

Bruk av sporelementer som en indikator på potensielle endringer i kystvann, som følge av fiskeoppdrett.

May Børset

Lektorutdanning med master i realfag

Innlevert: mai 2014

Hovedveileder: Murat Van Ardelan, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne oppgaven er skrevet våren 2014 som en del av CINTERA, et prosjekt som skal øke kunnskapen om hvordan marine økosystemer responderer på eutrofieringen i fjorder langs kysten av Norge og Chile. Oppgaven er skrevet i samarbeid med institutt for kjemi ved NTNU og markerer avslutningen på min mastergrad ved lektorutdanning i realfag, LUR.

I arbeidet med denne oppgaven har jeg fått mulighet til å lære mye nytt og dra på tokt med mannskapet om bord på Gunnerus. Til tross for noe sjøsyke ble det en veldig god opplevelse med hyggelig selskap og ikke minst god mat.

Jeg vil gi en stor takk til Murat Ardelan for god veiledning på oppgaven, samt en «high five» når arbeidet var på det tyngste. Murat har svart på mail til alle døgnets tider og stiller opp når jeg trenger det. Syverin Lierhagen fortjener også å bli nevnt i denne sammenhengen for jobben han har gjort med å analysere alle mine sjøvannsprøver med HR- ICP- MS.

Andre som har vært til god hjelp er min kjære Even, venner og familie. Takk for at dere orker å holde ut med mine lange utbroderinger om masteroppgaven selv om det ikke fenger deres interesse. En spesiell takk til Kristine som har vært min beste samarbeidspartner og venn på LUR- studiet. Nå er vi lektorer!

Sammendrag

Norge er nest størst i verden på eksport av laks som ales opp i merder langs kysten. Landet er godt egnet til denne typen oppdrett med mange fjorder, friskt vann og oppvarming fra Golfstrømmen. På grunn av den kraftige veksten i oppdrettsnæringen må det kartlegges hvordan det påvirker det marine miljøet i og rundt områdene oppdrett foregår.

I denne oppgaven ble det tatt vannprøver i området rundt øyene Hitra og Frøya hvor en stor del av oppdrettsnæringen i Midt- Norge har tilholdssted. Prøvemethoden var DGT og direkte tilsetning av chelex, og prøvene ble analysert med HR- ICP- MS. Metallene som er framstilt i resultatet er de essensielle mikronæringsstoffene Fe, Mo, Mn, Cu, Co, Cd, samt de sjeldne jordartene og Ti, Al og Pb.

De analyserte prøvene viser en generell trend der konsentrasjonen av metallene er høyest i området kalt «skjermet oppdrett», som i stor grad er påvirket av både lakseoppdrettsanlegg og terrestre områder. Minst konsentrasjon var det i de fleste tilfeller i referanseområdet, som var utsatt for lite påvirkning av både lakseoppdrett og kontinentet rundt.

Prøver av fiskefor ble også analysert med UltraClave og HR- ICP- MS, og disse resultatene ble sammenlignet med sjøvannsprøvene. Ti og Cd hadde høyere konsentrasjoner enn tabellverdier for naturlig sjøvann, og dette sammenfalt med forhøyede verdier i fiskeforet. Dette indikerer at Ti og Cd kan brukes som sporing på vannmasser fra lakseoppdrettsanlegg.

Abstract

Norway is the second largest contributor to exporting salmon from fish farming. The fish farms are located in open cages along the coastline with many fjords, the Gulf Stream and fresh seawater. Because of the fast growth in the aquaculture industry it is important to find how the marine environment around the fish farms are affected.

In this thesis, water samples were collected from the area around the islands Hitra and Frøya, where the main part of the fish farms in the middle of Norway is to be found. The techniques were DGT and direct addition of chelex-100 to the samples and they were analyzed with HR-ICP-MS. The elements presented in the result are the essential micronutrients Fe, Mo, Mn, Cu, Co and Cd, some of the rare earth and Ti, Al and Pb.

The results show a general trend where the concentrations of the metals have the highest values in the area called “shielded farming”, which is affected by both terrestrial areas and fish farming. The least concentrations were found in the reference area where the addition from fish farming and terrestrial areas was small.

Samples of fish feed were also analyzed with the use of UltraClave and HR-ICP-MS, and these results were compared with the seawater samples. Ti and Cd had higher concentrations than table values for natural seawater, and this was reflected in high values of these metals in the fish food. This indicates that Ti and Cd could be used as tracers of water masses from fish farming.

Innhold

1. Innledning.....	6
Objektiv og hypotese.....	7
2. Teori.....	8
2.1 Fiskeoppdrettsanlegg og akvakultur i Norge og Chile.....	8
2.2 Miljøpåvirkninger og utslipp fra fiskeoppdrettsanlegg og akvakultur.	8
2.3 Sporelementer og sjeldne jordarter som sporing.	10
2.4 Sesongavhengige svingninger	15
2.5 Kilder og sluk for sporelementer.....	16
2.5.1 Atmosfærisk transport	17
2.5.2 Elver og grunnvann.....	17
2.5.3 Sedimentering og remineralisering.....	18
2.5.4 Havskorpen.....	18
2.6 Interne sykluser	19
2.6.1 Biologisk syklus.....	19
2.6.2 Fe/Mn syklus	20
3. Materialer og metoder	22
3.1 Studieområdet.....	22
3.2 Vasking av DGT- enheter, prøveflasker, prøverør, flasker og chelex-100.....	23
3.3 Prøvetaking og lab- prosedyre	25
3.4 Chelex- 100.....	28
3.5 DGT	29
3.6 Analyse	32
3.7 Interferenser.....	34
3.8 Blankprøver og deteksjonsgrenser.....	34
3.9 Vaskemetode og renromlaboratorium	37
4. Resultat.....	37
4.1 Fe, Mn, Al, Ni og Cu	38
4.2 Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La	40
4.3 Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy	42
4.4 Sesongvariasjoner	45
5. Diskusjon	51
5.1 Generelle trender mellom referanseområdet, oppdrett åpent og skjermet oppdrett.	51
5.2 Fe, Al, Mn, Ni og Cu	52
5.3 Fe/Mn- syklusen	54

5.4 Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og Ia.....	55
5.5 Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm, Dy	57
5.6 Fiskefor	58
5.7 Sesongvariasjoner	58
5.8 Evaluering av analytisk metode.....	59
6. Konklusjon og videre arbeid.....	61
7. Referanseliste.....	62

1. Innledning

Norge var i 2012 den sjetteste største nasjonen i oppdrett av laks og den nest største eksportøren av oppdrettslaks på verdensmarkedet (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2014a). Eutrofieringen langs kysten av Norge har økt siden 1985, parallelt med vekst i oppdrettsnæringen (Cintera, 2011). Sporelementene tilføres i hovedsak via ufordøyd fiskefor og avføring, men det er manglende kunnskaper om hvordan den ekstra tilførselen påvirker det marine miljøet i og rundt oppdrettsanleggene (Buschmann et al., 2009; Tett, 2008).

Et viktig sluk for sporelementer er opptak i biologisk materiale der de inngår i viktige biologiske prosesser som karbon- og nitrogenfiksering. På grunn av lav løselighet i havet og biologisk opptak i fytoplankton er konsentrasjonen av sporelementene svært lav i overflaten. Metallene finnes naturlig i jord og stein, og vaskes ut med elver langs kysten.

Konsentrasjonen faller derfor når en beveger seg et stykke ut fra land. Når fytoplankton dør synker de akkumulerte spormetallene sammen med det biologiske avfallet og kan til slutt avsettes som sedimenter på havbunnen (Morel & Price, 2003). Andre, ikke biologisk aktive metaller, kan adsorbere på overflaten til organisk materiale og avsettes på havbunnen når dette synker (Stumm & Morgan, 1996).

Denne oppgaven inngår som en del av et forskningsprosjekt kalt CINTERA. Dette har som formål å kartlegge hvordan utslipp fra akvakultur kan påvirke det marine økosystemet. Tidligere har Horgheim (2013) og Solli (2013) undersøkt spredning og effekter av makro- og mikronæringsstoffer rundt oppdrettsanlegg i Trondheimsfjorden som en del av CINTERA-prosjektet. Via prosjektet WAFOW har Hunnestad (2012) gjort lignende undersøkelser i områder med akvakultur i Chile.

Havet og marine økosystem endres som følge av naturlig og antropogen påvirkning. Det er ikke mulig å registrere og motvirke disse endringene hvis vi mangler historisk referansedata for sammenligning. Det er derfor viktig å følge de marine systemene (miljø og økosystem) for å samle kunnskap om hvordan menneskelig aktivitet, slik som akvakultur, påvirker det marine miljøet langs kysten. Potensielle effekter av utslipp fra oppdrettsnæringen kan være vanskelig å følge, og mye forskning konsentreres om å finne indikatorer som kan brukes til å spore konsekvensene. Sporelementer har vist seg å fungere bra som sporing av mange prosesser, for eksempel kan Al og Mn brukes som sporing på kilder til Fe (Morel & Price, 2003).

På bakgrunn av dette skal det i denne oppgaven samles data over spredning av sporelementene i et område påvirket av fiskeoppdrett og skaffe kunnskap om dagens tilstand.

Målet er å finne sporelementer som kan brukes som sporing på akvakulturens effekt på det marine miljøet.

Objektiv og hypotese

Akvakultur kan direkte eller indirekte tilføre sporelementer til omkringliggende vannmasser. Dermed kan sporelementer brukes som sporing for vann som har blitt påvirket av oppdrettsanlegg. I denne oppgaven skal spredningen av utvalgte sporelementer i forskjellige kystsoner med ulik forekomst av akvakultur kartlegges. Målet er å finne sporelementer som kan brukes som sporing på vannmasser som direkte eller indirekte er påvirket av lakseoppdrettsnæringen.

2. Teori

2.1 Fiskeoppdrettsanlegg og akvakultur i Norge og Chile.

Food and agriculture organization of the united nations (2014b) definerer akvakultur som ”farming of aquatic organisms in both coastal and inland areas involving interventions in the rearing process to enhance production”.

I Norge foregår oppdrett av laks og regnbueørret i åpne bur, kalt merder. Merdene er i hovedsak plassert i fjordene langs kysten slik at fisken er i direkte kontakt med omkringliggende vannmasser. På grunn av strømninger skiftes vannet jevnlig ut. En lang kystlinje med fjorder, oppvarming fra Golfstrømmen, friskt vann og utallige elvemunninger gjør at Norge er svært godt egnet for denne typen oppdrett (Buchmann et al., 2006; Wang, Olsen, Reitan & Olsen, 2012; Skogen, Eknes, Asplin & Sandvik, 2009). Lakseoppdrett i merder ble først gjort i Norge på slutten av 1950- tallet og siden 1970- tallet har akvakulturindustrien ekspandert kraftig (Grøttum & Beveridge, 2007; Skogen et al., 2009). Per 2012 var Norge den sjette største produsenten innen akvakultur og nest etter Kina den største eksportøren av oppdrettsfisk (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2014a).

På samme måte som Norge er Chile velegnet til lakseoppdrett i merder på grunn av fjordene og stedets fauna. Egg fra Atlanterhavslaks ble importert fra Norge i 1982 og i dag er mer enn 70% av fiskerieringen i Chile basert på lakseoppdrett i merder (Buschmann et al., 2009; Rojas & Wadsworth, 2007).

Via forskjellige kanaler, for eksempel fiskenes avføring og uspisst mat, slippes næringssalter, kjemikalier og medikamenter ut i fjorden fra lakseoppdrettsanleggene. Spredning er viktig for å unngå oppsamling av forurensning, så oppdrettsanlegg må lokaliseres på steder med tilstrekkelig vanngjennomstrømning (Skogen et al., 2009; Tett, 2008). I Norge er de fleste fjorder relativt dype (>100 m) og er i direkte kontakt med havstrømmene utenfor kysten. Vanngjennomstrømningen er derfor generelt god med en utvekslingstid som varierer fra noen dager til uker for de fleste fjorder (Skogen et al., 2009). Foreløpig har ikke næringssalter og utslipp fra lakseoppdrettsanlegg vist seg å ha store påvirkninger på miljøet, men næringen er i vekst og forskning kreves for å kartlegge miljøpåvirkningen (Skjoldal, Aure & Ervik, 2008).

2.2 Miljøpåvirkninger og utslipp fra fiskeoppdrettsanlegg og akvakultur.

Utslipp fra merdeanlegg består av oppløst og partikulært organisk stoff og uorganiske næringssalter, og i dagens merdeoppdrett er det ikke mulig å unngå utslipp av disse.

Primærproduksjonen langs kysten av Norge er relativt lav og produksjonen på dypet er næringsbegrenset. Økt tilførsel av næringsstoffer fra anleggene kan derfor gi økt algevekst og mulighet for sedimentering av organisk materiale. Påvirkningen er forskjellig på ulike økosystemer, men det har størst innvirkning på primærprodusentene som tar opp næringsstoffer. Dette berører både strandsonen, frie vannmasser og havbunnen (Buschmann et al., 2006; Elser et al., 2007; Husa, Hansen, Ervik, Aure, & Bannister, 2014). Hovedkilden til avfallet er uspist fiskefor og avføring, men noe slippes også ut gjennom utskillelse fra fisken og respirasjon (Buschmann et al., 2009; Skogen et al., 2009; Wu, 1995). Det er vist at konsentrasjonen av karbon, nitrogen og fosfor er forhøyet rundt merdene, både i Norge og Chile (Grøttum & Beveridge, 2007; Rojas & Wadsworth, 2007), men omtrent en kilometer fra oppdrettsanleggene skal konsentrasjonen være normalisert (Wu, 1995). Også andre studier har vist at konsentrasjonen av spormetaller og andre næringsstoffer avtar i takt med avstand fra oppdrettsanleggene, og avstand til normale konsentrasjoner varierer fra 100 til 500 meter fra anleggene (Schendel, Nordström, & Lavkulich, 2004; Vizzini & Mazzola, 2004). Horgheim (2013) fant imidlertid ingen generell trend i fordelingen av mikronæringsstoffer rundt oppdrettsanleggene i Trondheimsfjorden. Dette kunne skyldes undervannsstrømmer som fraktet sporelementene bort fra oppdrettsanleggene.

Fisk trenger også sporelementer i svært små mengder for å oppnå normal vekst. For å unngå forgiftning har fisken en balansegang mellom opptak, lagring og utskillelse av spormetaller, der tilgjengeligheten avhenger av sammensetningen av foret. Eksempler på sporelementer fisk er avhengig av er jern, kobber, mangan, zink, kobolt, selen, jod og krom og dette behovet dekkes via pelletsen de fores med. Andre metaller som kan finnes i fiskeforet er kadmium, nikkel, bly, magnesium, selen og kvikksølv (Sugiura, Dong, Rathbone & Hardy, 1998; Watanabe, Kiron, & Satoh, 1997).

Kjemikalier har forskjellige bruksområder i oppdrettsnæringen, og eksempler på hva som kan lekke ut fra anleggene er medisiner, pesticider, midler mot gjengroing, anestetika og desinfeksjonsmidler. Merdene blir impregnert for å hindre gjengroing og beskytte mot UV-lys, og denne impregneringen inneholder ofte kobber (Burrige, Weis, Cabello, Pizarro & Bostick, 2010; Miljøstatus, 2012). I 2011 ble det omsatt 918 tonn kobber til dette formålet, hvor 80- 90 % av dette lekket ut i sjøen. Annet bruk av kjemikalier er til medisinsk bruk og som beskyttelse mot lakselus. I tillegg til å være giftig for lakselusa kan disse kjemikaliene være giftig for annet liv i sjøen. Bruken av kjemikalier har økt, og størst økning er det i

bruken av diflubenzuron og teflubenzuron (Buschmann et al., 2009). Tilsetning av medisiner og vitaminer i fiskeforet har også skapt miljømessige bekymringer (Wu, 1995).

2.3 Sporelementer og sjeldne jordarter som sporing.

I tillegg til at sporelementene inngår i biologiske prosesser kan de også brukes som sporing på interessante prosesser (Haley, Shimmield & Black, 1995; SCOR, 2007). For å kartlegge påvirkningen lakseoppdrettsanlegg har på miljøet, brukes sporelementer for å fastslå hvor vannmassene kommer fra. Lantanoider og sjeldne jordarter er to grupper metaller som kan brukes som sporelementer i marin kjemi. Lantanoider inkluderer metallene La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, altså grunnstoffene med atomnummer 57- 71 i det periodiske system. Sjeldne jordarter inkluderer lantanoidene, i tillegg til scandium og yttrium (Connely, Damhus, Hartshorn & Hutton, 2005). Fra nå av brukes bare sjeldne jordarter (REE) som betegnelse på sporelementene som skal undersøkes i denne oppgaven.

Kunnskap og kartlegging av sporelementers spredning og deres rolle som regulatorer i biologiske prosesser i havet vil gi verdifull informasjon om marine økosystemer. Via denne kartleggingen får en blant annet informasjon om fytoplanktons opptak av mikronæringsstoffer, karbonsyklusen og miksing av havmasser. Forståelse for den biogeokjemiske syklusen til REE og hvordan denne påvirkes av miljøendringer vil også gi verdifull informasjon på hvordan havet responderer på klimaendringer (Anderson & Henderson, 2005; Biller & Bruland, 2013; Elderfield, Upstill-Goddard, & Sholkovitz, 1990; SCOR, 2007). Sporelementer finnes i små konsentrasjoner og den generelle trenden i fordelingen er svært lave konsentrasjoner i havoverflaten på grunn av deres rolle i biologiske prosesser, mens konsentrasjonen øker med dypet (Baar, 1983; Stumm & Morgan, 1996).

Den mest stabile oksidasjonstilstanden av metallene er REE(III), unntakene er Ce^{4+} og Eu^{2+} da disse metallene har reduksjonspotensiale. Uavhengig av oksidasjonstilstand er metallene med partall atomnummer mer stabil enn de med odde atomnummer. Det er også slik at de lettere REE er mer reaktive enn de tyngre (Elderfield & Greaves, 1982; Garcia- Solsona et al., 2014).

Sjeldne jordarter og andre sporelementer finnes i ekstremt små konsentrasjoner i sjøvann, se Tabell 1. For alle REE ser en at konsentrasjonen er større ved bunnen, bortsett fra Ce som har størst konsentrasjon på havoverflaten (De Baar et al., 1985; Donat & Bruland, 1995).

Tabell 1. Konsentrasjoner av sjeldne jordarter og andre spormetaller i Nord- Atlanteren. Verdier i parentes er hentet fra De Baar, Bacon, Brewer og Bruland (De Baar, Bacon, Brewer, & Bruland, 1985; Donat & Bruland, 1995).

Metall	Konsentrasjons- enhet	Overflate	Dyp	Fordelingstype
Al	nM	30-43	20	PE
Sc	pM	14	20	RM
Ti	pM	30-60	200	RM + PE
Mn	nM	1-3	0,25-0,5	PE
Fe	nM	0,05-1	0,6-1	RM + PE
Co	pM	18-300	20-30	PE
Ni	nM	2	6	RM
Cu	nM	1.0-1.3	2	RM + PE
Y	nM		(0.15)	?
Cd	pM	1-10	350	RM
Pb	pM	100-150	20	PE
La	pM	12-15 (15)	80-84	PE + MR
Ce	pM	80 (11)	40-60	PE
Pr	pM	3-4 [3,2]	7,0	PE + RM
Nd	pM	12.8 [13]	41	PE + RM
Sm	pM	3-4 [2,7]	7.6-8.0	PE + RM
Tb	pM	0.73 [0,54]	1,81	PE + RM
Dy	pM	4.8 (5,00)	6,83	?
Er	pM	4.1 (4,07)	5.1	?

Tm	pM	0.7-1.0 [0,35]	1,95	PE + RM
Yb	pM	3.8-5.1 [2,2]	7.0-7.4	PE + RM
Lu	pM	0.7-0.8 [0,35]	2,3	PE + RM

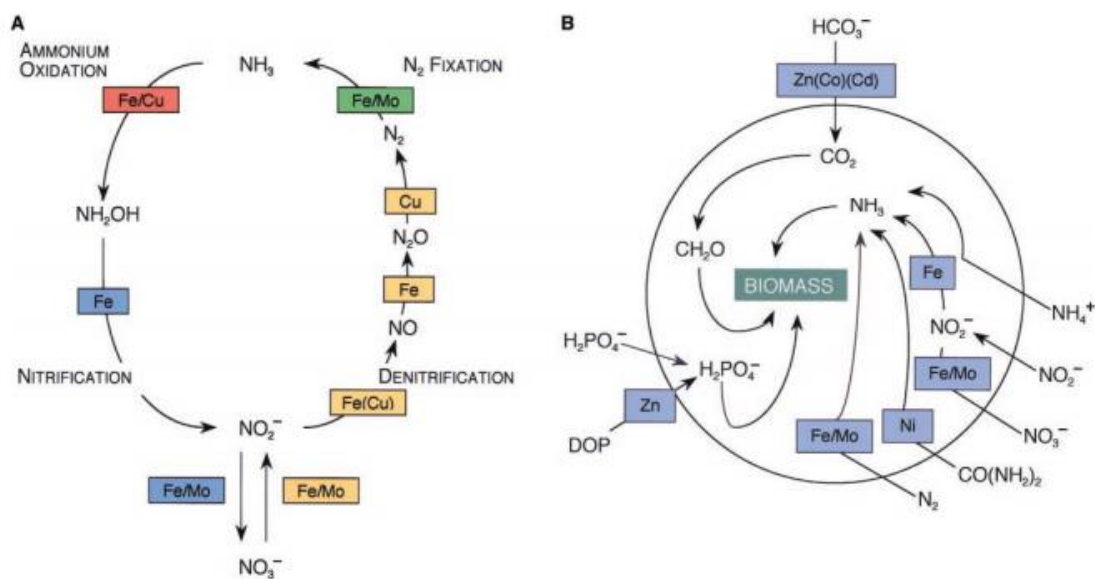
PE = partikkelcelkende metall. R = resirkulerende metall.

Jordens karbonsyklus inkluderer en biologisk pumpe som regulerer mengden atmosfærisk CO₂. Denne påvirkes i stor grad av netto primærproduksjon, som er karbonfiksert via fotosyntesen og er tilgjengelig for neste steg i næringskjeden. I det marine miljø gjøres dette av fytoplankton, som forekommer som enkeltceller og i kolonier. Disse står for om lag halvparten av den fotosyntetiske fikseringen av karbon på jorda (Field, Behrenfeld, Randerson & Falkowski, 1998; Morel & Price, 2003). Algene trenger essensielle næringsstoffer for å opprettholde karbonfikseringen og flyten i karbonkretsløpet, der de viktigste er nitrogen (N) og fosfor (P). Disse kan tilføres via miksing fra dypere vannmasser, tilfeldige fysiske prosesser som eddyer, oppstrømming langs kysten og vind (Elser et al., 2007; Falkowski, Barber & Smetacek, 1998; Wu, Sunda, Boyle & Karl, 2000). Norske oppdrettsanlegg har også gitt ekstra tilførsel av C, N og P til omkringliggende vannmasser (Wang, Olsen, Reitan & Olsen, 2012).

Spormetaller er involvert som kofaktorer i enzymer og proteiner som bidrar i metaboliske prosesser som fotosyntese, respirasjon og i assimileringen av makronæringsstoffer i fytoplankton. De mest kjente spormetallene i disse prosessene er Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn og Cd (Field, Behrenfeld, Randerson, & Falkowski, 1998; J. Wu, Sunda, Boyle, & Karl, 2000). Plankton tar opp de essensielle metallene som er nødvendig for biologiske prosesser fra omkringliggende vannmasser, noe som er nevnt som årsaken til at konsentrasjonen av disse er svært lav i havoverflaten hvor plankton befinner seg. De essensielle metallene finnes i konsentrasjoner mellom piko og nanomolar og på grunn av dette vil metallkonsentrasjonen være begrensende på fotosyntesen og opptaket og omdanningen av nitrogen i noen deler av havet. Spormetaller og fytoplankton har altså en gjensidig påvirkning på hverandre; spormetaller påvirker algeveksten, mens fytoplankton påvirker konsentrasjonen av spormetaller. Lenger ned i den vertikale vannkolonnen vil konsentrasjonen være høyere på grunn av mineralisering fra havbunnen (Field et al., 1998; Morel & Price, 2003; Wu et al., 2000).

Fytoplankton er avhengig av spesieringen til metallene, altså hvilken kjemisk form de befinner seg i. Stordelen av metallene i oppløst form befinner seg i ureaktive former ved havoverflaten, noe som antyder at de er bundet til ligander. I overflaten vil noen organismer ta opp spormetallene for å bruke dem i biologiske prosesser, noen binder dem i ikke- giftige komplekser, noen skiller dem fra kompleksene, noen reduserer metallene og noen oksiderer dem (Morel & Price, 2003).

Nitrogen er et makronæringsstoff som fytoplankton bruker i forholdet 106C/16N/1P, og dette forholdet er unikt for økosystemet i havet (Copin- Montegut & Copin- Montegut, 1983). Det er funnet at nitrogenfikseringen i seg selv er begrenset av tilgangen på Fe, se Figur 1. Det er mulig at lave spormetallkonsentrasjoner begrenser også andre trinn i nitrogensyklusen. For eksempel ser det ut til at lave kobberkonsentrasjoner i områder med lite oksygen gjør at det slippes ut N_2O i atmosfæren, siden viktige enzymer i prosessen er inaktiv uten kobber (Morel & Price, 2003). Et annet makronæringsstoff som er begrensende er fosfor, og også tilgangen til dette kan påvirkes av spormetaller (Wu et al., 2000). Oversikt over funksjoner for noen sporelementer er vist i Tabell 2 og Tabell 3.



