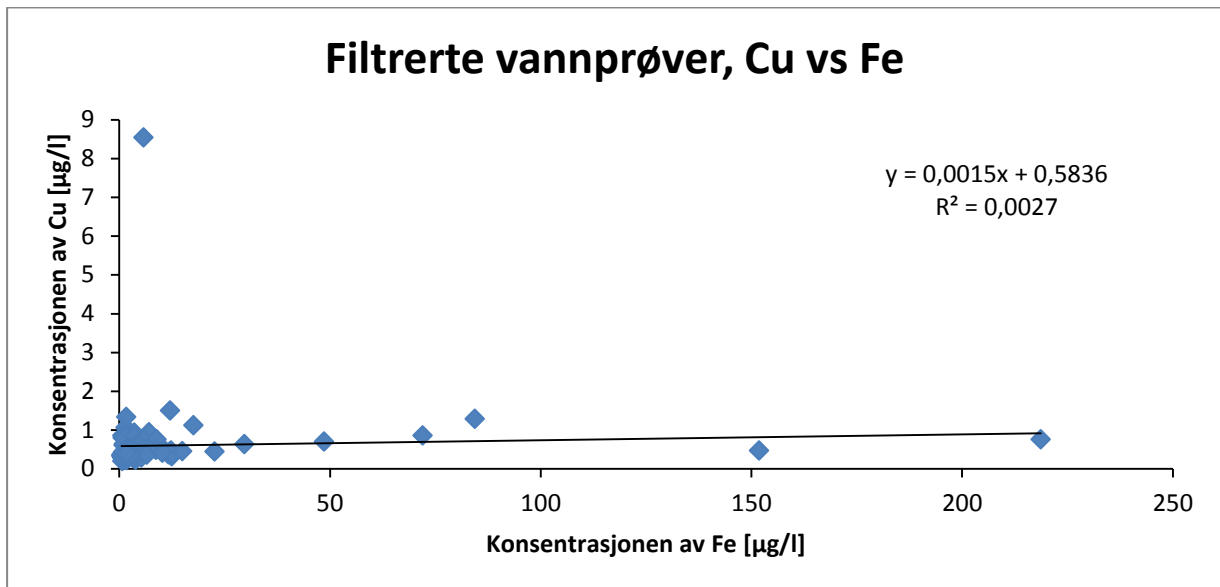


Figur 4.12: Viser konsentrasjonen av DOC plottet mot konsentrasjonen til filtrerte vannprøver for mangan.

Jern er den eneste av de fem tungmetallene som har en negativ korrelasjon med oppløst organisk karbon (DOC). Det vil si at når DOC øker, avtar konsentrasjonen til jern. Tilfelle for aluminium, kobber, mangan og sink er at når DOC øker, øker også konsentrasjonen til metallene. Den generelle sammenhengen mellom filtrerte vannprøver og DOC prøver er generelt liten (små R^2 -verdier, $R^2 = 0,02$), men for jern og kobber kan det tydelig sees en sammenheng, der R^2 verdien for Fe er 0,024, og for kobber er verdien 0,20. For aluminium og sink er korrelasjonen veldig liten (0,002 og 0,008), og for mangan er den nesten ikke til stede (0,0001). Alle disse trendene eller uforklarlighetene kan nok i stor grad skyldes at det ble tatt få DOC prøver. Slik at disse resultatene kan vise tilfeldige store eller lave mengder DOC i noen tilfeller, mens noen tilfeller viser de sanne verdiene. De svake korrelasjonene som finnes kan sees på som en start, og det kan bli foreslått teorier hvorfor de er slik de er. I tillegg foregikk prøveperioden over en kort periode, tre uker, slik at oppløst organisk karbon kan være liten eller stor sammenlignet med årstiden. Mest sannsynlig vil mengden være liten, siden det var vår (mars), og at hvis prøvetakingen har fortsatt fremover våren mot sommeren ville DOC ha økt i prøvene. Om de samme trendene ville vist seg da, er vanskelig å forutsi.

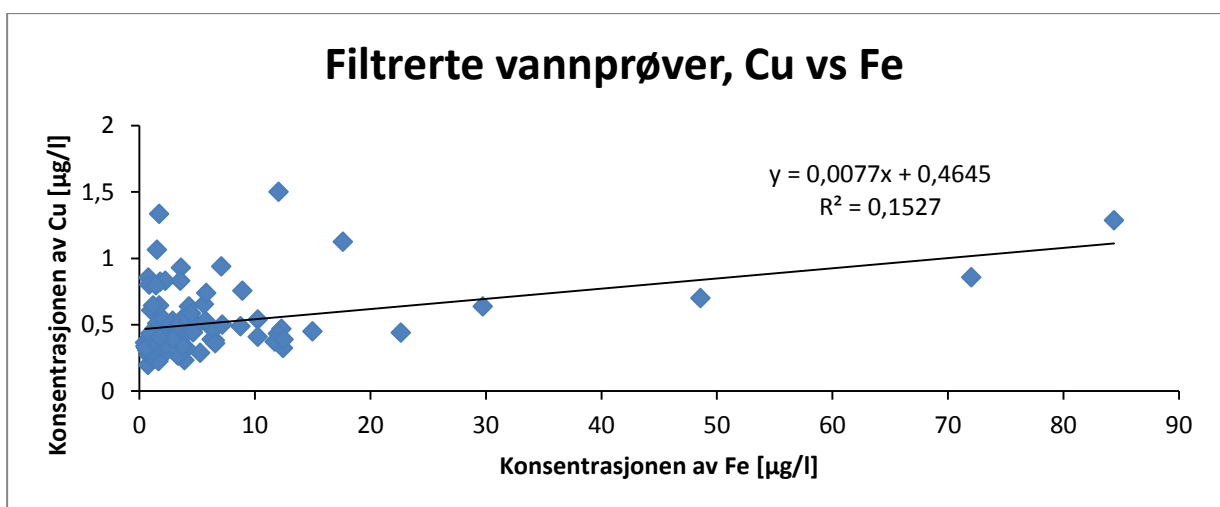
Løselighetskonstantene (K_{sp}) for $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($5 \cdot 10^{-20}$) og $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($4 \cdot 10^{-15}$) viser at jern er mer lettløselig enn kobber. Det vil si at jern løses lettere opp i en løsning sammenlignet med kobber. Hvis man ser på stabilitetskonstanten for komplekser/likevektskonstanten (K) for kobber (18,78) og jern (14,30) i kompleks med EDTA, ser man at kobber blir holdt sterkere av EDTA sammenlignet med jern. Det vil derfor si at kobber binder sterkere til komplekser, og kan ta opp seter som ellers ville tatt opp jern. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ er tungt løselig sammenlignet med $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Har mest sannsynlig jern tilstede som $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se figur 2.12 (77).

Vet at kobber binder sterkt til organisk materiale, men det er en fordel å vite hvilken type organisk materiale som er tilstede. Det ser ut til at kobber binder sterkere til blant annet EDTA sammenlignet med jern, se avsnittet over. Ligandkonkurranse mellom jern og kobber er også en faktor som vil spille inn med tanke på hvilket metall vil bli adsorbent eller ikke. De kan kanskje begge bli utkonkurrert ved høyere konsentrasjoner av andre ioner, som kalsium eller magnesium (43).



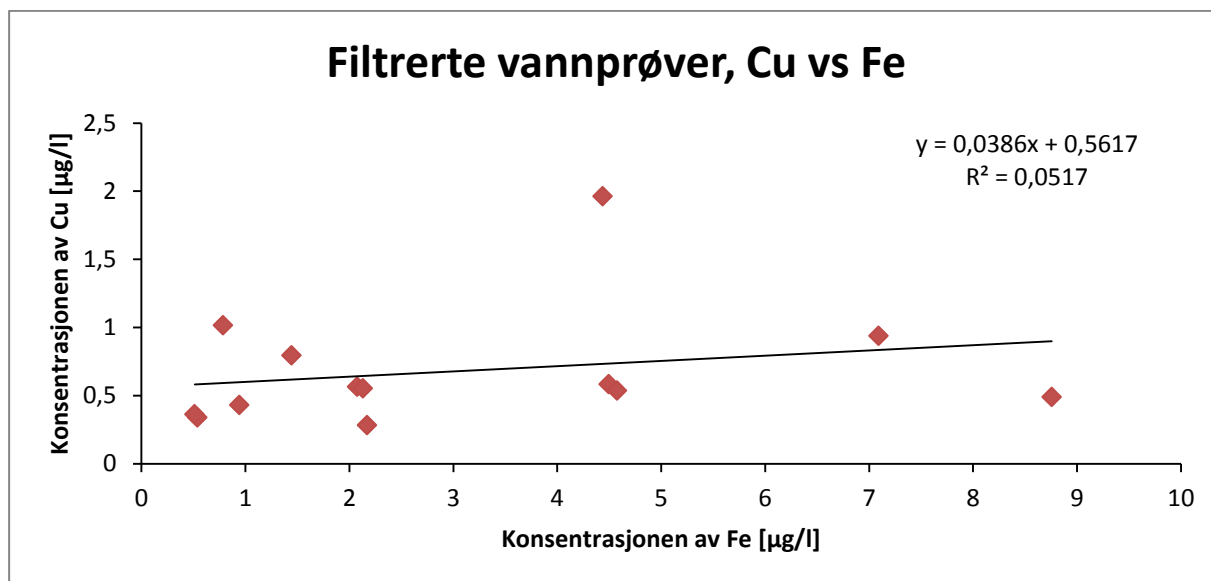
Figur 4.13: Viser konsentrasjonen av jern plottet mot konsentrasjonen av kobber, gjelder filtrerte vannprøver.

Det vises i figur 4.10 at det er en svak sammenheng mellom kobber og DOC, men ser kun svake korrelasjoner mellom jern og kobber i grafene i figur 4.13 og 4.14 over og under. Figur 4.13 og 4.14 illustrerer hva som skjer når konsentrasjonen til kobber øker, er at konsentrasjonen til jern også øker. Har 97 tall per grunnstoff, men liten sammenheng mellom de nevnte to grunnstoffene, fordi resultatet viser liten R. Det vil si at kobber forlater ikke oppløst fase hvis jern bindes opp, eller motsatt. For å vise dette, må det tas prøver over en lengre periode, og i tillegg sammenligne ett og ett punkt opp mot hverandre.



Figur 4.14: Viser konsentrasjonen av jern plottet mot konsentrasjonen av kobber, gjelder filtrerte vannprøver. Tre punkter med store avvik er fjernet.

Figur 4.14 er lik grafen vist i figur 4.13, men i figur 4.14 er det tatt bort to avvikende punkter for jern (218,68 og 151,82) og et avvikende punkt for kobber (8,54). Dette ble gjort for å se om det ble en tydeligere sammenheng mellom konsentrasjonene til jern og kobber. Det ble en sterkere korrelasjon mellom konsentrasjonene, men R^2 er fortsatt liten (0,1527). Sammenhengen viser at når konsentrasjonen til jern øker, øker også konsentrasjonen til kobber. Kan være at forholdene er slik at begge metallene løses ut, på grunn av påvirkende faktorer som temperatur, trykk, pH eller andre faktorer. Det er risikabelt å ta bort punkter ved behandling av grafer, slik som i figur 4.14, det kan føre til at man får de resultatene man vil.



Figur 4.15: Viser konsentrasjonen av jern plottet mot konsentrasjonen av kobber, gjelder filtrerte vannprøver som er tatt parallelt med DOC prøver.

I figur 4.15 er det brukt tall som samsvarer med DOC prøvene, altså vannprøvene fra 16.03.12 (13 prøver for kobber og 13 for jern). Ser også her en svak korrelasjon mellom økende kobber og økende jern, men fortsatt liten R^2 verdi (0,0517). Kobber og jern er relativt like både kjemisk og fysisk. Det kan tenkes at forholdene er slik at begge metallene felles ut. pH påvirker adsorpsjon av metaller til for eksempel innsiden av røret fra brønn til tank. Ved sur pH, går metallene ut i løsning. Dette kommer sterkere frem i avsnitt 4.1.7.

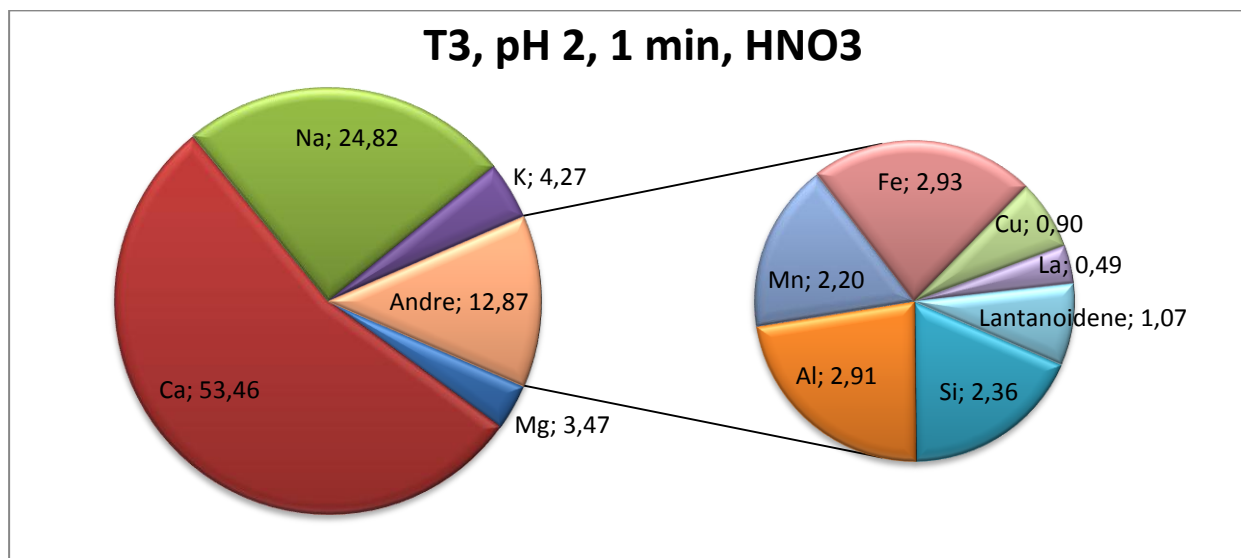
En annen mulig forklaring på en felles økningen av kobber og jern kan være at det generelt blir en økning i metallkonsentrasjonen. Generell økning av metallkonsentrasjonen kan være på grunn av ytre faktorer, som is-smelting, regn eller transport av vann inn i akvifer. Eller forurensning fra dumping og lignende, som tilfører unormalt store metallkonsentrasjoner.

4.1.7 Studiet av avsatt belegg på biofilter

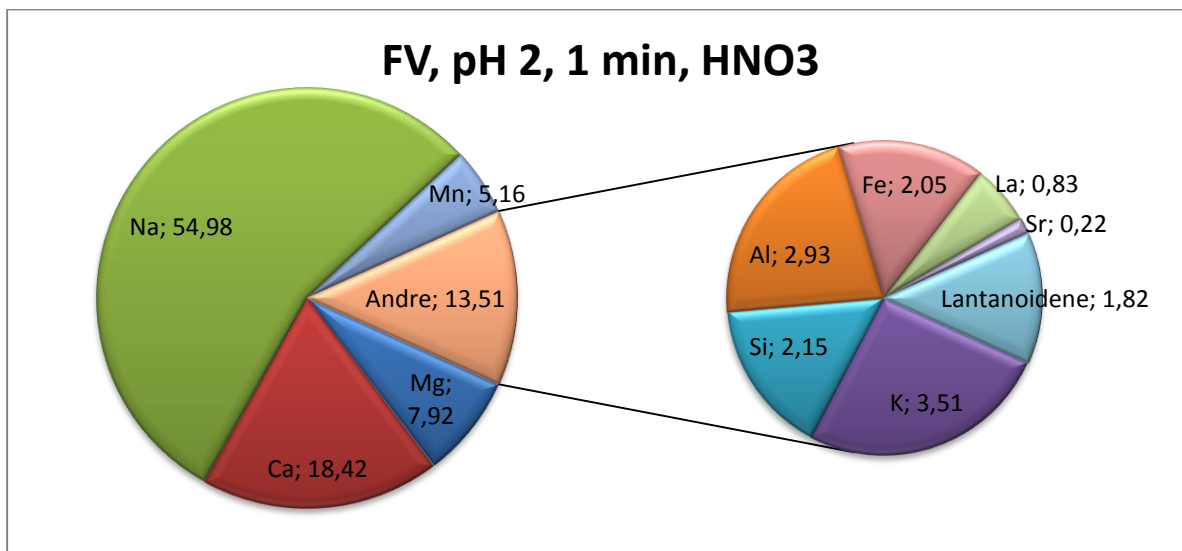
Begge forsøkene ble gjennomført grunnet spørsmål om utlekking av metaller fra biofilter brukt i tankene. I tillegg kunne det da kontrolleres om biofilteret var eneste kilde til metallene eller om vannet var en medvirkende faktor, siden det først ble brukt brønnvann og senere ionebyttervann som eneste varierende faktor. Sektordiagrammene og tabellene under dette avsnittet viser prosent innhold av metallkonsentrasjonene analysert med HR-ICP-MS. Figur 4.16-4.20 er lagd med tall der blankprøven ikke er trukket fra, fordi det her er brukt ionebyttervann, som da betyr at blankprøven ikke inneholder betydelige mengder ioner.

1-timersprøvene ble gjennomført på NTNU og gjaldt pH 2, 5, 9 og 11. I disse forsøkene ble begge syrene (HNO_3 og CH_3COOH) og begge basene (NaOH og NH_3) brukt, men kun med biofilteret Pall-Ringe. Grunnet mangel på filter av type Bio-Blok.

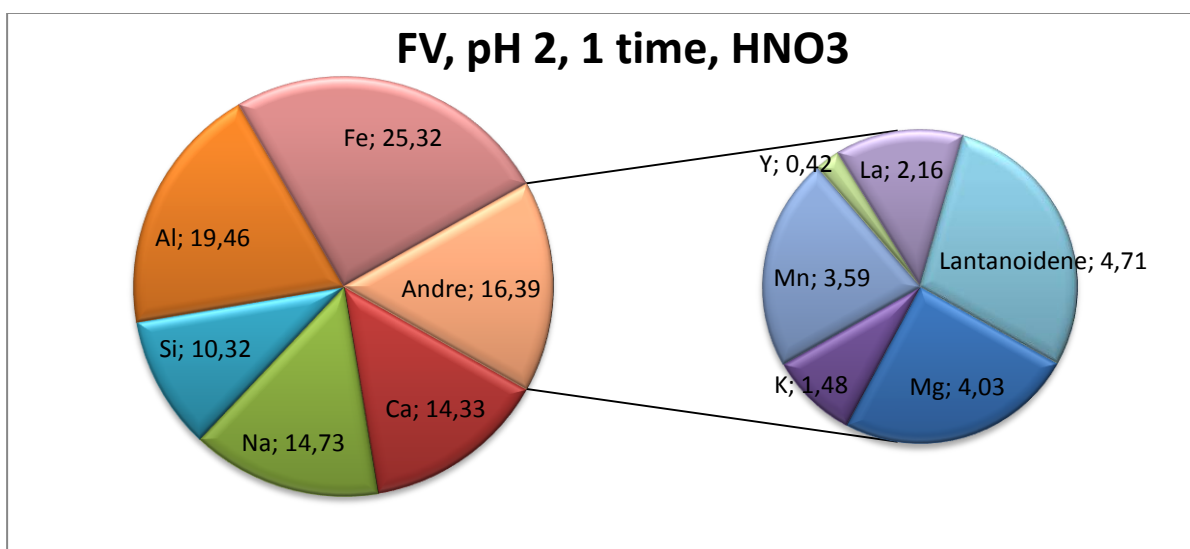
Sektordiagrammene i figur 4.16-4.20 sammenligner to filter fra tank T3 og tank FV, etter 1 minutt i vannet. I tillegg kan man se om tiden er en medvirkende faktor, for FV filteret, siden det ble kjørt 1-timesforsøk med Pall-Ringe filteret.



Figur 4.16: Studiet av belegget på biofilteret Bio-Block fra tank 3, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 minutt med pH 2. Forsøket ble gjennomført med ionebyttervann.



Figur 4.17: Studiet av belegget på biofilteret Pall-Ringe fra tank FV, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 minutt med pH 2. Forsøket ble gjennomført med ionebyttervann.



Figur 4.18: Studiet av belegget på biofilteret Pall-Ringe fra tank FV, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 time med pH 2. Forsøket ble gjennomført med ionebyttervann.

Det vises i tabell 4.7 at de lettløselige metallene løses ut først fra filteret (jordalkalie- og alkalimetallene), mens de tyngre løselige metallene trenger lengre tid på å løses ut av filteret (jern og aluminium). Det vil da si at hvis det er en lavere pH over lengre tid, vil det gi store konsekvenser for et oppdrettsanlegg, siden blant annet aluminium er giftig for fisk ved lave pH-verdier (3). Hvis konsentrasjonene for jern og aluminium sammenlignes når filtrere har vært i løsningen i 1 minutt og 1 time, er det en kraftig økning for både jern og aluminium etter

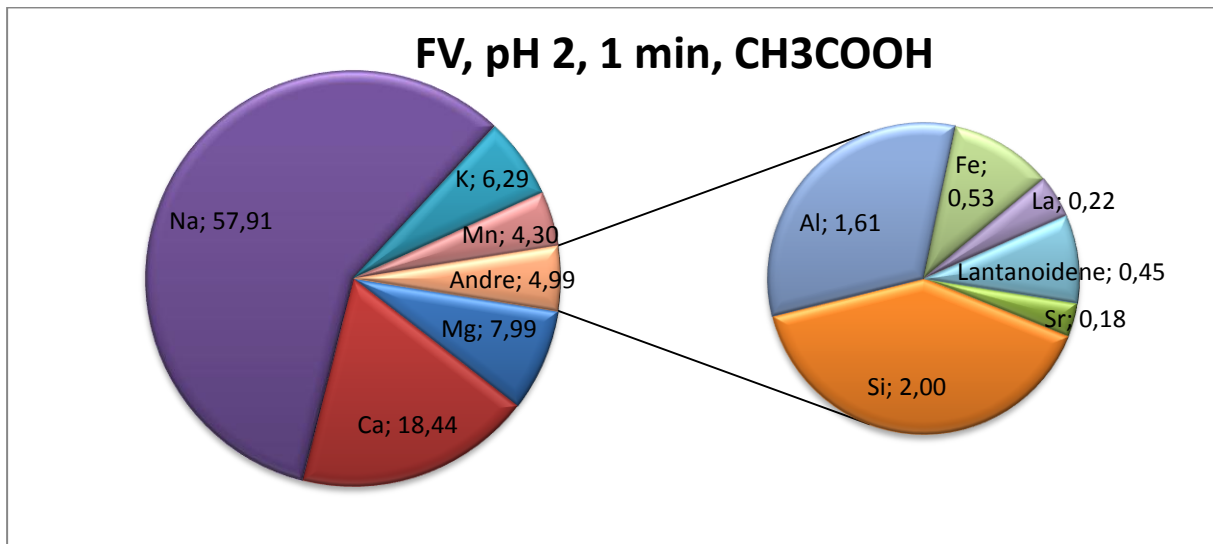
1 time. jern etter 1 min; 583 µg/L vs. 7850 µg/L. aluminium etter 1 minutt; 833 µg/L vs. 6036 µg/L. Hvis det tas i betraktning at grenseverdiene for disse to metallene er 150 µg/L og 10 µg/L, for jern og aluminium, kan dette være kritiske verdier hvis fisk blir direkte utsatt for dette vannet med disse metallverdiene.

Samtidig viser tabell 4.7 at det løses ut høyere konsentrasjoner av lantanoidene fra det filteret som var i løsningen i 1 time, i forhold til mengde utfelt fra 1-minuttersforsøket. Dette stemmer bra med tanke på at lantanoidene er mer tungløselige sammenlignet med jordalkalie- og alkalimetallene, mens de løses lettere opp sammenlignet med tungmetallene.

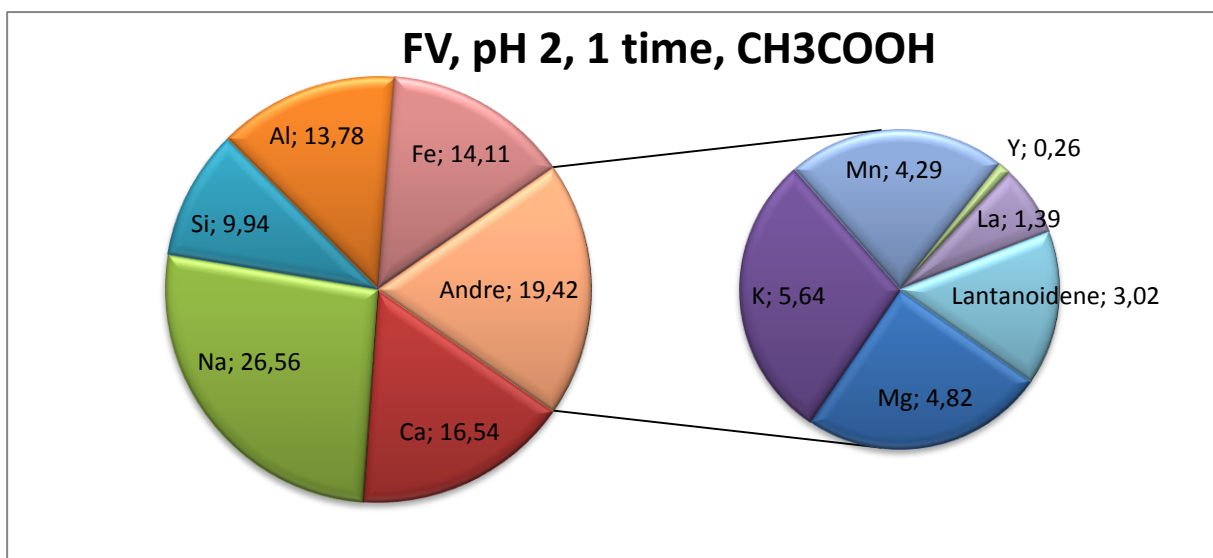
Det er også forskjell på FV og T3 biofiltrene med tanke på hvilke metaller som ble adsorbent etter 1 minutt. Pall-Ringe inneholdt størst konsentrasjon av natrium, mens Bio-Block hadde mest kalsium. I tillegg inneholder Pall-Ringe mer mangan enn Bio-Block. Dette kan forklares med at biofiltrene er laget av forskjellige plastmaterialer. Noe som kan være avgjørende for hvilket filter som bør velges utfra om de skal brukes til ferskvann- eller saltvannsfisk. Siden ferskvannsfisk er mye mer ømfintlig på høyere konsentrasjoner av ioner enn saltvannsfisk. Dette gjelder også for yngel sammenlignet med voksen laks, både alder og type vann (ferskvann eller saltvann) avgjør hvor tolerante de forskjellige laksestadiene er.

Tabell 4.7: En oppsummering av de tre sektordiagrammene over. Viser prosent innhold av metaller per biofilter, de ti metallene med høyest konsentrasjon, i tillegg til summen av syv lantanoider. De blå tallene viser de fire metallene som har høyest konsentrasjon i filtrene.

Metall	Bio-Block	Konsentrasjon T3 [µg/L]	Pall-Ringe	Konsentrasjon 1 minutt [µg/L]	Pall-Ringe	Konsentrasjon 1 time [µg/L]
	T3, pH 2, 1 minutt, HNO ₃ [%]		FV, pH 2, 1 minutt, HNO ₃ [%]		FV, pH 2, 1 time, HNO ₃ [%]	
Na	24,82	1055	54,98	15618	14,73	4567
Ca	53,46	2272	18,42	5233	14,33	4444
Mg	3,47	148	7,92	2248	4,03	1251
K	4,27	181	3,51	996	1,48	458
Fe	2,93	124	2,05	583	25,32	7850
Al	2,91	124	2,93	833	19,46	6036
Si	2,36	100	2,15	611	10,32	3199
Mn	2,20	94	5,16	1467	3,59	1113
Cu	0,90	38	-	-	-	-
Sr	-	-	0,22	63	-	-
Y	-	-	-	-	0,42	131
La	0,49	21	0,83	236	2,16	669
Lantanoidene	0,57	45	0,99	517	2,55	1459



Figur 4.19: Studiet av belegget på biofilteret Pall-Ringe fra tank FV, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 minutt med pH 2. Forsøket ble gjennomført med ionebyttervann.



Figur 4.20: Studiet av belegget på biofilteret Pall-Ringe fra tank FV, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 time med pH 2. Forsøket ble gjennomført med ionebyttervann.

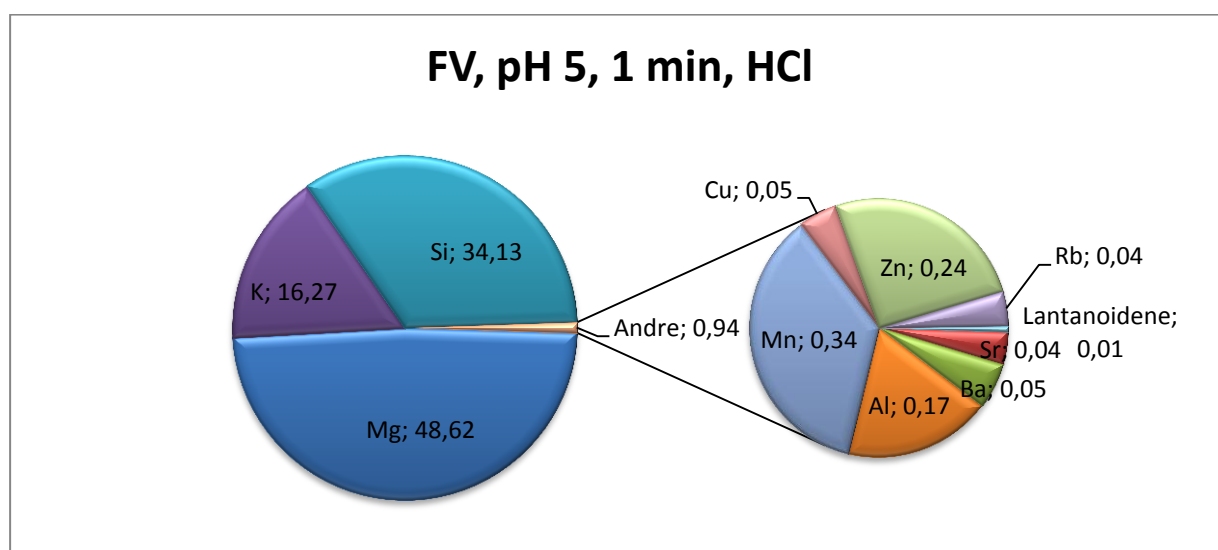
Ser også ved disse forsøkene i figur 4.19-4.20 samme trendene som i tabell 4.7, eneste forskjell er hvilken syre som ble brukt, HNO₃ i figur 4.16-4.18 og CH₃COOH i figur 4.19-4.20. Ser at etter 1 time er de mer tungløselige metallene løst ut, jern og aluminium, sammenlignet med 1 minutt der gruppe 1 og 2 i periodesystemet dominerer. Det synes godt hvis konsentrasjonene sammenlignes for jern og aluminium etter 1 minutt og 1 time. Jern etter 1 minutt; 307 µg/L vs. 6598 µg/L etter 1 time. aluminium etter 1 minutt; 927 µg/L vs. 6440

µg/L etter 1 time. Dette kan få store konsekvenser for fiskehelsen med tanke på at grenseverdiene for jern og aluminium er på 150 µg/L og 10 µg/L, hvis dette vannet blir tilsatt rett i tanker med fisk i.

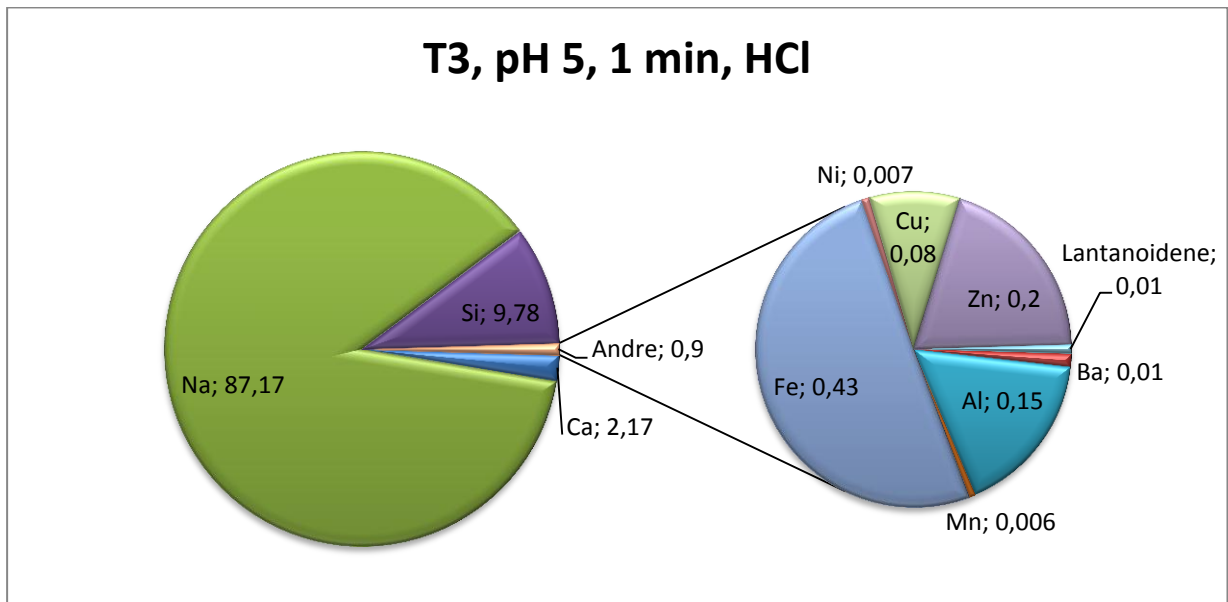
Tabell 4.8: En oppsummering av de to sektordiagrammene over. Viser prosent innhold av metaller per biofilter, de ti metallene med høyest konsentrasjon, i tillegg til summen av syv lantanoider. De blå tallene viser de fire metallene som har høyest konsentrasjon i filtrene.

Metall	Pall-Ringe		Pall-Ringe	
	FV, pH 2, 1 min, CH ₃ COOH [%]	Konsentrasjon 1 min [µg/L]	FV, pH 2, 1 time, CH ₃ COOH [%]	Konsentrasjon 1 time [µg/L]
Na	57,91	33446	26,56	12417
Ca	18,44	10650	16,54	7733
Mg	7,99	4616	4,82	2252
K	6,29	3635	5,64	2638
Fe	0,53	307	14,11	6598
Al	1,61	927	13,78	6440
Si	2,00	1153	9,94	4646
Mn	4,30	2486	4,29	2007
Sr	0,18	103	-	-
Y	-	-	0,26	120
La	0,22	129	1,39	652
Lantanoidene	0,23	261	1,63	1412

Figur 4.21 og 4.22 viser resultatene fra forsøket på Sunndalsøra med biofilter i brønnvann. For å kunne sammenligne resultatene fra NTNU og Sunndalsøra, var det nødvendig å trekke blankprøven fra vannprøven når sektordiagrammene fra Sunndalsøra ble laget.



Figur 4.21: Studiet av belegget på biofilteret Pall-Ringe fra tank FV, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 minutt med pH 5. Forsøket ble gjennomført med brønnvann.



Figur 4.22: Studiet av belegget på biofilteret Bio-Block fra tank T3, vannprøven ble tatt etter at filteret hadde vært i vannet i 1 minutt med pH 5. Forsøket ble gjennomført med brønnvann.

I FV-prøvene var det ikke løst opp noe natrium, kalsium eller jern som vistes ut fra resultatene, når blankprøven var trukket fra. Dette kan skyldes flere ting, blant annet at vannet var mettet med de aktuelle metallene, eller at de har dannet andre større komplekser og ikke blitt med i prøven. Eller det kan tenkes at det var for liten tid for jern å gå ut i løsning, dette kan ikke forklares ut fra resultatene, fordi det kun ble kjørt 1-minuttersforsøk i Sunndalsøra. Det kan også tenkes at FV-filteret ikke inneholdt store mengder av de aktuelle metallene.

En annen merkbar trend er den store forskjellen på FV og T3 filtrene, med tanke på innhold av metaller. En av grunnene kan være at filtrene er laget av forskjellige materialer, slik at de har dannet forskjellige lag på filteroverflaten, med forskjellige typer komplekser. Konsentrasjonene viser at det etter blankprøven var trukket fra, er generelt lite utlekking fra begge filtrene. Dette kan være på grunn av for liten tid, pH, temperatur eller andre faktorer som spiller inn.

Tabell 4.9: En oppsummering av de to sektordiagrammene over. Viser prosent innhold av metaller per biofilter, de ti metallene med høyest konsentrasjon, i tillegg til summen av tolv lantanoider. De blå tallene viser de fire metallene som har høyest konsentrasjon i filterene.

Metall	Pall-Ringe	Konsentrasjon FV [$\mu\text{g/L}$]	Bio-Block	Konsentrasjon T3 [$\mu\text{g/L}$]
	FV, pH 5, 1 min, HCl [%]		T3, pH 5, 1 min, HCl [%]	
Na	-	-	87,17	661,6
Ca	-	-	2,17	16,46
Mg	48,62	192,8	-	-
K	16,27	64,5	-	-
Fe	-	-	0,43	3,30
Si	34,13	135,4	9,87	74,26
Mn	0,34	1,34	0,006	0,05
Al	0,17	0,69	0,15	1,10
Sr	0,04	0,15	-	-
Zn	0,24	0,97	0,20	1,30
Cu	0,05	0,18	0,08	0,60
Ba	0,05	0,22	0,01	0,09
Rb	0,04	0,16	-	-
Ni	-	-	0,007	0,05
Lantanoidene	0,01	0,03	0,01	0,06

Ved sammenligning av disse to forsøkene, med brønnvann i Sunndalsøra og med ionebyttervann på NTNU. Er det flere viktige faktorer som må tas i betraktning. Først og fremst ble ikke vannprøvene fra forsøkene analysert samme dag, men av samme personell og samme instrument. Så ble det kun analysert for 43 metaller med ionebyttervannprøvene, mens det ble analysert for 49 metaller med brønnvannet. Prøvene fra Sunndalsøra har fem lantanoider mer enn NTNU-prøvene, noe som ikke har så stor betydning siden de forekommer i lave konsentrasjoner. Hovedelementene som ble analysert og funnet i høye konsentrasjoner er de samme, magnesium, natrium, kalsium, kalium, jern og aluminium.

I tillegg ble det som nevnt i innledningen brukt to forskjellige typer vann, først brønnvann og så ionebyttervann. Dette ble gjort for å kunne sammenligne hvor mye som var mulig å trekke ut av filterene ved bruk av ionebyttervann. Dette er ikke en reel verdi, siden ionebyttervann ikke forekommer naturlig. Denne typen vann er nesten tom for ioner, og vil virke som en magnet på ionene i filteret. Sammenlignet med brønnvannet som inneholder høye konsentrasjoner av ioner, var det lite ioner som ble løst ut fra filterene ved bruk av brønnvann.

Det ble kun kjørt 1-minuttersforsøk i Sunndalsøra, på grunn av tidsbegrensning. Så det er ikke mulig å se hvor mye som løses ut etter lengre tid enn 1 minutt, slik det er mulig for prøvene tatt på NTNU. I tillegg ble det kun kjørt prøver med pH 5-9 med brønnvannet, mens med ionebyttervannet ble det forsøket kjørt med de samme pH-verdiene, men også pH 2 og 11, for

å få et bredere spekter. Det er tvilsomt at så ekstreme pH-verdier inntreffer i et oppdrettsanlegg, men det ble målt pH-verdier helt ned til 6,2 i tank T3 bare på de tre ukene vannprøvene ble målt sammenhengende. I tillegg viser slike resultater trender som kan være nyttige for eventuell planlegging og lignende.

I tillegg ble det brukt forskjellige syrer, HCl i Sunndalsøra og HNO₃ og CH₃COOH på NTNU. Brukte forskjellige syrer og baser for å sjekke oksiderende egenskaper (NH₃ er oksiderende).