Figur 1. A: Spormetallers rolle i nitrogenfiksering og B: essensielle spormetaller i fytoplankton ved C, P og N opptak (Morel & Price, 2003).

Tabell 2. Eksempler på bruk av sporelementer (Geotraces, 2013).

Sporelement	Eksempel på bruk
Fe	Essensiell mikronæringsstoff
Al	Sporing av Fe kilder (fra mineralstøv og andre)
Zn	Mikronæringsstoff; potensielt giftig ved høye konsentrasjoner.
Mn	Sporing av Fe kilder og redokssyklus
Cd	Essensielt mikronæringsstoff
Cu	Mikronæringsstoff; potensielt giftig ved høye konsentrasjoner
Stabile isotoper	
$\delta^{15}\text{N}$ (nitrat)	Moderne og palaeoproxy for nitrogensyklusen
$\Delta^{13}\text{C}$	Moderne og palaeoproxy for næringsinnholdet og havsirkulasjonen
Radioaktive isotoper	
^{230}Th	Konstant fluksmonitor i sedimenter, sporing i moderne havsirkulasjon og fjerning av partikler
^{231}Pa	Palaeoproxy for produktivitet og sirkulasjon
Radiogene isotoper	
Pb isotoper	Sporing for naturlige og kontaminerende kilder til havet
Nd isotoper	Sporing av naturlige kilder til TEI i havet

Tabell 3. Viktige biologiske prosesser i havet og metaller som antas å ha en fundamental rolle (SCOR, 2007).

<u>Biologisk prosess</u>	<u>Metall</u>
Karbonfiksering	<u>Fe, Mn</u>
CO ₂ /HCO ₃ ⁻ opptak	<u>Zn, Cd, Co</u>
<u>Silisiumopptak</u>	<u>Zn, Cd og Se</u>
<u>N₂ fiksering</u>	<u>Fe, Mo (Y?)</u>
<u>Denitrifikasjon</u>	<u>Cu, Fe, Mo</u>
<u>Nitrifikasjon</u>	<u>Cu, Fe, Mo</u>
<u>Metanoksidasjon</u>	<u>Cu</u>
<u>Remineraliserende prosesser</u>	<u>Zn, Fe</u>
<u>Utnyttelse av organisk N</u>	<u>Fe, Cu, Ni</u>
<u>Utnyttelse av organisk C</u>	<u>Zn</u>
<u>Dannelse av volatile arter</u>	<u>Fe, Cu, V</u>
<u>Syntese av fotopigmenter</u>	<u>Fe og andre</u>
<u>Giftig</u>	<u>Cu, As (Cd(+)) og Pb</u>

2.4 Sesongavhengige svingninger

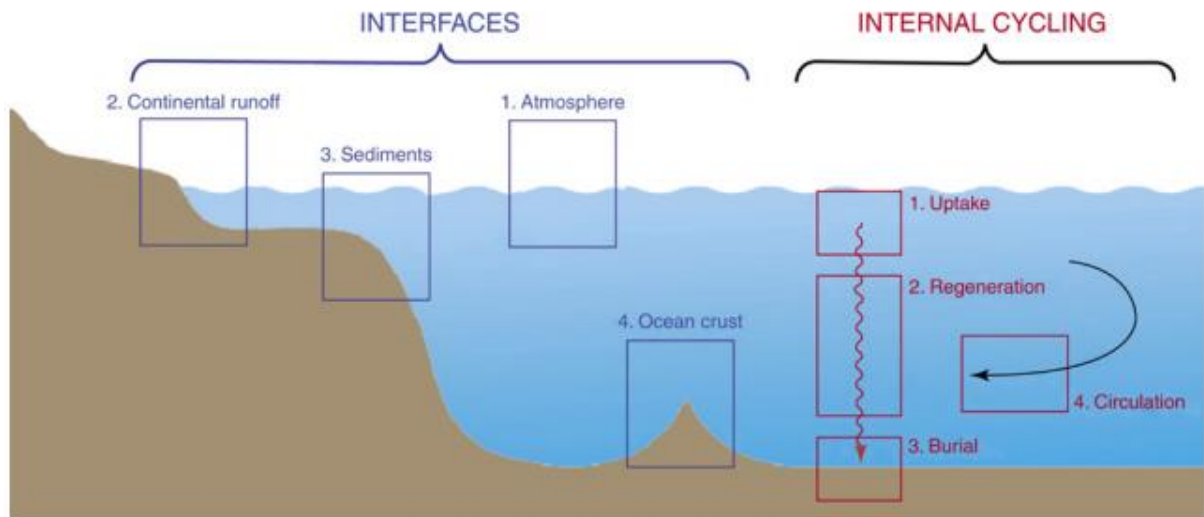
I tempererte marine områder er det rikelig med næringsstoffer gjennom vinteren og tidlig vår, før fytoplankton tar opp næringsstoffene ved våroppblomstringen. Dette fører til at veksten er næringsbegrenset gjennom hele sommerhalvåret. For eksempel fant Biller og Bruland (2013) at konsentrasjonen av Mn og Co var høyere på sensommeren enn tidlig vår. I områder med intensiv fiskeoppdrett kan tilførselen av næringsstoffer fra oppdrettsanleggene føre til økte konsentrasjoner også i sommerhalvåret (Grøttum & Beveridge, 2007). Dean, Shimmiel & Black (2007) undersøkte sedimenter i og rundt fiskeoppdrettsanlegg i Skottland, og fant at konsentrasjonen av sink og kadmium var lav et stykke fra fiskeoppdrettsanleggene i perioden mai- desember, men de økte i hele perioden. Unntaket her var kobberkonsentrasjonen, som

holdt seg stabil i hele perioden. Sedimentprøver fra mai viste at områder nært oppdrettsanleggene hadde høyere konsentrasjoner enn de et stykke unna.

Schendel et al. (2004) har analysert flokkuleringer i grensesnittet mellom vannkolonnen og sedimenter i en horisontal linje fra fiskeoppdrettsanlegg. De fant ingen synlige trender ved Fe, Al og Mn, men de så at konsentrasjonen av alle tre metallene var høyere et stykke i fra oppdrettsanlegget. Kilder til sink og kobber fra oppdrettsanlegg er som nevnt gjengroingsmidler og ufordøyd fiskefor. Konsentrasjonen av Cu viste ingen trender verken horisontalt eller vertikalt, men flere av prøvestasjonene viste konsentrasjoner som var høyere enn anbefalt. Sink viste høyest konsentrasjon like ved anlegget, mens det om lag 100 meter vekk i en horisontal linje var tilbake på bakgrunnsnivå. Resultatene i studiet viste også at flokkuleringer kan fungere som transport for Al, Fe og Mn bort fra oppdrettsanleggene (Schendel et al., 2004). Flere studier har vist samme resultater der sedimenter nært fiskeoppdrettsanlegg har hatt forhøyede verdier av sink og kobber (Burrige et al., 2010). Horgheim (2013) fant en generell trend der konsentrasjonen av mikronæringsstoffene Fe, Mo, Mn, Cu, Co, Zn og Cd hadde høyere konsentrasjoner i februar enn det var i april når algeoppblomstringen startet.

2.5 Kilder og sluk for sporelementer.

Sporelementer tilføres havet fra jordskorpa. Dette skjer via atmosfærisk transport, tilførsel via elver og grunnvann, sedimentering og remineralisering og erosjon fra havbunnen (Middag, 2013; SCOR, 2007). Tilgjengeligheten avhenger også av sporelementenes interne sykluser, se Figur 2.



Figur 2. Skjematisk oversikt over spredning og tilførsel av sporelementer til vannkolonnen (SCOR, 2007). «Interfaces» viser eksterne kilder og sluk for sporelementer, mens «internal cycling» beskriver interne sykluser.

2.5.1 Atmosfærisk transport

Partikler som støv og aerosoler fraktes med vind fra fastlandet og utover havene og avsettes som oftest i havene med nedbør. Geografisk er denne tilførselen sporadisk og mengden tilført varierer kraftig. Aerosoler tilføres atmosfæren via sjøsprøyt og fordampning/kondensasjon. De produseres også via forbrenningsreaksjoner med høy temperatur, for eksempel i industri som krever forbrenning av olje, gass og kull (SCOR, 2007).

Foreløpig er bare noen få sporelementer undersøkt og koblet til atmosfærisk transport, dette gjelder spesielt tungtløselige mikronæringsstoffer som Fe, Zn, Mn og Co. Dette er en viktig kilde for å opprettholde nødvendige konsentrasjoner av disse metallene i vannoverflaten. Atmosfærisk transport er også en viktig kilde til Pb, Al, As, Se, Sn, V, Cd og til dels Hg. Hvor stor rolle atmosfærisk transport spiller for tilførselen av sporelementer avhenger av løseligheten til aerosolene og kjemisk spesiering av metallene (Field et al., 1998; Morel & Price, 2003; SCOR, 2007). Atmosfærisk transport er en viktig kilde for REE, sammen med elveutløp og strømninger (SCOR, 2007; Piper, 1974).

2.5.2 Elver og grunnvann

Elver og grunnvann tilfører sporelementer til vannkolonnen i form av oppløst materiale, kolloider og partikler. Hovedkilden til REE antas å være via elver, der de vaskes ut fra steiner og jordsmonn og ut i elven. Hvilken form de befinner seg i avhenger av deres vannkjemi og elvens fysiske miljø (Piper, 1974; SCOR, 2007). I estuarier mikses sjøvann og ferskvann, og via denne miksingene kan kolloider koaguleres og sedimenter. Undersøkelser av Hoyle,

Elderfield, Gledhill, and Greaves (1984) og Martin, Høgdahl, and Philippot (1976) har vist at så mye som 50- 95% av REE tilført via elver kan fjernes i estuarier. Dette gjelder hvis elva inneholder mye organisk materiale, og hvis det motsatte gjelder vil svært lite av REE fjernes. REE fjernes fra vannkolonnen via biologisk opptak og adsorpsjon på partikler som synker til bunnen (De Baar et al., 1985; SCOR, 2007).

Noen sporelementer tilføres også direkte til havet via avrenning. Partiklene i avrenningen kommer fra værprosesser på stein, avfallsvann, kloakk og overflatevann (Field et al., 1998). Isen på og rundt Grønland og Arktis kan inneholde store mengder sedimenter. Disse består av suspenderte partikler og aerosoler som kan fraktes med havstrømmene til nærliggende havområder når isen smelter. Dette kan være en vesentlig bidragsyter til sporelementer i enkelte områder. Menneskeskapt erosjon fra kysten kan også bidra til ekstra tilførsel til havbassenget, men effektene av denne kilden er foreløpig ikke grundig undersøkt. Andre lokale, antropogene kilder er avrenning fra avskogning, jordbruk og akvakultur (SCOR, 2007).

2.5.3 Sedimentering og remineralisering

Sedimenter kan fungere både som kilde og sluk for sporelementer, men mye av sporelementene som tilføres havet begraves for godt (SCOR, 2007). Etter at sporelementene tas opp av plankton kan de fjernes fra vannkolonnen ved at de sedimenteres sammen med biologisk materiale på havbunnen. Dette gjelder spesielt større fytoplankton og det kan ofte være pakket inn i avføring fra zooplankton (Morel & Price, 2003). Studier av Bruland og Biller (2013) har vist at sedimentering er et spesielt viktig sluk for Mn, Fe, Co og Cu. Denne sedimenteringen balanseres delvis av en oppgående fluks av metaller som remineraliseres ved havbunnen av heterotrofe bakterier. Mye av plantematerialet remineraliseres også ved havoverflaten (Morel & Price, 2003). Dermed er syklusen av sporelementer raskere i overflaten, enn den vertikale transporten.

Avfall fra kystlinjen kan sedimenteres og remineraliseres, noe som tilfører blant annet sporelementer til vannkolonnen. Oksiderte former av Fe og Mn tilføres havet via avrenning og avsettes på havbunnen. Et reduserende miljø vil da redusere sporelementene til labile former. Dette er en del av Fe- Mn syklusen.

2.5.4 Havskorpen

Sjøvann kan sile ned i sprekker i havskorpen og varmes opp. Dermed stiger det og ved høye nok temperaturer setter det i gang kjemiske reaksjoner som frigjør bundne sporelementer.

Denne kilden er avhengig av åpne sprekker i havskorpen og dermed forbeholdt bare de områdene som har disse (SCOR, 2007).

2.6 Interne sykluser

Sporelementenes interne sykluser er transportprosesser og transformasjoner. Elementene kan være i kolloidal tilstand (10 nm-0,2 μm), løst (<0,2 μm) eller i partikulær form (>0,2 μm). Transport innebærer bevegelse med havstrømmene som kan frakte dem over store avstander, og vertikal transport i form av at de diffunderer oppover og synker. To hovedsykluser, den biologiske syklusen og Fe/Mn- syklusen, ser ut til å ha størst innvirkning på fordelingen av REE (De Baar et al., 1985; SCOR, 2007).

2.6.1 Biologisk syklus

Sporelementene tas opp i fytoplankton og avsettes på havskorpen sammen med dødt plantemateriale. Med havstrømmene kan regenerert materiale bringes til overflaten igjen. Dette er den biologiske syklusen og sporelementene kan repetere denne syklusen mange ganger før de til slutt blir begravd i sedimentene (SCOR, 2007). Dette er en syklus som i noen grad påvirker konsentrasjonen av løst REE, da noen av dem er biologisk aktive (De Baar et al., 1985). Tabell 1 viser hvilke av spormetallene som er resirkulerende metaller (RM). Biologisk opptak i fytoplankton gir en vertikal profil med lave konsentrasjoner i overflaten og økende konsentrasjoner nedover i vannmassene. Eksempler på metaller som viser denne profilen er biologisk aktive metaller som Ni, Cu og Cd (Stumm & Morgan, 1996).

Som et resultat av at de tas opp av plankton er det lite spormetaller i overflaten, dette gjelder derimot ikke for Mn. Mn fjernes kontinuerlig, og konsentrasjonen av dette metallet minker i takt med dyphavets alder. På grunn av dette vil konsentrasjonen av Mn i stor grad påvirkes av lokale kilder og sluk. Høyere konsentrasjoner av Mangan på havoverflaten skyldes atmosfærisk nedfall, avrenning fra skråninger langs havbassenget og miksing med kystvann (Elderfield et al., 1990; Stumm & Morgan, 1996).

Pb og Al er ikke biologisk aktiv og de tilføres til havoverflaten via vind og avrenning. Dette er partikkel-elskende metaller som adsorberes på overflaten til biotiske eller abiotiske materialer som synker og avsettes på havbunnen. Derfor er konsentrasjonen av ikke-biologisk aktive metaller høyest i overflaten og synker med dybden. Mange av sporelementene som fraktes på denne måten regenereres ved havbunnen, men det kan ta år til flere tiår før disse eventuelt når havoverflaten igjen. Sporelementer vil enten kompleksere med ligander i vannet eller adsorberes på overflater. Affiniteten de har til overflater avhenger av deres kjemiske

spesiering, som blant annet avhenger av pH i vannet og det marine miljøet. (Ardelan, 2014; Stumm & Morgan, 1996). Lette REE har større affinitet for overflater enn tyngre REE, dette gjelder spesielt overflater bestående av karboksylgrupper. Adsorpsjon på overflater konkurrerer med at REE kompleksere med karbonat (Byrne & Kim, 1990; Piper, 1974). Denne typen adsorpsjon og resuspensjon kontrollerer i stor grad fordelingen og tilgjengeligheten av REE i havet (De Baar et al., 1985)

2.6.2 Fe/Mn syklus

Når sedimenter tilføres biologisk avfall vil det organiske avfallet brytes ned. Denne oksidasjonsprosessen utføres av bakterier ved at de forbruker oksygen. Etter hvert som tilgangen på oksygen minker blir det anaerobe forhold, og bakteriene bruker andre elektronakseptorer som for eksempel NO_3 , Fe(III) , SO_4 og Mn(IV) i oksideringen. Disse vil da reduseres og løses fra sedimentene. Metallene kommer ut i oksygenfattig vann og stiger oppover til vannet blir mer oksygenrikt. Fe(II) og Mn(II) vil da oksideres og felles ut og akkumulere på sedimentene igjen. Denne syklusen kalles Fe/Mn- syklusen.

I Fe/Mn- syklusen vil sporelementer og tungmetaller adsorbere på overflaten til metallene og avsettes i sedimentene (Ardelan et al., 2012). REE som er mest stabil på formen REE(III), altså alle sjeldne jordarter bortsett fra Ce og Eu, er kontrollert av adsorpsjon på Fe og Mn i Fe/Mn syklusen. Disse frigjøres ved eller i nærheten av havbunnen når sedimentene løses opp. En viktig oppgave til Fe/Mn- syklusen er dermed å virke som et sluk for disse metallene (De Baar, Bacon, & Brewer, 1983; de Baar, German, Elderfield, & van Gaans, 1988). Elderfield et al. (1990) oppdaget at det var høyere konsentrasjoner av tyngre REE i sjøvann og dette skyldes at disse blir stabilisert ved kompleksing med uorganiske partikler.

I områder med mye akvakultur vil det tilføres mye nytt organisk materiale og noe av det vil akkumulere på overflaten av sedimentene. Derfor har sedimenter under oppdrettsanlegg større forekomster av organisk materiale og en får anaerobe eller delvis anaerobe forhold (Skogen et al., 2009). Når dette skjer blir Fe/Mn- syklusen forstyrret og andre partikkelelskende eller redokssensitive metaller kan mobiliseres i større grad. Hvis det observeres forhøyde konsentrasjoner av denne typen elementer kan disse brukes som en indikator for påvirkning fra akvakultur (Ardelan, 2014).

O_2 - innholdet i sjøvann synker med økende dybde, samtidig som konsentrasjonen av REE øker. Allerede etter 10- 40 meter ned under havoverflaten kan en se et grensesnitt mellom aerobe og anaerobe forhold. I dette sjiktet øker konsentrasjonen av REE kraftig og denne

økningen er sammenfallende med økt konsentrasjon av Mn. REE- syklusen er her sammenfallende med Mn- syklusen, men ikke med Fe, siden Mn (IV) reduseres lettere enn Fe (III). Dermed ser det ut til at Mn- syklusen kan foregå ved flere dybder (de Baar et al., 1988; German, Holliday, & Elderfield, 1991).

Elderfield et al. (1990) rapporterer et framtrødende mønster i marin geokjemi. Det er at Ce i stor grad fjernes fra det marine miljøet, ved at løst Ce^{3+} oksideres til uløselige former av Ce (IV). Konsentrasjonen av Ce har også en økning i skillet mellom anaerobt og aerobt vann. Dette tyder på at Ce blir drevet av en egen redokssyklus, analogt med Mn/Fe- syklusen, og at kystnære sedimenter i anaerobt miljø er en kilde til Ce i sjøvann (De Baar et al., 1985; de Baar, 1983).

Det har også blitt rapportert at Ce i stor grad tas opp av primærprodusenter (fytoplankton) og planteetere. Ce tilgjengelig i sjøvann er inkorporert i avføring, som synker til bunnen. Dette kan være et hovedsluk i sjøvann for dette sporelementet (Elderfield et al., 1990).

Fe, Co og Zn brukes som mikronæringsstoffer, og vil i stor grad fjernes i vannoverflaten på grunn av biologisk opptak (Morel & Price, 2003).

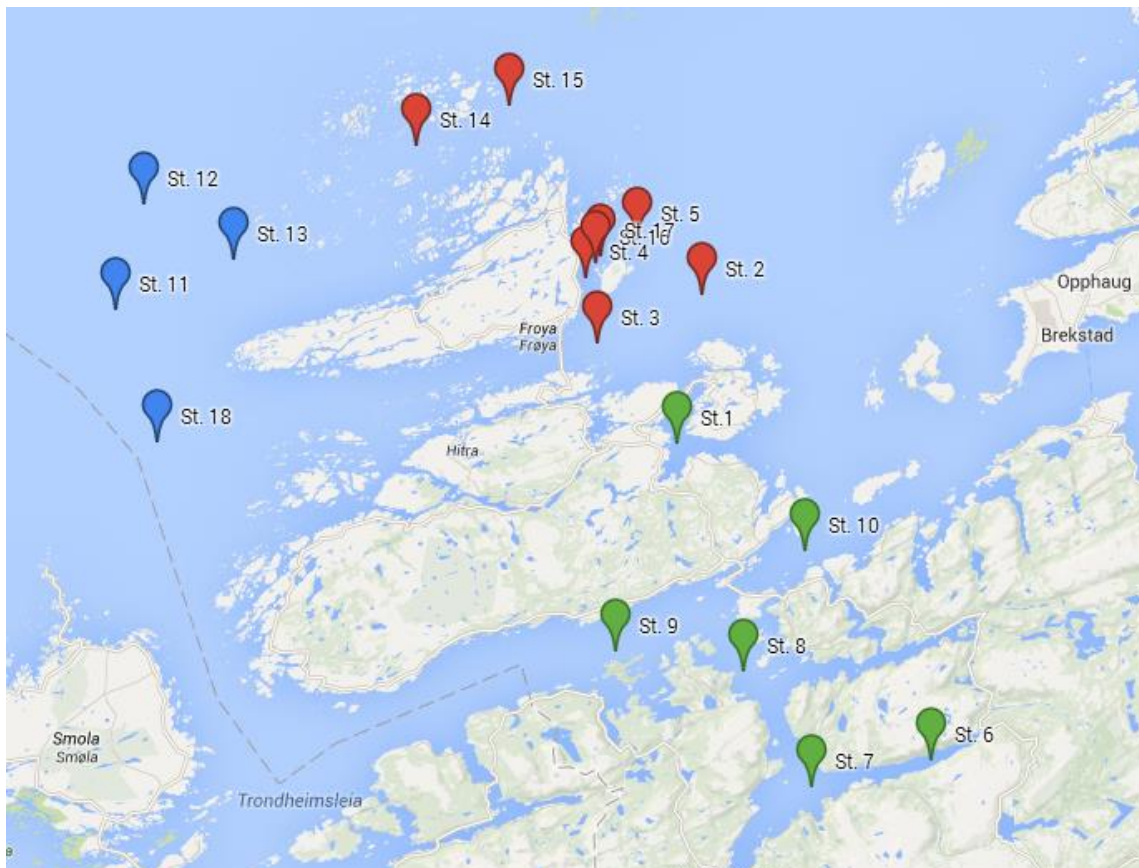
3. Materialer og metoder

I denne oppgaven har prøver blitt samlet inn på forskjellige stasjoner i Trondheimsleia, Snillfjorden og rundt øyene Hitra og Frøya og omegn som ligger utenfor kysten av Midt-Norge. Det er blitt brukt tre forskjellige prøvemethoder for å sikre prøve kvaliteten, dette er direkte prøver, DGT og direkte tilsetning av chelex-100.

3.1 Studieområdet

Prøvene er tatt i området rundt øyene Hitra og Frøya, Hemnfjorden og Snillfjorden. Hemnfjorden går fra Trondheimsleia innenfor Hitra og er 25 km lang. Snillfjorden utgjør en arm av Hemnfjorden og strekker seg nordøst i landet (Haugen, 2009), se Figur 3 for stasjoner. Røde merker viser posisjonen til stasjoner som inngår i området oppdrett åpent, grønn farge viser oppdrett skjermet og blå merker viser posisjon til stasjoner i referanseområdet.

Regionen Hitra, Frøya og Snillfjord står for nesten halvparten av Sør- Trøndelags totale verdiskapning, eksklusiv olje og gass. Næringslivet er i sterk grad bygget opp rundt akvakultur, og dette medfører høy tetthet av oppdrettsanlegg for laks i regionen (F. Kommune, 2012; H.Kommune, 2011). Figur 4 viser lokalisasjon for lakseoppdrettsanlegg per 06.02.2014.



Figur 3. Lokalisering av stasjoner der prøvetaking ble foretatt. Grønn farge markerer stasjoner i området oppdrett skjermet, rød markerer oppdrett åpent og blå markerer stasjoner i referanseområdet.



Figur 4. Oversikt over lakseoppdrett i studieområdet starten av februar 2014. De røde merkene illustrerer lakseoppdrettsanlegg (Fiskeridirektoratet, 2014).

3.2 Vasking av DGT- enheter, prøveflasker, prøverør, flasker og chelex-100.

Chelex flasker

For innsamling av vann til Chelex-100 ble plastflasker (250 mL) brukt. De var brukt til det samme tidligere og ble først skylt med Milli- Q vann ($18,2\Omega$) og deretter fylt med salpetersyre (HNO_3 , ca 0,7 M, UP). Slik sto de til neste dag før de ble tømt og skylt tre ganger med MQ-vann. Skyllingen ble gjort gradvis der mengden vann økte litt for hver skylling. Denne skyllemetoden ble brukt ved all vasking av utstyr. Etter vasking ble flaskene merket og pakket

inn i to lag med plastposer for å sikre at de holdt seg ren til tokt. Ved prøvetaking ble flaskene skylt med prøven før de ble fylt helt opp. Prøvetakingsutstyr ble vasket med syre for å fjerne kontaminering ved hjelp av ionebytting (Batley & Gardner, 1977).

Chelex- 100

Chelex- 100 i originalflaske ble tilsatt ultraren salpetersyre (HNO_3 , 2 M) til det dekket all chelex- 100 slurry og satt på shaker i en time. Chelex-100 mister evnen til å shelatere hvis den hydrogeneres lengre enn noen få timer (Öztürk, Steinnes & Sakshaug, 2002). Syren ble så helt ut og chelex- 100 ble skylt fem ganger med MQ- vann. Ammoniumhydroksid (NH_4OH , 1 M, ca 10 ml) ble tilsatt og sto til blandingen luktet av ammonium (NH_4). Slurry ble helt på en syrevasket pipetteflaske og pakket inn i to lag med plastposer til tokt.

Prøverør til direkteprøver

Rørene (10 mL) ble fylt med UP salpetersyre (HNO_3 , 0,6 M) og ble stående med det i til de skulle fylles med prøver. Rørene ble skylt tre ganger med sjøvann før de fyltes helt opp.

DGT- enheter

Tomme DGT- hetter ble lagt i en syrevasket boks og denne ble så fylt med UP HNO_3 (2 M). Boksen ble så satt på shaker over natten. Påfølgende dag ble hettene skylt fem ganger med MQ- vann. Filter til DGT ble vasket med samme prosedyre. Beholdere med diffusjonsgele og chelex-100 gel ble fylt med salpetersyre (HNO_3 , 0,5 M, UP) og satt på shaker i ca tre timer. De ble så skylt med MQ- vann fem ganger. Chelex- 100 gel ble så tilsatt ammoniumhydroksid (NH_4OH , 0,5 M, UP) og sto slik ca en time til det var tydelig ammoniumlukt. DGT- enhetene ble så montert som beskrevet i avsnitt 3.5 på renromlaboratoriet og pakket i to lag med plastposer. Enhetene ble lagret i kjøleskap inntil bruk for å unngå bakterievekst (Zhang, 2003).

Flasker til DGT

Flaskene som DGT ble lagt i og fylt med prøvevann var tidligere brukt til samme formål. De ble skylt en gang med MQ- vann før de ble fylt med salpetersyre (HNO_3 , 0,7 M, UP) og sto slik til neste dag. Dagen etter ble de skylt tre ganger med MQ- vann og pakket i to lag med plastposer. Ved prøvetaking ble flaskene skylt med prøvevannet før de ble fylt med om lag 1,5 L sjøvann.

Polypropylen sentrifugerør

Rørene som ble brukt til analyse ble vasket i tre steg. Først ble de lagt i syrebad (HNO_3 , 3 M, UP) i tre dager før de ble tatt opp og skylt 4 ganger. I neste steg ble de fylt med 0,5 M UP salpetersyre og sto slik i 2 dager før de ble skylt med MQ- vann tre ganger. I tredje trinn ble rørene fylt med 0,1 M UP salpetersyre før de til slutt ble skylt 5 ganger med MQ- vann.

3.3 Prøvetaking og lab- prosedyre

Sjøvannsprøvene ble samlet inn over to perioder, forsommeren og sensommeren. Første innsamlingsperiode var 11. – 13. juni 2013 og andre tokt var 20- 22. august 2013.

Prøvetakingen ble utført fra NTNU's forskningsfartøy R/V Gunnerus som er utstyrt med oppdatert teknologi innen biologi og oseanografi (Linde, 2014). Prøvene ble hentet opp med en GO- FLO som er en teflondekt prøvetaker som ved hjelp av trykk åpnes på ca ti meters dybde og tar inn vann. Den stenges med et lodd som slippes langs wiren og dras opp til overflaten, Figur 5 viser prøvetakeren som ble brukt. Prøvevannet ble tappet i syrevaskede prøverør og flasker.

På en stasjon ble sjøvann til prøvetaking hentet opp med niskin i tillegg til GO- FLO for å sammenligne resultatene for disse. Dette er en fjærutløst prøvetaker med sterile vannbeholdere som kan ta vannprøver på alle dyp (Niskin., 1962). Det ble tatt integrerte prøver på 4-8 meters dyp. Figur 6 viser prøvetaking med Niskin.



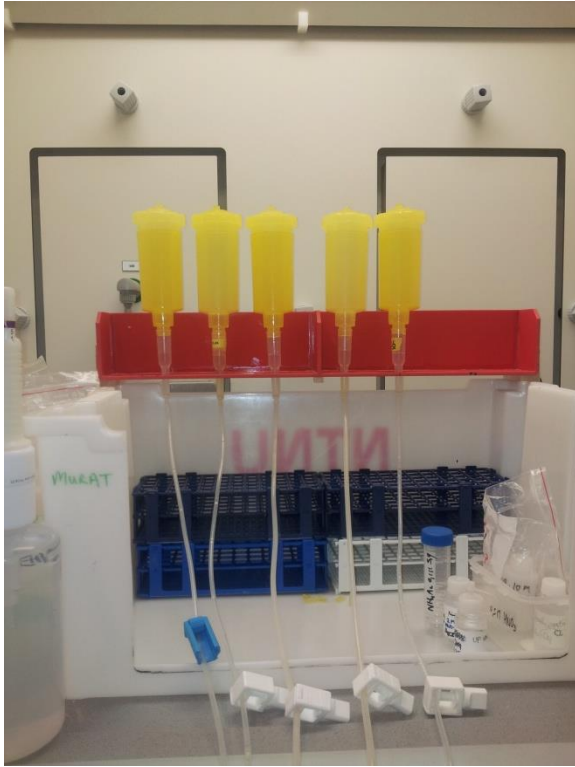
Figur 5. GO- FLO prøvetaker.



Figur 6. Niskin prøvetaker.

Chelex- 100

Syrevaskede 250 mL flasker ble skylt tre ganger med prøvevann, med økende mengde vann. Flaskene ble så fylt helt opp og tilsatt 5 dråper chelex- 100 slurry før de ble pakket i plastposer og satt på shaker i 3 døgn. For å unngå bakterievekst ble prøvene lagret i kjøleskap inntil de skulle filtreres. På renromlaboratoriet ble flaskene veid og innholdet ble så helt i hver sin gule kolonne som var koblet til syrevaskede kromatografikolonner. Chelex-100 slurry med metaller ble samlet opp i filteret, mens sjøvannet ble ledet ned i en avfallsbøtte med en gummislange, se Figur 7 for oppsettet. Filtreringshastigheten ble kontrollert slik at sjøvannet dryppet sakte ned i avfallsbøtta. Slurry med metaller ble så skylt med MQ- vann (5 mL) og pH ble justert til å være mellom 6-9 ved å tilsette ammoniumacetatbuffer (NH_4Ac , 5 mL, ca 1.7 M). Slurry ble skylt igjen med MQ- vann (5 mL) og kromatografikolonnen ble så tettet med en plasthette og topp, og det ble tilsatt salpetersyre (HNO_3 , 1 mL, 2 M, UP). Kolonnen sto slik i 5 minutter før den ble ristet og deretter sto den slik i 15 minutter. Syre med metaller ble så skylt ned i et syrevasket prøverør. Plasthetten ble satt på igjen og det ble tilsatt salpetersyre (HNO_3 , 4 mL, 0,25 M, UP) til kolonnen før den sto slik i 5 minutter. Den ble så ristet, ventet i 5 nye minutter og innholdet ble til slutt skylt ned i samme syrevaskede prøverør (Öztürk et al., 2002). Prøverøret ble merket og sendt til analyse. Flasken prøven ble tatt i ble veid på nytt etter at den var tømt, for å finne eksakt mengde prøve. 17 blankprøver ble preparert på samme måte, uten tilsetning av sjøvann.



Figur 7. Oppsett av gul kolonne over kromatografikolonne for filtrering av chelex-100.

Direkteprøver

Teflonrørene til direkteprøver ble skylt tre ganger med prøvevann, der mengden vann økte litt for hver gang. De ble så fylt med ca 9 mL vann og tilsatt 3 dråper konsentrert UP salpetersyre (HNO_3 , 14,4M) på renromlaboratoriet, slik at de totalt hadde en konsentrasjon på 0,1 M. Det ble tatt 3 paralleller for hver stasjon.

DGT

De syrevasket flaskene til DGT ble skylt med prøvevann to ganger før de ble fylt med ca 1,5 L og tre DGT ble lagt i hver flaske. Flaskene ble så pakket i plast og lagt på shaker i om lag 3 døgn, nøyaktig tid for start og slutt ble notert. DGT ble så tatt ut av flaskene og mengde vann ble målt. DGT'ene ble lagret i kjøleskap inntil preparering for å unngå bakterievekst.

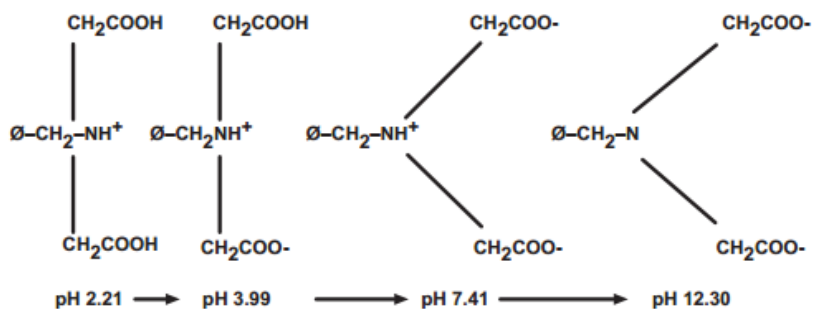
Prepareringen ble utført på renromlaboratoriet og DGT ble åpnet på et syrevasket teflonark. Plasthette, filter og diffusjonsgele ble fjernet mens chelex-100 gelen ble lagt i et syrevasket prøverør. Det ble tilsatt salpetersyre (HNO_3 , 1 mL, 3 M, UP) og rørene ble satt på shaker i minimum 12 timer. Syre, uten chelex-100 gele, ble overført til et nytt syrevasket prøverør og røret med gele ble skylt i to omganger med MQ- vann (1mL + 3 mL) som ble overført til det

nye prøverøret. Dette for å få med alle ekstraherte metaller. 12 blankprøver ble preparert ved samme metode, men da ble ikke DGT lagt i sjøvann.

3.4 Chelex- 100

Løselighet, spredning, adsorpsjon og biologisk aktivitet til metaller i naturlig vann er avhengig av specieringen til metallet. Metallene kan være bundet til organiske eller uorganiske komponenter som metallkomplekser. Da bindes metallet til en ligand, og produktet av et metallion og et ligand kalles kompleks. Hvis ligandet bindes til metalletionet på mer enn et sted kalles det chelat, og det er på denne måten chelex- 100 bindes til metallioner (Laboratories, 2000; Manahan, 2010). Siden liganden bindes på mer enn et sted til metallionet er chelater mer stabil (Manahan, 2010).

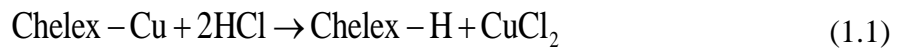
I denne oppgaven er Chelex-100 både tilsatt direkte i sjøvannsprøver og som chelaterende komponent i DGT. Chelex- 100 inneholder den parede styren iminodiacetat ioner som fungerer som shelaterende grupper i bindingen til metallioner. Det virker selektivt overfor metallene kobber, jern og andre tungmetaller og bindes sterkere til disse. Selektiviteten avhenger av ionestyrke, pH og tilstedeværelsen av andre kompleksdannende komponenter. Prinsippet bak komplekseringen er ionebytting. Den er stabil fra pH 2- 14, men ionebyttingen er høyest når pH er over 4. Metaller fra løsningen som komplekserer med chelex erstattes av ioner som opprinnelig var bundet til chelex (Laboratories, 2000). Figuren nedenfor viser ulike zwitterion- former for chelex-100 som funksjon av pH.



Figur 8. Switterionformer av chelex-100 som funksjon av pH.

Når prøvene skal prepareres for analyse tilsettes syre for å ekstrahere metallene fra harpiksen. Ved å senke pH til under 2 vil harpiksen bindes til H⁺- ioner og metallionene frigjøres. Dette

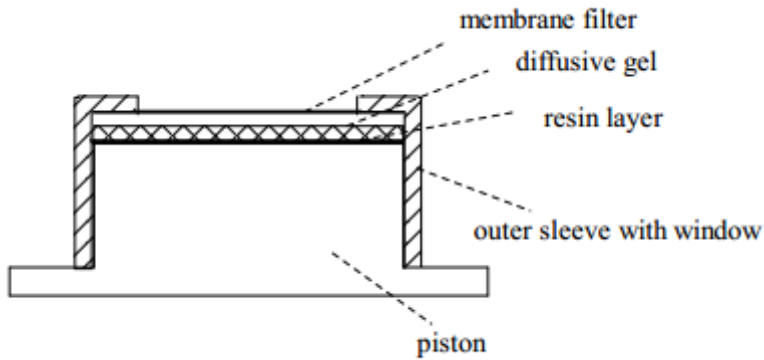
ble gjort på renromlaboratoriet etter at chelex var filtrert ut fra sjøvannet. Et eksempel med kobber er vist i likning (1.1) (Laboratories, 2000).



3.5 DGT

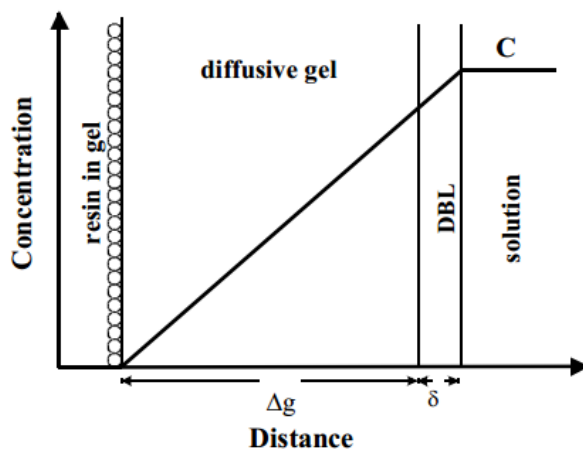
”Diffusive gradients in thin films”, DGT, er en prøvetaker som blant annet brukes til å akkumulere labile metaller i vann (Dahlqvist et al., 2004; Zhang & Davison, 1995). I denne oppgaven er de blitt brukt til å akkumulere spormetaller i sjøvann, men prøvetakeren kan også brukes til å finne konsentrasjoner i jord og sedimenter (Zhang, 2003). Tidligere har ultrafiltrering blitt brukt til å finne specier av metaller i naturlig vann. Denne metoden er komplisert og innebærer innsamling og lagring av vannprøver, noe som kan medføre mikrobiell aktivitet og oksidering av metaller med påfølgende endring av specieringen (Buffle & Leppard, 1995). Fordelen med DGT er at den prekonsentrerer in situ, og ionene akkumuleres kontinuerlig når prøvetakerne senkes i vann. Dermed unngås de nevnte problemer med lagring (Forsberg, Dahlqvist, Gelting- Nyström & Ingri, 2006; Zhang & Davison, 1995). Den funksjonelle gruppen til chelex-100, iminodiacetic syre, bindes sterkt til metallioner og konkurrerer med naturlige ligander. I tillegg vil porestørrelse på filter og diffusjonsgele avgjøre hvor store komplekser som slipper igjennom. Dermed akkumulerer denne metoden labile deler av specien, som er en fordel med prøvemethoden (Zhang & Davison, 1995). Prøvetakeren er i tillegg rimelig, rask og enkel å bruke (Dahlqvist et al., 2004).

Prøvetakeren består av en plastbase som dekkes med en selektiv absorbent, i dette tilfellet chelex-100 gel, en diffusjonsgele og et filter, før det settes en plasthette på toppen, se Figur 9. Når prøvetakeren settes i vannprøven må ionene diffundere gjennom filteret og diffusjonsgelen for å nå chelex- 100 gelen hvor de bindes (Zhang & Davison, 1995).



Figur 9. Oppsett av en DGT prøvetaker (Zhang, 2003).

Chelex-100 gelen er ionebytende og selektiv for spormetaller, og denne separeres som nevnt fra bulkløsningen med et ionepermeabelt gelelag. Dette har tykkelsen Δg (0,093 cm i denne oppgaven) og porestørrelsen er slik at frie metallioner, uorganiske metallkomplekser og små organiske metallkomplekser diffunderer (Zhang & Davison, 1995; Zhang, Davison & Grime, 1995). Metallene komplekseres med chelex og kort tid etter nedsenkning i vannprøve dannes en diffusjonsgradient som kan relateres direkte til konsentrasjonen i løsningen og tiden den har stått i løsningen, se Figur 10. Når DGT'en plasseres i medium med strømmer og bevegelse, slik som elver og miksede sjøer, er målingen kvantitativ og kan brukes som en analytisk metode (Dunn, Teasdale, Warnken & Schleich, 2003; Zhang, 2003).



Figur 10. Skjematisk oppsett av likevekt konsentrasjonsgradient som oppstår i kontakt med vannløsning (Zhang, 2003).

Beregninger

DBL i figur 10 referer til grenseområdet mellom bulkløsningen og filteret og denne har tykkelsen δ . Dersom denne er liten i forhold til Δg og konsentrasjonsgradienten innstilles raskt kan fluksen til et ion gjennom diffusjonsgel og filter, J ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), uttrykkes ved Ficks lov som vist i likning (1.2). En diffusjonskoeffisient, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) er bestemt for hvert ion og C (mol cm^{-3}) er bulkkonsentrasjonen.

$$J = \frac{DC}{\Delta g} \quad (1.2)$$

Tabell 4 viser tabellverdi for diffusjonskoeffisientene som ble brukt i denne oppgaven. Da det ikke lot seg gjøre å finne data for alle metaller analysert, så er det brukt tabellverdier for andre metaller. Både ioneradius og ladning påvirker diffusjonskoeffisienten, men det er antatt at ladning gir størst innvirkning. Derfor er det brukt samme diffusjonskoeffisient for metaller med samme ladning. I oppgaven er det antatt at REE finnes på formen REE(III), bortsett fra Ce^{4+} og Eu^{2+} .

Tabell 4. Diffusjonskoeffisienter for metallioner i DGT (Zhang, 2003).

Temperatur	Diffusjonskoeffisient ($10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$)										
$^{\circ}\text{C}$	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
19	11,93	4,02	5,15	5,02	4,27	5,27	5,17	4,95	4,88	6,79	5,14

Når prøvetakeren tas opp av prøveløsningen tas filter og diffusjonsgel vekk og metallionene i chelex-100 gel ekstraheres i syre. Konsentrasjonen i bulkløsningen måles i denne oppgaven med ICP- MS. Bare en del av de bundne metallionene ekstraheres, andelen som elueres angis med elueringsfaktoren f_e . For Fe er elueringsfaktoren 0.7, mens for alle andre metaller brukes faktoren 0.8 når en bruker 1 eller 2 M UP HNO_3 til ekstraheringen (Zhang, 2003).

Akkumulert masse, målt i mol, kan da beregnes med likning (1.3). C_e er konsentrasjonen i eluenten, V_e er volum av eluenten og V_g er volum av gel (Zhang, 2003; Zhang & Davison, 1995).

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (1.3)$$

M brukes så til å finne flux av metallioner gjennom diffusjonsgel, som har et kjent overflateareal, A. Denne kan beregnes med likning (1.4) (Zhang, 2003).

$$J = \frac{M}{At} \quad (1.4)$$

Ved å kombinere likning (1.2) og (1.4) kan bulkkonsentrasjonen, C, beregnes ved kjente verdier for Δg (0,093 cm), diffusjonskoeffisienten D, tiden t og overflateareal A (3,14 cm²):

$$C = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (1.5)$$

Tiden prøvetakerne og prøven står på shaker er viktig. De må stå lenge nok til å få en stabil gradient, men bør ikke stå så lenge at det dannes bakterievekst, da dette vil øke diffusjonstykkelsen (Dunn et al., 2003).

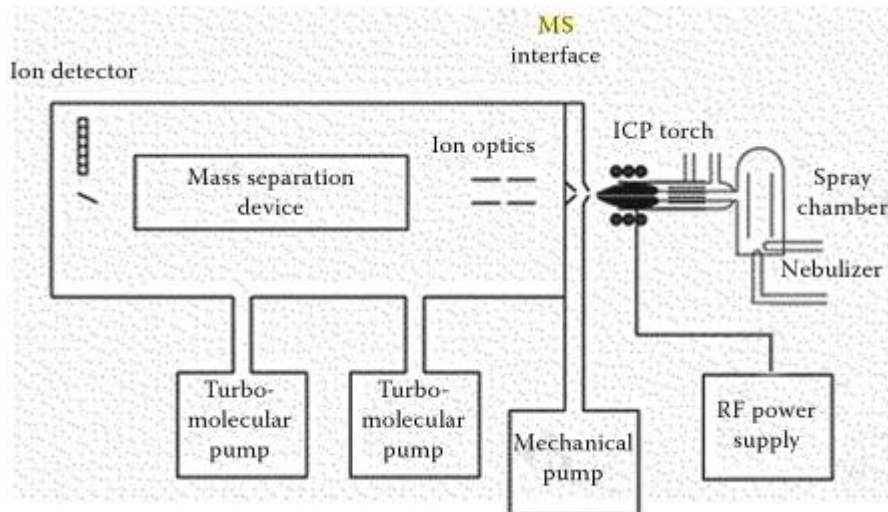
3.6 Analyse

ICP- MS

Etter at prøvene ble preparert på renromlaboratoriet ble de analysert med ”inductively coupled plasma- mass spectrometry” (ICP- MS). Dette apparatet analyserer flere elementer med et vidt spenn av konsentrasjoner i en og samme prøve. Den måler med høy sensitivitet og nøyaktighet og har få interferenser. Det er derfor godt egnet til å analysere sporelementer (Jenner, Jackson & Fryer (1990); Milne, Landing, Bizimis & Morton, 2010; Taylor, 2001; Thomas, 2013).

Ved analyse leveres prøven inn i prøve introduksjonssystemet, som består av spray- og forstøverkammer. Dette er en sårbar del av analysen, da det påvirker kvaliteten og deteksjonsgrensen. Alle prøvene analysert med HR- ICP- MS i denne oppgaven var væske. Apparatet som ble brukt i denne oppgaven er utstyrt med et støvbeskyttende kammer som dekker prøvene før den pumpes inn i forstøveren med en hastighet på 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Lierhagen, 2014). I forstøverkammeret blir prøven konvertert til aerosoler og spraykammeret sørger for at bare små dråper føres videre til plasmaet (Thomas, 2013). Plasmaet består av en elektrisk nøytral gass med frie kationer og elektroner, i dette tilfellet argon og metan. Denne gassen reagerer i liten grad med analytten og den er ren slik at en unngår interferenser. I den analytiske sonen har plasmaet en temperatur på 6000-7000 Kelvin. Akselererte elektroner i

plasmaet ioniserer analytten og avhengig av hvilke grunnstoffer som finnes i prøven får en ulike isotoper. Induktivt kopleet plasma (ICP) betyr at plasmaet er dannet ved å koble energien fra en RF generator til et magnetfelt (Taylor, 2001; Thomas, 2013).



Figur 11. Grunnleggende instrumentelle komponenter i et ICP massespektrometer (Thomas, 2001).

Etter at analytten er ionisert ledes den inn i et høyoppløselig massespektrometer (HS- MS) via et vakuumkammer. Vakuumkammeret består av to eller flere konsentriske skiver laget av metall. Den ene platen har et hull med diameter ca 1 mm, og ionene fra plasmaet som slipper gjennom danner en stråle. Rett bak ligger en ny plate med et enda mindre hull (<0,5 mm) som styrer ionestrålen inn i massespektrometeret (Taylor, 2001). I separasjonsenheten er et magnetisk og et elektrisk felt som separer ionene med hensyn på forholdet mellom masse og ladning av ionet. Ionene som treffer detektoren konverteres til et elektrisk signal som sendes til dataenheten (Thomas, 2013). Se Figur 11 for oppsett av ICP- massespektrometeret.

Ultraclave

Fiskeforet som ble analysert ble først løst i ultraren salpetersyre, korket for å unngå kondensasjon av analytt og satt i stativet i toppen av ultraclav- enheten. Deretter senkes det ned i trykkammeret som ved hjelp av nitrogen gass (N_2) holder 40 bar. Dette forhindrer at prøvene koker og at parallellene blandes og kontamineres. Prøven, i dette tilfellet fiskefor, løses opp når de bestråles med mikrobølger. Kammeret kan da ha temperaturer opp mot 300 °C. Kammeret kjøles raskt ned med vannkjøling og prøvene ble så analysert med ICP- MS (Milestone, 2013).

3.7 Interferenser

Store ioner kan interferere med sporelementene ved analysering med ICP- MS og må elimineres. Bruk av chelex-100 har vist seg å være effektiv for å unngå slike interferenser (National Research Council Committee on Reference Materials for Ocean, 2002).

Spektral interferenser er hovedutfordringen ved bruk av ICP-MS. Argongassen, vann, syre og prøvematriks kan danne polyatomiske komponenter med samme masse/ladningsforhold som analytten, og dette gir resultater med høyere verdier enn hva analytten tilsier. Eksempler på metaller som kan interferere er vist i Tabell 5 (May & Wiedmeyer, 1998; Scientific, 2008). De interfererende ionene dannes når analytten føres fra plasmaen med høyt trykk og temperatur til massespektrometeret. En pumpe brukes til å senke trykket fra plasmaen til et nivå som kan brukes i massespektrometeret (Taylor, 2001). Et vanlig quadrapol massespektrometer greier ikke å skille de dannede ionene fra analytten og en får ioner. Et eksempel er jernioner som interfererer med et et argonoksid molekyl (Ulrich & Ulrich, 1994). I denne oppgaven er det brukt et høy-oppløselig (HR) massespektrometer. Oppløsningen til et massespektrometer er definert som den evnen det har til å separere ioner med nærliggende masser (Taylor, 2001). Ved en HR-MS skilles komponentene fra hverandre på grunnlag av masse, og interferenser blir kraftig redusert (Scientific, 2008).