Fra tabell 4.7 og 4.9 kan konsentrasjonene sammenlignes, og det er klart at ionebyttervannet har løst ut større mengder ioner enn brønnvannet klarte på samme tid (1 minutt). Dette var som ventet, siden ionebyttervannet inneholder få ioner og trekker ut ioner fra filterne, som nevnt tidligere. Alle prøvene presentert i resultatene i dette avsnittet (4.1.7) viser at alle filterne, med unntak av Pall-Ringe filteret fra Sunndalsøra, lakk ut betydelige konsentrasjoner jern og aluminium. Dette kan som nevnt tidligere ha stor betydning på fiskehelse, ved akkumulering på fiskens gjeller. Det kan være en mulighet for oppdrettsanleggene og enten vaske filterne eller bytte dem ut etter en tid, for å unngå slike problemer. Men i Sunndalsøra går ikke dette vannet direkte i tankene til fisken, men til en oppbevaringstank, og deretter til fisketankene. Slik at det vil bli en fortykning av metallkonsentrasjonene, men hvor mye metaller som lekker ut over en eller flere dager viser ikke disse resultatene, men det kan eventuelt sjekkes ut eksperimentelt eller beregnes over en lengre tidsperiode.

Tabell 4.10 viser en oppsummering av tre prøver tatt med ionebyttervann på NTNU, ved pH 11. En prøve er tatt fra en løsning med Bio-Block filter, der filteret var i løsningen i 1 minutt. De to andre prøvene er tatt fra løsninger med Pall-Ringe filter, en prøve fra 1-minutterforsøk og den andre fra 1-timersforsøk, begge ved pH 11. Figur 4.16-4.22 og tabell 4.7-4.9 viser trender ved sure miljø, mens tabell 4.10 viser trender for basiske miljø. Det er klart at slike forhold, pH 11, bør aldri oppstå i et oppdrettsanlegg, men disse resultatene viser trender hvis pH verdiene går i denne retningen. Det er brukt NH₃ for å gjøre løsningene basisk, før tilsetning av biofilterne.

Tabell 4.10: Viser prosent innhold av metaller per biofilter, de ti metallene med høyest konsentrasjon, i tillegg til summen av syv lantanoider. De blå tallene viser de fire metallene som har høyest konsentrasjon i filtrere.

Metall	Bio-Block	Konsentrasjon T3, 1 minutt [µg/L]	Pall-Ringe	Konsentrasjon FV, 1 minutt [µg/L]	Pall-Ringe	Konsentrasjon FV, 1 time [µg/L]
	T3, pH 11, 1 minutt, NH ₃ [%]		FV, pH 11, 1 minutt, NH ₃ [%]		FV, pH 11, 1 time, NH ₃ [%]	
Na	20,83	1543	51,76	6994	47,77	4798
Ca	3,52	260,8	0,44	59,31	0,46	46,68
Mg	0,18	13,07	0,07	9,65	0,07	7,49
K	4,14	306,3	4,08	551,9	4,50	451,9
Si	69,95	5182	37,41	5055	9,78	981,7
Al	1,19	88,46	5,97	807,1	36,54	3669
Fe	-	-	0,15	19,75	0,25	25,36
Ag	0,04	2,94	0,02	2,34	-	-
Cu	0,05	3,80	0,03	3,58	0,07	7,32
B	0,02	-	-	-	-	-
Ba	0,02	1,23	-	-	-	-
Au	-	-	0,01	1,75	-	-
V	-	-	-	-	0,27	27,04
As	-	-	-	-	0,07	7,06
Lantanoidene	0,0001	0,006	0,003	0,27	0,01	1,18

Tabell 4.10 viser at det er mange like trender ved utfelling som i sure miljøer. Blant annet er det felt ut mest av jordalkalie- og alkalimetallene i tillegg til silisium, ved 1-minuttersforsøkene. Og at det er en økning i utfelling av jern og aluminium etter 1 time sammenlignet med utfelling etter 1 minutt. Det er også i likhet med surt miljø en økning av utfelling av lantanoidene etter 1 time, sammenlignet med etter 1 minutt. Generelt er det felt ut mer fra Pall-Ringe filteret, uavhengig om man ser på 1 minutt eller 1 times testen, noe som også kan observeres i tabell 4.7. Forskjellene fra surt miljø og pH 11 er for det første at silisium har felt ut i store mengder ved pH 11, for begge filtrere og begge tidene. I tillegg er mangan ikke representert for basisk miljø, blant de ti metallene med høyest konsentrasjon, noe som er tilfelle for surt miljø.

Andre trender som sees fra tabell 4.10 er at sølv, gull, arsen, bor og vanadium er blant de ti metallene med høyest konsentrasjon, disse metallene er ikke representert i tabell 4.7-4.9.

Tabell 4.11 viser en oppsummering av to prøver tatt med ionebyttervann på NTNU, ved pH 9. Begge prøvene er tatt fra løsninger med Pall-Ringe filter, en prøve fra 1-minuttersforsøket og den andre prøven fra 1-timersforsøket, begge ved pH 9. Figur 4.16-4.22 og tabell 4.7-4.9 viser trender ved sure miljø, mens tabell 4.13 og 4.14 viser trender for basiske miljø. Disse

resultatene viser trender hvis pH-verdiene går i basisk retningen. Det er brukt NH₃ for å gjøre løsningsene basisk, før tilsetning av biofiltrene.

Tabell 4.11: Viser prosent innhold av metaller per biofilter, de ti metallene med høyest konsentrasjon, i tillegg til summen av syv lantanoider. De blå tallene viser de fire metallene som har høyest konsentrasjon i filtrene.

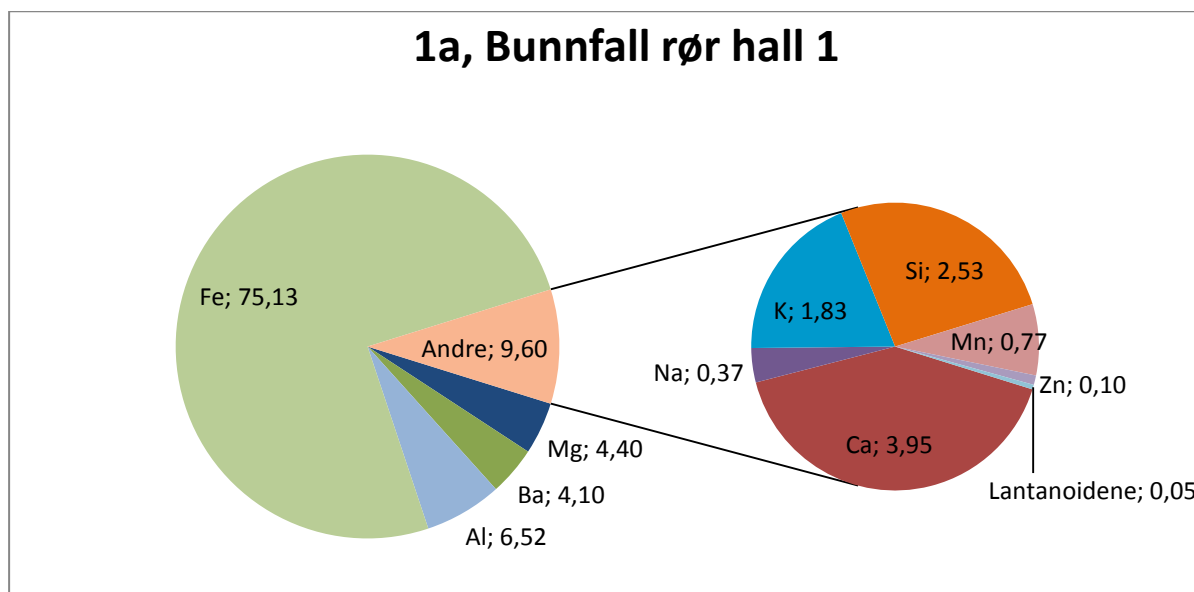
Metall	Pall-Ringe	Konsentrasjon 1 min [µg/L]	Pall-Ringe	Konsentrasjon 1 time [µg/L]
	FV, pH 9, 1 min, NH ₃ [%]		FV, pH 9, 1 time, NH ₃ [%]	
Na	86,22	7775	76,24	10707
Ca	3,00	270,2	5,07	712,6
Mg	3,73	336,3	6,17	867,2
K	5,52	498,1	4,91	690,2
Si	0,98	88,45	5,16	724,0
Al	0,20	18,03	0,31	43,13
Fe	0,16	14,69	1,48	208,3
Mn	0,14	12,69	0,55	77,30
Sr	0,02	1,89	0,04	5,17
Cu	0,006	0,58	-	-
Ce	-	-	0,01	1,57
Lantanoidene	0,003	0,27	0,02	3,15

Det vises en trend i tabell 4.11 som er mer lik trenden for tabell 4.7-4.9, altså resultatene fra de sure prøvene, pH 2 og 5. Forskjellene var at det ble felt ut store mengder silisium ved pH 11, noe som ikke vises ved pH 9. Det ble også nevnt for pH 11 og tabell 4.10 at mangan ikke var blant de ti metallene med høyest konsentrasjon, mens det motsatte er tilfellet for tabell 4.11 og pH 9. En annen observasjon ved pH 11 og tabell 4.10 var at sølv, gull, arsen, bor og vanadium var bandt de ti metallene med høyest konsentrasjon, disse metallene er ikke representert i tabell 4.7-4.9 eller tabell 4.11. Det skal likevel nevnes at cerium (Ce) er blant de ti metallene med høyest konsentrasjon, noe som ikke har vært tilfelle i noen av de andre prøvene tatt under studeringen av biofiltrene.

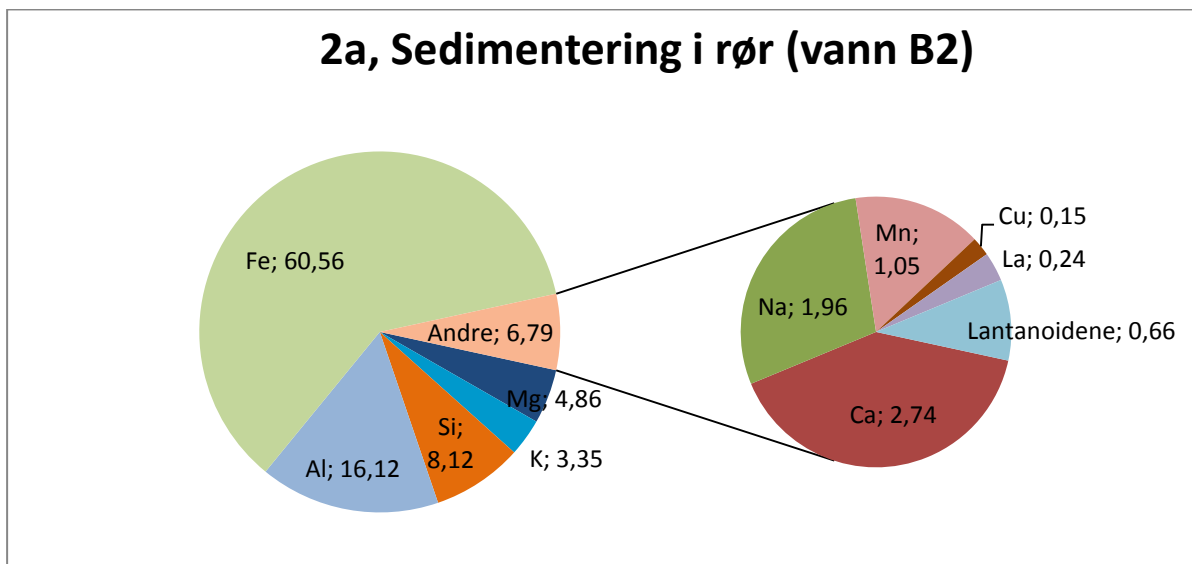
Ellers er det de samme trendene som observeres i tabell 4.11 som i tabell 4.7-4.9, at alkali- og jordalkalimetallene er de metallene som feller ut med høyest konsentrasjon, både etter 1 minutt og etter 1 time. Og det vises godt at det generelt felles ut mer metaller når filteret har vært i løsningen med pH 9 i 1 time, sammenlignet med utlekking etter 1 minutt ved samme pH. Og at lantanoidene, aluminium og jern felles ut i større konsentrasjoner etter som tiden går er uheldig for fiskeoppdrett generelt, spesielt med tanke på jern og aluminium, som nevnt tidligere.

4.2 Fast-stoff prøver

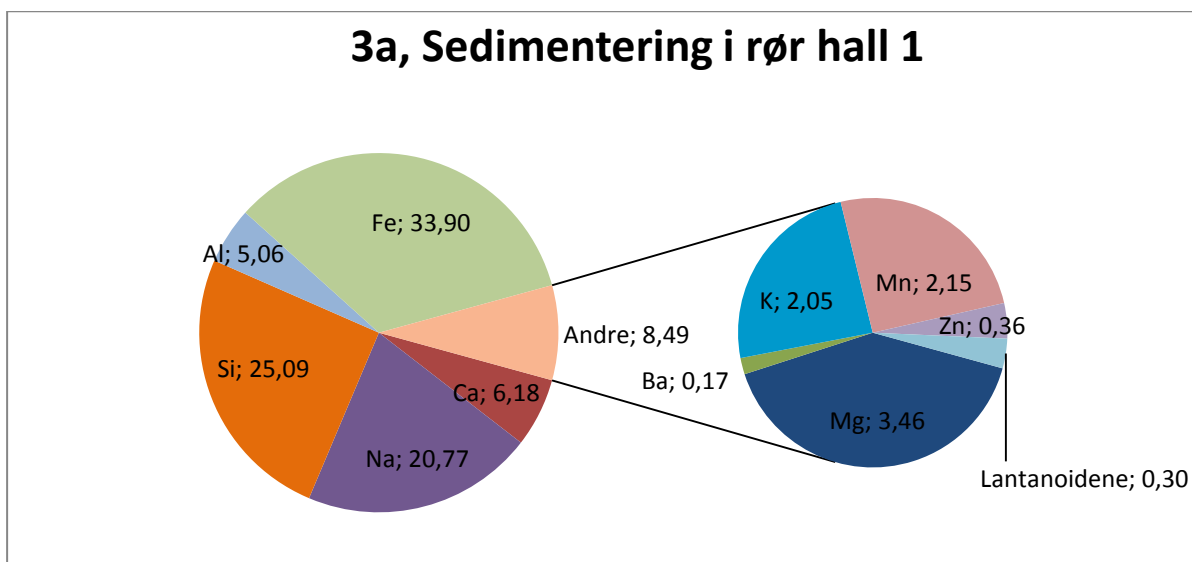
Alle fire faststoffprøvene ble analysert ved samme tidspunkt. De ble også tatt samme dag i Sunndalsøra. Som nevnt tidligere ble de fire prøvene tatt fra forskjellige steder i hall 1. Prøve 1a ble tatt fra en glassflaske med oppsamlet vann og sedimenter. Prøve 2a ble tatt fra et rør som ikke lengre var i bruk, røret var demontert og sto i en annen hall. Det ble skrapet avsetning fra innsiden av røret og rett i prøveglasset. Prøve 1a og 2a er tørrstoffprøver. Prøve 3a ble tatt fra et rør med vannstrømning, ved at en ventil ble åpnet og grumset vann ble tappet ut. Prøve 4a ble tatt fra et klekkerikar som ble brukt under klekking av lakserogn. Prøve 3a og 4a er slurryprøver, som vil si at det var vann med organisk materiale i. Siden prøvene er tatt på forskjellige områder, gir sammenligning av disse prøvene ikke noen mening. Det å se på enkeltprøvene kan si noe om innholdet generelt i vannet/sedimentene. Se figur 4.23-4.26 for sammensetningen av de fire faststoffprøvene. Hvert sektordiagram inneholder de ti metallene med høyest konsentrasjon vist i prosent, i tillegg er det en del i sektordiagrammet som inneholder de lantanoidene det også ble analysert for.



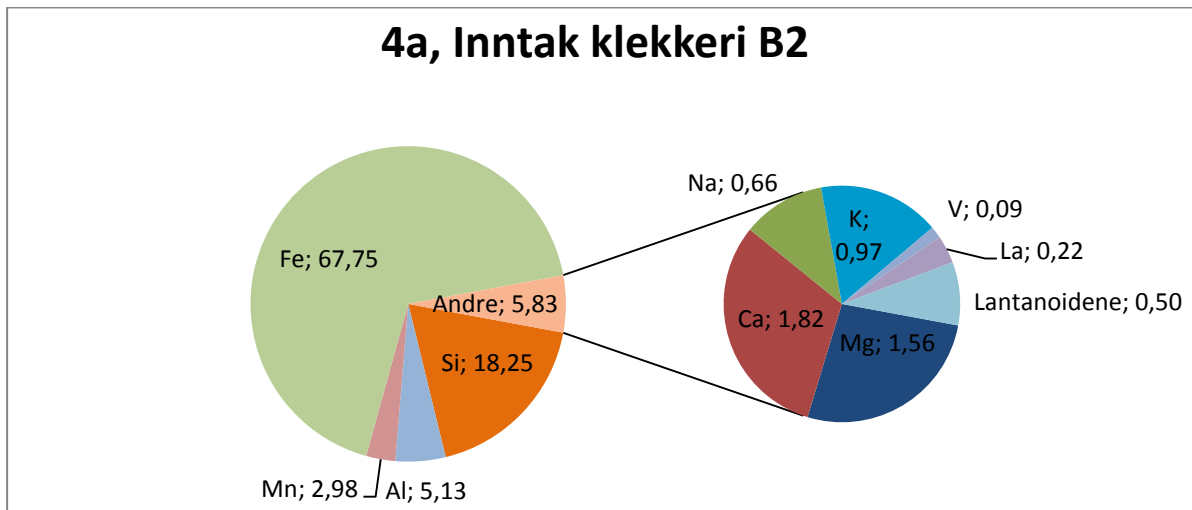
Figur 4.23: Bunnfall rør hall 1 er gammelt oppsamlet vann med bunnfall, viser de ti metallene med høyest konsentrasjon i prosent. I tillegg vises summen av fem lantanoider, i et utsnitt.



Figur 4.24: Sedimentering i rør er en faststoff prøve tatt fra et rør som ikke var i bruk, viser de ti metallene med høyest konsentrasjon i prosent. I tillegg vises summen av fem lantanoider, i et utsnitt.



Figur 4.25: Sedimentering i rør hall 1 er "dagens vann" med bunnfall, viser de ti metallene med høyest konsentrasjon i prosent. I tillegg vises summen av fem lantanoider, i et utsnitt.



Figur 4.26: Inntak klekkeri B2 er vann fra et klekkerikar med bunnfall, viser de ti metallene med høyest konsentrasjon i prosent. I tillegg vises summen av fem lantanoider, i et utsnitt.

Tabell 4.12 viser en oppsummering av de fire sektordiagrammene i figur 4.23-4.26. I tabell 4.12 vises konsentrasjonene for de fire prøvene, sammen med tilhørende prosentvis fordeling som er vist i sektordiagrammene i figur 4.23-4.26. Tabell 4.12 viser også informasjon om resten av prøven, som konsistens og hvor mye som ble tatt ut før analysering.

Tabell 4.12: Oppsummering av de sektordiagrammene i figur 4.23-4.26. Viser hovedinnholdet av metallene i de fire faststoffprøvene. Blå tall viser de tre metallene med høyest tilstedeværelse. Prosentvis vektfordeling av total HR-ICP-MS mengde og tilhørende konsentrasjoner.