Tabell 5. Eksempler på interferenser ICP-MS (May & Wiedmeyer, 1998).

Analytt	Interferens
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
^{51}V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
^{66}Zn	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$
^{98}Mo	$^{41}\text{K}_2\text{O}^+$
^{208}Pb	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$

3.8 Blankprøver og deteksjonsgrenser

Blankprøvene for chelex-100 og DGT presenteres i dette avsnittet. Gjennomsnittsverdier av blankverdiene ble brukt i beregning av metallkonsentrasjoner i sjøvannsprøvene. Noen av blankverdiene var negative og disse ble fjernet før beregninger ble gjort. For blankverdiene er

relativt instrumentelt standardavvik oppgitt (RSD %). Fargen på RSD % markerer størrelsen på standardavviket, der verdiene er gitt ved følgende grenser: <5, 5-10 og >10. Blankverdier for chelex-100 og DGT er gitt i Tabell 6.

Deteksjonsgrensen defineres som en konsentrasjon som beskriver laveste konsentrasjon av et element som en analytiker kan detektere til å være statistisk forskjellig fra blankverdien (Ulrich & Ulrich, 1994). Deteksjonsgrensen er i denne oppgaven delt i to hovedkategorier; instrumentell deteksjonsgrense og metodisk deteksjonsgrense. I denne oppgaven er det oppgitt to metodiske deteksjonsgrenser, en for DGT og en for direkte tilsetning av chelex-100, se Tabell 7. Deteksjonsgrensen for Chelex-100 ble beregnet ved å multiplisere standardavvikene for blankprøver med tre, og dividere med femti (på grunn av en prekonsentrasjonsfaktor på femti). Metodisk deteksjonsgrense for DGT ble funnet ved å bruke likning (1.5), der M ble beregnet fra en mengde tre ganger standardavviket for blankprøver og tiden for tre døgn nedsenkningstid.

Tabell 6. Blankverdier for chelex-100 prøver og DGT, samt relativt instrumentelt standardavvik.

Element	Konsentrasjonseenhet	Chelex	RSD%	DGT	RSD%
Al	pmol	13,5	3,3	372	2,1
Mn	pmol	0,50	5,2	3	3,4
Fe	pmol	5	2,7	28	2,4
Cu	pmol	1,5	4,7	2	4,0
Ni	pmol	9	3,7	59	3,4
Ti	pmol	0,117	46,0	0,19	38,0
Y	pmol	0,004	17,5	0,02	8,5
Pb	pmol	0,047	3,9	0,02	4,1
Ce	pmol	0,027	14,1	0,03	6,3
Co	pmol	0,027	15,1	0,20	40,2
Nd	pmol	0,001	42,8	0,11	22,2
Cd	pmol	0,004	40,4	0,10	19,8
La	pmol	0,004	28,7	0,14	27,7

Sc	pmol	0,002	45,9	0,14	27,8
Tb	pmol	0,029	74,3	0,29	58,1
Pr	pmol	0,001	37,4	0,10	20,8
Lu	pmol	<0,001	100,8	0,52	104,8
Sm	pmol	0,001	85,3	0,25	49,6
Yb	pmol	<0,001	70,6	0,53	105,6
Er	pmol	<0,001	111,6	0,22	44,7
Tm	pmol	<0,001	78,2	0,36	71,7
Dy	pmol	<0,001	104,9	0,21	41,7

Tabell 7. Instrumentell og metodisk deteksjonsgrense.

Metall	Instrumentell deteksjonsgrense	Metodisk deteksjonsgrense	
		DGT	Chelex-100
Ti	20,9 pM	0,730 pM	1,42 pM
Y	11,3 pM	0,100 pM	0,652 pM
Pb	2,40 pM	0,119 pM	0,154 pM
Ce	0,71 pM	0,019 pM	0,863 pM
Nd	0,69 pM	0,010 pM	1,33 pM
Co	84,9 pM	<0,001 pM	0,438 pM
Cd	0,90 pM	0,020 pM	1,33 pM
La	0,70 pM	0,020 pM	0,941 pM
Sc	222 pM	0,002 pM	1,66 pM
Tb	0,600 pM	<0,001 pM	3,85 pM
Pr	0,700 pM	0,002 pM	1,27 pM

Lu	0,600 pM	<0,001 pM	4,59 pM
Sm	0,700 pM	0,002 pM	2,89 pM
Yb	0,600 pM	0,001 pM	3,86 pM
Er	0,600 pM	0,001 pM	3,70 pM
Tm	0,600 pM	<0,001 pM	2,67 pM
Dy	0,600 pM	0,001 pM	3,40 pM
Cu	157 pM	1,12 nM	0,123 pM
Fe	179 pM	14,3 nM	0,065 pM
Al	370 pM	37,7 nM	0,106 pM
Ni	170 pM	35,2 nM	0,121 pM
Mn	182 pM	1,66 nM	0,178 pM

3.9 Vaskemetode og renromlaboratorium

Renromlaboratoriet er et rom med ekstra tiltak for å hindre støv i å komme inn i rommet, samt at det er overtrykk i rommet for å blåse det støvet som likevel kommer inn ut igjen. All vasking og preparering av prøver foregikk i dette rommet for å unngå kontaminering. Prøveflasker og annet utstyr ble vasket med syre for at urenheter skulle ionebyttes med H⁺-ioner og skylles ut. For at ionebyttingen skal skje må løsningen ha en pH- verdi på under 2. Skyllingen foregikk ved å ta litt MQ- vann i beholderne og skylle så vannet berørte alle flater før det ble helt ut. Flaskene ble så skylt med litt mer MQ- vann på samme måte. Denne prosedyren ble gjentatt 4- 5 ganger for å sikre at alle urenheter ble skylt ut. Flaskene ble skylt på denne måten for å unngå at pH ble for høy, slik at urenheterne skulle ionebytte tilbake og kontaminere utstyret.

4. Resultat

Resultatene i denne oppgaven er presentert i nM (nmol/L) og pM (pmol/L) for å få en visuelt oversiktlig framstilling. Outliers er paralleller som avviker så sterkt fra normalen at det mest sannsynlig har skjedd en kontaminasjon. Disse er derfor fjernet før framstilling av resultater og analyse. Resultatet for hver enkelt stasjon er vist i Vedlegg 1.

Nedslagsfeltet for prøvetaking ble delt i tre områder. Et område er vest for Frøya og kalles «referanse» på grunn av at det foregår lite oppdrett i dette området. Dette er stasjonene 11, 12, 13 og 18, se Figur 3. Et område er inne i Snillfjorden og i viker som har lavere gjennomstrømning enn åpent hav og i stor grad er påvirket av terrestre områder og lakseoppdrettsanlegg. Dette området er blitt kalt «oppdrett skjermet» og består av stasjonene 1, 6, 7, 8, 9 og 10. Det tredje området er også i stor grad påvirket av lakseoppdrett, men det ligger mer åpent mot havet og er ikke påvirket av terrestre områder i like stor grad som det skjermede området. Dette området er derfor blitt kalt «oppdrett åpent» og stasjoner her er 2, 3, 4, 5, 14, 15, 16 og 17. Naturlig standardavvik mellom stasjoner er presentert i diagrammer som svarte T- kroker for å få et mest mulig ryddig resultat. Koordinater for de ulike stasjonene er vist i Vedlegg 2.

I resultatene presenteres chelex-100 labile konsentrasjoner av REE og mikronæringsstoffene Cd, Fe, Co, Ni, Cu og Mn, samt Al og Pb. Resultater fra DGT- prøver blir presentert for de samme metallene. Resultater for direkteprøver presenteres ikke, da konsentrasjonen av REE er så lav at målingene blir svært usikre.

Resultatene blir sammenlignet med konsentrasjoner av metallene i fiskefor og naturlig sjøvann. Det naturlige sjøvannet er tabellverdier med gjennomsnittskonsentrasjoner av prøver tatt i overflaten og på 15 meters dyp. Disse prøvene er tatt med varierende avstand fra land. Fiskeforet er hentet fra oppdrettsanlegg i området og konsentrasjoner er angitt i $\mu\text{g/g}$. Konsentrasjonene kan dermed ikke sammenlignes direkte, men viser en relativ konsentrasjon i fiskeforet.

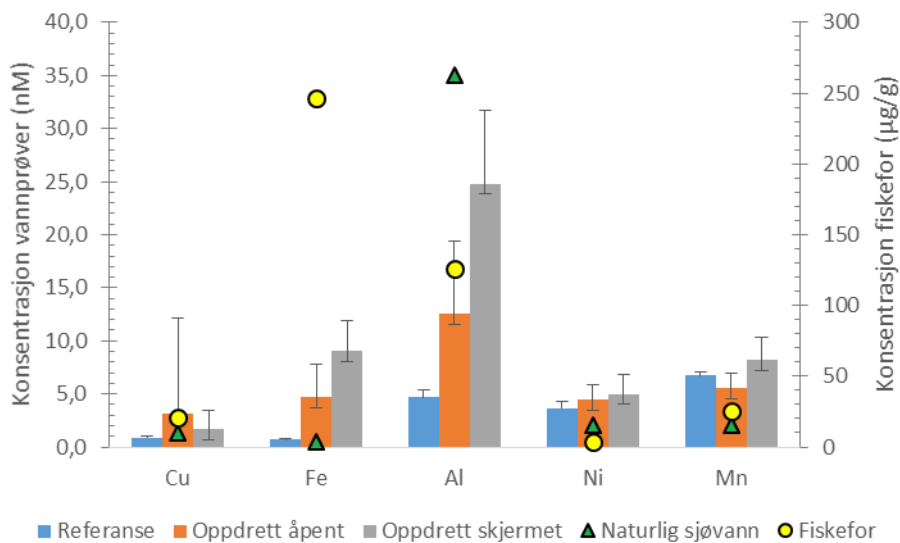
4.1 Fe, Mn, Al, Ni og Cu

Her blir resultatene for metallene Fe, Mn, Al, Ni og Cu presentert. DGT- resultater blir ikke presentert, da blankprøvene ble kontaminert for disse metallene.

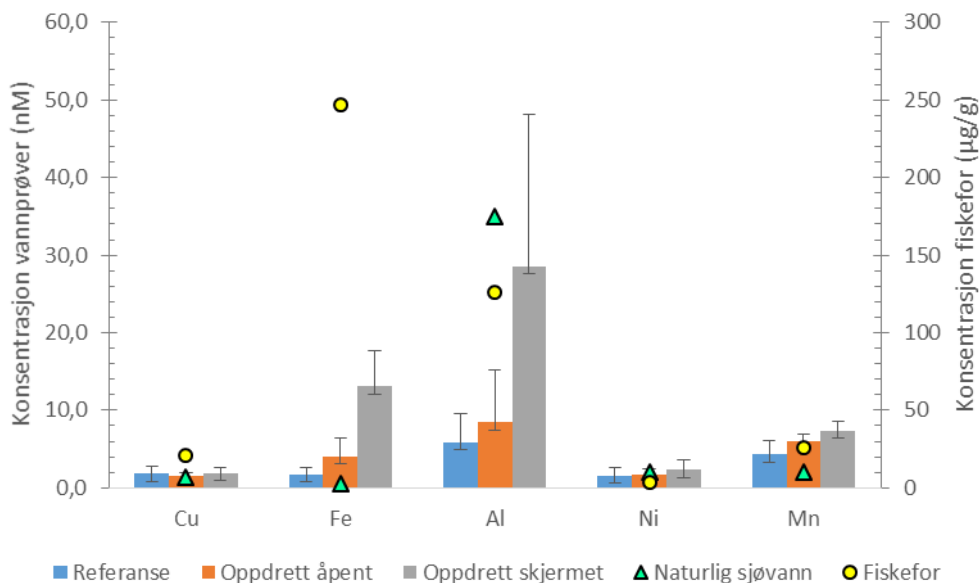
Tokt 1: Metallene Fe, Al, Cu og Ni hadde lavere konsentrasjon i referanseområdet enn i områdene med oppdrett, mens Mn hadde høyere konsentrasjon i referanseområdet enn i åpent oppdrett. Fe, Al og Ni hadde størst konsentrasjon i skjermet oppdrett, mens Cu hadde en høyere konsentrasjon i området åpent oppdrett. Konsentrasjonen av Cu flukterer fra 0,9 nM til 3,1 nM. Al var det metallet med størst konsentrasjon både i åpen og skjermet oppdrett. Fiskeforet inneholdt mest Fe og minst Ni. Sammenlignet med tabellverdier for naturlig sjøvann er konsentrasjonene av Fe, Mn og Ni fra tokt 1 forhøyet i skjermet oppdrett.

Referanseområdene viser lavere konsentrasjoner av Cu, Fe og Al enn oppgitte tabellverdier (Figur 12).

Tokt 2 chelex: Generell trend for Fe, Al, Ni og Mn var lavest konsentrasjon i referanseområdet og høyest konsentrasjon i området skjermet oppdrett. Konsentrasjon av Cu varierer fra 1,1- 1,9 nM og Ni fra 1,6- 2,4 nM og hadde lavest konsentrasjoner av metallene presentert i Figur 13. Skjermet oppdrett hadde høye verdier av Al og Fe. Sammenlignet med naturlig sjøvann lå verdiene av Fe og Mn høyere enn tabellverdier (Figur 13).



Figur 12. Konsentrasjon av chelex-100 labilt Cu, Fe, Al, Ni og Mn fra tokt 1, samt konsentrasjon av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel markerer fiskefor og verdi for denne er gitt i verdiaksen til høyre.



Figur 13. Konsentrasjon av chelex-100 labilt Cu, Fe, Al, Ni og Mn på tokt 2, samt konsentrasjoner av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel markerer fiskefor og verdi for denne er gitt i verdiaksen til høyre.

4.2 Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La

Her blir chelex-100 og DGT resultater for Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La presentert.

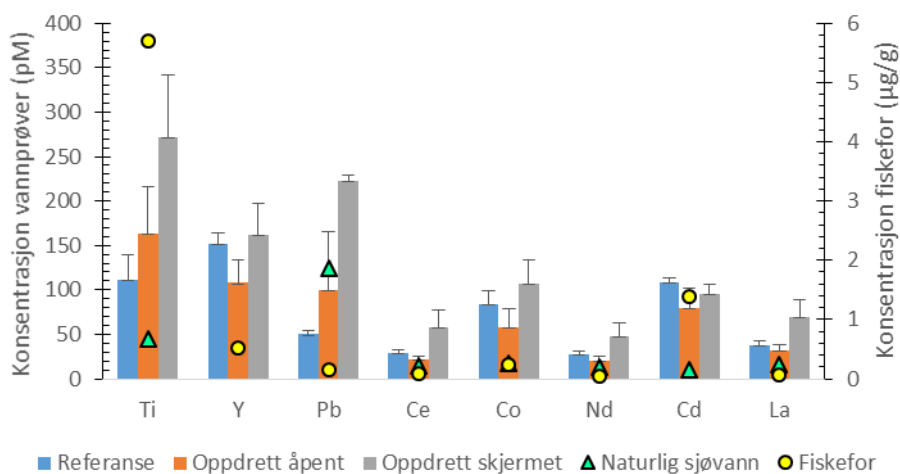
Tokt 1 chelex: Konsentrasjon av disse metallene er oppgitt i pikomolar (pM). For metallene Y, Ce, Co, Nd, Cd og La var konsentrasjonen lavest i åpent oppdrett. For alle metallene bortsett fra Cd var konsentrasjonen høyest i området skjermet oppdrett. De to parallellene på stasjon 1 i skjermet oppdrett viste svært høye konsentrasjoner av Pb. Gjennomsnittet av disse to var 1218,9 pM mens gjennomsnitt for de øvrige stasjonene i området var 22,9 pM.

Sammenlignet med naturlig sjøvann er alle metallene forhøyet i noen områder. Dette gjelder spesielt Ti, Co og Cd i skjermet oppdrett og forhøyde verdier av Ti og Cd sammenfaller med konsentrasjon i fiskefor. Pb hadde forhøyet verdi i skjermet oppdrett, men de to andre områdene lå under tabellverdi. Verdi for Y i naturlig sjøvann fantes ikke i litteraturen (Figur 14).

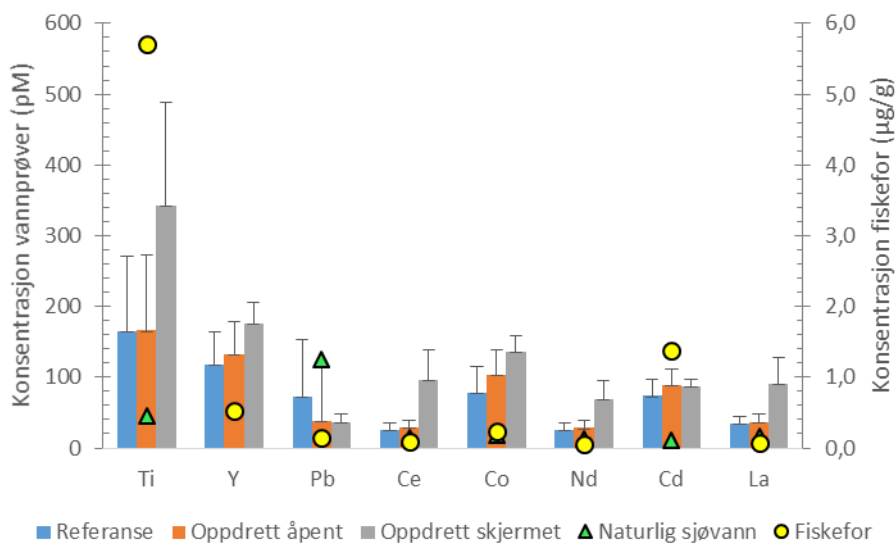
Tokt 2 chelex: Alle metaller bortsett fra Pb og Cd viste en generell trend der konsentrasjonen var lavest i referanseområdet og høyest i skjermet oppdrett. Pb avviker ved at konsentrasjonen er høyest i referanseområdet. Cd hadde omtrent samme konsentrasjon i de to oppdrettsområdene (88,0 pM i oppdrett åpent og 87,8 pM i skjemet oppdrett), mens referanseområdet lå noe lavere. Sammenlignet med tabellverdier for naturlig sjøvann har vannprøvene forhøyde verdier for Ti, Co og Cd, mens konsentrasjonen av Pb ligger under tabellverdi. I tillegg har Ce forhøyde verdier i skjermet oppdrett. Forhøyede konsentrasjoner av Ti og Cd sammenfaller med konsentrasjon av disse metallene i fiskefor (Figur 15).

Tokt 1 DGT: Ti, Y, Co, Nd, Cd, Pb og La viste en generell trend med høyest konsentrasjon i skjermet oppdrett og lavest konsentrasjon i referanseområdet. Konsentrasjon av Co strakk seg fra 0,09- 0,1 pM. Pb på stasjon 1 viste svært høy konsentrasjon, med et gjennomsnitt på 1078,5 pM mot et gjennomsnitt for øvrige stasjoner i området på 4,5 pM. Forhøyede konsentrasjoner av Cd og Ti sammenfaller med forhøyede verdier i fiskeforet, og sammenlignet med naturlig sjøvann er Ti i skjermet oppdrett forhøyet og Cd er forhøyet i alle områder (Figur 16).

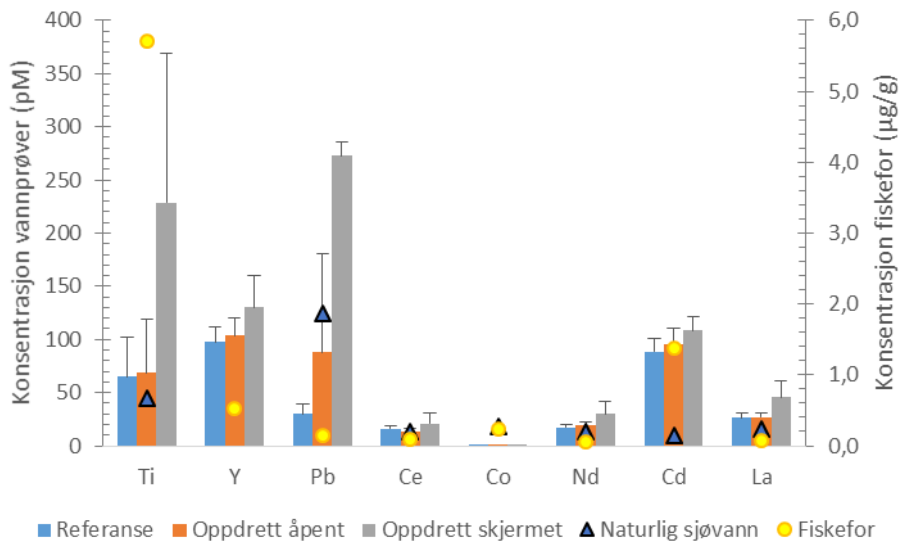
Tokt 2 DGT: Alle metaller bortsett fra Pb og Co viste generell trend med lavest konsentrasjon i referanseområdet og høyest i skjermet oppdrett. Konsentrasjonen av Co flukterte fra 0,7- 0,1 pM. Ti, Ce, Nd, Cd og La var forhøyet sammenlignet med naturlig sjøvann. Denne forhøyningen går igjen i fiskeforet for Ti og Cd (Figur 17).



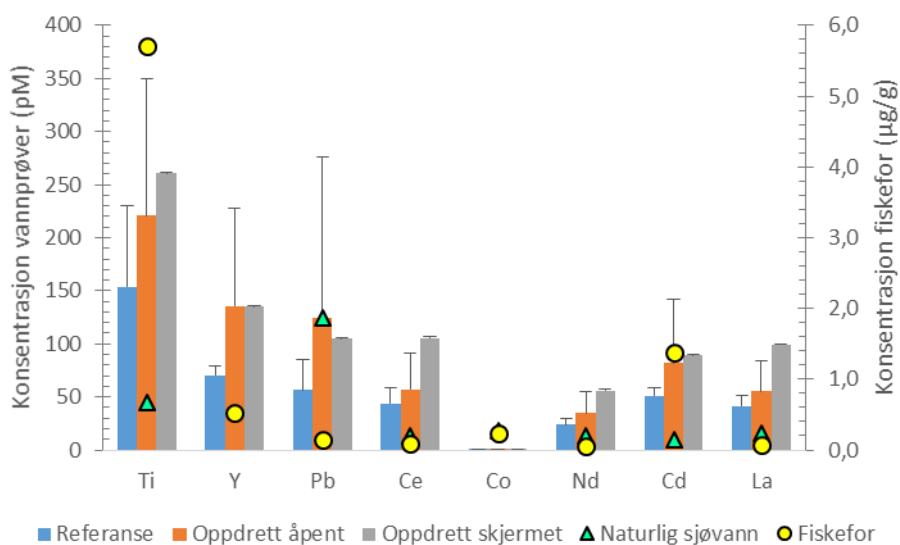
Figur 14. Konsentrasjon av chelex-100 labilt Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La på tokt 1, samt konsentrasjoner av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel markerer fiskefor og verdi for denne er gitt i verdiaksen til høyre.



Figur 15. Konsentrasjon av chelex-100 labilt Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La på tokt 2, samt konsentrasjoner av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel markerer fiskefor og verdi for denne er gitt i verdiaksen til høyre.



Figur 16. Konsentrasjon av DGT labilt Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La fra tokt 1, samt konsentrasjon av disse metallene i fiskefor og naturlig sjøvann. Gul sirkel viser konsentrasjonen i fiskefor og verdi for denne er angitt i verdiaksen til høyre.



Figur 17. Konsentrasjon av DGT labilt Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La fra tokt 2, samt konsentrasjon av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel viser konsentrasjonen i fiskefor og verdi for denne er angitt i verdiaksen til høyre.

4.3 Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy

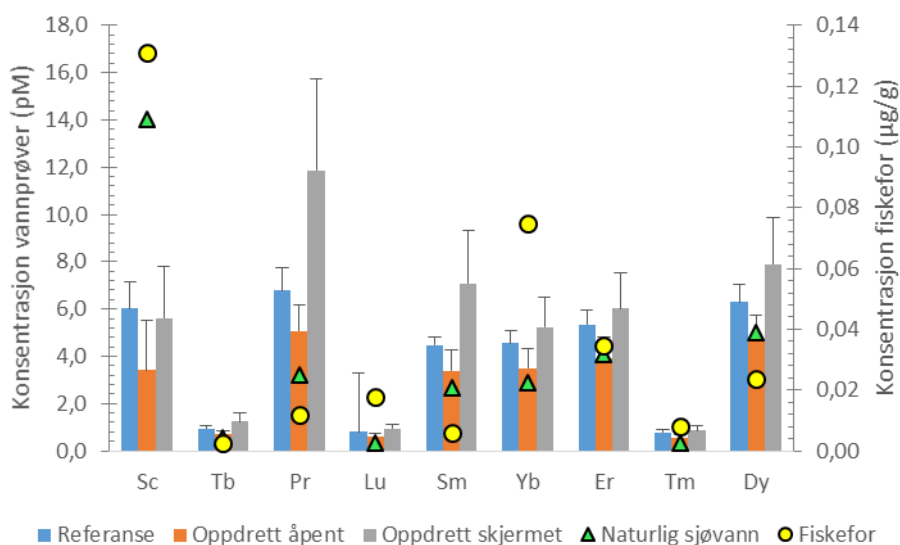
Tøkt 1 chelex: Alle metaller bortsett fra Sc hadde lavest konsentrasjon i området åpent oppdrett og høyest i skjermet oppdrett. Sc hadde høyest konsentrasjon i referanseområdet. Sammenlignet med naturlig sjøvann var Sc lavere i alle prøvetakingsområdene. Tb, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy i prøveområdet hadde omtrent samme konsentrasjonsnivå som naturlig

sjøvann, Pr var noe forhøyet. Konsentrasjon av Tb varierte fra 0,7- 1,3 pM, Lu og Lm fra 0,6- 0,9 pM. I fiskeforet var det mest av Sc, Yb, Er og Dy (Figur 18).

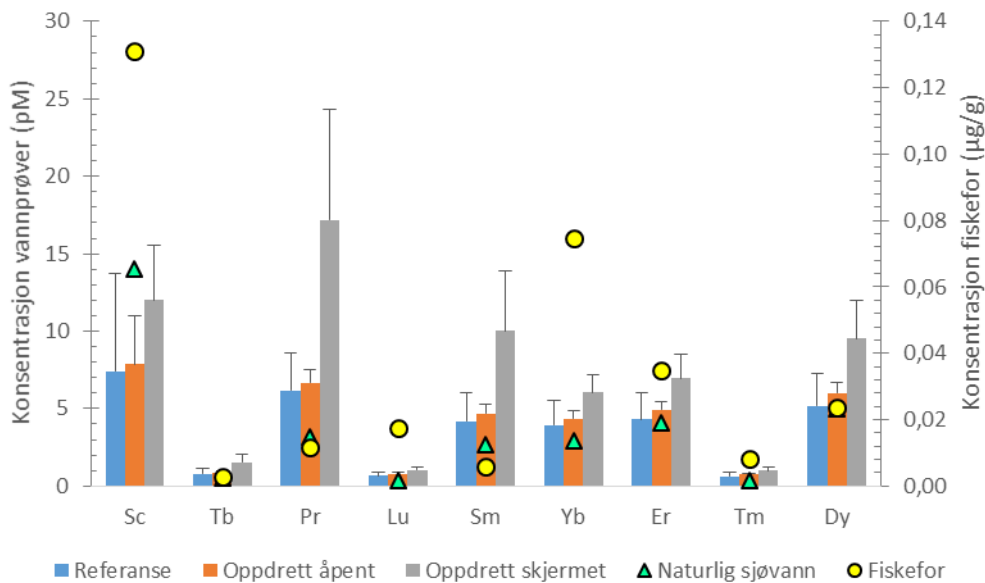
Tokt 2 chelex: Alle metaller viste generell trend med lavest konsentrasjon i referanseområdet og høyest i skjermet oppdrett. Konsentrasjon av Lu flukterte fra 0,7- 1,0 pM, Tb fra 0,8 – 1,5 pM og Tm fra 0,6 – 1,0 pM. Pr hadde opphøyde verdier i forhold til naturlig sjøvann (Figur 19).

Tokt 1 DGT: DGT- prøvene ga et lavere konsentrasjonsnivå for alle metaller enn prøvetaking med chelex viste. Alle metaller viste generell trend med lavest konsentrasjon i referanseområdet og høyest i skjermet oppdrett. Tb hadde konsentrasjoner fra $6,0 \cdot 10^{-3}$ til $7,2 \cdot 10^{-2}$ pM (Figur 20).

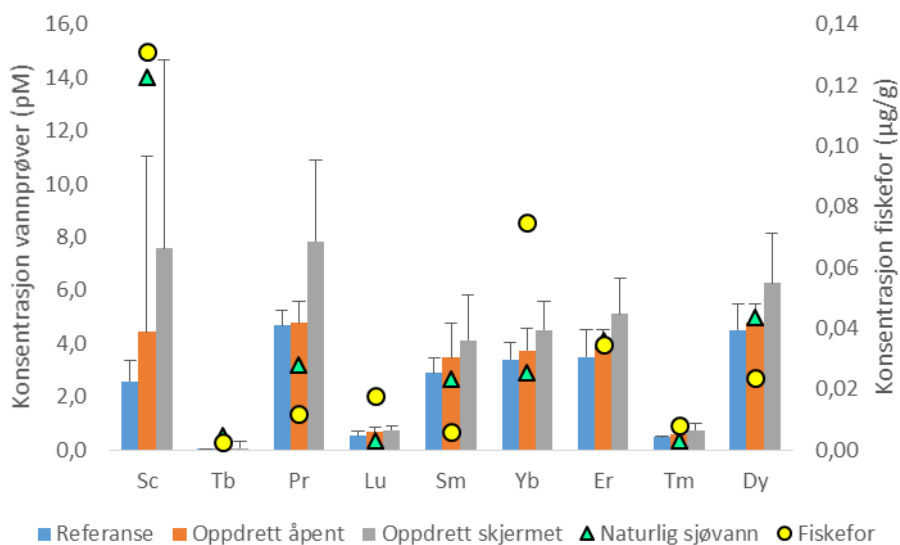
Tokt 2 DGT: Alle metaller viste generell trend med lavest konsentrasjon i referanseområdet og høyest konsentrasjon i området skjermet oppdrett. Tb ($5,7 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ pM), Lu (0,4- 0,6 pM) og Tm (0,4- 0,6 pM) hadde svært lave konsentrasjoner. Sammenlignet med naturlig sjøvann var konsentrasjonen av Sc lav i sjøvannsprøvene (Figur 21).



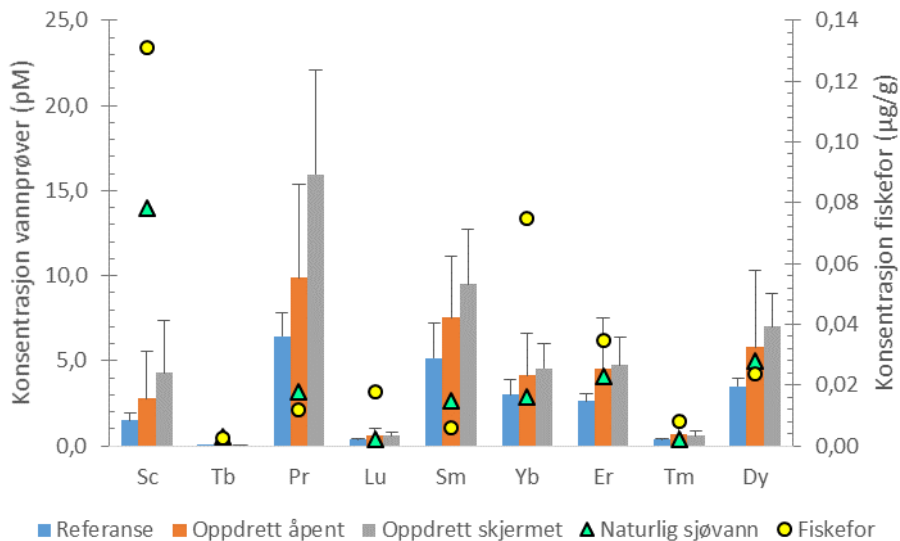
Figur 18. Konsentrasjon av chelex-100 labilt Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy på tokt 1, samt konsentrasjoner av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel markerer fiskefor og verdi for denne er gitt i verdiaksen til høyre.



Figur 19. Konsentrasjon av chelex-100 labilt Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy på tokt 2, samt konsentrasjoner av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel markerer fiskefor og verdi for denne er gitt i verdiaksen til høyre.



Figur 20. Konsentrasjon av DGT labilt Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy fra tokt 1, samt konsentrasjon av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel viser konsentrasjonen i fiskefor og verdi for denne er angitt i verdiaksen til høyre.



Figur 21. Konsentrasjon av DGT labilt Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy fra tokt 2, samt konsentrasjon av disse metallene i naturlig sjøvann og fiskefor. Gul sirkel viser konsentrasjonen i fiskefor og verdi for denne er angitt i verdiaksen til høyre.

4.4 Sesongvariasjoner

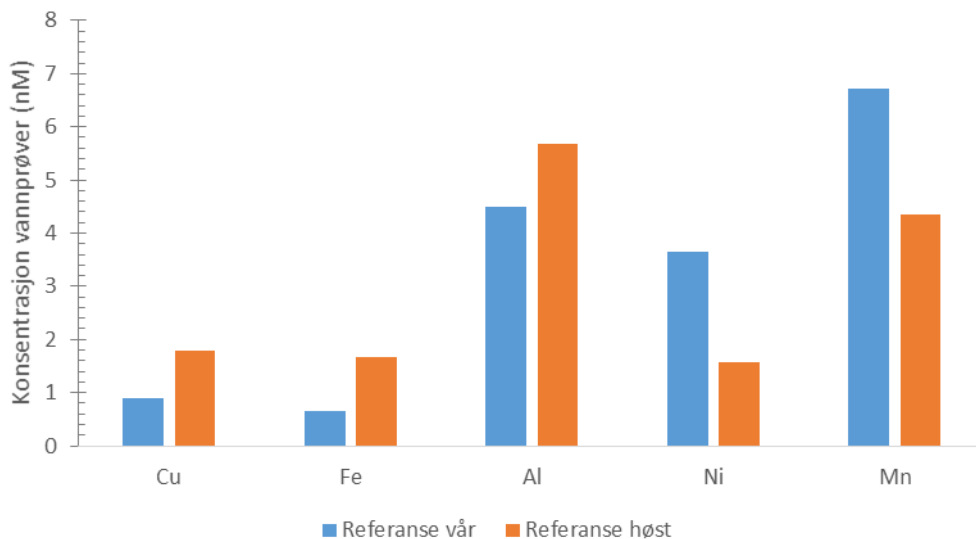
Her er forskjell i konsentrasjoner for alle metaller i alle områder fra tokt 1 til tokt 2 presentert.

Referanse:

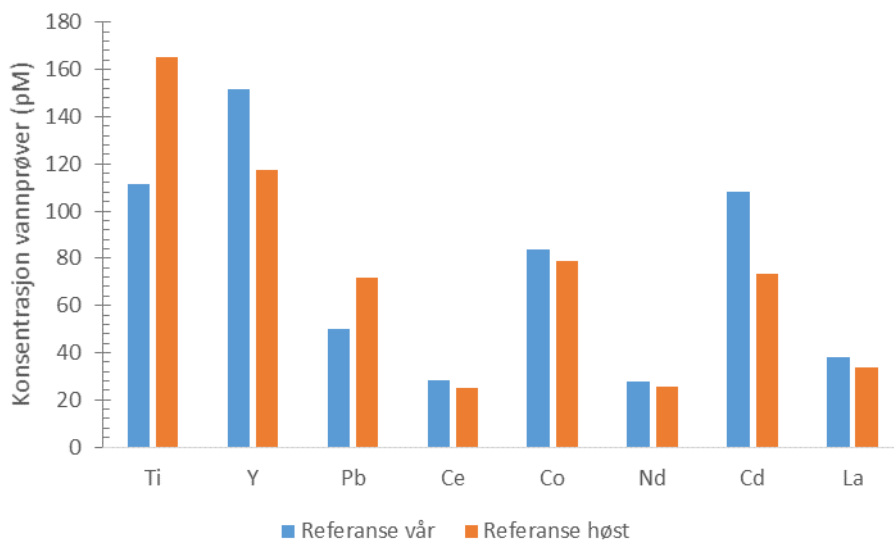
Konsentrasjonen av Cu, Fe og Al var høyere på tokt 2 enn tokt 1 i referanseområdet. Ni og Mn hadde derimot høyere konsentrasjon på tokt 2 i dette området (Figur 22).

Ti og Pb hadde også høyere konsentrasjon på tokt 2, mens Y og Cd var høyest på tokt 1. Ce, Co, Nd og La hadde lite endring i konsentrasjon i referanseområdet (Figur 23).

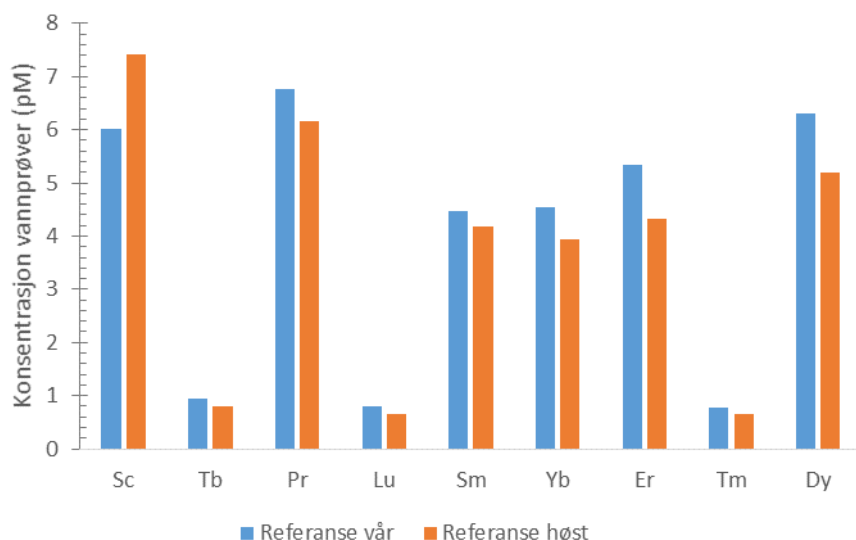
Sc hadde høyere konsentrasjon på tokt 1 i referanseområdet, mens alle andre metaller presentert i Figur 24 hadde litt høyere konsentrasjon på tokt 2.



Figur 22. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i referanseområdet for Cu, Fe, Al, Ni og Mn.



Figur 23. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i referanseområdet for Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La.



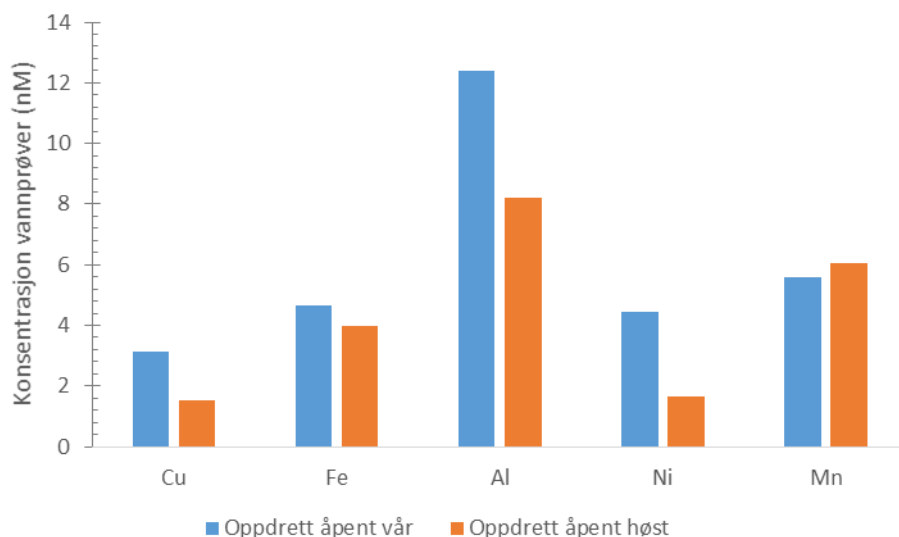
Figur 24. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i referanseområdet for Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm, Dy.

Oppdrett åpent

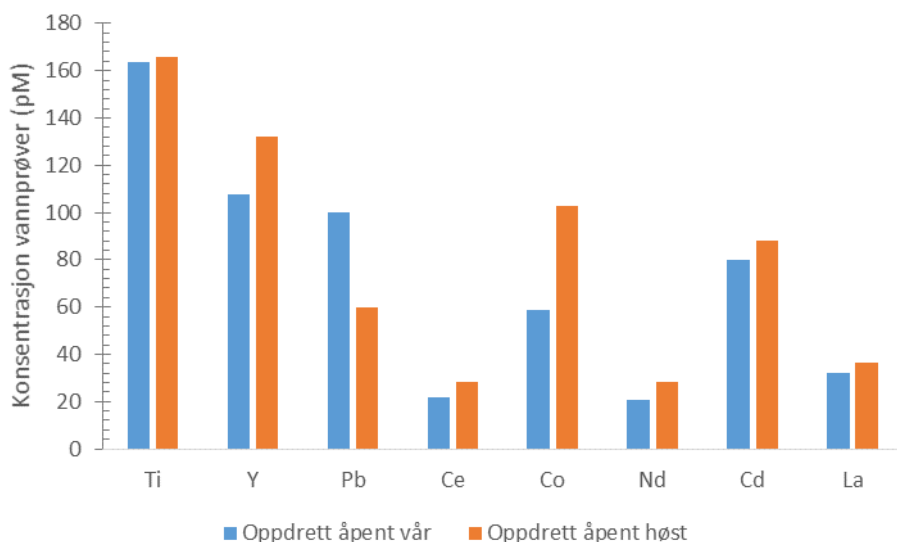
Cu, Fe, Al og Ni hadde høyest konsentrasjon på tokt 1 i området åpent oppdrett, der Al og Ni hadde en endring på henholdsvis 4,2 nM og 2,7 nM. Mn hadde litt høyere konsentrasjon på tokt 2 (Figur 25).

Y, Ce, Co, Nd, Cd og La hadde høyere konsentrasjoner på tokt 2, mens Pb hadde høyere konsentrasjoner på tokt 1. Ti var tilnærmet uendret (Figur 26).

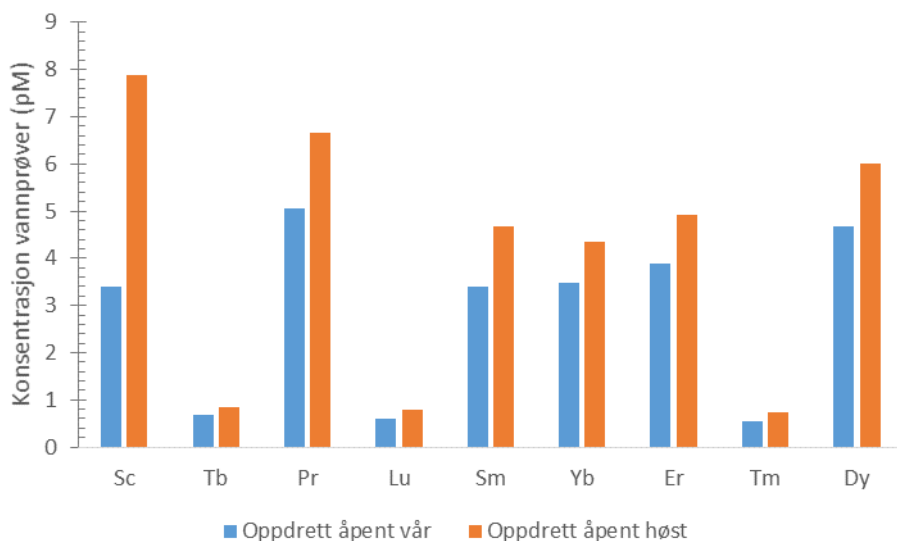
Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy hadde alle høyere konsentrasjoner på tokt 2 (Figur 27).



Figur 25. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i områder oppdrett åpent for Cu, Fe, Al, Ni og Mn.



Figur 26. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i området oppdrett åpent for Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd, La.



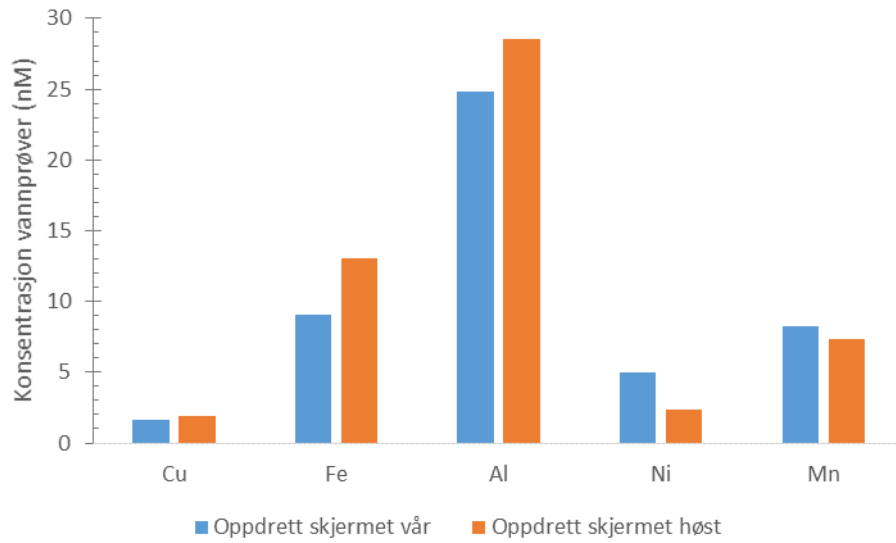
Figur 27. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i området oppdrett åpent for Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy.

Oppdrett skjermet

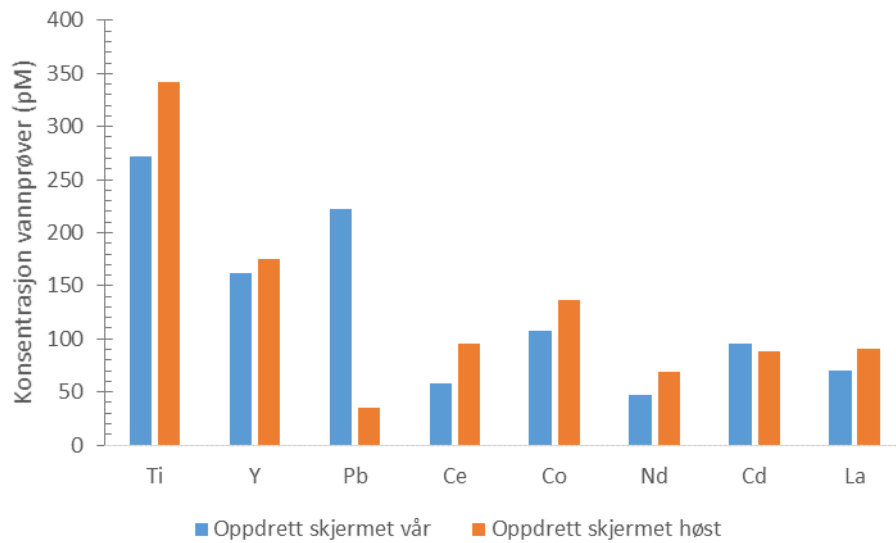
Cu, Fe, Al, Ni og Mn viser samme trend i skjermet oppdrett som i referanseområdet, der Cu, Fe og Al hadde høyest konsentrasjon på tokt 2, mens Ni og Mn hadde høyest konsentrasjon på tokt 1 (Figur 28).

Ti, Y, Ce, Co, Nd og La hadde høyest konsentrasjon på tokt 2 i skjermet oppdrett, mens Pb hadde langt større konsentrasjon på tokt 1 i skjermet oppdrett. Cd hadde en liten endring fra tokt 1 til tokt 2 (7 pM) (Figur 29).

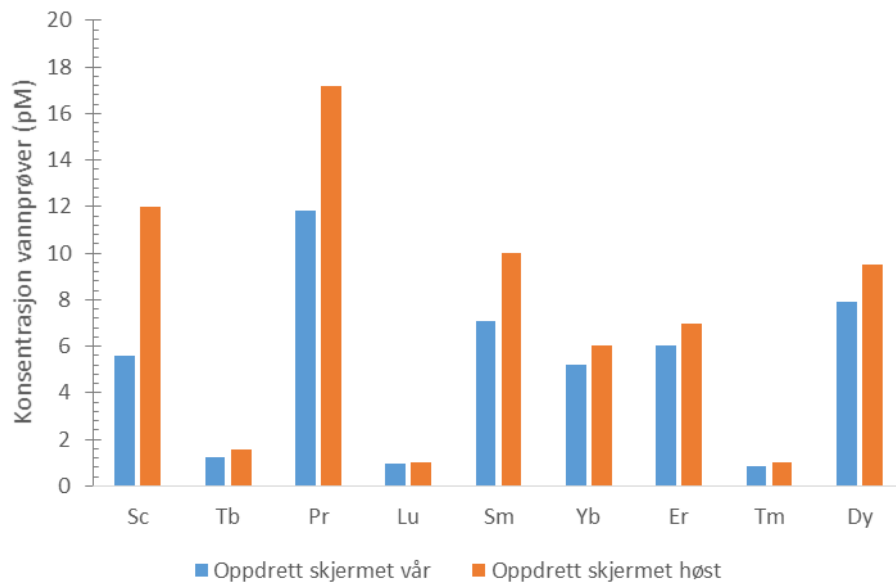
Resultatene i Figur 30 viser at alle metallene presentert hadde størst konsentrasjon på tokt 2 i skjermet oppdrett.



Figur 28. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i området oppdrett skjermet for Cu, Fe, Al, Ni og Mn.



Figur 29. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i området oppdrett skjermet for Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La.



Figur 30. Sammenligning av konsentrasjon vår og høst i området oppdrett skjermet for Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy.