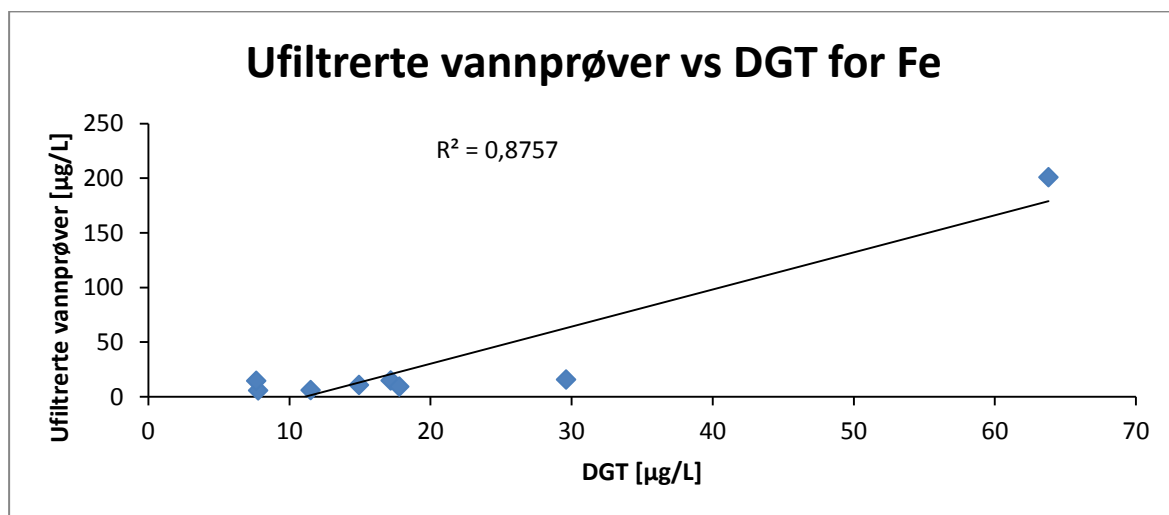
	1a		2a		3a		4a	
	Bunnfall rør hall 1		Sedimentering i rør (vann B2)		Sedimentering i rør hall 1		Inntak klekkeri B2	
Konsistens/utseende	Småstein + flak		Tøre, avsatte sedimenter		Vann + organisk materiale		Vann + organisk materiale + små partikler	
Mengde fast stoff før Ultra Clave [mg]	149,5		58,9		8630		8190	
Metall	[%]	[µg/L]	[%]	[µg/L]	[%]	[µg/L]	[%]	[µg/L]
Fe	75,13	4565	60,56	805	33,90	95*10 ³	67,75	14*10 ⁵
Al	6,52	396	16,12	214	5,06	14*10 ³	5,13	1,1*10 ⁵
Si	2,53	154	8,12	108	25,09	70*10 ³	18,25	3,8*10 ⁵
Mg	4,40	267	4,86	65	3,46	9,6*10 ³	1,56	0,3*10 ⁵
Na	0,37	22	1,96	26	20,77	58*10 ³	0,66	1,4*10 ⁵

For å oppsummere, ikke sammenligne, de fire sektordiagrammene i figur 4.23-4.26 med resultatet fra de fire faststoffprøvene vises det noen trender. Blant annet vises det at alle fire prøvene har høyest innhold av jern i prosent, og innholdet av lantanoider er under 1 % i alle fire prøvene. Prøve 1a og 2a inneholder høye konsentrasjoner av aluminium, etter jern er aluminium høyest representert i disse to prøvene. I de to andre prøvene, 3a og 4a, er silisium nest høyest representert, etter jern. Dette kan kanskje forklares med at prøve 1a og 2a er tørrprøver, mens de andre to er slurryprøver. Alle fire prøvene inneholder mye aluminium, noe som er betenkelig, siden aluminium blir giftig for fisk ved sure miljøer. Alle prøvene unntatt prøve 4a inneholder sink eller kobber blant de ti metallene med høyest konsentrasjon. Alle fire prøvene inneholder natrium, magnesium, kalium, kalsium og mangan blant de ti metallene med høyest konsentrasjon. Dette er lettløselige metaller, som er godt representert i både jord og naturlige vann (43).

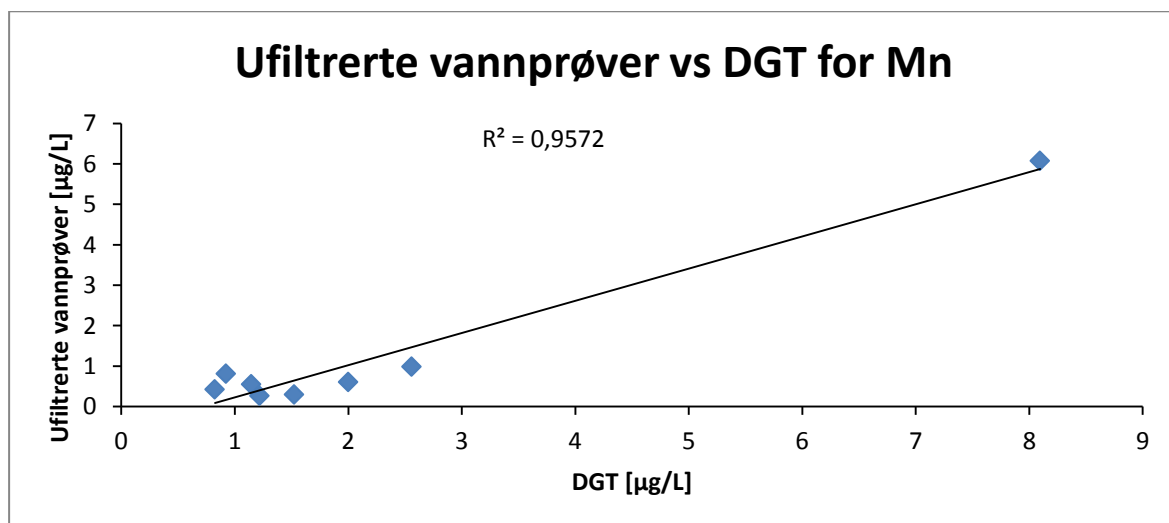
Hvis man ser på konsentrasjonene, er det store forskjeller mellom slurryprøvene (3a og 4a) og tørrprøvene (1a og 2a). Slurryprøvene har signifikant høyere konsentrasjoner enn de to andre, dette skriver seg fra startmengden som ble tatt ut før analyse. Det er likevel mye høyere konsentrasjoner i prøve 4a sammenlignet med prøve 3a, selv om prøve 3a har høyere startmengde. Visuelt kan det allerede sees store forskjeller, at prøve 4a inneholder mye mer grums enn prøve 3a. Se figur 3.11. Med tanke på at prøve 4a er tatt fra et klekkerikar, er det oppsiktsvekkende. Siden fiskelarver er spesielt følsomme for dårlig vannkvalitet, men også eggene kan kveles ved for høye konsentrasjoner av blant annet jern. Ved at jern klumper seg sammen, og tetter porene i eggene, kan det føre til at eggene ikke får tilført de næringsstoffene de trenger (59). Som nevnt tidligere er aluminium giftig for fisk ved lave pH-verdier, og laks generelt er mer følsom i ung alder, som yngel sammenlignet med en fullvoksen laks (3). kobber kan hemme fordøyelsesenzymer og redusere bevegeligheten til fordøyelsessystemet. Som en konsekvens av dette kan natriumhomeostasen forstyrres (58).

4.3 DGT

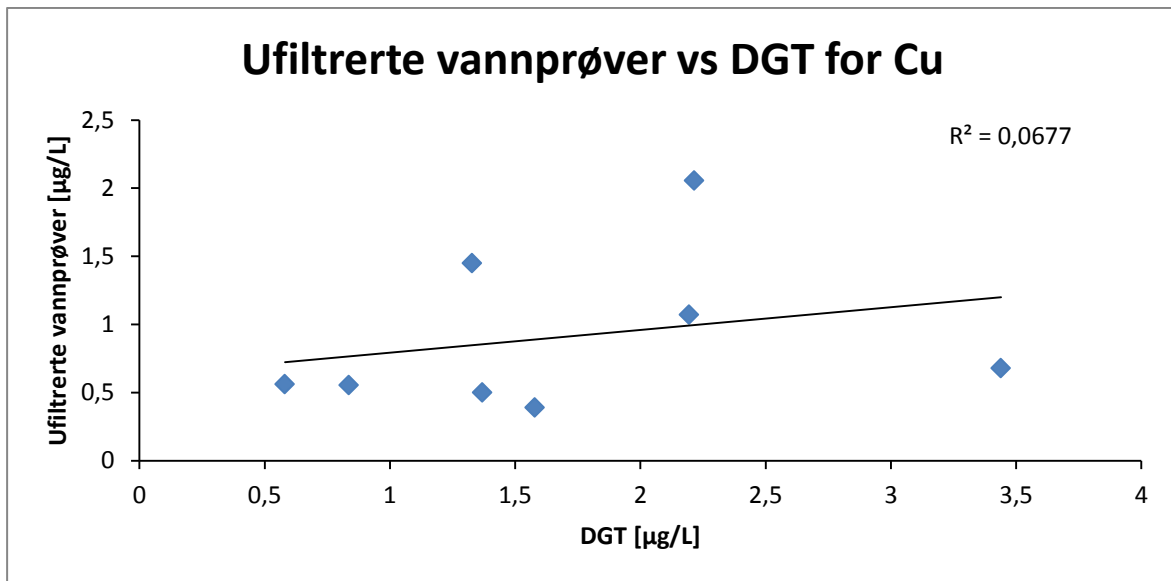
Det ble sjekket med paired t-test, at det ikke er en signifikant forskjell mellom ufiltrerte- og filtrerte vannprøver, kan derfor bruke ufiltrert vannprøver mot DGT prøver for å lage korrelasjonskurver. Dette gjelder for figur 4.27-4.30. DGT prøvene viser hvor representative vannprøvene er, som ble tatt over en tre ukers periode. I tillegg viser resultatene fra DGT prøvene snittkonsentrasjonen over tid. I vedlegg C vises utregningene av statistikken. Se vedlegg D for et eksempel på utregning av kobberkonsentrasjonen i en DGT-prøve. Har kjørt T-test for filtrert og ufiltrert vannprøver for aluminium, og fant ut at det er signifikant forskjell. Kan dermed ikke sammenligne vannprøver tatt mot DGT, for aluminium. Siden det er signifikant forskjell mellom ufiltrert og filtrert. Skulle i utgangspunktet ha sammenlignet DGT med filtrerte vannprøver, siden DGT representerer filtrerte prøvemengder.



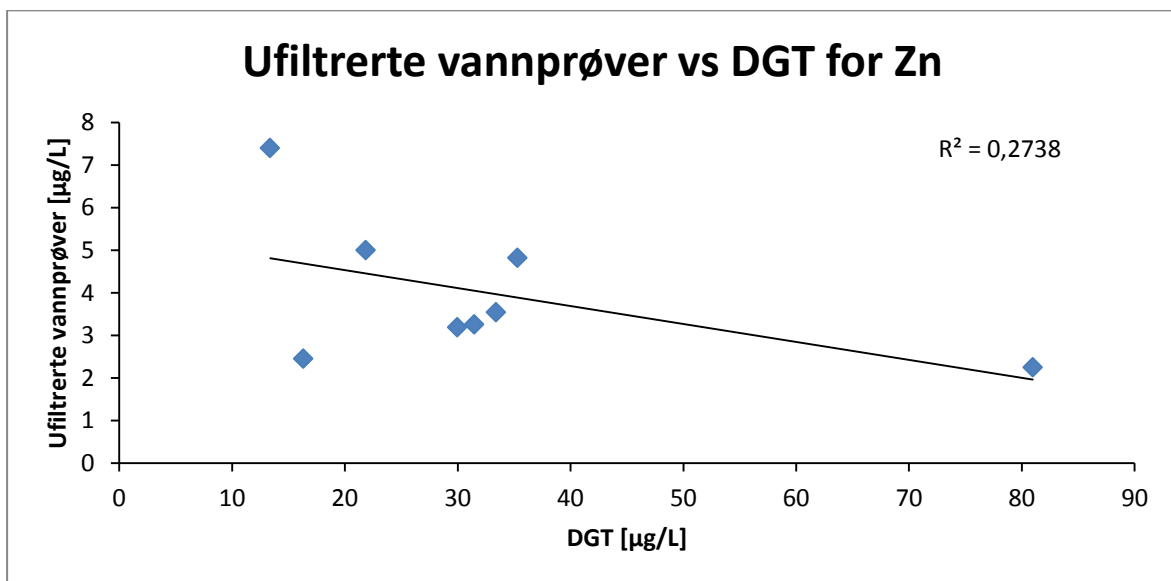
Figur 4.27: Viser korrelasjon mellom konsentrasjonene i ufiltrerte vannprøver og i DGT for jern.



Figur 4.28: Viser korrelasjon mellom konsentrasjonene i ufiltrerte vannprøver og i DGT for mangan.



Figur 4.29: Viser korrelasjon mellom konsentrasjonene i ufiltrerte vannprøver og i DGT for kobber.



Figur 4.30: Viser korrelasjon mellom konsentrasjonene i ufiltrerte vannprøver og i DGT for sink.

Et avvik for resultatene i figur 4.27-4.30 fra DGT målingene, er at det under utregningene er brukt en ferdig utregnet elueringsfaktor. Får å få mer nøyaktige resultater kunne elueringsfaktoren blitt målt i felt og regnet ut fra disse målingene for resultatene i figur 4.27-4.30, men faktoren er lik for alle utregningene, slik at avviket blir likt for alle prøvene. I tillegg er det kun analysert for elleve DGT prøver som var vellykket. Kun noen prøvepunkter

fikk to paralleller, mens de andre fikk kun en parallell. Dette kan vise feil tender, eller svakere trender enn hvis det hadde vært flere paralleller.

For jern og mangan viser grafene i figur 4.27 og 4.28 at de ufiltrerte vannprøvene korrelerer sterkt med DGT, $R^2 \sim 1$. For kobber er det kun en svak korrelasjon mellom prøvene, men for sink er grafen avtagende, vises i figur 4.29 for kobber og figur 4.30 for sink. Noe som tyder på at når konsentrasjonen for sink i vannprøvene går ned, går konsentrasjonen for sink i DGT opp. Grunnene til at disse grafene vist i figur 4.27-4.30 ikke korrelerer så mye som forventet kan være fordi det er tatt få prøver og at det er liten variasjon i konsentrasjonen, slik at "store" hopp i grafen er egentlig små forskjeller i virkeligheten. Det kan også skyldes at de manuelle prøvene har klart å fange opp en lav/høy konsentrasjon sammenlignet med DGT, siden DGT bare måler gjennomsnittet. Ut fra tallene brukt i grafen i figur 4.30, vises det at alle tallene er lavere i vannprøvene sammenlignet med DGT. Noe som tyder på at DGT har fanget opp høyere verdier, og kanskje vannprøvene har samlet opp lavere verdier i forhold til gjennomsnittet. Når det gjelder RF prøven ble DGT-prøven tatt før lufting, mens vannprøven ble tatt den dagen etter lufting. Dette kan forklare deler av grafene i figur 4.27-4.30.

Det er generelt høyere konsentrasjoner av metaller i brønnene og elva sammenlignet med tankene, både i DGT-prøvene og i vannprøvene tatt over hele prøveperioden. Se vedlegg B for en oversikt over dato plottet mot konsentrasjonen for jern, kobber, aluminium, sink og mangan, som viser at det er høyere konsentrasjoner i brønnene enn i tankene. Dette er forventet siden brønnvannet er grunnvann, og står i kontakt med berggrunnen.

Det er også en svakhet med t-testen, hvis det er noen høye verdier i en av gruppene, så synes ikke dette i testen. Det vil fortsatt vise at det ikke er en signifikant forskjell, selv om det kanskje er det for utvalgte prøvepunkter.

Det ble også kjørt statistikk for aluminium, men t-testen viste at det var signifikant forskjell mellom ufiltrerte- og filtrerte vannprøver. Dette kan komme av at det er noe aluminium som er bundet opp til større molekyler, og ikke kommet med i de filtrerte vannprøvene. $R^2 = 0,45$ for aluminium med positiv stigning. Det viser at vannprøvene og DGT-prøvene korrelerer til en viss grad.

4.4 Fiskeprøver

Det ble tatt fem gjelleprøver fra fem fisk som hadde gått i vann fra brønn 2, og fem gjelleprøver fra fem fisk som hadde gått i vann fra brønn 4 og 5. Fiskene hadde gått i forskjellige vann fra og med 06.03.12, til de ble tatt ut for analyse 16.04.12.

Tabell 4.13: Viser lengde og vekt på ti fisk, som ble tatt gjelleprøver av. Viser også konsentrasjonen av fem tungmetaller i vannprøvene, gjennomsnittet av disse og hvilket vann fiskene var i.

Gjellenr.	Vann	Al µg/g	Cu µg/g	Fe µg/g	Mn µg/g	Zn µg/g	lengde cm	Vekt g
A21	B2 FV/RF	4	2	358	8	385	15,8	52
A22		6	3	219	6	443	15,7	50
A23		10	4	271	9	443	15,3	41
A24		4	4	336	7	457	14,4	38
A25		4	2	315	8	385	14,3	44
<i>Gjennomsnitt</i>		<i>5,6</i>	<i>3</i>	<i>299,8</i>	<i>7,6</i>	<i>415,2</i>	<i>15,1</i>	<i>45</i>
AY926	B4/B5 T10/T3	3	2	399	6	453	14,3	36
AY927		4	2	511	6	348	12,6	27
AY928		3	2	507	6	445	14,3	38
AY929		7	2	258	6	341	14	32
AY930		3	2	328	6	452	14	33
<i>Gjennomsnitt</i>		<i>4</i>	<i>2</i>	<i>400,6</i>	<i>6</i>	<i>407,8</i>	<i>13,8</i>	<i>33,2</i>

Det ble sjekket med t-test om det var signifikant forskjell mellom alle parameterne i A-fisk vs. AY-fisk. Resultatet viste at det var signifikant forskjell mellom vekt og lengde i A-fisk og i AY-fisk. Noe som også synes visuelt fra tabell 4.13. Noe som ikke er så lett å se fra tabell 4.13, er at det er signifikant forskjell mellom de to typene fisk i forhold til mangan, men det var ikke en signifikant forskjell for jern. Det som visuelt kan observeres ut fra tabell 4.13 er at i AY-fisken er det kun jern som har høyere konsentrasjoner sammenlignet med A-fisken. De fire andre metallene har A-fisken høyere konsentrasjoner av, hvis man ser på gjennomsnittskonsentrasjonene. Ut fra tabell 4.13 ser det ut som om det kun er jern, vekt og lengde som varierer. Det må også tas med i beregningen at t-testen har svakheter. Aspektet er hvis det er to punkter som utpeker seg med lave eller høye tall sammenlignet med resten, vil ikke t-testen ta høyde for det. Dette er fordi det ikke er signifikant forskjell på resten av tallene. I tillegg bør det også merkes at det kun er fem resultater fra fem fisk fra hver gruppe som sammenlignes. Dette kan gi en indikator på hvilken gruppe som påvirkes og hvilke faktorer som påvirker, men det kan også tenkes at det er en tilfeldighet at fem små fisker ble plukket ut med høyest verdier av metallene. Resultatene indikerer det forskningen tidligere har vist, at jern og kanskje kobber i vannet kan ha en negativ effekt på fisk i høye konsentrasjoner. Hvis det skal kunne konkluderes med noe helt sikkert, må det flere resultater og forsøk til.

Andre parametere som er forskjellige i disse to typene vann, som de to forskjellige gruppene fisk gikk i, er temperatur, pH, konduktivitet og redoks. De er målt samtidig som vannprøvene er tatt, og representerer vannet godt, hvis man ser bort fra den korte prøvetakingsperioden. Temperaturen ble kontrollert av Nofima, og to av tankene ble varmet opp før de ble blandet med den andre uoppvarmede tanken, og så tilsatt de aktuelle fisketankene. T3 er den tanken som varierer mest fra 14 grader ned til 6 grader, selv om grunnen til slik en drastisk nedsenkning av temperaturen var reparering av varmepumpe. T3 og T10 blir blandet, og gikk til AY-fisken. Det er lite variasjon i de to andre tankene, FV og RF, som forsynte A-fisken med vann, altså den største fisken. Det kan tenkes at en stabil temperatur har noe å si for en rask og sunn utvikling av yngelen, siden fisk er kaldblodige individer. Ved høyere temperaturer vil oppløst oksygen reduseres, fordi løseligheten av oksygen går ned.(3) Oksygen er ikke målt i dette forsøket, men man kan da gå ut fra at vannet med det varmeste vannet har dårligst vannkvalitet ved kun vurdering av oksygen som eneste varierende faktor. Det er da vanskelig å si hvilke av fisketankene som har varmest vann, siden T3 og T10 blir blandet og FV og RF blir blandet for tilsetning i fisketankene.

pH var høyest i FV og RF, noe som vil si at metallene i disse to tankene kan være bundet som hydroksider sammenlignet med T3 og T10 der det er surere forhold, og metallene kan være bundet til vann. Se figur 2.12 og 2.13 for pE-pH diagram for jern og kobber, hvilket specie de ligger i ved hvilken pH og redoksbetingelse.