5. Diskusjon

Ved bruk av de to teknikkene DGT og direkte tilsetning av chelex var det forventet at DGT skulle vise lavere konsentrasjoner enn chelex-100. I DGT må metallene diffundere gjennom et filter og en diffusjonsgele før det når chelex-100 harpiksen. Dermed kan metaller i kolloider og større partikler som stoppes av filteret ekskluderes med denne teknikken. Ved direkte tilsetning av chelex har harpiksen tilgang til all metall i prøven og kan chelaterer med metaller som er løst kompleksert med for eksempel organisk materiale. I DGT- prøvene er det brukt mellom 2 og 4 nedsenkingsdøgn, da tidligere arbeid har vist at dette er tilstrekkelig for at diffusjonsgradienten skal innstille seg (Ardelan et al., 2009). Diffusjonskoeffisienter finnes ikke for alle analyserte metaller, og det er derfor brukt koeffisienter for metaller med tilsvarende ioneladning. Disse antakelsene kan gi feil konsentrasjoner av metallene i resultatene, men som materiale for sammenligning mellom områdene er de fullt brukbare, siden prøvene er behandlet likt.

Ved tolkning av resultatene må det tas i betraktning at konsentrasjoner av elementene endres nedover i vannmassene og med avstand fra land. Dermed er ikke sammenligningen med naturlig sjøvann reell, siden dette er tabellverdier fra åpent hav. Derimot gir det en pekepinn på nøyaktigheten av prøvemethoden og analysen.

5.1 Generelle trender mellom referanseområdet, oppdrett åpent og skjermet oppdrett.

Flere metaller presentert i resultatet viser en generell trend med lavest konsentrasjoner i referanseområdet og høyest konsentrasjon i området skjermet oppdrett. Referanseområdet er som nevnt valgt ut i fra geografisk plassering og på grunn av lite akvakultur i området. Det var antatt at havstrømmen gikk fra sør til nord, slik at dette området lå oppstrøms for oppdrettsanleggene. Måling med strømkors viste at havstrømmene varierte med dybden. Hvis strømmen gikk sør- nord i overflaten kunne den gå i retningen nord- sør noen meter lenger ned i vannkolonnen. Dette gjør at referanseområdet kan påvirkes av lakseoppdrett ved at metaller og avfall fraktes derfra med strømmene. Det må også nevnes at oppdrett av laks foregår langs hele kysten av Norge (Fiskeridirektoratet, 2014), og dermed vil vannmassene langs norskekysten være påvirket i mer eller mindre grad.

I prøvetakingsområdet lå referanseområdet lengst unna oppdrettsanleggene og fikk tilført minst sporelementer derfra. Påvirkningen fra terrestre områder var også mindre her. Skjermet oppdrett påvirkes i stor grad av oppdrettsanlegg og ligger nært land og elveutløp og får dermed størst tilførsel fra terrestre områder. Utskiftning av vannmassene kan ta lengre tid inne

i fjorder enn ute i åpent hav, og spredning og uttynning av metallene skjer saktere i områder med lavere vanngjennomstrømning (Skjoldal et al., 2008). Dette kan være en forklaring på hvorfor området åpent oppdrett som også var påvirket av terrestre områder og lakseoppdrett hadde lavere verdier enn skjermet oppdrett. Klorofyllnivåer i alger analysert av Tale Skrove viser at nivået klorofyll A var høyest i området skjermet oppdrett. Gjennomsnittlig verdi for området på våren var 1,1 µg/L og for høsten var det 2,1 µg/L. Til sammenligning hadde referanseområdet 0,3 µg/L på vår og 1,7 µg/L på høst (Skrove, 2014). Disse verdiene kan skyldes økt tilførsel av næringsstoffer i dette området, men det kan også være mindre plankton i referanseområdet på grunn av næringsbegrensning der.

5.2 Fe, Al, Mn, Ni og Cu

Både høst og vår var konsentrasjonen av Fe høyest i skjermet oppdrett og lavest i referanseområdet. Kilder til Fe er elver, resirkulering fra sedimentene og Fe- innholdig støv som blåser fra land. Den nord- atlantiske subtropiske havstrømmen tilføres også Fe via Fe- innholdig støv som blåser fra land lengre sør i Europa (Biller & Bruland, 2013; Falkowski et al., 1998; Sakshaug, Rey, & Ardelan, 2009). Støv er også den viktigste kilden til Al (Moore, 1981). Fe er et essensielt næringsstoff for fisk og fiskefor vil derfor inneholde mer Fe enn Al (Sugiura et al., 1998; Watanabe, 1997). Dette gjenspeiles i analysert fiskefor som er en større kilde til Fe i vannmassene enn Al. Til tross for dette viser resultatene i figur 12 og 13 at sjøvannsprøvene hadde langt høyere konsentrasjoner av Al enn Fe. Årsaken til dette kan være at Al ikke er et biologisk aktivt metall og tas derfor ikke opp av fytoplankton. Biologisk opptak vil derfor ikke fungere som et sluk for dette metallet, men det kan adsorbere på organisk materiale og sedimenteres (Moore, 1981; SCOR, 2007). Jern er derimot essensiell i mange prosesser; respirasjon, fotosyntese, nitrogenfiksering, nitrat og nitritt reduksjon, og det interagerer med andre biotilgjengelige spormetaller (Sakshaug et al., 2009). Plankton tar opp de essensielle metallene fra omkringliggende vannmasser og bidrar til å holde konsentrasjonen av blant annet Fe lav i overflaten (Field et al., 1998). Det har blitt rapportert Fe- begrensning i Trondheimsfjorden som ligger nær prøvetakingsområdet, og dette samsvarer bra med lave Fe- verdier i referanseområdet (Sakshaug et al., 2009).

Siden Fe er viktig som kofaktor i nitrogensyklusen var det ventet at konsentrasjonen skulle være lavere i forbindelse med algeoppblomstringen på tokt 1 (tidlig sommer). Både referanseområdet og skjermet oppdrett hadde lavest konsentrasjoner av Fe på tokt 1 som kan ses i sammenheng med biologisk opptak i alger. Tokt 2 foregikk i månedsskiftet august/september og da er produksjonen i havet på tur ned igjen etter

sommeroppblomstringen. Åpent oppdrett viste derimot høyere konsentrasjoner på tokt 2, noe som kan skyldes tilførsel fra eksterne kilder eller kontaminasjon.

Ni er et mikronæringsstoff som fjernes via biologisk opptak, mens det i hovedsak blir tilført via næringsrikt dypvann (Biller & Bruland, 2013; Frank & Bruland, 1983). Det var dermed ventet av konsentrasjonen skulle være lavest ved våroppblomstringen på tokt 1, men resultatene viser høyere konsentrasjoner av Ni på tokt 1. Dette kan skyldes vårflom i elevene i denne perioden, noe som gir ekstra tilførsel fra terrestre områder.

En viktig kilde for kobber er tilføring via elver (Balls, 1985), og dem er det flere av i området skjermet oppdrett. Denne kilden er ikke like framtrædende i åpent oppdrett, men konsentrasjonen av kobber var størst i dette området på tokt 1. Figur 22, 25 og 28 viser at det ikke var noe tydelig sesongvariasjoner i konsentrasjonen av Cu, selv om elvene vil gi størst tilførsel tidlig på sommeren. Det kan antas at en lokal kilde for Cu er impregnering av merdene og nylig impregnerte merder vil gi ekstra tilførsel til vannmassene i prøvetakingsområdet. Flere studier har vist at havområder påvirket av oppdrettsanlegg har hatt forhøyede konsentrasjoner av kobber (Burrige et al., 2010). Cu og Ni er også biologisk aktive metaller, noe som bidrar til at konsentrasjonen i overflaten holdes lav (Stumm & Morgan, 1996).

Atmosfærisk transport er en kilde både for Fe, Al og Mn og områdene som ligger nærmest land, oppdrett åpent og oppdrett skjermet vil påvirkes i størst grad av denne kilden (Field et al., 1998; Morel & Price, 2003; SCOR, 2007). Sammenlignet med åpent hav som tabellverdiene for naturlig sjøvann er hentet fra, er referanseområdet også relativt nært land. Dermed kan atmosfærisk transport være en kilde også i dette området. Samtidig kan flokkuleringer med Al, Fe og Mn transportere disse metallene bort fra oppdrettsanleggene, og kan derfor ha bidratt til at konsentrasjonen av Mn og Fe er høyere enn naturlig sjøvann også i referanseområdet (Schendel et al., 2004). I dette området ble det tatt prøver på bare en stasjon, så datagrunnlaget er tynt, men metodisk standardavvik for disse parallellene er lavt, noe som viser at prøvene er presise. Høyere konsentrasjoner av Mn på havoverflaten skyldes atmosfærisk nedfall, avrenning fra skråninger langs havbassenget og miksing med kystvann (Elderfield et al., 1990; Stumm & Morgan, 1996). Siden referanseområde i liten grad blir påvirket av avrenning, kan det være at Mn i stor grad påvirkes av lokale kilder og sluk. Mn brukes som en sporing på Fe, da Fe/Mn- syklusen henger nøye sammen (Morel & Price, 2003).

5.3 Fe/Mn- syklusen

Lakseoppdrettsanlegg kan påvirke vannmassene indirekte ved å endre det kjemiske miljøet på havbunnen. På grunn av at oppdrettet foregår i åpne merder vil avfall fra oppdrettsanlegg tilføres vannmassene i form av organisk og uorganisk materiale (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2014b; Grøttum & Beveridge, 2007). Nedbrytning av det organiske materialet krever oksygen og ekstra tilførsel vil gi reduserende forhold ved sedimentene. Dette påvirker metaller som kan undergå redoksreaksjoner, blant annet Fe, Mn og Ce ved at de fungerer som elektronakseptorer og reduseres. Eksperimenter har vist at anaerobe bunnforhold fører til mer løst Mn og Fe i vannmassene (Ardelan et al., 2012). Fe/Mn- syklusen er et viktig sluk for REE ved at de adsorberer og avsettes med metallene. Hvis denne syklusen forstyrres og svekkes kan det føre til økte konsentrasjoner av sporelementer. Denne forstyrrelsen vil gi størst effekt i grunne områder.

Når metallene avsettes på havbunnen sammen med plankton vil dette sluket i noen grad stabiliseres ved at metallene regenereres ved havbunnen og diffunderer oppover i vannmassene. Det kan ta flere år før metallene eventuelt når havoverflaten, og dybden i havet vil påvirke dette (Morel & Price, 2003; Stumm & Morgan, 1996). 4 stasjoner i området oppdrett åpent er lokalisert der havdybden varierer fra 22-76 meter, som er grunt sammenlignet med øvrige stasjoner, se vedlegg 2. Dermed kan resuspensjon fra sedimentene være en viktigere kilde til sporelementer i området åpent oppdrett, siden det er kort vei fra sedimentene til havoverflaten på noen av stasjonene i området. For Fe kan en se at konsentrasjonen er høyere i åpent oppdrett enn den er i referanseområdet, denne trenden observeres både høst og vår. Dette kan være grunnet endring i Fe/Mn syklusen som nevnt over, men også grunnet større tilførsel fra terrestre områder og oppdrettsnæringen. Den generelle trenden med lavest konsentrasjon i referanseområdet og høyest i skjermet oppdrett kan derimot ikke observeres for chelex- labilt Mn. DGT- labilt Mn har høyest konsentrasjon i skjermet oppdrett (6,6 nM) og lavest i referanseområdet (3,3 nM) på tokt 2.

Kalantzi et al., (2013) har undersøkt sedimentene i nærheten av fiskeoppdrettsanlegg i Middelhavet. I de tilfellene det var anarobe forhold ved bunnen viste områder påvirket av fiskeoppdrett forhøyde konsentrasjoner av sporelementer. Oksidasjonstilstanden ved bunnen har altså en innvirkning på sedimentene som kilde og sluk for sporelementer.

Hoyle et al. (1984) og Martin et al. (1976) rapporterer at REE i elver fjernes fra vannkolonnen i mye større grad hvis elven inneholder mye organisk materiale. Det kan dermed tenkes at

organisk avfall fra oppdrettsnæringen vil bidra til å senke konsentrasjonen av REE direkte, ved at metallene adsorberes på overflaten og avsettes sammen med avfallet. Guo, Santschi & Warnken (2000) rapporterte at kolloider av organisk materiale kunne ha til dels høyt innhold av metaller, da disse adsorberte på overflaten til kolloidene.

5.4 Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La

Konsentrasjoner av metallene Ti, Y, Pb, Ce, Co, Nd, Cd og La var generelt lave i sjøvannsprøvene, men sammenlignet med naturlig sjøvann skiller Cd og Ti seg ut med litt høyere konsentrasjoner. Cd er et essensielt mikronæringsstoff, så et sluk for dette metallet vil være opptak i biologisk materiale (Morel & Price, 2003; Stumm & Morgan, 1996). Eksterne kilder bidrar i stor grad til fordelingen av Cd i sjøvann. Støv, elver og diffusjon ut av sedimenter er eksempler på slike (Rijkenberg, 2012). Dette er også de viktigste kildene til kobolt, men dette metallet har ikke forhøyede verdier. Referansestasjonen som i liten grad er påvirket av terrestre områder har også relativ høy konsentrasjon av Cd og dermed kan de se ut som det må være lokale kilder til metallet. En mulig kilde er Cd i fiskefor, da en ser at dette metallet er forhøyet i foret. Også Belias et al., (2003) fant forhøyede konsentrasjoner av Cd i vannkolonnen rundt oppdrettsanlegg i Middelhavet. Tidligere oppgaver i CINTERA prosjektet har vist resultater som antyder at biologisk opptak av Cd øker i takt med tilført mengde næringsstoffer. Dermed vil dette være et viktig sluk for Cd i områdene åpen og skjermet oppdrett, da tilføringen av næringsstoffer via avføring og ufordøyd fiskefor er stor i dette området (Hunnestad, 2012).

Konsentrasjonen av Cd er også relativ høy i referanseområdet. Miksing av bunnvann fra Antarktis og dypvann fra Atlanterhavet ser ut til å gi opphav til den vertikale profilen av Ni og Cd i den nordøstlige delen av Atlanterhavet (Frank & Bruland, 1983). Dette kan ha gitt et bidrag til Cd konsentrasjonen i de åpne prøvetakingsområdene referanseområdet og åpent oppdrett. Det hadde vært interessant å se konsentrasjoner fra referanseområder helt upåvirket av fiskeoppdrett, for å se forskjellen i Cd med og uten fiskeoppdrett.

Ti er både et partikkelelskende og biologisk aktivt metall med kort residenstid i havoverflaten. På grunn av dette er konsentrasjonen i overflaten svært lav, mens den stiger nedover i vannmassene. En kilde til Ti i sjøvann er utveksling med sedimentene, men også tilførsel via elver bidrar i stor grad til Ti i overflaten (Orians, Boyle, & Bruland, 1990). Figur 23, 26 og 29 viser at konsentrasjonen av Ti var høyere på tokt 2 enn tokt 1 i alle områder. Siden elvene har høyest vannføring og størst tilførsel av sporelementer i mai/juni kan det virke som det er andre kilder til Ti i dette området. Konsentrasjonen av Ti i fiskefor var relativ høy, og dette er

en mulig kilde til Ti i områder med mye lakseoppdrett. I så fall kan Ti brukes som en sporing på vannmasser som kommer fra oppdrettsområder.

Hovedkilden til REE er via elver og dette kan forklare hvorfor konsentrasjonene av Y, Ce, Nd og La med noen unntak var høyest i området skjermet oppdrett. Her er det flest elveutløp som renner ut i fjorden og dette vil dermed være en viktig kilde i dette området (SCOR, 2007).

Dette gjenspeiles også i Figur 26 og 29 som viser forskjellen i disse konsentrasjonene på tokt 1/tokt 2 i områdene åpent oppdrett og skjermet oppdrett. Konsentrasjonene av disse metallene er høyest på tokt 1, da tilføringen via elver er størst i forbindelse med vårmelting. Figur 23 viser at referanseområdet ikke har den samme trenden, men dette området er heller ikke påvirket av terrestre områder i like stor grad.

Sedimenter i anaerobt miljø vil i tillegg være en viktig kilde for Ce i områdene skjermet og åpent oppdrett (De Baar et al., 1985), mens biologisk opptak vil begrense tilgangen til Ce i overflaten (Elderfield et al., 1990). Figur 14, 15 og 17 viser at konsentrasjonen av Ce i skjermet oppdrett er høyere enn naturlig sjøvann. DGT- resultatene fra høst har konsentrasjoner av Ce som flukterer fra 43,8- 105,5 pM, noe som er høyt sammenlignet med naturlig sjøvann (13,9 pM). De forhøyde konsentrasjonene kan skyldes tilførsel via elvevann, men siden konsentrasjonen er høyere enn naturlig sjøvann på tokt 2 da tilførselen via elver er lav kan det også være endrede bunnforhold eller andre kilder til Ce i skjermet oppdrett.

Nd kommer fra terrestre områder og finnes stort sett i havet i form av oppløst stoff. Isotoper av Nd er brukt som sporing på naturlige kilder til sporelementer i sjøvann (Geotraces, 2013) og som sporing av vannmasser da konsentrasjonen har hatt ulike verdier i forskjellige vannmasser. Nd tilføres sjøvannet via elver og atmosfærisk transport, samt ved utveksling med havbunnen, og dette gjenspeiles i resultatene der Nd viser størst konsentrasjon i skjermet oppdrett, der det er størst påvirkning fra terrestre områder (Anderson & Henderson, 2005). Tilførsel fra elver og atmosfæren har ikke kunnet forklare forskjellen i konsentrasjoner for Atlanterhavet og stillehavet, men det er funnet at utveksling av partikler mellom havbunnen og vannkolonnen gir store bidrag til konsentrasjonen av Nd (Anderson & Henderson, 2005). Dette kan gi spesielt utslag på de stasjonene som ligger i grunne havområder i området åpent oppdrett.

Pb er et partikkelelskende metall som ikke er biologisk aktivt. Resultatene viser at konsentrasjonen av Pb var størst i skjermet oppdrett grunnet svært høy konsentrasjon på stasjon 1. Både chelex og DGT viste samme resultat, noe som tyder på en punktkilde på

denne stasjonen. Hva slags kilde er vanskelig å avgjøre. Konsentrasjoner av Pb kan holdes nede i områder med fiskeoppdrett ved at det er mye organisk avfall som Pb kan adsorbere på og dermed avsettes på havbunnen. Dette er et mulig sluk også for partikkelelskende REE som Ce, Ti, Nd, La og Co (Donat & Bruland, 1995). Chelex-100 labilt Ce, Nd, La og Co har lavere konsentrasjoner i åpent oppdrett enn i referanseområdet. Adsorpsjon på organisk materiale fra oppdrettsanlegg kan dermed være et viktig sluk her. Det samme vil være gjeldende i skjernet oppdrett, men her er den terrestre påvirkningen større. Hvis Fe/Mn syklusen svekkes vil det gi økte konsentrasjoner av disse metallene. Utskiftning av dyphav går fortere i Nord-Atlanteren enn de fleste andre hav og derfor vil lokale kilder ha større innvirkning på konsentrasjonen av Pb og andre sporelementer. Hovedkilden til Pb er atmosfærisk transport, men siden det er forhøyede konsentrasjoner bare på stasjon 1 tyder det på antropogene kilder på denne stasjonen (SCOR, 2007). Lokale kilder kan være en forklaring på svært varierende konsentrasjoner av Pb, noe som reflekteres i et høyt naturlig standardavvik for dette metallet.

5.5 Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm, Dy

Figur 18 viser at konsentrasjonen av Sc, Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm og Dy har høyere konsentrasjoner i referanseområdet enn de har i åpent oppdrett. DGT- labile metaller presentert i Figur 20 viser ikke denne trenden. Dette kan skyldes målefeil, eller det kan være på grunn av at DGT bare måler metaller som er løst eller bundet i små komplekser. Finnes metallene i større komplekser vil ikke disse diffundere gjennom filteret i DGT og dermed ekskluderes. Sammenlignet med naturlig sjøvann er det ikke spesielt høye konsentrasjoner av verken Tb, Pr, Lu, Sm, Yb, Er, Tm eller Dy. Det er heller ikke nevneverdig høye konsentrasjoner av metallene i fiskefor. Sc i sjøvannsprøvene ligger et stykke under konsentrasjonene gitt for naturlig sjøvann, til tross for at fiskeforet inneholder relativt høye konsentrasjoner av dette metallet. Sc har en relativt lav affinitet for adsorpsjon og avsetning på havbunnen og dette vil dermed ikke være et viktig sluk for dette metallet. Det er derimot et biologisk aktivt metall og opptak i fytoplankton vil kunne fungere som et sluk (De Baar et al., 1985; Donat & Bruland, 1995). Også de andre metallene presentert er partikkelelskende og biologisk aktive metaller, så hvorfor Sc er lav kan ikke forklares kun ut i fra biologisk opptak. Det kan være at tabellverdier for Sc er unaturlig høye, eller det finnes andre sluk for dette metallet i området.

Adsorpsjon og avsetning av REE i forbindelse med endringer i Fe/Mn- syklusen vil kunne fungere som en kilde for disse metallene, da de sjeldne jordartene er partikkelelskende metaller. Konsentrasjonen av REE vil dermed kontrolleres av Fe/Mn- syklusen, dette gjelder

derimot ikke for Ce og Eu som har reduksjonspotensiale og utgjøre egne reduksjon- og oksidasjonssykluser (De Baar et al., 1983; de Baar et al., 1988; Donat & Bruland, 1995).

5.6 Fiskefor

Prøven med fiskefor ble hentet fra et oppdrettsanlegg i området. Forskjellig fiskefor blir brukt på de ulike anleggene, så foret kan ikke settes i direkte sammenheng med konsentrasjoner funnet i vannmassene i prøvetakingsområdet. Visse næringsstoffer er essensielle for laks, for eksempel Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Se, I og Cr (Sugiura et al., 1998; Wattanabe et al., 2007). Av de essensielle metallene som er presentert i resultatet ble det funnet mest av Fe, Cu og Mn i fiskeforet, med konsentrasjoner på henholdsvis 246,7, 21,1 og 25,7 µg/g fiskefor. Av de metallene som ikke er essensielle for laksens vekst ble det funnet mest av Al (125,9µg/g), men det var også mye Ti (5,7 µg/g) og Cd (1,4 µg/g) sammenlignet med andre ikke-essensielle metaller som fantes i størrelsesorden ng/g. Siden fiskeforet er oppgitt i µg/g og sjøvannsprøvene er angitt som nM kan disse ikke sammenlignes direkte, men det kommer klart fram at fiskeforet er en mye større kilde til metaller som Cd og Ti enn det er for metaller som for eksempel Co (0,2 µg/g).

5.7 Sesongvariasjoner

I tempererte marine havområder som kysten langs Norge vil det være lite alger på vinteren med en påfølgende algeoppblomstring i sommerhalvåret. Da vil veksten av fytoplankton være næringsbegrenset gjennom sommerhalvåret. Dette skyldes at næringsstoffene blir tatt opp av plankton i våroppblomstringen (Biller & Bruland, 2013). De mest kjente metallene som bidrar i fotosyntese og respirasjon er Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn og Cd (Field et al., 1998; J. Wu et al., 2000). Det var derfor ventet at konsentrasjonen av disse var lavere på tokt 1 da det var midt på sommeren med mest lys og størst biologisk opptak, mens konsentrasjonen var høyere på tokt 2 da det gikk mot slutten av vekstsesongen. Unntak fra dette kan være i områder med mye fiskeoppdrett, da ekstra næringsstoffer kan tilføres via oppdrettsanleggene (Copin-Montegut & Copin-Montegut, 1983). Dette kan se ut til å være tilfellet i disse undersøkelsene, da Cu og Co i skjermet oppdrett samt Cd, Mn, Fe viste små forskjeller i konsentrasjoner mellom høst og vår i de områdene med mye lakseoppdrett.

Tilføring av sporelementer via elver vil være størst på vår og forsommer, i forbindelse med snøsmelting og flom. I denne perioden blir elevene større og graver med mer masse fra elvebredden og fører det ut i havet (Sakshaug et al. 2009).

5.8 Evaluering av analytisk metode

Blankprøver

DGT blankprøver for Cu, Fe, Al, Ni, Zn og Mn hadde i noen tilfeller høyere verdier i konsentrasjon enn prøvene som ble tatt i sjøvann. Dermed ble det klart at disse var kontaminert og resultatene kunne ikke brukes. Dette er metaller som det finnes mye av i miljøet rundt oss, også på renromlaboratoriet og på forskningsfartøyet som ble brukt på toktene (Anderson & Henderson, 2005). DGT- prøvetakerne syrevaskes normalt ikke, men siden det er snakk om konsentrasjoner i størrelsesorden nM og pM ble dette gjort for å få et mest mulig nøyaktig resultat. Blankprøvene til Zink ble også tydelig kontaminert, så dette metallet er ikke presentert i resultatene. Gunnerus er ikke laget for spormetallanalyser, så verken laboratoriet om bord eller båten er spesielt egnet for analyse av metaller, da disse finnes over alt på båten. Dette kan kontaminere både sjøvannet og utstyret prøvetakingen foregår med. En viktig feilkilde vil være når prøvene ble tømt fra Go- Flo til prøveflasker. Både Go- Flo og prøveflaskene var rengjort på forhånd, men kontaminasjon kunne skje i overføringen. Denne feilkilden gjelder for sjøvannsprøvene, men ikke for blankprøver da disse ikke ble tilsatt sjøvann. I renromlaboratoriet er det et overtrykk for å få minst mulig støv i rommet, men støv kan likevel dras inn via laboratoriearbeidere og utstyr å kontaminere prøver når de ble preparert for analyse. Noen blankprøver hadde høyere konsentrasjoner av Fe og Ni enn sjøvannsprøvene. I tillegg til nevnte feilkilder kunne dette også være tilfeldige feil, slik som personlige feil.

Chelex blankprøvene ble laget på samme måte som sjøvannsprøvene, bortsett fra at chelex-100 ikke ble tilsatt i sjøvann. Chelex slurry ble filtrert gjennom kolonnen og vasket med syrer og ammonium slik som sjøvannsprøvene. På denne måten fikk en målt hvor mye av metallene som kom fra MQ-vann, chelex- slurry og metodiske feil.

Blankprøvene har et høyt relativt standardavvik (RSD %) og dette skaper usikkerhet i målingene siden vi ikke kan avgjøre om avvikene er tilfeldige eller på grunn av kontaminasjon. Resultatene av sjøvannsprøvene er korrigert med gjennomsnittverdien av blankprøvene for det metallet. Outliers ble fjernet før korreksjonen.

Etterarbeid

Etter at chelexprøvene var filtrert gjennom kromatografikolonnen skulle de ekstraherte metallene og syra overføres til prøverørene for analyse med ICP- MS. I denne overføringen kunne det skje at en dråpe av syreløsningen ikke ble med i prøverøret, og dette er nok til å gi store endringer i resultatene. Det samme kunne skje med DGT- prøvene når de ble overført til rørene de skulle analyseres i. For å luke ut slike feil ble det analysert flere paralleller for hver stasjon, 3 for DGT- prøvene og 2 for chelex-100. To paralleller er litt for få, da det er vanskelig å anslå om den ene er for høy eller den andre for lav hvis de to avviker kraftig fra hverandre. Grunnen til at det ble bare to er på grunn av arbeidsmengde og tilgang på utstyr. Metodisk standardavvik for de ulike parallellene er presentert i vedlegg 1.

Siden DGT- enhetene ikke kunne plasseres ute på stasjonene over lengre tid, ble større bulkløsninger samlet inn og DGT plassert i beholderne. For å få en kvantitativ måling ble beholderne plassert på shaker, for å få sirkulasjon i sjøvannet, slik det er i elver og naturlig sjøvann. DGT måler labile metaller og metaller i ulike komplekser. En usikkerhet ved metoden er den virkelige spesieringen av sporelementene i sjøvannsprøvene. Hvis de finnes på andre former enn DGT kan akkumulere vil det være en uoverstemmelse mellom konsentrasjon i prøven og mengde akkumulert i prøven. Peters et al. (2014) anslår at bare en liten del av metallene i sjøvann er DGT- labile. Den akkumulerte mengden er likevel interessant, da det er labile metaller som i størst grad inngår i biologiske sykluser (Uribe et al. 2013). En annen feilkilde kan være temperatur på sjøvannsprøven i den tidsperioden DGT akkumulerer metaller. I det prøvene ble tatt var vannet kaldere enn det var etter å ha stått inne på laboratoriet. Diffusjonskoeffisienten som inngår i beregningene av konsentrasjon varierer med temperatur og er temperaturen lavere enn antatt vil beregnet konsentrasjon bli for høy, og omvendt. Feilen vil midlertidig ikke ha betydning for sammenligning av metallene, da 19°C er brukt for alle stasjoner og begge toktene.

6. Konklusjon og videre arbeid

Lakseoppdrettsanlegg kan se ut til å påvirke vannmassene både direkte og indirekte. Direkte påvirkning skjer via utslipp av sporelementer og mikronæringsstoffer fra merdene.

Sporelementene Cd og Ti har forhøyde verdier i prøvetakingsområdet sammenlignet med sjøvann, og dette sammenfaller med forhøyde konsentrasjoner av disse metallene i fiskefor. Dermed kan det være at disse to metallene kan brukes som sporing på vannmasser fra oppdrettsanlegg, men dette krever grundigere undersøkelser.

En indirekte påvirkning fra vannmassene kan være at oppdrettsanleggene påvirker de reduserende forholdene på havbunnen i området rundt merdene. Et mer reduserende miljø bidrar til å svekke Fe/Mn syklusen. Det gjør at partikkel-elskende partikler, for eksempel REE, i mindre grad vil fjernes fra vannkolonnen via adsorpsjon og dermed avsettes.

Sporelementene kan derimot fjernes via adsorpsjon på organisk materiale.

Dette CINTERA prosjektet har pågått i noen få år, og dermed er det få data å sammenligne konsentrasjonene med. Av den grunn er det vanskelig å avgjøre om konsentrasjonene er naturlige variasjoner eller skyldes akvakultur i området. Denne oppgaven, sammen med tidligere undersøkelser vil danne en bank med rådata som kan brukes ved senere arbeid. Videre arbeid vil derfor bestå i innsamling av data. En mulig løsning for å få prøver fra et referanseområde som i minst mulig grad er påvirket av akvakultur vil være å gå lenger ut i åpent hav.

7. Referanseliste

- Anderson, R. F., & Henderson, G. M. (2005). Geotraces A global study of the marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Oceanography*, *18*, 76-79.
- Ardelan, M. (2014). [Personlig kommunikasjon].
- Ardelan, M. V., Steinnes, E., Lierhagen, S., & Linde, S. O. (2009). Effects of experimental CO₂ leakage on solubility and transport of seven trace metals in seawater and sediment. *Science of The Total Environment*, *407*(24), 6255-6266. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.004>
- Ardelan, M. V., Sundeng, K., Slinde, G. A., Gjørsund, N. S., Nordtug, T., Olsen, A. J., . . . Torp, T. A. (2012). Impacts of Possible CO₂ Seepage from Sub-Seabed Storage on Trace Elements Mobility and Bacterial Distribution at Sediment-Water Interface. *Energy Procedia*, *23*(0), 449-461. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.047>
- Baar, J. W. d. (1983). The Marine Geochemistry of the Rare Earth Elements.
- Balls, P. W. (1985). Copper, lead and cadmium in coastal waters of the western North Sea. *Marine Chemistry*, *15*(4), 363-378. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(85\)90047-7](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(85)90047-7)
- Batley, G. E., & Gardner, D. (1977). Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. *Water Research*, *11*(9), 745-756. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(77\)90042-2](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(77)90042-2)
- Belias, C., Bikas, V., Dassenakis, M., & Scoullou, M. (2003). Environmental impacts of coastal aquaculture in eastern mediterranean bays the case of astakos gulf, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, *10*(5), 287-295. doi: 10.1065/espr2003.06.159
- Biller, D. V., & Bruland, K. W. (2013). Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season. *Marine Chemistry*, *155*(0), 50-70. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2013.06.003>
- Buffle, J., & Leppard, G. G. (1995). Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. *Environmental Science & Technology*, *29*(9), 2176-2184. doi: 10.1021/es00009a005
- Burridge, L., Weis, J. S., Cabello, F., Pizarro, J., & Bostick, K. (2010). Chemical use in salmon aquaculture: A review of current practices and possible environmental effects. *Aquaculture*, *306*(1-4), 7-23. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaculture.2010.05.020>
- Buschmann, A. H., Cabello, F., Young, K., Carvajal, J., Varela, D. A., & Henríquez, L. (2009). Salmon aquaculture and coastal ecosystem health in Chile: Analysis of regulations, environmental impacts and bioremediation systems. *Ocean & Coastal Management*, *52*(5), 243-249. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2009.03.002>
- Byrne, R. H., & Kim, K.-H. (1990). Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*(10), 2645-2656. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90002-3](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(90)90002-3)
- Cintera. (2011). A Cross-disciplinary Integrated Eco-systemic Eutrophication Research and Management Approach — CINTERA. from <http://geminifish.org/ongoing-projects/cintera/>
- Copin-Montegut, C., & Copin-Montegut, G. (1983). Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in marine particulate matter. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, *30*(1), 31-46. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0198-0149\(83\)90031-6](http://dx.doi.org/10.1016/0198-0149(83)90031-6)
- Dahlqvist, R., Benedetti, M. F., Andersson, K., Turner, D., Larsson, T., Stolpe, B., & Ingri, J. (2004). Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(20), 4059-4075. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.007>
- De Baar, H. J. W., Bacon, M. P., & Brewer, P. G. (1983). Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature*, *301*, 324-327.
- De Baar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. G., & Bruland, K. W. (1985). Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*(9), 1943-1959. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90089-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(85)90089-4)

- de Baar, H. J. W., German, C. R., Elderfield, H., & van Gaans, P. (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1203-1219. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90275-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(88)90275-X)
- Dean, R. J., Shimmiel, T. M., & Black, K. D. (2007). Copper, zinc and cadmium in marine cage fish farm sediments: An extensive survey. *Environmental Pollution*, 145(1), 84-95. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.050>
- Donat, J. R., & Bruland, K. W. (1995). Trace elements in the ocean. In B. Salbu & E. Steinnes (Eds.), *Trace elements in natural waters*. USA: CRC Press, Inc.
- Elderfield, H., & Greaves, M. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-219.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4), 971-991. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- Elser, J. J., Bracken, M. E. S., Cleland, E. E., Gruner, D. S., Harpole, W. S., Hillebrand, H., . . . Smith, J. E. (2007). Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, 10(12), 1135-1142. doi: [10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x](http://dx.doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x)
- Falkowski, P. G., Barber, R. T., & Smetacek, V. (1998). Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production. *Science*, 281(5374), 200-206. doi: [10.1126/science.281.5374.200](http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5374.200)
- Field, C. B., Behrenfeld, M. J., Randerson, J. T., & Falkowski, P. (1998). Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science*, 281(5374), 237-240. doi: [10.1126/science.281.5374.237](http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5374.237)
- Fiskeridirektoratet. (2014). Laks, ørret, regnbueørret. Akvakultur- godkjente lokaliteter. from <http://kart.fiskeridir.no/default.aspx?gui=1&lang=2>
- Food and agriculture organization of the united nations, F. (2014b). Aquaculture. from <http://www.fao.org/aquaculture/en/>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations, F. (2014a). The state of world fisheries and aquaculture. from <http://www.fao.org/3/d1eaa9a1-5a71-4e42-86c0-f2111f07de16/i3720e.pdf>
- Forsberg, J., Dahlqvist, R., Gelting-Nyström, J., & Ingri, J. (2006). Trace Metal Speciation in Brackish Water Using Diffusive Gradients in Thin Films and Ultrafiltration: Comparison of Techniques. *Environmental Science & Technology*, 40(12), 3901-3905. doi: [10.1021/es0600781](http://dx.doi.org/10.1021/es0600781)
- Frank, R. P., & Bruland, K. W. (1983). Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the Western North Atlantic. In W. e. al. (Ed.), *Trace Metals in Seawater*: Springer Science + Business Media New York.
- Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., & Pradoux, C. (2014). Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125(0), 351-372. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.009>
- German, C. R., Holliday, B. P., & Elderfield, H. (1991). Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), 3553-3558. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90055-A](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(91)90055-A)
- Grøttum, J. A., & Beveridge, M. (2007). A review of cage aquaculture: northern Europe. In H. Matthias, S. Doris & A. J. R (Eds.), *Cage aquaculture- Regional reviews and global overview*. Rome: FAO Fisheries Technical Paper.
- Guo, L., Santschi, P. H., & Warnken, K. W. (2000). Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments. *Marine Chemistry*, 70(4), 257-275. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00031-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00031-1)
- Haley, B. A., Frank, M., Hathorne, E., & Pisiyas, N. (2014). Biogeochemical implications from dissolved rare earth element and Nd isotope distributions in the Gulf of Alaska. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126(0), 455-474. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.012>
- Haugen, M. (2009). Hemnfjorden. Retrieved 06.02, 2014

- Horgheim, J. (2013). *Micronutrient Distribution in Relation to Waste Emission from Aquaculture Activities*. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
- Hoyle, J., Elderfield, H., Gledhill, A., & Greaves, M. (1984). The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 143-149. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90356-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(84)90356-9)
- Hunnestad, A. V. (2012). *The Effects of Macronutrient Enrichments (ammonium) on the Distribution of Four Bioactive Trace Metals (Cd, Mo, Ni, Cu) in Seawater and Planktonic Biomass*. . Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
- Husa, V., Hansen, P. K., Ervik, A., Aure, J., & Bannister, R. (2014). Utslipp av partikulære og løste stoffer fra matfiskanlegg. *Risikovurdering norsk fiskeoppdrett 2013*. from http://www.imr.no/filarkiv/2014/01/risikovurderingen_2013.pdf/nb-no
- J., N. S. (1962). A water sampler for microbiological studies. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 9, 501-502.
- Jenner, G. A., Longerich, H. P., Jackson, S. E., & Fryer, B. J. (1990). ICP-MS — A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chemical Geology*, 83(1–2), 133-148. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90145-W](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(90)90145-W)
- Kalantzi, I., Shimmielid, T. M., Pergantis, S. A., Papageorgiou, N., Black, K. D., & Karakassis, I. (2013). Heavy metals, trace elements and sediment geochemistry at four Mediterranean fish farms. *Science of The Total Environment*, 444, 128-137.
- Kommune, F. (2012). Næring. from http://www.froya.kommune.no/kommunen_fra_AtilAA/Bolig-eiendom-og-naring/Naring/Sider/side.aspx
- Lierhagen, S. (2014). Analyses with ICP- HR- MS. Element 2 from Thermo.
- Linde, S. O. (2014). R/V Gunnerus. Retrieved 11.02.2014, 2014
- Manahan, S. E. (2010). *Environmental chemistry*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Martin, J. M., Høgdahl, O., & Philippot, J. C. (1976). Rare earth element supply to the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 81(18), 3119-3124. doi: 10.1029/JC081i018p03119
- May, T., & Wiedmeyer, R. (1998). A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19, 4.
- Milestone. (2014). UltraCLAVE Overview. Single reaction chamber microwave digestion- ultimate throughput. from <http://www.milestonesci.com/ultraclave.html>
- Milne, A., Landing, W., Bizimis, M., & Morton, P. (2010). Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*, 665(2), 200-207. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.027>
- Moore, R. M. (1981). Oceanographic distributions of zinc, cadmium, copper and aluminium in waters of the central arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12), 2475-2482.
- Morel, F. M. M., & Price, N. M. (2003). The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science*, 300(5621), 944-947. doi: 10.1126/science.1083545
- National Research Council Committee on Reference Materials for Ocean, S. (2002). *Chemical reference materials: setting the standards for ocean science*. Washington, D.C.: National Academies Press.
- Niskin, J. (1962) A water sampler for microbiological studies. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 9, 501-502
- Olsen, L., & Olsen, Y. (2008). Environmental impact of aquaculture on coastal planktonic ecosystems. In K. K. Tsukamoto, T., Beard T. D, Kaiser M. J. (Ed.), *Fisheries for Global Welfare and Environment: Terrapup*.
- Orians, K. J., Boyle, E. A., & Bruland, K. W. (1990). Dissolved titanium in the open ocean. *Nature*, 348, 322- 325.

- Peters, A., Merrington, G., Leverett, D., Ellor, B., Lofts, S., & Gravell, A. (2014). The Effect of Advanced Treatment of Sewage Effluents on Metal Speciation and (bio)Availability. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(2), 248-252. doi: 10.1007/s00128-013-1143-z
- Piper, D. Z. (1974). Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geology*, 14(4), 285-304. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(74\)90066-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(74)90066-7)
- Rijkenberg, M. J. A. (2012). Thor- Geotraces western North Atlantic. In Geotraces (Ed.), *Thor-Geotraces Cruise*
- Rojas, A. & Wadsworth, S. (2007). A review of cage aquaculture: Latin America and the Caribbean. In H. Matthias, S. Doris & A.J.R. (Eds.), *Cage aquaculture- Regional reviews and global overview*. Rome: FAO Fisheries Technical Paper.
- Sakshaug, E., Rey, F., & Ardelan, M. V. (2009). Seawater, its constituents and chemistry. In E. Sakshaug (Ed.), *Ecosystem Barents Sea* (Vol. 1). Trondheim, Norway: Tapir Academic Press.
- Schendel, E. K., Nordström, S. E., & Lavkulich, L. M. (2004). Floc and sediment properties and their environmental distribution from a marine fish farm. *Aquaculture Research*, 35(5), 483-493. doi: 10.1111/j.1365-2109.2004.01042.x
- Scientific, T. (2008). Thermo Scientific ELEMENT 2 & ELEMENT XR High Performance High Resolution ICP-MS. from http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_23502.pdf
- SCOR, W. g. (2007). Geotraces- an international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde*, 67, 85-131.
- Skjoldal, R. H., Aure, J., & Ervik, A. (2008). Tilstanden langs kysten og i fjordene- overgjødslet? In Havforskningsinstituttet (Ed.), *Kyst og havbruk* (pp. 130-133).
- Skogen, M., Eknes, M., Asplin, L., & Sandvik, S. (2009). Modelling the environmental effects of fish farming in a Norwegian fjord. *Aquaculture*, 298(1-2), 70-75. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaculture.2009.10.018>
- Skrove, T. (2014). Masteroppgave. Norges teknisk- naturvitenskapelige universitet.
- Solli, C. M. (2013). *Macronutrient Distribution in Relation to Waste Emission from Aquaculture Activities*. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. New York: Wiley.
- Taylor, H. E. (2001). *Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques*. San Diego: Academic Press.
- Tett, P. (2008). Fish Farm Wastes in the Ecosystem. In M. Holmer, K. Black, C. Duarte, N. Marbà & I. Karakassis (Eds.), *Aquaculture in the Ecosystem* (pp. 1-46): Springer Netherlands.
- Ulrich, G., & Ulrich, G. (1994). High resolution ICP-MS- a new concept for elemental mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 186- 187.
- Uribe, R., Puy, J., Cecilia, J., & Galceran, J. (2013). Kinetic mixture effects in diffusion gradients in thin films (DGT). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(27), 11349-11355. doi: 10.1039/C3CP51038G
- Vizzini, S., & Mazzola, A. (2004). Stable isotope evidence for the environmental impact of a land-based fish farm in the western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 49(1-2), 61-70. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.01.008>
- Wang, x., Olsen, L., Reitan, K., & Olsen, Y. (2012). Discharge of nutrient wastes from salmon farms: environmental effects, and potential for integrated multi-trophic aquaculture. *Aquaculture Environment Interactions*, 2(3), 267-283. doi: 10.3354/aei00044
- Watanabe, T., Kiron, V., & Satoh, S. (1997). Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture*, 151(1-4), 185-207. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0044-8486\(96\)01503-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0044-8486(96)01503-7)
- Wu, J., Sunda, W., Boyle, E. A., & Karl, D. M. (2000). Phosphate Depletion in the Western North Atlantic Ocean. *Science*, 289(5480), 759-762. doi: 10.1126/science.289.5480.759

- Wu, R. (1995). The environmental impact of marine fish culture: Towards a sustainable future. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12), 159-166. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00100-2](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(95)00100-2)
- Zhang, H., Davison, W., & Grime, G. W. (1995). New In-Situ Procedures for Measuring Trace Metals in Pore Waters. In K. R. Demars (Ed.), *Dredging, Remediation, and Containment of Contaminated Sediments*: ASTM.

Innhold

Vedlegg 1: Resultater

Vedlegg 2: Oversikt over stasjoner

Vedlegg 3: Risikovurdering

Vedlegg 1: Resultater

Resultatene i dette vedlegget er DGT og Chelex-100- resultater som er korrigert for blankprøver og beregnet ut fra ICP-MS resultater. Relativt standardavvik (RSD %) er et metodisk standardavvik og sier noe om hvor stor variasjon det var mellom parallellene.

Størrelsen på standardavviket er fargekodet med <5, 5-10 og >10.

Tabell 1. DGT- labilt Ti, Y, Pb og Ce, samt metodisk standardavvik.

	Ti		Y89		Pb		Ce	
Stasjon	C (pM)	RSD %	C (pM)	RSD %	C (pM)	RSD %	C (pM)	RSD %
1	116,3	31,5	127,9	4,6	1098,8	4,5	14,5	8,4
1	211,7		115,9		1011,1		11,9	
1	111,3		128,3		1124,9		13,7	
2	78,1	114,8	111,4	17,5	194,4	17,6	12,5	13,7
2	38,1		79,8		170,2		13,4	
2	-15,7		123,2		256,8		17,0	
15	131,0	43,6	103,9	6,7	18,2	21,6	15,6	6,4
15	125,5		121,7		29,9		17,2	
15	37,6		117,5		30,5		14,7	
14	76,4	70,6	96,0	7,2	28,6	41,7	12,2	14,5
14	59,7		82,5		15,2		8,6	
14	1,1		97,0		45,6		11,2	
12	107,3	46,4	101,7	12,2	32,9	25,3	15,6	17,3
12	41,9		109,6		37,4		19,2	
12	45,2		81,5		19,6		12,5	
10	199,2	42,8	160,8	3,5	-8,4	-21,0	35,2	4,3
10	233,2		159,6		-6,3		32,3	
10	495,2		148,6		-10,6		32,2	
8	334,1	78,3	98,5	7,2	28,3	136,7	16,7	28,9
8	56,8		92,6		-0,8		9,8	
8	85,7		82,6		1,5		9,1	
7	282,5	38,6	139,4	12,5	11,6	30,7	19,6	25,8
7	449,8		176,5		17,0		33,1	
7	167,9		134,6		7,9		20,0	
8	653,0	31,2	226,8	31,9	80,5	12,0	196,4	29,2
8	431,8		124,9		60,3		109,5	
8	303,6		117,3		68,0		111,2	
6	235,3	9,8	128,1	12,8	17,9	61,0	107,6	26,6
6	262,8		157,7		49,3		176,2	
6	299,0		117,1		12,6		100,6	
9	126,1	18,4	101,5	4,5	45,3	29,2	70,8	3,2
9	184,1		94,8		28,2		66,5	
9	197,8		91,1		23,3		65,9	

14	244,1	24,7	71,7	6,1	18,9	28,0	34,0	11,6
14	149,1		61,9		18,3		26,9	
14	149,5		68,4		32,3		35,5	
13	121,5	27,7	53,1	14,7	27,1	36,2	32,8	15,4
13	248,3		70,0		36,6		40,2	
13	222,7		76,3		63,3		48,1	
12	48,2	71,6	73,5	2,3	32,5	17,3	33,4	32,2
12	85,3		70,2		49,9		34,7	
12	267,0		73,9		45,4		64,1	
11	140,3	15,2	81,1	11,0	113,5	28,3	73,2	39,7
11	148,3		75,2		88,3		35,2	
11	102,9		62,0		54,6		32,4	
3	212,8	57,9	86,1	65,9	65,0	47,6	42,2	44,7
3	128,1		80,4		46,2		27,2	
3	511,9		301,1		137,9		80,1	
1	118,9	43,8	147,0	18,9	127,7	56,1	70,9	24,6
1	83,7		122,7		512,5		72,8	
1	232,6		193,2		230,0		117,3	
2	311,0	48,8	278,3	36,7	497,9	61,4	132,8	34,4
2	76,3		141,7		122,5		63,1	
2	202,7		130,0		183,1		72,9	

Tabell 2. DGT- labilt Co, Cd, Nd og La, samt metodisk standardavvik.

Stasjon	Co		Cd		Nd		La	
	c (pM)	RSD %	c (pM)	RSD %	c (pM)	RSD %	c (pM)	RSD %
1	0,1	8,4	121,2	10,0	24,9	8,6	34,8	10,4
1	0,1		106,2		20,2		27,7	
1	0,1		135,8		23,0		34,8	
2	0,1	11,7	83,9	22,3	19,4	11,6	27,2	15,4
2	0,1		72,7		17,5		22,7	
2	0,1		121,0		23,1		33,1	
15	0,1	16,5	100,2	3,4	21,3	5,9	29,9	1,6
15	0,1		107,4		23,4		29,3	
15	0,1		108,0		20,3		30,5	
14	0,1	19,0	94,9	6,5	16,1	7,2	25,6	10,9
14	0,1		82,0		13,8		19,6	
14	0,1		93,8		14,0		23,4	
12	0,1	6,9	86,3	12,0	15,0	15,2	28,3	14,5
12	0,1		102,1		20,6		29,5	
12	0,1		76,4		15,3		20,9	
10	0,1	6,1	115,5	2,8	43,4	5,3	61,7	6,4
10	0,1		109,7		43,5		62,1	

10	0,1		108,2		38,8		53,8	
8	0,1	7,9	115,9	9,8	17,9	5,9	39,0	18,1
8	0,1		104,2		15,7		26,9	
8	0,1		90,9		16,2		27,2	
7	0,2	6,7	93,9	4,6	35,7	10,5	57,3	9,3
7	0,2		103,3		43,8		68,9	
7	0,1		93,9		34,9		56,4	
8	0,2	23,2	131,7	20,2	104,7	34,4	180,3	26,8
8	0,1		83,9		53,6		108,9	
8	0,2		92,4		52,9		103,4	
6	0,2	9,2	88,7	4,5	56,8	22,7	122,1	17,1
6	0,2		87,5		90,0		158,2	
6	0,2		80,1		57,5		105,7	
9	0,1	7,1	86,6	6,7	42,9	5,5	78,6	11,9
9	0,1		77,7		40,6		60,4	
9	0,1		73,8		37,6		63,4	
14	0,1	8,3	54,4	10,5	19,1	8,9	38,7	13,6
14	0,1		44,5		17,8		32,4	
14	0,1		57,3		22,0		45,4	
13	0,1	11,1	43,1	18,4	16,8	14,0	33,5	12,1
13	0,1		50,6		23,2		42,6	
13	0,1		66,6		22,9		44,7	
12	0,1	9,5	47,2	7,0	23,5	21,8	32,2	20,0
12	0,1		55,6		23,5		43,1	
12	0,1		49,4		36,3		53,2	
11	0,1	7,9	55,6	9,5	28,9	17,0	57,4	29,3
11	0,1		50,0		22,6		34,8	
11	0,1		44,0		19,2		30,1	
3	0,1	54,8	25,1	77,6	27,5	51,3	38,9	57,0
3	0,1		75,6		22,0		28,3	
3	0,2		221,8		66,5		100,6	
1	0,2	13,2	85,6	15,8	38,3	23,9	64,3	17,3
1	0,2		109,0		37,9		58,2	
1	0,2		75,0		61,4		86,2	
2	0,3	33,7	105,0	37,9	69,1	35,1	106,0	34,7
2	0,2		114,5		33,7		51,9	
2	0,1		40,6		35,9		55,5	

Tabell 3. DGT- labilt Sc, Tb, Pr, Lu og Sm, samt metodisk standardavvik.