Noe som også sees på fiskene, er at hvis de har tilgang til metaller akkumulerer de metallene. Dette stemmer også med resultatene for metallene fra vannprøvene tatt i treukersperioden, som viser at B2 som forsyner A-fisken med vann, har generelt mer av de fleste metallene (Ca, Sr, Ba, Na, K, Si, Tl). Mens T3 og T10 har generelt mer av andre metallene (V, La, W, U, Dy og Er). I tillegg har T3 en del høye konsentrasjonsstopper i jern, mangan, aluminium og delvis kobber. Det er størst variasjon også her i B4 og B5, samtidig som B5 er den brønnen med lavest pH gjennom hele prøveperioden, da har B4 høyest gjennom hele perioden. Når disse blandes i tank T3 og T10, får de en mellomting mellom B4 og B5, men de har allikevel lavest pH av tankene gjennom hele prøvetakingsperioden. Økt alder og størrelse gjør fisken mindre påvirket av lave pH, slik at fisken i dette forsøket er bare yngel, og tåler ikke lave pH-verdier særlig bra. Det vil da si at kun ut fra pH så stemmer vannkvaliteten med størrelsen på fisken. pH er lavest for T10 og T3, der fisken er kortest og veier minst.

Lav pH gir lavere affinitet for oksygen til blodcellene, sammen med økt CO₂ begrenser bindingsmulighetene for O₂ og hemoglobin, og reduserer veksten i sjøfasen og forårsaker

forkalkning i nyrene (CO_3^{2-}) (48). Derfor vil det igjen si at det vannet med lavest pH, mest sannsynlig har dårligere kvalitet, og gir dermed dårligere fisk. I tillegg er laks en av de artene som trenger mest oksygen for å fungere optimalt (3). Det er oksidasjonen av Fe(II) og en konsekvent dannelse av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ som produserer hydrogenioner, og øker da surheten i vannet og da løseligheten til andre metaller.

Konduktiviteten forandres litt fra brønnene til de når tankene. Det observeres også at når B4 og B5 blandes, får T10 og T3 en middelvei av B4 og B5 sine konduktivitetsverdier. RF og FV har over dobbelt så høye verdier i konduktivitetsgrafene, sammenlignet med T10 og T3. Konduktiviteten sier noe om innholdet av salter i vannet. Dette kan påvirke fiskehelsen og vannkvaliteten ved enten for høyt eller for lavt saltinnhold. Kommer også an på hvilken fisk og hvilket stadiet fisken er på i livet.

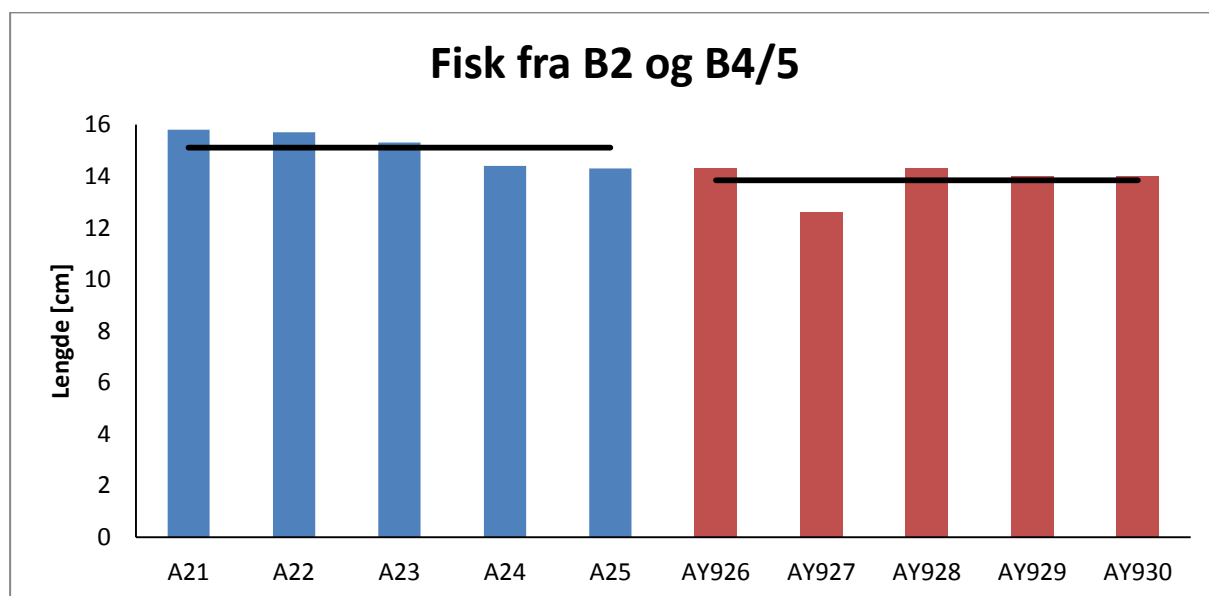
T3 og T10 har høyere redoksverdier gjennom første halve prøveperioden sammenlignet med de to andre tankene. Så går verdiene ned for T3 og T10, og går litt under redoks verdiene i FV og RF for resten av prøvetakingsperioden. Dette skjer ikke i brønnene, B4 og B5, så påvirkningen må komme fra et sted mellom brønnuttaket og i tankene. En mulig forklaring kan være at biofiltrene som brukes i tankene er forskjellige i de fire tankene, og kan lekke ut metaller under forskjellige forhold. Ha i bakhodet at redoksmålingene ble gjort med en enkel versjon av instrumentet.

En annen parameter som ble målt parallelt med metallene i vannprøvene, var oppløst organisk karbon, DOC. Det ble kun målt en dag parallelt med vannprøvene, slik at det er begrensede data, men som med de andre resultatene, kan man få en mulig indikator. Det ble kjørt t-test som ikke viste noen signifikant forskjell mellom FV/RF og T3/T10. Men hvis man ser på summen av DOC i FV og RF, er den noe høyere sammenlignet med summen av DOC i T3 og T10. Dette gjelder også prøvene før lufting.

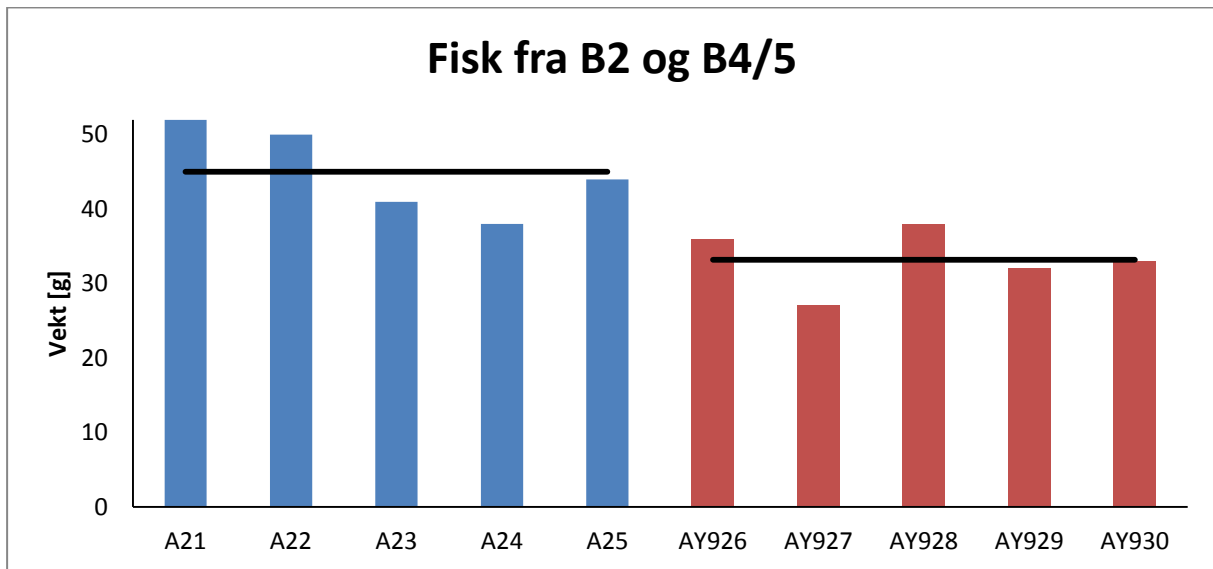
Organisk materiale, enten oppløst eller på kolloidal form, kan stabilisere blant annet Fe(II) og bremse dets oksidering. Små partikler av $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kan tette igjen porene på ørretegg, og føre til kvelning ved at partikler klynger seg sammen og tetter porene. I tillegg er det observert at dannelsen av et tykt lag $\text{Fe}(\text{OH})_2$ på regnbueørretegg fører til økt dødelighet. Fe(II) ansees å være den mest giftige specie sammenlignet med Fe(III). Dette kan ha en sammenheng med at metaller generelt er mest skadelige for fisk ved sure forhold, der Fe(II) dominerer. I tillegg er det observert skader på gjellene til ørret ved pH 5 og 6, både med og uten humusmateriale. Noe som fremkaller redusert oksygenopptak og svekkelse av ionereguleringen hos ørret

eksponert for jern (59). Det er også illustrert at oppløst organisk karbon, som humussyre, regulerer kronisk biotilgjengelighet av kobber (62).

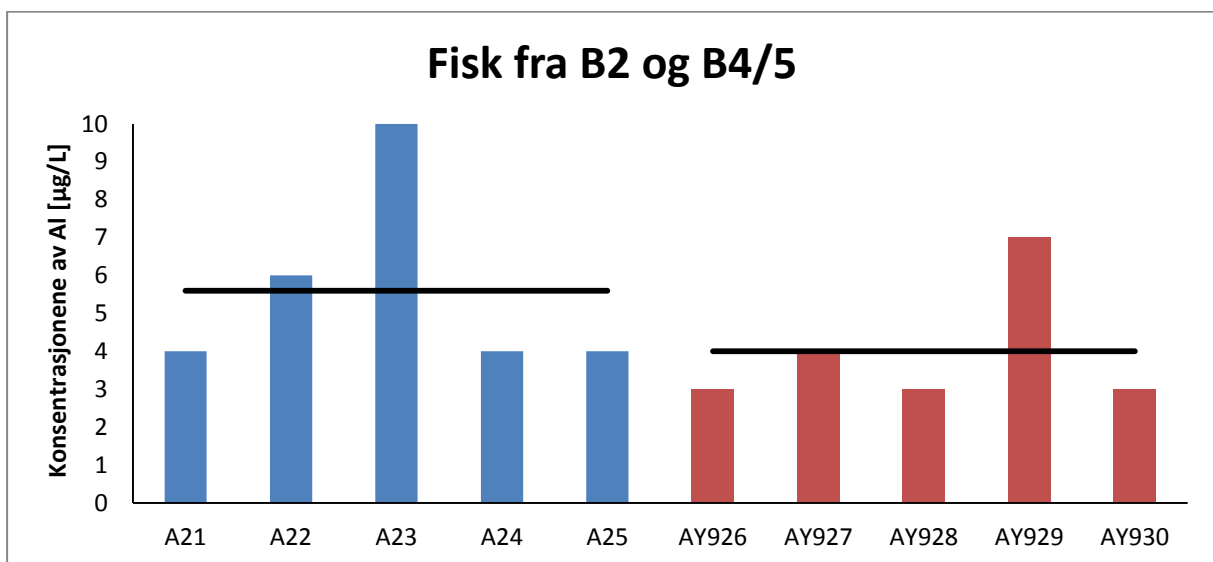
Det er vanskelig å si om akkurat den ene typen vann har bedre vannkvalitet enn den andre typen vann, bare ut fra lite eller mye organisk materiale. Det er mye på grunn av at i dette forsøket er det ikke undersøkt hvilken type organisk materiale som var tilstede. Som nevnt tidligere er det uvisst om det er organisk materiale som bestemmer om metallene er giftig for fisk. Det som er sikkert er at organisk materiale påvirker metallenes skjebne, og opptak av metaller av fisk og andre akvatiske organismer. Det som også er nevnt tidligere, er at det er relativt lite DOC i begge typene vann, så påvirkningen på metallene og deres skjebne er begrenset. For å vite mer om akkurat denne delen, må det nok gjøres flere eksperimenter for å forbedre karakteriseringen av organisk materiale som er tilstede. Det som kan leses fra resultatene er at FV og RF har høyere mengder organisk materiale, og at de har lavere innhold av de farlige tungmetallene nevnt over, blant annet Al og Fe. Det kan være en sammenheng eller bare en tilfeldighet. Det kan også være en indikator på at disse typiske tungmetallene, aluminium, jern og kobber, bindes sterkere til organisk materiale, sammenlignet med gruppe 1 og 2 i det periodiske systemet. Vet at kobber binder sterkere til komplekser, og kan ta opp seter som ellers ville tatt opp av f.eks. Fe.



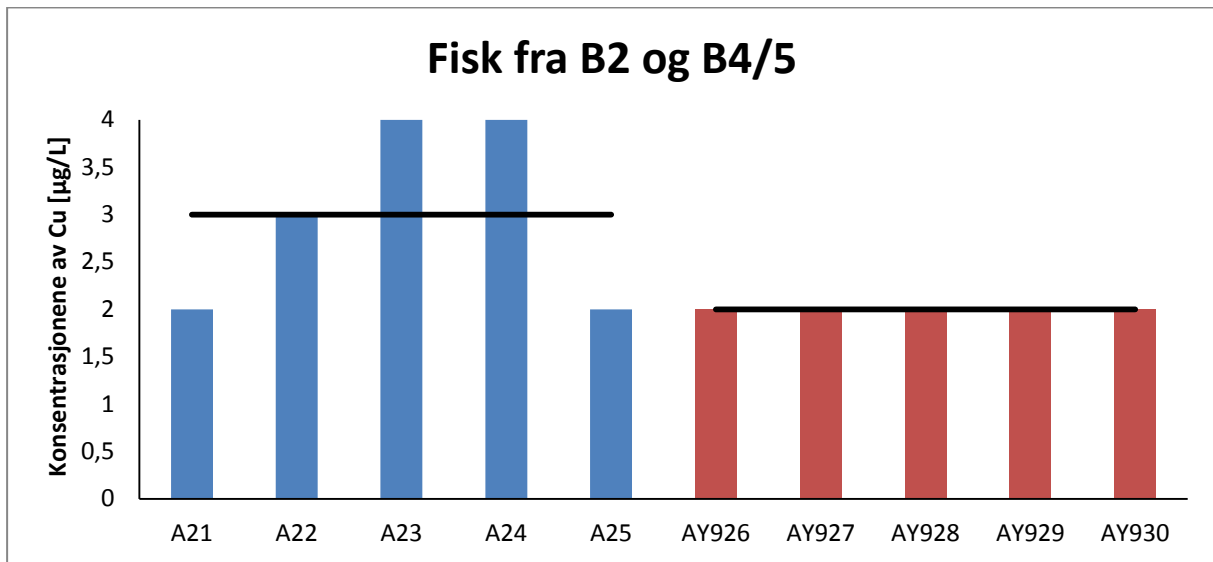
Figur 4.31: Viser lengde på de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.



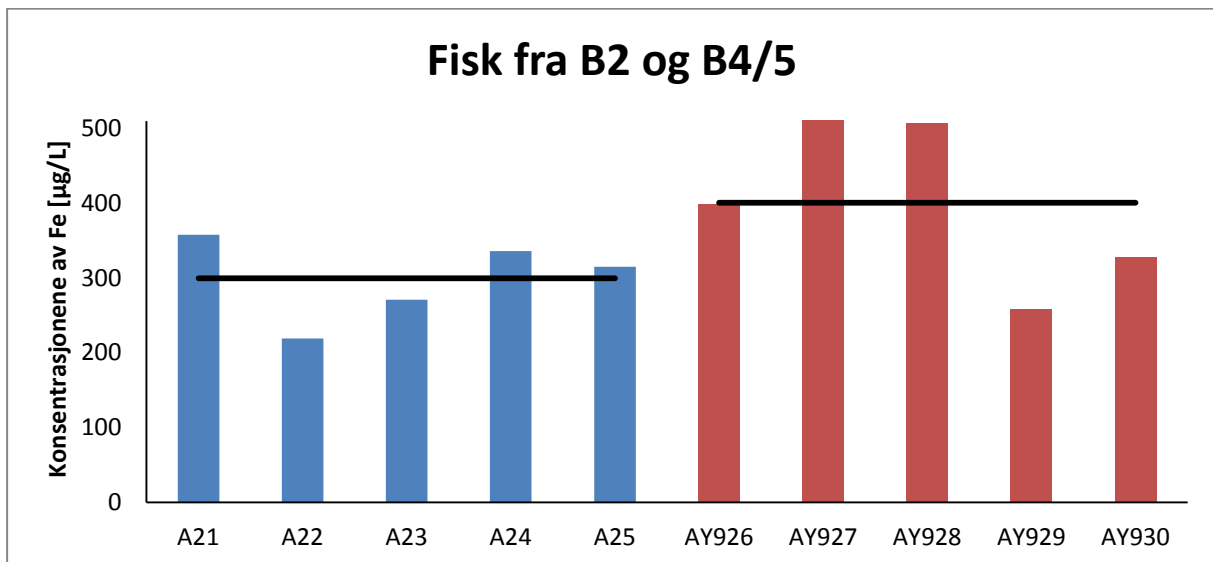
Figur 4.32: Viser vekt på de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.



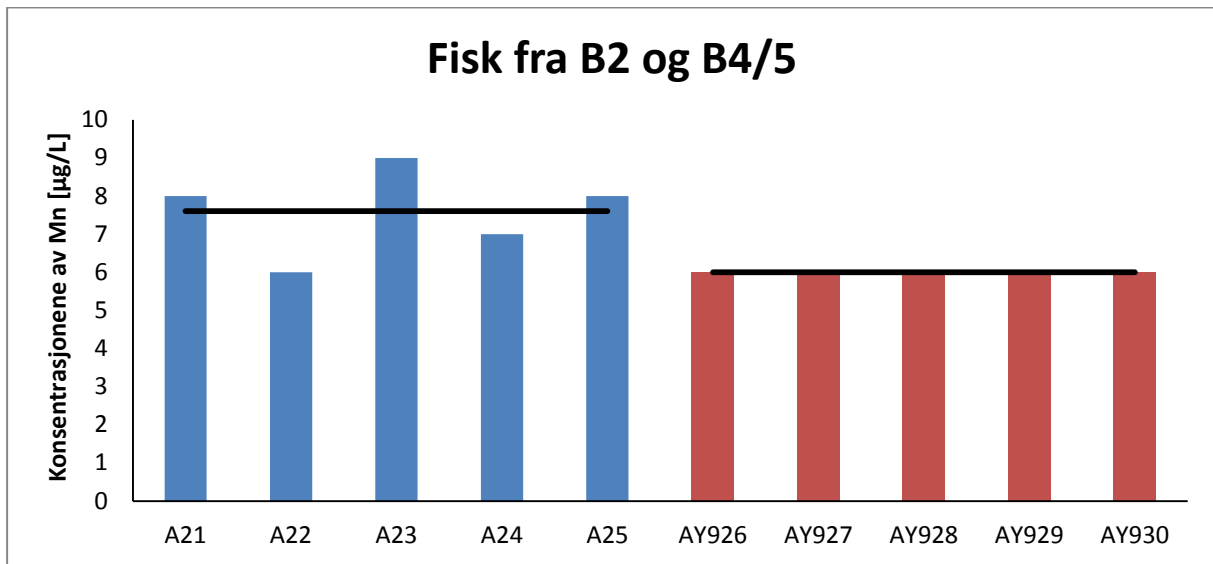
Figur4.33: Viser konsentrasjonen av aluminium i de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.



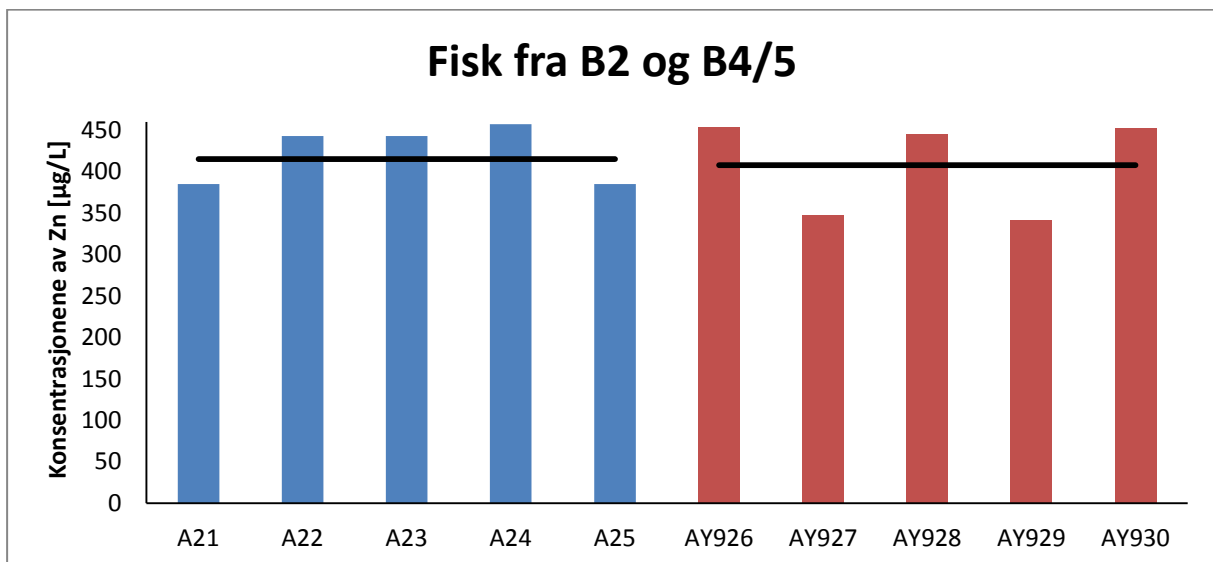
Figur 4.34: Viser konsentrasjonen av kobber i de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.



Figur 4.35: Viser konsentrasjonen av jern i de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.



Figur 4.36: Viser konsentrasjonen av mangan i de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.



Figur 4.37: Viser konsentrasjonen av sink i de ti fiskeprøvene som ble tatt. A-fisk (blå søyler) var i vann fra brønn 2, mens AY-fisk (røde søyler) var i vann fra brønn 4 og 5.

Grafene i figur 4.31-4.37 viser mengde tungmetaller i gjellene på ti fisk. Fem fisker fra brønn 2 og fem fisker fra Brønn 4 og 5. Noe som kommer tydelig fram i grafene fra figur 4.31-4.37, er at det kun er konsentrasjonen av jern som har et høyere gjennomsnitt i vanntankene der de fiskene med minst vekt/lengde oppholdt seg. Dette vises som de røde stolpene i grafen i figur 4.35 for jern, mens i figur 4.31 og 4.32 kan stolpediagrammene for vekt og lengde finnes. De røde stolpene viser til den vanntanken med fisken som har gjennomsnittlig lavest vekt og

lengde. Derfor har den fisken med lavest vekt/lengde akkumulert mest jern, dette er ikke tilfelle for noen av de andre metallene som er blitt analysert for i dette forsøket. Dette kan være en mulig indikator på at jern ikke er en bra parameter for fiskens lengde og vekt.

A-fisken er lengre og større enn AY-fisken, men har også mest metaller (med unntak av Fe). Dette samsvarer med vannprøvene (170), som viser at det er mer av (ekstrem topper) aluminium, mangan, jern, kobber og sink i brønn 2 i forhold til brønn 4 og 5.

4.4.1 Død lakseyngel

Denne yngelen sto i hall 1, klekkerihall, som får vann fra tank T10. Det blir kun kjørt gjennomstrømmende vann gjennom klekkerikarene, ikke resirkulering. Normal dødelighet i klekkerifasen fra øyerogn til startfôring er omtrent 2-5 %, avhengig av rognkvaliteten. Temperaturene bør ligge på omtrent 8 grader, men kan variere mellom 5,5 og 8,5 grader i disse karene ved behov.

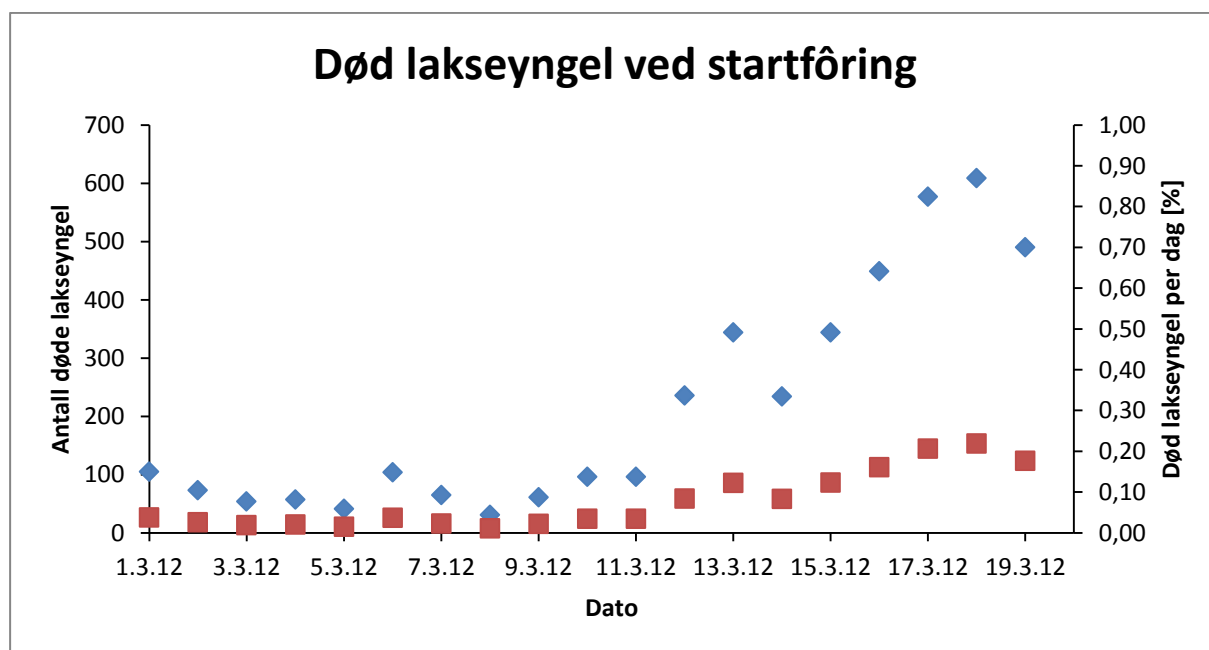
Det er som regel en økning i antall døde yngel rundt 500-510 døgngader etter klekking, og 3-5 uker etter startfôring. 14. mars 2012 var akkurat tre uker etter begynt startfôring, der det er en økning på grafen i figur 4.38. Noe som kan forklares med at det er en del av metallene som har økning i konsentrasjonene akkurat den 13. mars 2012. Blant annet har aluminium en topp den datoen, med en konsentrasjonstopp på 20 µg/L, noe som er over grenseverdiene anbefalt for fiskeoppdrett, som er 10 µg/L. Generelt øker metallkonsentrasjonene for de fleste metallene gjennom prøveperioden, altså den er høyest ved slutten. Samtidig er det blitt informert om at det er normalt at etter 3-5 uker etter startfôring øker dødeligheten av yngelen.

Et annet metall som viser en plutselig økning i konsentrasjonen 15. mars 2013 er nikkel. Verdiene går fra 0,04 til 6 µg/L, så selv om grenseverdien er 100 µg/L, så er dette en stor økning som kan tilføre fisken store mengder på liten tid. Som andre metaller avhenger også nikkel på fysikalsk-kjemiske parametere i vannet. Som hvis det er bløtt vann med lite kalsium, kan dødelig dose være 10 000 µg/l. Noe som er tre ganger mindre enn ved andre forhold. Etter slike giftige eksponeringer for fisk, vil gjellene fylles med slim, og lamellene vil bli mørk rød (78).

I tillegg er det bly som har økt konsentrasjoner både før den første toppen i figur 4.38 og den andre, altså 13. og 19. mars 2012. Bly kan påvirke fisken ved å forandre reproduksjonen, vekst og oppførsel ellers. I ekstreme tilfeller kan for mye bly føre til dødelighet for akvatiske

organismer. Forgiftning av bly vises på fisken som muskelsvinn, deformering av ryggraden, svart halefinne (nervetoksisk) og forfall av halefinnen (79).

Generelt er laks en av de mest sensitive artene hvis det forekommer dårlig vannkvalitet. I tillegg er det stor forskjell på hvilket livsstadiet fisken er i. Eldre fisk ser ut til å takle dårlig vannkvalitet mye bedre sammenlignet med yngel (78).



Figur 4.38: Viser antall døde lakseyngel per dag på y-aksen til venstre, og prosent døde lakseyngel per dag på y-aksen til høyre i prøvetakingsperioden.

5. Konklusjon

Undersøkelsen av tungmetaller i to typer vann ble gjennomført over en treukers periode i mars 2012. Det ble i tillegg tatt DOC prøver, DGT prøver og faststoffprøver parallelt noen av dagene. Etter prøveperioden ble gjellene til ti fisker analysert, fem fra hver av de to typene vann.

Resultatene viser at det er en forskjell på vannkvaliteten på de to typene vann. FV- og RF-tankene har høyest konsentrasjoner av de fleste metallene som spiller en rolle med tanke på oppdrett, dette bekreftes med den høye konduktiviteten sammenlignet med de to andre tankene, T10 og T3. Med unntak av aluminium og jern, som forekommer med høyest konsentrasjoner i tank 10 og tank 3. FV og RF har generelt høyest pH og høyest redoks målinger over hele prøveperioden, unntatt redoks som avtar den siste uka. Når det gjelder temperaturen ble denne styrt av Nofima, men målingene viser at tank 3-temperaturen varierer mest, sammenlignet med de andre tre tankene.

Statistisk ble det funnet at fisken som gikk i vannet fra tank FV og tank RF, hadde høyest vekt og var lengst i forhold til fisken som gikk i vann fra tank 10 og tank 3. Samtidig viser gjennomsnittstallene for jern høyest konsentrasjoner i den gruppen med fisk som hadde lavest vekt og var kortest. Dette kan være en indikasjon på at vannkvaliteten og metallkonsentrasjonene kan påvirke fiskens helse.

I tillegg ble det gjennomført to sideprosjekter. Undersøkelse av belegg på biofilter Pall-Ringe og Bio-Block, hva de inneholdt og ved hvilke pH-verdier det felte ut mest metaller. Resultatene viser at Pall-Ringe filteret fra tank FV felte ut høyere konsentrasjoner av samtlige metaller av betydning, ved 1-minuttersforsøkene, sammenlignet med Bio-Block filteret fra tank 3. Resultatet fra 1-timersforsøket av Pall-Ringe filteret viser høyere utslipp av uheldige tungmetaller som aluminium og jern ved de pH-verdiene som er presentert i resultatdelen, sammenlignet med 1-minuttersforsøket.

6. Forslag til videre arbeid

Eventuelle videre studier etter denne masteroppgaven av vannkvaliteten og dets påvirkning på fiskehelsen, og kanskje spesielt med tanke på smolt, gir mange muligheter. Det mest interessante forsøket hadde vært å se om bytting eller vasking av biofiltrene i tankene hadde minket metallpulsene som ble observert under prøvetakingsperioden i mars 2012. Hvor ofte filtrene bør vaskes med for eksempel salpetersyre, er nok forskjellig for de to typene biofilter. Det er mest med tanke på FV (Pall-Ringe) filteret som viste seg å adsorbere store mengder metaller, sammenlignet med T3 (Bio-Block). FV filteret kan da brukes som en ionebytter, og vaskes en gang i måneden, kanskje oftere ved sesongmessige lave pH-verdier.

Utlekking fra biofiltrene går ikke direkte i vannet til fisketankene, men til en oppbevaringstank, og deretter til fisketankene. Slik at det vil bli en fortykning av metallkonsentrasjonene, men hvor mye metaller som lekker ut over en tid, med for eksempel lave pH-verdier, viser ikke disse resultatene, kan eventuelt sjekkes ut eksperimentelt.

Det som vises generelt fra vannprøvene er høyere konsentrasjoner av metallene i brønnene sammenlignet med i tankene. Det vil si at metallene "forsvinner" mellom brønn og tank. En mulighet er at metallene adsorberes på innsiden av rørene mellom brønn og tank, noe som ble bekreftet med faststoffprøvene, eller at de adsorberes i biofiltrene, noe som ble bekreftet av studiet av biofiltrene. Hvordan eventuell vasking av rør kan foregå, og hvor omfattende denne prosessen er, er det ikke skaffet noe informasjon om. Dette er noe som kan vurderes en gang i halvåret med samtlige rør, og samtidig ta vannprøver for å sjekke metallkonsentrasjonen.

Et annet forsøk som kunne blitt kjørt i ettertid, var å ta flere DOC prøver parallelt med vannprøver hver dag, for å se om det er den korrelasjonene som indikeres av disse få prøvene. At jern og kobber øker parallelt. I tillegg ville det vært interessant å se forskjell på vår og høst, både når det gjelder DOC-prøver og generelt vannprøver.

Til slutt ville det vært svært interessant å se om det er så stor forskjell på vannkvaliteten i de to karene som ble prøvetatt, at det faktisk gir forskjell på lenge og vekst for fisken. Det er det disse resultatene indikerer etter denne masteroppgaven, men med kun ti fisker og bare tre ukers prøveperiode er det umulig å fastslå noe konkret. Derfor anbefales det ut fra disse resultatene å fortsette med vannprøvetakingen og ta fiskeprøver underveis, for å se om en vannkvalitet er bedre egnet for laksesmolten på Nofima.

Referanseliste

1. <http://www.marineharvest.com/>. laksens livssyklus [cited 17.01.13].
2. A. Kvistad kiF. laks.no [08.05.13]. Available from: <http://laks.no/>.
3. J.S. Lucas PCS. Aquaculture, farming aquatic animals and plants. Storbritannia: Blackwell Publishing Ltd; 2003. 502 p.
4. T. Bessesen. Laksefakta [08.05.13]. Available from: <http://laksefakta.no/>.
5. Communities CotE. Towards a future Maritime Policy for the Union. 2006.
6. . Roma, Italia: Food and agriculture organization of the united nations; 2008. Glossary of aquaculture; p. 401.
7. M. Eleftheriou AE. Aquacultur challenges in Asia. ASEM WORKSHOP; 27.04.02-30.04.02; Kina2002. p. 28.
8. H. Lu JZ. Earliest domestication of common millet in east Asia extended to 10,000 years ago. 2009;106:7367-72. Epub 05.05.09. Engelsk.
9. Bjørvik ET. Betydning av lufttemperatur og snømengde for årlig tilvekst hos røye på Svalbard. Tromsø: Universitetet i Tromsø; 2009.
10. <http://www.fao.org/fishery/en>. [11.02.13].
11. <http://havbrukssenter.no/index.php?m=info&fil=havbruk>. Norsk havbrukssenter [cited 16.01.2013].
12. Chutko PI. En temmelig vill en [Masteroppgave]. Trondheim: NTNU; 2011.
13. <http://www.fisheries.no/>. The Norwegian Ministry of Fisheries and Coastal Affairs; [cited 16.01.13].
14. Fiskeridirektoratet. Livet i havet - vårt felles ansvar. Norge2009.
15. <http://www.fhl.no>. fiskeri- og havbruksnæringens landsforening [cited 16.01.13].
16. Harvest M. Laksens livssyklus og bærekraftig oppdrett [cited 17.01.13]. Available from: <http://www.marineharvest.com/>.
17. Bergen Fh-. Fisken og havet, oppdrett av stamfisk og klekking av lakserogn. Norge: 1985.
18. Havbrukssenter N. Laksensliv [cited 08.05.13]. Available from: <http://havbrukssenter.no/index.php?m=info&fil=laksensliv>.
19. <http://www.sekkingstad.no/norsk/laksens-livssyklus>. [cited 22.03.2013].
20. Saltveit SJ. økologiske forhold i vassdrag, konsekvenser av vannføringsendringer: Norges vassdrag- og energidirektorat; 2006.

21. F. Kroglund BOR. Water quality limits for Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) exposed to short term reductions in pH and increased aluminum simulating episodes. 2008:491-507. Engelsk.
22. <http://www.leroy.no/Global/Fakta/Laks/Laks%20i%20oppdrett.pdf>. fakta om laks fra lerøy [cited 17.01.13].
23. A. B. Olsen HH. Fiskehelse rapporten 2011. Veterinærinstituttet, 2012 01.03.12. Report No.
24. S. Y. Zhanga GL. An integrated recirculating aquaculture system (RAS) for land-based fish farming: The effects on water quality and fish production. 2011:93-102.
25. Forskning på miljøkrav og produksjonmetoder i RAS for atlantisk laks. Fremtidens smoltproduksjon - Andre konferanse om resirkulering av vann i akvakultur; 2012; Sunndalsøra: Bendik Fyhn Terjesen.
26. <http://www.fiskeridir.no/>. Fiskeridirektoratets nettside [cited 10.01.13].
27. <http://www.nofima.no/>. [cited 11.03.2013].
28. W. HaLK. The World of Organic Agriculture. Statistics and Emerging Trends. 2009.
29. J. Thodesen BGH. Feed intake, growth and feed utilization of offspring from wild and selected Atlantic salmon (*Salmo salar*). 1999:237–46. Engelsk.
30. T. Gjedrem NR. The importance of selective breeding in aquaculture to meet future demands for animal protein: A review. 2012:117-29. Engelsk.
31. B. Braaten (NIVA) GLN, A. Bergheim. Vurdering av nye tekniske løsninger for å redusere utslippene fra fiskeoppdrett i sjø. KLIF, 2010.
32. <http://www.bellona.no/Havbruksweb>.
33. Vámos R. THE RELEASE OF HYDROGEN SULPHIDE FROM MUD. Journal of Soil Science. 2006;15(1):103-9. Engelsk.
34. <http://www.fiskeri.no/fiskerihistorieinfo.htm>. Norsk fiskerihistorie på nett [06.03.2013].
35. D. Pauly VC. Towards sustainability in world fisheries. 2002;418:689-95.
36. Å. Barklund YN. Fiskets kollaps utanför Nordamerika – vad kan Sverige och Europa lära? KUNGL SKOGS- OCH LANTBRUKSAKADEMIENS TIDSKRIFT. 2008.
37. Hav og helse, Sjømat – positive helseeffekter og næringsinnhold, (2008).
38. kystdepartementet F-o. Lov om akvakultur (akvakulturloven). In: kystdepartementet F-o, editor. 2006.
39. Vannportalen. <http://www.vannportalen.no/enkel.aspx?m=31147>.

40. <http://www.regjeringen.no/nb/sub/europaportalen/eos/eos-avtalen.html?id=516157>. Europaportalen.
41. J. W. Hill RHP. general chemistry2002.
42. Brattli B. Fysisk og kjemisk hydrogeologi. NTNU2009. 233 p.
43. W. Stum JJM. Aquatic chemistry. USA1996.
44. Helbæk M. Fysikalsk kjemi. Bergen1999. 599 p.
45. Rouse RD. WATER QUALITY MANAGEMENT IN POND FISH CULTURE. 1979.
46. M. B. Timmons JME. Recirculating Aquaculture2007.
47. J. R. Andersen JLB. Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann. Statens forurensningstilsyn, 1997.
48. N. Itada ST, J. B. Steen. Root-shift in eel hemoglobin. 1970;8:4. Engelsk.
49. P. BERSCHICK CRB. THE INFLUENCE OF HYPEROXIA, HYPOXIA AND TEMPERATURE ON THE RESPIRATORY PHYSIOLOGY OF THE INTERTIDAL ROCKPOOL FISH GOBIUS COBITISPALLAS. 1987;130:369-87. Engelsk.
50. Fidler LE. Gas bubble trauma in fish. 1988. Engelsk.
51. T. D. Counihan AIM. The Effects of Dissolved Gas Supersaturation on White Sturgeon Larvae. 1998:316-22. Engelsk.
52. A. B. Yilmaz LY. Influences of sex and seasons on levels of heavy metals in tissues of tiger shrimp. 2005:1664-9. Engelsk.
53. D. A. Skoog DMW, F. J. Holler, S. R. Crouch. Fundamentals of Analytical Chemistry. Canada2004. 1051 p.
54. K. Uysal YE, E. Köse. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). 90. 2008:67-70. Engelsk.
55. M. Kalay ÖA, M. Canli. Heavy Metal Concentrations in Fish Tissues from the Northeast Mediterranean Sea. 1999:673-81. Engelsk.
56. <http://education.jlab.org/itselemental/>. [25.02.2013].
57. K. V. Krishnamurty GMH. Chemical Reviews, The chemistry of the metal carbonato complexes. 1970;70, nummer 2:171-97. Engelsk.
58. N. R. Bury PAW. Nutritive metal uptake in teleost fish. 2003;206:11-23. Engelsk.
59. Vuori KM. direct and indirect effects of iron on river ecosystems. 1995:317-29. Engelsk.

60. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams: Geological Survey of Japan Open File Report; 2005.
61. E. L. Johnston MJK. Direct and indirect effects of repeated pollution events on marine hard-substrate assemblages. 2002;12:1212-28.
62. J. C. McGeer CS. The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure. 2002;133:147-60.
63. Wangersky PJ. Marine Chemistry2000. 228 p.
64. Manahan SE. Environmental Chemistry2010. 753 p.
65. H. Zhang WD. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. 1995;67:3391-400.
66. Keith LH. Principles of environmental sampling. USA1988. 458 p.
67. C. Vandecasteele CBB. Modern methods for trace element determination. England1993. 330 p.
68. GmbH W-TW. Multi 350i. Tyskland2005.
69. Environmental Y. EcoSense® ORP15 ORP/Temperature Pen. USA2005.
70. Galster H. pH Measurement, Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation. Tyskland1991.
71. <http://www.balancesaludybienestar.com/por-que-nos-oxidamos-y-envejecemos/>. [26.04.13].
72. R. M. Silverstein FXW, D. J. Kiemle. Spectrometric identification of organic compounds. USA2005. 500 p.
73. http://www.teledynetekmar.com/products/TOC/Torch/documentation/Torch_Product_Brochure.pdf. [01.05.2013].
74. <http://milestonesci.com/images/assests/ultraclave.pdf>. [01.05.3013].
75. <http://www.ngu.no/no/hm/Kart-og-data/>. [27.04.2013].
76. T. Källqvist BOR. Effect of zinc on the early life stages of brown trout at different levels of water hardness. 2003.
77. G. H. Aylward TJVF. SI Chemical Data2001.
78. Z. Svobodova RL. Water quality an fish health. Roma1993.
79. V. M. Burden MBS. Effects of lead on the growth and δ -aminolevulinic acid dehydratase activity of juvenile rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. 101. 1998:285-9. Engelsk.

Vedlegg A

Tabell A: Dato og oversikt over alle vannprøvene som ble tatt fra 01.03.12-21.03.12.

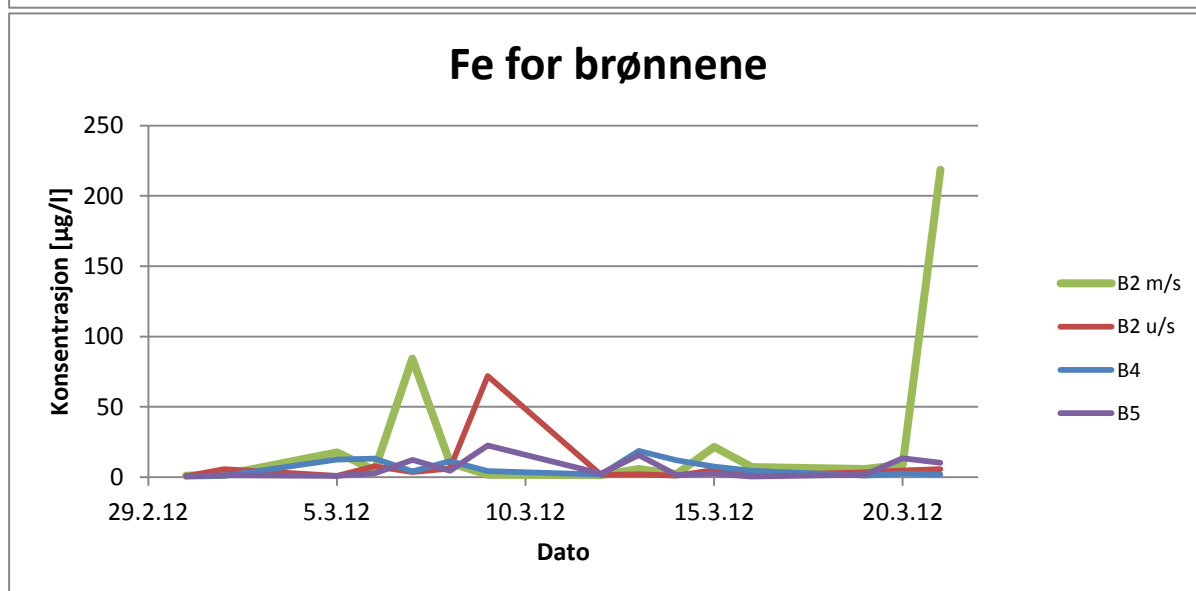
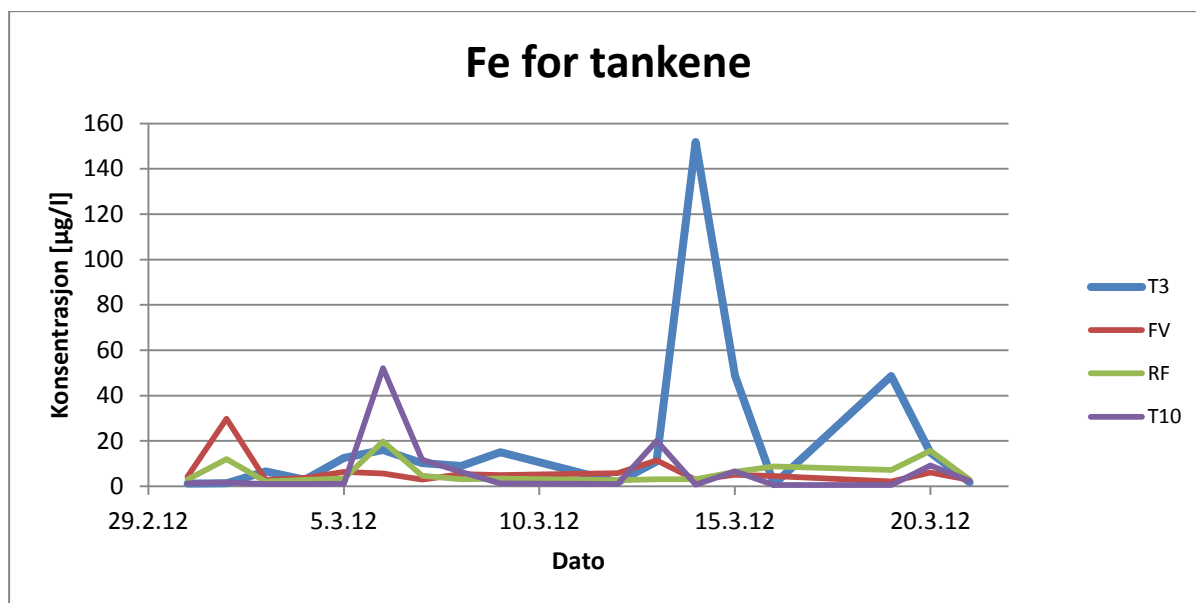
Prøve nr.	Dato	Prøvepunkt	pH	Temp-eratur [°C]	Konduktivitet [µS/cm]	Redoks [mV]
1	01.03.2012	B2 m/s	-	-	-	-
2	01.03.2012	B2 u/s	-	-	-	-
3	01.03.2012	B4	-	-	-	-
4	01.03.2012	B5	-	-	-	-
5	01.03.2012	T3	-	-	-	-
6	01.03.2012	FV	-	-	-	-
7	01.03.2012	RF	-	-	-	-
8	01.03.2012	T10	-	-	-	-
9	02.03.2012	B2 m/s	6,9	6,8	233	224
10	02.03.2012	B2 u/s	6,6	6,7	251	237
11	02.03.2012	B4	8,2	5,1	124	243
12	02.03.2012	B5	7,0	5,5	60,2	256
13	02.03.2012	Elv	6,8	4,1	38,6	262
14	02.03.2012	T3	6,5	13,5	104	256
15	02.03.2012	FV	7,1	12,4	255	251
16	02.03.2012	RF	7,2	8,0	255	249
17	02.03.2012	T10	6,6	5,2	104	262
18	03.03.2012	T3	6,5	14,3	104	299
19	03.03.2012	FV	7,1	12,5	254	257
20	03.03.2012	RF	6,9	8,0	254	267
21	03.03.2012	T10	6,8	5,1	105	280
22	04.03.2012	T3	6,4	14,4	105	311
23	04.03.2012	FV	7,1	12,4	256	267
24	04.03.2012	RF	7,0	7,9	257	267
25	04.03.2012	T10	6,5	5,1	105	283
26	05.03.2012	T3	6,5	14,2	106	299
27	05.03.2012	FV	7,1	12,4	258	265
28	05.03.2012	RF	7,0	8,0	259	265
29	05.03.2012	T10	6,7	5,1	106	289
30	05.03.2012	B2 m/s	7,1	7,7	-	222
31	05.03.2012	B2 u/s	6,8	6,7	-	222
32	05.03.2012	B4	7,8	5,1	-	249
33	05.03.2012	B5	6,6	6,1	63,1	247
34	05.03.2012	Elv	6,7	3,8	-	267
35	06.03.2012	T3	6,5	14,1	106	275
36	06.03.2012	FV	7,0	12,4	260	253
37	06.03.2012	RF	6,8	8,1	260	254
38	06.03.2012	T10	6,8	5,2	107	271
39	06.03.2012	B2 m/s	6,6	7,2	261	224
40	06.03.2012	B2 u/s	6,6	7,0	260	239
41	06.03.2012	B4	7,0	5,3	130	235
42	06.03.2012	B5	6,6	5,7	60,4	244
43	06.03.2012	Elv	7,1	3,7	38,4	249
44	07.03.2012	T3	6,9	9,7	108	253
45	07.03.2012	FV	7,2	12,3	265	244
46	07.03.2012	RF	7,3	8,6	265	243
47	07.03.2012	T10	6,7	5,1	108	253
48	07.03.2012	B2 m/s	7,0	7,4	266	219
49	07.03.2012	B2 u/s	7,0	6,8	272	222
50	07.03.2012	B4	7,3	5,4	130	223

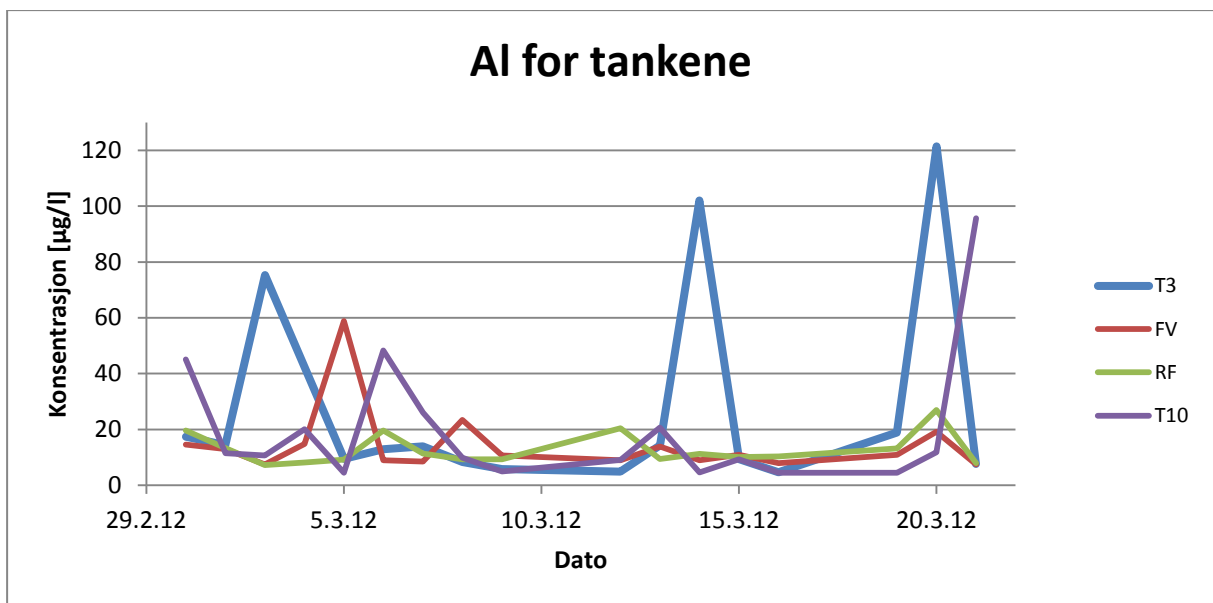
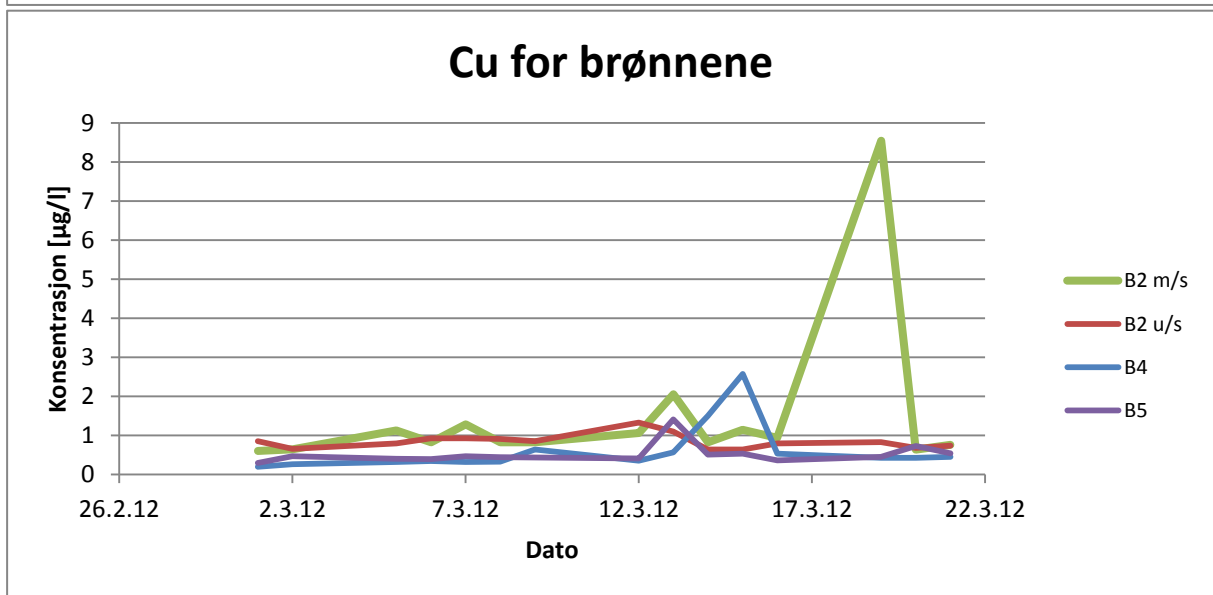
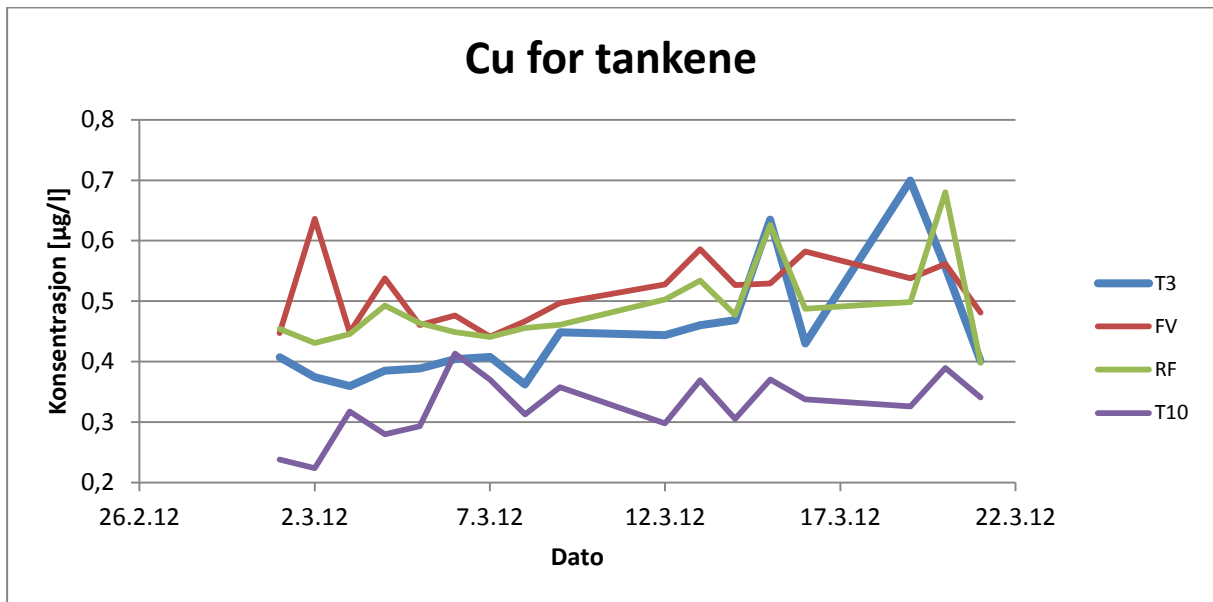
51	07.03.2012	B5	6,8	5,7	63,8	232
52	07.03.2012	Elv	7,2	4,5	40,2	232
53	07.03.2012	T3 f/O ₂	6,7	9,9	113	249
54	07.03.2012	FV f/O ₂	7,1	12,2	266	244
55	07.03.2012	RF f/O ₂	6,9	6,7	265	227
56	07.03.2012	T10 f/O ₂	6,5	5,3	113	222
57	07.03.2012	Rørvann RF f/O ₂	-	-	-	-
58	08.03.2012	T3	6,6	5,7	109	236
59	08.03.2012	FV	7,2	12,3	265	244
60	08.03.2012	RF	7,1	8,7	265	243
61	08.03.2012	T10	6,9	5,2	109	249
62	08.03.2012	B2 m/s	7,4	7,0	272	214
63	08.03.2012	B2 u/s	7,1	6,8	271	205
64	08.03.2012	B4	7,3	5,5	130	227
65	08.03.2012	B5	6,5	6,0	60,9	225
66	08.03.2012	Elv	7,4	4,2	38,4	239
67	09.03.2012	T3	6,6	14,0	110	253
68	09.03.2012	FV	7,3	12,3	266	254
69	09.03.2012	RF	7,3	8,1	265	254
70	09.03.2012	T10	6,6	5,3	110	258
71	09.03.2012	B2 m/s	6,8	8,1	265	229
72	09.03.2012	B2 u/s	7,1	7,3	263	226
73	09.03.2012	B4	7,2	5,7	135	232
74	09.03.2012	B5	6,4	6,0	60,7	253
75	09.03.2012	Elv	7,4	6,7	37,7	249
76	09.03.2012	T3 f/O ₂	6,9	13,8	124	258
77	09.03.2012	FV f/O ₂	7,2	12,5	287	253
78	09.03.2012	RF f/O ₂	6,9	7,8	273	253
79	09.03.2012	T10 f/O ₂	6,9	5,5	129	258
80	12.03.2012	T3	6,6	14,2	108	258
81	12.03.2012	FV	7,4	12,2	259	254
82	12.03.2012	RF	7,0	7,8	259	253
83	12.03.2012	T10	6,5	5,3	109	258
84	12.03.2012	B2 m/s	6,7	7,8	259	221
85	12.03.2012	B2 u/s	7,0	7,5	258	225
86	12.03.2012	B4	7,2	5,9	129	230
87	12.03.2012	B5	6,8	5,7	59,6	244
88	12.03.2012	Elv	7,1	5,7	38,1	242
89	13.03.2012	T3	6,4	13,8	107	231
90	13.03.2012	FV	6,9	12,1	259	232
91	13.03.2012	RF	7,1	7,4	259	232
92	13.03.2012	T10	6,3	5,2	107	236
93	13.03.2012	B2 m/s	6,6	7,8	257	209
94	13.03.2012	B2 u/s	6,6	7,6	254	231
95	13.03.2012	B4	6,8	5,7	126	236
96	13.03.2012	B5	6,2	5,6	60	243
97	13.03.2012	Elv	6,2	4,1	38,2	240
102	14.03.2012	T3	6,2	8,6	103	218
103	14.03.2012	FV	7,5	11,9	256	236
104	14.03.2012	RF	7,6	7,5	257	233
105	14.03.2012	T10	6,6	5,2	104	234
106	14.03.2012	B2 m/s	7,3	7,4	256	234
107	14.03.2012	B2 u/s	7,1	6,8	251	234
108	14.03.2012	B4	7,2	5,5	123	241
109	14.03.2012	B5	6,2	5,9	59,4	239
110	14.03.2012	Elv	7,1	5,3	39,1	242
111	14.03.2012	T3 f/O ₂	6,6	10,0	105	231
112	14.03.2012	FV f/O ₂	7,2	11,5	257	233
113	14.03.2012	RF f/O ₂	7,1	6,9	257	231

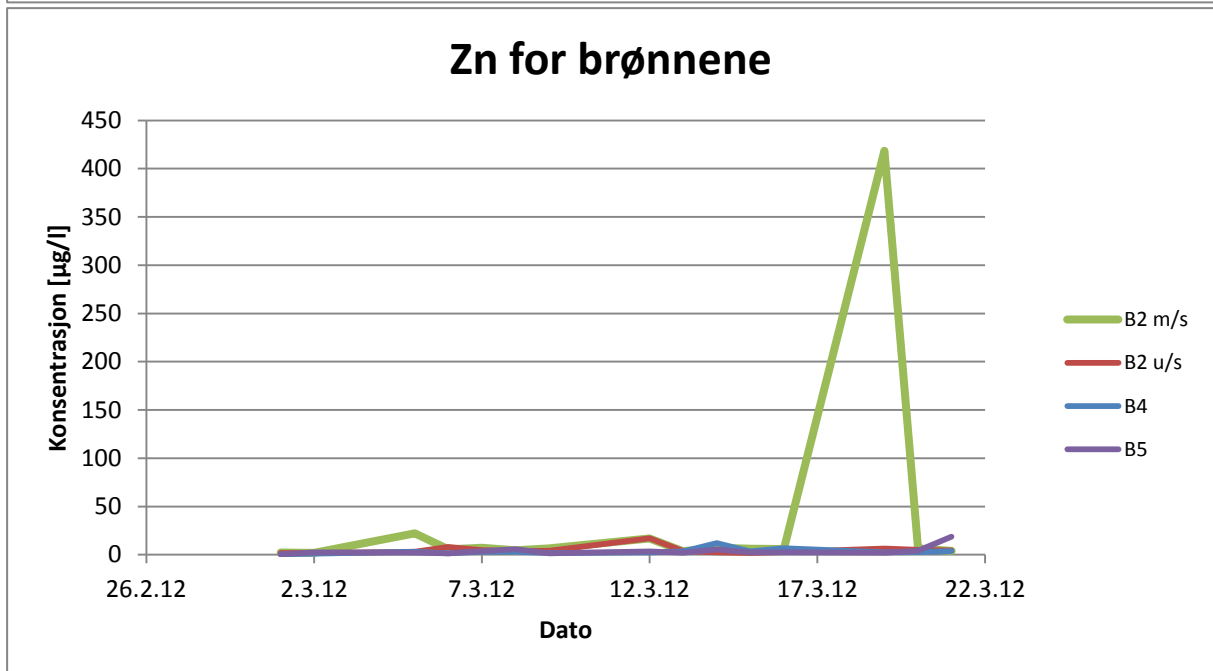
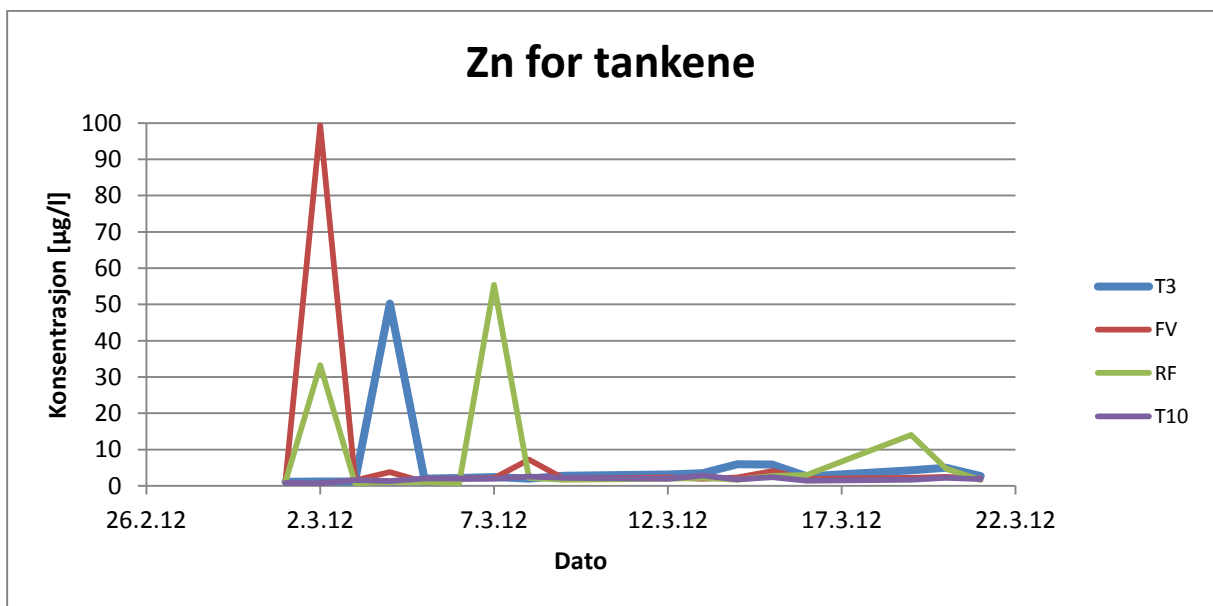
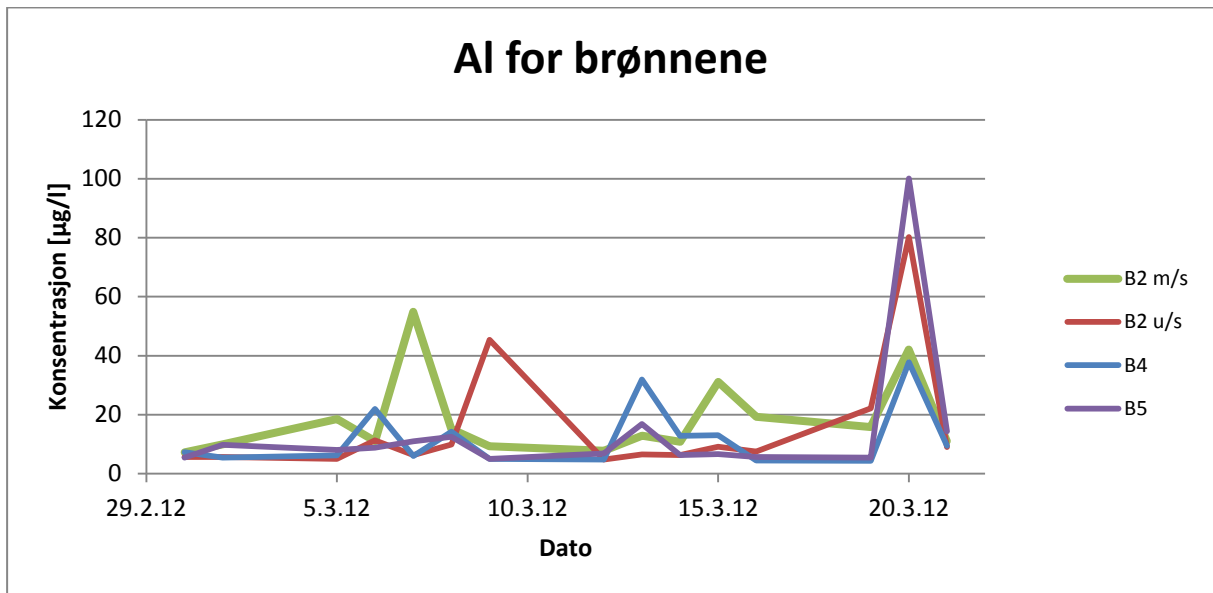
114	14.03.2012	T10 f/O ₂	6,6	5,5	105	238
115	15.03.2012	T3	6,7	14,0	104	240
116	15.03.2012	FV	7,0	12,3	256	242
117	15.03.2012	RF	7,7	7,7	255	242
118	15.03.2012	T10	6,5	5,2	104	244
119	15.03.2012	B2 m/s	8,0	7,4	253	232
120	15.03.2012	B2 u/s	7,9	7,1	252	240
121	15.03.2012	B4	8,1	5,8	123	245
122	15.03.2012	B5	8,2	6,2	59,3	253
123	15.03.2012	Elv	8,2	6,4	38,3	250
124	16.03.2012	T3	7,1	9,9	104	224
125	16.03.2012	FV	7,8	12,3	259	236
126	16.03.2012	RF	8,0	7,7	260	236
127	16.03.2012	T10	7,8	5,2	105	232
128	16.03.2012	B2 m/s	7,5	7,4	258	205
129	16.03.2012	B2 u/s	7,3	6,9	257	200
130	16.03.2012	B4	7,8	5,5	123	233
131	16.03.2012	B5	6,5	5,9	59,5	241
132	16.03.2012	Elv	7,4	5,4	37,7	249
133	16.03.2012	T3 f/O ₂	7,6	10,1	107	229
134	16.03.2012	FV f/O ₂	7,9	13,6	260	235
135	16.03.2012	RF f/O ₂	8,1	7,1	259	233
136	16.03.2012	T10 f/O ₂	7,5	5,4	106	236
137	19.03.2012	T3	7,8	10,9	107	234
138	19.03.2012	FV	8,0	12,5	261	236
139	19.03.2012	RF	8,0	7,8	262	239
140	19.03.2012	T10	7,0	5,3	108	238
141	19.03.2012	B2 m/s	7,0	11,5	260	228
142	19.03.2012	B2 u/s	7,0	6,9	263	229
143	19.03.2012	B4	7,4	5,4	128	225
144	19.03.2012	B5	7,3	5,7	59,8	240
145	19.03.2012	Elv	7,3	4,0	38,7	244
146	20.03.2012	T3	8,1	14,2	110	218
147	20.03.2012	FV	8,1	12,4	262	223
148	20.03.2012	RF	8,7	7,9	263	227
149	20.03.2012	T10	8,3	5,4	110	222
150	20.03.2012	B2 m/s	6,7	7,0	263	225
151	20.03.2012	B2 u/s	7,0	7,1	261	226
152	20.03.2012	B4	6,9	5,5	130	229
153	20.03.2012	B5	6,4	6,0	59,6	238
154	20.03.2012	Elv	7,0	5,9	38,6	240
162	21.03.2012	T3	7,7	9,4	111	227
163	21.03.2012	FV	8,0	12,4	264	232
164	21.03.2012	RF	7,9	7,9	265	236
165	21.03.2012	T10	7,5	5,3	111	236
166	21.03.2012	B2 m/s	7,3	7,2	265	222
167	21.03.2012	B2 u/s	6,9	7,2	265	218
168	21.03.2012	B4	6,9	5,8	130	227
169	21.03.2012	B5	6,2	5,9	59,9	249
170	21.03.2012	Elv	7,1	5,4	33,8	245

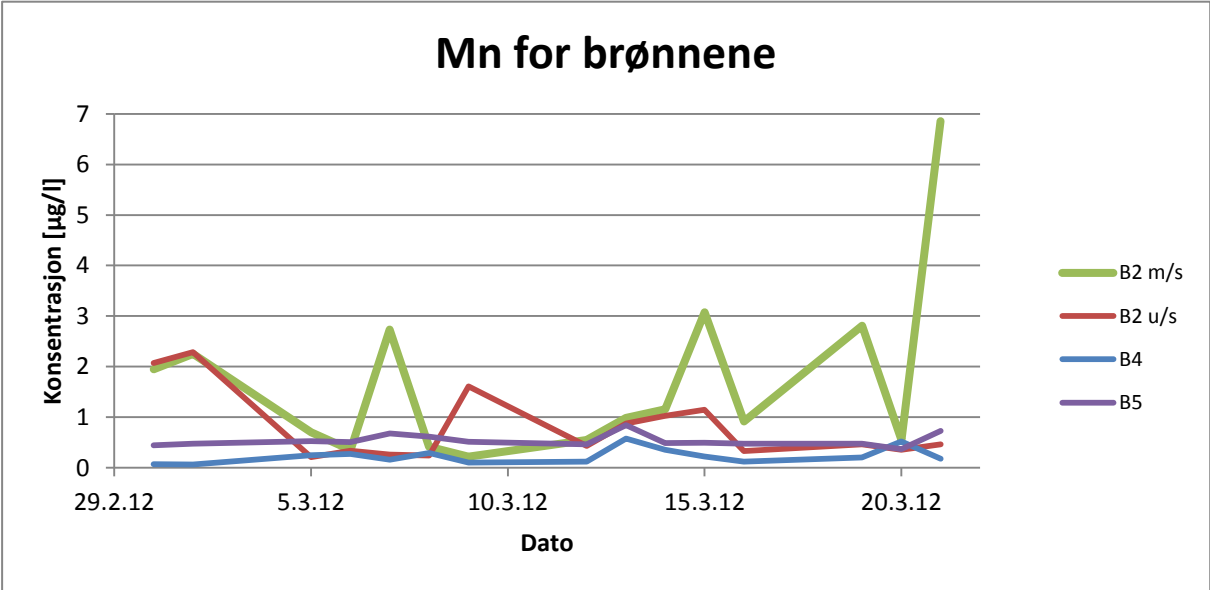
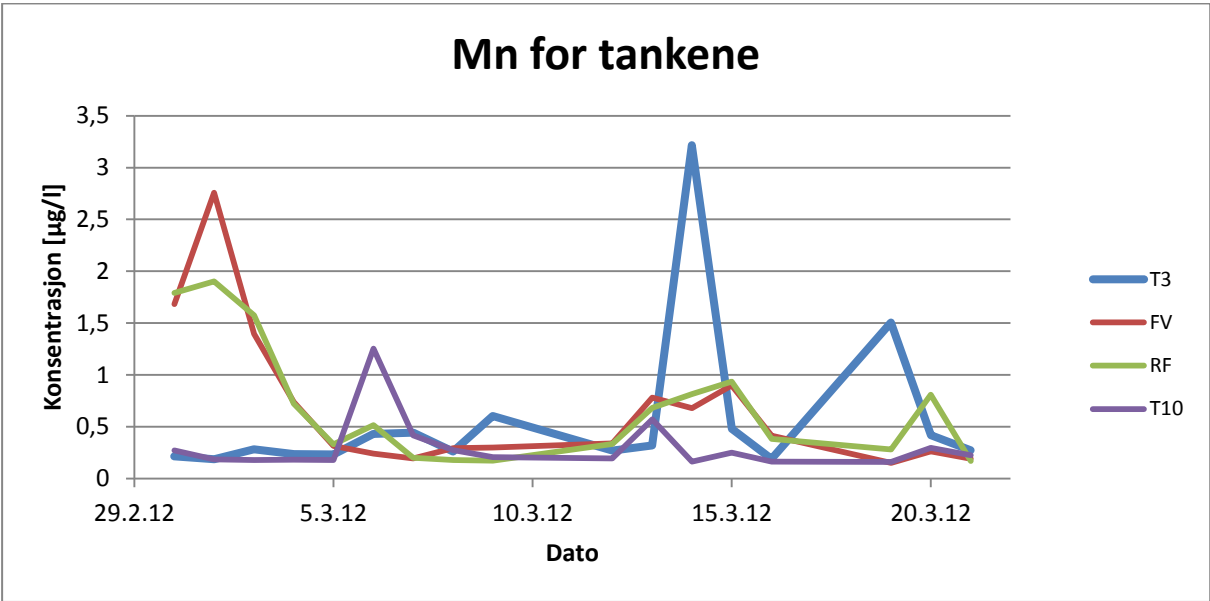
Vedlegg B

Grafene over fem metaller, dato fra prøvetakingsperioden plottet mot konsentrasjonen til jern, kobber, aluminium, sink og mangan i tanker og brønner.









Vedlegg C

Statistiske utregninger, t-test. To eksempler, første viser at det ikke er signifikant forskjell mellom ufiltrerte og filtrerte vannprøver for Fe. Det andre eksemplet viser at det er signifikant forskjell mellom ufiltrerte og filtrerte vannprøver for Al.

t-Test: To utvalg med antatt like varianser for Fe		
	Filtrert	Ufiltrert
	<i>1,036970663</i>	<i>4,830934097</i>
Gjennomsnitt	10,27020679	18,43041444
Varians	836,3021263	1106,197259
Observasjoner	96	44
Gruppevarians	920,3998852	
Antatt avvik mellom gjennomsnittene	0	
fg	138	
t-Stat	-1,477443456	
P(T<=t) ensidig	0,070917689	
T-kritisk, ensidig	1,655970382	
P(T<=t) tosidig	0,141835379	
T-kritisk, tosidig	1,977303542	

t-testen med to utvalg med antatt like varianser for Fe viser at det ikke er signifikant forskjell mellom ufiltrert og filtrert vannprøver, fordi absoluttverdien til t-stat er mindre en T-kritisk verdiene. I tillegg vises det at P tosidig er større enn α , som er satt til 0,05.

t-Test: To utvalg med antatt like varianser for Al		
	Filtrert	Ufiltrert
	<i>7,261823243</i>	<i>10,98573218</i>
Gjennomsnitt	15,21746883	28,87100725
Varians	301,4843707	1468,076645
Observasjoner	96	44
Gruppevarians	664,9877605	
Antatt avvik mellom gjennomsnittene	0	
fg	138	
t-Stat	-2,908280744	
P(T<=t) ensidig	0,002118343	
T-kritisk, ensidig	1,655970382	
P(T<=t) tosidig	0,004236686	
T-kritisk, tosidig	1,977303542	

t-testen med to utvalg med antatt like varianser for Al viser at det er signifikant forskjell mellom ufiltrert og filtrert vannprøver, fordi absoluttverdien til t-stat er høyere en T-kritisk verdiene. I tillegg vises det at P tosidig er mindre enn α , som er satt til 0,05.

Vedlegg D

Eksempel på beregning av konsentrasjonen av kobber i DGT i brønn 4.

Alle verdier og koeffisienter er som ikke er resultater fra felt, er hentet fra DGT manual.(65)

Ved bruk av HR-ICP-MS ble konsentrasjonen av kobber funnet til å være 5,22 µg/l i en løsning som var 1,20 g (fra DGT utvaskingsløsningen) og tilsatt 11,22 g ionebyttervann.

Først må fortynningsfaktoren beregnes;

$$\text{Fortynningsfaktor} = (1,20 \text{ g} + 11,22 \text{ g}) / 1,20 \text{ g} = \underline{10,35}$$

Så kan kobberkonsentrasjonen multipliseres med fortynningsfaktoren, for å korrigere for fortynning. Selv om det blir en liten feil, siden det er tatt utgangspunkt i en tetthet på løsningen på 1 g/mL; $5,22 \text{ µg/l} * 10,35 = \underline{54,03 \text{ µg/l}}$

Først beregnes massen (M) kobber i DGT gelen, der elueringsfaktoren er 0,8 og gel volumet er 0,00016 L;

$$M = \frac{54,03 \text{ µg/l} * (1,20 + 0,16) * 10^{-3} \text{ L}}{0,8} = 0,092 \text{ µg}$$

Så kan konsentrasjonen av kobber beregnes i den opprinnelige prøven, der 0,08 cm er diffusjonsgel tykkelsen, 0,013 cm er filtertykkelsen, $3,38 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ er diffusjonskonstanten og $3,14 \text{ cm}^2$ er membranarealet. I tillegg sto DGT i vannet i 84300 sekunder.

$$C_{\text{Cu}} = \frac{0,092 \text{ µg} * (0,08 + 0,013) \text{ cm}}{3,38 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} * 84300 \text{ s} * 3,14 \text{ cm}^2} = 0,00956 \text{ µg/cm}^3 = 9,56 \text{ µg/L}$$