Stasjon	Sc		Tb		Pr		Lu		Sm	
	C(pM)	RSD%	C(pM)	RSD%	C(pM)	RSD%	C(pM)	RSD%	C(pM)	RSD%
1	3,7	11,3	0,9	141,0	6,2	4,5	0,7	6,7	4,5	13,5
1	3,3		0,0		5,6		0,7		3,3	

1	4,3		0,0		6,3		0,6		3,6	
2	2,6	101,0	0,0	13,7	5,0	16,1	0,5	22,7	1,9	35,5
2	2,6		0,0		3,9		0,6		3,9	
2	21,9		0,0		5,8		0,9		4,9	
15	2,1	36,8	0,0	4,0	5,5	5,7	0,6	18,2	4,7	9,1
15	1,2		0,0		5,6		0,9		3,9	
15	3,2		0,0		4,9		0,8		4,8	
14	0,7	48,0	0,0	8,8	4,6	10,9	0,4	16,0	3,1	31,5
14	2,8		0,0		3,6		0,6		1,4	
14	2,9		0,0		4,0		0,6		2,8	
12	1,8	25,0	0,0	25,4	4,6	9,9	0,4	26,9	3,5	16,0
12	3,4		0,0		5,3		0,7		2,5	
12	2,5		0,0		4,1		0,5		2,7	
10	3,2	23,1	0,0	18,6	11,4	8,5	0,8	12,7	4,0	28,6
10	5,8		0,0		10,7		1,0		7,3	
10	4,7		0,0		9,3		0,7		4,4	
8	9,1	60,5	0,0	4,9	4,5	7,2	0,6	5,8	3,0	30,9
8	4,4		0,0		4,3		0,5		2,4	
8	1,7		0,0		3,8		0,6		1,4	
7	21,7	45,0	0,0	15,3	8,9	14,7	0,9	12,0	4,5	24,7
7	6,2		0,0		12,7		0,9		7,0	
7	22,8		0,0		10,2		0,7		4,0	
8	6,7	29,3	0,0	25,3	29,9	32,9	1,0	28,9	16,0	36,5
8	4,5		0,0		15,1		0,6		7,5	
8	3,3		0,0		16,2		0,5		8,2	
6	3,6	46,1	0,0	25,1	17,4	21,4	0,6	19,4	8,2	20,8
6	5,5		0,0		25,4		0,9		13,9	
6	1,5		0,0		15,8		0,6		11,6	
9	2,5	77,7	0,0	9,2	10,7	0,9	0,5	16,0	10,8	28,6
9	12,7		0,0		10,7		0,6		6,8	
9	3,0		0,0		10,5		0,4		5,6	
14	1,5	47,7	0,0	5,9	6,4	12,2	0,3	10,5	5,7	11,0
14	0,4		0,0		4,8		0,3		4,6	
14	1,8		0,0		5,6		0,3		4,5	
13	1,4	9,4	0,0	8,6	4,6	18,5	0,3	23,9	3,6	16,8
13	1,5		0,0		6,3		0,5		5,0	
13	1,2		0,0		7,3		0,3		5,5	
12	1,4	26,5	0,0	19,3	6,0	23,7	0,4	16,3	3,3	24,7
12	1,4		0,0		5,5		0,4		5,4	
12	2,4		0,0		9,2		0,3		6,1	
11	1,5	32,8	0,0	16,8	7,6	13,5	0,4	3,6	9,9	50,2
11	1,8		0,0		6,0		0,4		3,9	
11	0,8		0,0		5,6		0,4		3,6	
3	1,7	60,6	0,0	60,6	7,6	50,6	0,3	72,4	6,5	36,5
3	0,5		0,0		5,7		0,4		3,6	

3	3,2		0,0		17,6		1,4		9,5	
1	4,1	36,6	0,0	18,5	10,6	22,8	0,5	7,4	5,5	26,7
1	2,2		0,0		11,7		0,5		8,6	
1	1,8		0,0		17,5		0,4		11,0	
2	9,6	56,9	0,0	48,7	19,9	31,3	1,2	45,8	15,3	27,5
2	3,6		0,0		10,9		0,4		9,5	
2	2,8		0,0		10,6		0,6		8,4	

Tabell 4. DGT- labilt Yb, Er, Tm og Dy, samt metodisk standardavvik.

Stasjon	Yb		Er		Tm		Dy	
	c (pM)	RSD %	c (pM)	RSD %	c (pM)	RSD %	c (pM)	RSD %
1	4,8	10,3	5,2	10,2	0,7	3,4	5,4	5,0
1	3,7		4,1		0,7		6,0	
1	4,1		5,0		0,7		5,6	
2	3,2	25,6	4,3	21,9	0,6	26,7	5,5	13,2
2	2,9		2,6		0,4		4,1	
2	5,1		4,4		0,8		5,6	
15	3,9	10,0	4,0	5,0	0,5	16,6	4,4	12,8
15	4,3		4,5		0,7		4,8	
15	5,0		4,3		0,8		5,9	
14	3,3	5,6	3,9	11,0	0,4	24,4	4,3	3,5
14	2,9		3,5		0,3		4,2	
14	3,1		3,0		0,6		4,0	
12	3,7	14,9	3,3	24,2	0,4	7,0	5,5	17,8
12	3,8		4,6		0,5		4,4	
12	2,7		2,5		0,5		3,6	
10	6,5	15,1	7,3	13,5	1,0	14,0	8,9	14,9
10	5,4		6,0		1,2		9,5	
10	4,5		5,3		0,9		6,6	
8	3,5	9,2	4,0	14,5	0,4	16,6	4,2	8,1
8	3,2		3,8		0,6		4,4	
8	2,8		2,8		0,5		3,6	
7	4,7	7,8	6,4	16,2	0,6	13,8	7,5	12,9
7	5,7		6,7		0,8		7,8	
7	5,2		4,6		0,7		5,8	
8	7,4	37,3	9,1	37,5	1,1	31,8	11,3	29,7
8	3,9		4,5		0,5		6,0	
8	3,3		4,3		0,6		6,6	
6	4,0	25,5	4,6	19,7	0,5	20,2	7,0	16,5
6	4,8		6,3		0,8		9,2	
6	7,2		4,0		0,6		6,3	
9	3,6	20,2	3,8	11,8	0,5	16,9	5,3	11,0
9	4,4		3,0		0,4		5,3	
9	2,7		3,1		0,4		4,2	

14	2,9	12,9	2,7	7,9	0,4	18,6	4,0	11,6
14	2,1		2,3		0,3		3,0	
14	2,7		2,7		0,4		3,5	
13	2,8	26,1	2,1	11,4	0,3	10,5	3,1	8,0
13	4,1		2,6		0,3		3,2	
13	2,2		2,8		0,4		3,7	
12	3,5	15,1	2,3	14,3	0,4	5,2	3,8	13,7
12	2,9		2,7		0,4		2,8	
12	4,3		3,2		0,4		3,9	
11	3,3	27,2	3,3	16,0	0,5	12,5	4,3	12,3
11	2,0		2,5		0,4		3,7	
11	1,8		2,3		0,4		3,2	
3	3,6	59,1	3,1	66,9	0,5	59,8	3,6	60,8
3	2,9		2,7		0,5		4,3	
3	10,2		10,6		1,6		12,8	
1	4,1	15,4	5,4	12,7	0,3	50,6	6,5	11,4
1	3,8		3,9		0,4		7,5	
1	5,3		4,8		0,9		8,7	
2	5,6	22,9	8,6	39,7	1,4	67,9	13,5	73,9
2	3,5		3,6		0,6		7,0	
2	3,6		4,3		0,2		0,7	

Tabell 5. DGT- labilt Cu, Fe, Al, Ni og Mn, samt metodisk standardavvik.

Stasjon	Cu		Fe		Al		Ni		Mn	
	C(nM)	RSD %	C(nM)	RSD%	C(nM)	RSD%	C(nM)	RSD%	C(nM)	RSD%
1	15,3	4,4	0,3	-133,5	8,9	23,9	0,7	-119,2	5,8	5,6
1	14,0		-0,5		12,1		-1,8		5,4	
1	15,4		-2,1		6,8		-1,8		6,2	
2	6,2	12,9	2,4	1465,7	4,0	41,1	-2,2	-177,4	4,3	11,8
2	5,9		-1,5		10,4		-1,4		3,9	
2	7,8		-0,6		5,5		1,2		5,2	
15	1,5	17,2	-1,1	-26,6	9,6	61,2	-1,7	-18,9	5,2	4,0
15	1,1		-1,3		12,2		-1,1		5,7	
15	1,0		-2,0		1,2		-1,2		5,7	
14	1,2	10,8	-2,3	-177,5	4,4	16,6	-3,2	-23,0	5,0	7,9
14	0,9		-2,3		3,0		-3,1		4,3	
14	1,1		1,5		4,2		-1,8		5,2	
12	1,3	8,0	3,5	-1872,4	11,2	101,9	-2,1	-47,3	4,7	8,2
12	1,2		-2,1		-1,6		-1,4		5,5	
12	1,0		-1,8		5,8		-4,3		4,6	
10	1,1	20,1	1,1	103,0	22,1	46,6	24,0	6,0	7,4	7,4
10	0,8		0,1		5,6		25,7		6,5	

10	0,7		5,3		15,8		22,1		6,3	
8	1,5	33,3	4,9	344,9	212,1	138,4	3,4	42,0	3,8	18,4
8	0,8		-1,2		2,0		1,7		2,7	
8	0,7		-1,2		1,0		1,4		2,6	
7	1,0	18,2	5,4	67,0	121,4	73,8	-1,4	195,8	3,1	34,9
7	1,4		2,4		497,6		1,2		6,0	
7	1,0		0,8		111,7		2,8		3,0	
8	2,3	5,2	33,1	86,5	433,6	18,2	0,8	-159,4	9,5	16,4
8	2,0		6,8		309,3		-1,3		6,9	
8	2,1		4,8		293,1		-1,3		6,8	
6	1,8	10,2	6,1	25,8	311,3	48,0	-2,4	-7,3	7,8	0,8
6	1,9		9,6		734,3		-2,4		7,9	
6	1,5		5,5		268,8		-2,8		8,0	
9	2,4	33,7	4,8	22,8	214,6	7,5	-1,9	-17,4	5,2	8,6
9	1,0		2,7		185,9		-2,9		4,6	
9	1,8		4,1		181,6		-2,6		4,2	
14	0,8	11,7	6,9	80,3	117,8	15,0	-2,4	-7,6	2,9	12,0
14	0,7		0,6		84,8		-2,0		2,4	
14	0,9		2,4		119,9		-2,3		3,3	
13	0,9	25,5	1,3	52,2	111,0	22,7	-2,5	-22,5	2,2	12,7
13	1,2		3,8		142,3		-1,4		2,8	
13	1,7		1,5		193,1		-2,2		3,0	
12	1,0	26,9	0,3	111,4	134,8	48,2	-2,7	-6,8	3,0	1,7
12	1,9		0,2		130,7		-2,5		3,1	
12	1,3		2,9		338,7		-2,3		3,1	
11	1,9	42,1	3,3	22,4	263,3	37,4	-0,3	-62,1	5,2	21,3
11	1,0		1,9		145,9		-2,9		3,7	
11	0,7		2,5		111,5		-2,2		3,2	
3	2,3	39,5	8,4	59,0	75,6	6,9	-0,4	-328,9	2,6	43,1
3	0,8		1,0		65,0		-2,3		6,5	
3	1,8		7,4		66,3		1,4		8,9	
1	3,7	20,6	3,2	79,6	351,5	30,5	-4,4	-8,1	7,0	26,0
1	5,9		1,9		391,2		-5,4		7,1	
1	6,2		12,2		675,6		-5,0		3,8	
2	5,5	25,3	12,0	41,0	687,8	43,7	-2,1	-55,8	4,8	27,9
2	3,0		4,7		402,0		-10,8		6,2	
2	3,8		6,3		223,7		-6,1		3,0	

Chelex:

Tabell 6. Chelex-100- labilt Al, Mn, Fe, Cu og Ni, samt metodisk standardavvik.

	Al		Mn		Fe		Cu		Ni	
Stasjon	nM	RSD %	nM	RSD %	nM	RSD%	nM	RSD %	nM	RSD %

1	22,8	13,7	5,9	5,9	7,5	9,7	6,1	15,2	9,8	57,0
1	17,3		5,2		6,2		4,5		2,7	
2	2,8	39,0	7,5	20,4	5,4	46,5	34,3	90,7	3,4	36,9
2	6,5		5,0		14,9		1,7		7,3	
3	11,1	10,8	4,5	6,2	5,2	3,9	0,4	25,7	7,5	9,5
3	13,8		5,1		4,8		0,7		6,2	
4	13,1	5,3	4,8	9,5	3,8	4,7	0,8	11,2	3,6	3,9
4	11,8		4,0		4,2		0,6		3,4	
16	8,6	45,8	4,3	3,2	3,0	22,9	0,5	6,6	3,2	8,3
16	23,2		4,6		4,9		0,5		3,8	
5	11,5	3,2	4,6	14,6	2,5	11,5	1,0	4,4	4,3	10,1
5	12,3		6,2		3,2		0,9		3,5	
15	10,3	18,0	6,7	13,4	4,7	18,4	0,6	2,5	3,9	3,1
15	14,8		8,7		3,2		0,7		4,1	
14	6,1	65,8	5,9	3,4	2,0	38,3	0,4	23,0	4,2	6,0
14	29,7		6,3		4,4		0,7		3,7	
12	5,0	12,0	6,9	4,9	0,8	4,2	0,8	6,3	3,3	10,5
12	4,0		6,3		0,7		0,7		4,1	
11	5,4	10,9	6,9	0,6	0,8	17,2	1,1	5,7	4,2	16,9
11	4,3		6,8		0,6		0,9		3,0	
10	25,6	3,2	10,0	6,6	6,7	4,4	0,8	0,8	4,6	3,4
10	24,0		11,4		6,1		0,8		5,0	
9	17,6	1,7	6,6	2,4	7,5	0,3	0,9	2,8	3,9	10,0
9	17,0		7,0		7,6		0,8		4,7	
8	34,1	27,3	11,9	12,1	13,9	29,8	1,2	10,1	5,8	4,2
8	19,5		9,3		7,5		1,0		5,3	
7	31,3	7,6	8,0	1,4	12,5	3,9	1,2	6,8	5,5	1,0
7	26,9		7,8		13,5		1,0		5,4	
6	23,6	23,5	6,8	15,2	8,9	8,9	0,7	27,7	3,3	11,0
6	38,1		9,2		10,6		1,2		4,1	
6	66,2	11,4	8,5	0,7	18,1	0,5	1,7	5,7	2,5	7,0
6	52,6		8,6		17,9		1,9		2,8	
11	10,1	44,0	0,5	85,5	1,6	40,2	0,1	88,5	0,3	85,4
11	3,9		6,1		3,6		1,9		3,9	
3	29,1	35,5	7,2	8,4	5,3	8,5	1,8	24,3	3,1	50,1
3	13,9		6,1		4,4		1,1		1,0	
1	22,2	19,5	8,3	5,1	11,9	2,0	2,6	4,6	2,7	12,0
1	14,9		7,5		12,4		2,4		2,1	
10	8,3	27,4	5,8	0,1	10,7	1,1	1,7	29,9	1,8	3,1
10	14,6		5,8		11,0		3,2		1,7	
12	2,8	4,3	2,9	26,2	0,9	17,8	0,9	20,0	0,8	37,0
12	2,5		5,0		1,2		1,3		1,7	
9	8,5	39,3	7,2	5,4	8,3	2,4	1,2	11,6	1,4	16,4
9	19,4		6,4		8,7		1,5		2,0	
8	15,5	22,8	6,7	0,7	8,4	16,7	1,7	8,1	1,6	9,9

8	24,7		6,6		11,7		1,5		1,3	
7	51,5	7,9	9,2	7,9	23,5	24,8	2,5	22,1	6,2	49,7
7	44,0		7,8		14,2		1,6		2,1	
17	6,5	24,9	6,2	8,5	4,7	3,8	1,6	5,7	1,2	12,8
17	10,8		7,3		5,1		1,7		1,5	
4	6,5	15,1	6,9	9,9	10,4	20,1	2,2	0,7	2,0	26,2
4	8,8		5,6		6,9		2,2		1,2	
15	2,4	45,7	5,0	7,3	2,8	4,7	1,3	4,1	3,2	50,7
15	6,4		5,8		2,5		1,2		1,0	
13	5,9	47,5	4,7	2,5	1,9	3,7	1,2	24,0	1,6	7,7
13	2,1		4,9		2,0		2,0		1,4	
14	4,4	15,6	5,8	9,2	1,5	0,1	1,5	4,0	1,0	31,3
14	3,2		4,8		1,5		1,4		1,9	
2	6,3	21,3	4,8	15,5	2,8	1,0	1,2	19,9	1,8	21,7
2	9,7		6,6		2,8		1,9		1,2	
5	4,2	15,9	6,0	1,7	1,8	38,3	1,1	11,2	1,1	26,7
5	5,7		6,3		4,0		1,4		2,0	
18	8,7	11,5	5,3	0,1	1,2	14,6	3,3	4,1	1,2	13,6
18	11,0		5,4		1,6		3,6		1,6	

Stasjon	Ti 49		Y 89		Pb 208		Ce	
	C pM	RSD %	C pM	RSD %	C pM	RSD %	C pM	RSD %
1	328,1	20,6	94,6	0,0	1081,1	11,3	22,6	6,0
1	215,9		94,5		1356,7		20,0	
2	93,4	38,5	141,2	14,8	263,8	8,7	26,3	15,5
2	210,2		104,9		221,6		19,2	
3	181,2	13,4	85,4	1,0	85,2	14,2	20,5	1,3
3	237,3		87,2		64,0		19,9	
4	145,2	18,6	90,7	6,1	103,1	21,7	20,0	3,2
4	211,6		80,3		66,4		18,7	
16	135,2	0,7	83,9	2,1	40,2	35,7	18,2	0,5
16	133,4		87,5		85,0		18,0	
5	110,4	15,9	82,3	17,3	63,1	16,4	17,5	7,6
5	152,2		116,8		87,8		20,4	
15	140,5	1,6	139,9	0,0	54,7	11,1	27,2	2,1
15	136,0		140,0		68,3		28,3	
14	122,5	39,2	124,8	7,3	65,1	34,5	21,9	10,7
14	280,5		144,5		133,5		27,2	
12	111,1	11,4	156,4	5,7	52,2	9,1	29,4	9,6
12	139,7		139,5		43,5		24,2	
11	121,2	24,4	165,7	6,5	52,9	0,9	33,6	11,3
11	73,7		145,6		52,0		26,7	
10	200,4	1,8	187,6	4,0	26,7	4,7	64,6	4,8

10	207,8		173,0		24,4		58,7	
9	246,1	3,6	162,5	6,6	35,3	30,6	49,7	6,7
9	264,4		142,5		18,7		43,5	
8	361,7	32,9	201,0	9,2	25,3	1,2	81,6	10,4
8	182,5		167,2		24,6		66,2	
7	373,1	9,1	186,3	4,2	23,2	14,3	78,8	6,7
7	311,0		171,1		17,4		68,9	
6	219,1	23,3	169,0	6,2	11,8	28,8	58,9	13,8
6	352,6		191,3		21,4		77,7	
6	507,9	3,0	213,9	1,0	13,2	50,6	161,8	0,6
6	478,0		218,4		40,3		159,7	
11	96,0	16,2	13,2	82,5	260,4	76,5	4,1	79,6
11	133,1		138,0		34,7		35,8	
3	282,1	26,7	148,4	6,2	349,0	77,8	34,9	9,5
3	163,2		131,2		43,5		28,8	
1	277,3	15,1	193,2	8,0	35,2	0,6	61,4	3,7
1	204,5		164,7		35,6		66,1	
10	207,3	8,1	147,0	4,5	30,7	29,9	57,4	1,1
10	244,0		134,5		56,9		56,2	
12	54,6	12,1	93,4	23,9	28,6	15,3	18,5	22,6
12	69,6		152,0		38,9		29,2	
9	218,3	11,3	176,3	8,8	40,1	3,5	74,1	5,7
9	274,2		147,8		43,0		66,2	
8	246,3	13,6	164,7	6,2	24,8	2,8	87,6	11,4
8	323,9		145,4		23,5		69,7	
7	629,5	11,6	211,1	5,2	57,1	31,8	154,6	8,5
7	498,8		190,3		29,6		130,4	
17	93,1	33,9	120,5	8,4	30,4	8,1	25,3	8,0
17	188,7		142,6		35,8		29,7	
4	223,3	22,7	134,5	11,4	35,8	32,6	27,7	1,0
4	140,6		107,1		70,4		28,3	
15	91,2	28,1	122,7	5,3	53,0	3,8	28,1	1,8
15	162,6		136,4		49,1		29,1	
13	255,5	40,3	122,2	3,2	15,2	12,0	25,7	3,2
13	108,6		130,1		19,4		27,4	
14	239,4	1,5	147,4	2,7	31,4	23,1	29,8	0,1
14	232,2		139,8		19,6		29,9	
2	91,7	31,9	96,8	19,9	22,8	23,6	19,9	17,3
2	177,5		144,9		36,8		28,2	
5	119,8	0,9	132,4	5,6	30,4	0,7	26,1	11,8
5	117,6		148,1		30,8		33,1	
18	259,4	14,1	138,2	4,8	105,7	18,7	28,4	4,9
18	344,3		152,1		72,4		31,4	

	Co		Nd		Cd		La	
Stasjon	C (pM)	RSD %	C (pM)	RSD%	C (pM)	RSD %	C (pM)	RSD%
1	67,3	4,8	18,5	1,0	73,0	0,8	34,2	6,0
1	61,1		18,8		74,2		38,6	
2	111,5	33,2	28,0	16,0	99,1	15,5	41,1	2,1
2	55,9		20,3		72,6		39,4	
3	50,1	3,7	17,0	0,4	62,3	7,1	24,5	1,9
3	54,0		17,2		71,9		25,5	
4	50,0	1,5	19,0	8,7	72,3	17,3	27,8	4,3
4	48,5		15,9		51,0		25,5	
16	41,7	0,3	15,4	0,6	58,6	1,2	22,9	15,5
16	41,9		15,6		57,2		31,4	
5	37,5	19,8	17,5	5,0	63,9	15,3	26,6	9,6
5	55,9		19,3		86,9		32,2	
15	61,4	0,7	25,4	1,2	87,9	13,9	38,9	1,0
15	62,2		26,1		116,2		39,6	
14	55,7	24,4	22,8	7,6	104,9	3,5	34,2	5,5
14	91,6		26,6		112,5		38,1	
12	69,6	4,8	29,1	10,9	113,7	3,7	39,3	8,5
12	76,6		23,4		105,6		33,1	
11	105,7	12,1	32,4	11,7	112,0	4,8	43,5	7,8
11	82,9		25,6		101,8		37,2	
10	111,3	0,7	56,4	8,7	108,2	2,4	80,0	6,3
10	112,9		47,4		103,2		70,5	
9	104,4	5,6	45,7	11,8	93,4	1,4	61,8	7,7
9	93,4		36,0		96,0		53,0	
8	127,4	5,6	64,2	12,3	113,9	7,2	87,3	9,5
8	113,9		50,2		98,7		72,1	
7	130,7	10,7	64,3	7,8	100,5	4,1	90,1	3,9
7	105,4		55,0		92,6		83,4	
6	108,1	17,9	48,3	14,0	92,0	1,2	74,2	10,9
6	155,4		64,1		94,1		92,4	
6	154,1	4,1	111,8	1,6	87,0	0,9	147,6	3,0
6	167,4		115,4		85,4		156,7	
11	5,8	89,2	2,9	83,8	21,7	61,7	9,1	66,0
11	101,9		32,5		91,8		44,2	
3	109,2	11,2	32,1	7,7	108,4	11,6	44,8	7,9
3	87,3		27,5		85,8		38,2	
1	159,3	4,2	55,3	5,3	106,6	5,5	67,5	4,5
1	146,5		49,7		95,5		61,7	
10	123,0	2,6	44,7	1,2	86,6	3,0	61,2	2,8
10	116,8		45,7		81,5		57,9	
12	62,1	29,0	20,2	22,7	59,3	20,0	24,8	24,9

12	112,8		32,1		88,9		41,2	
9	112,3	2,0	55,8	6,4	95,3	7,0	74,0	4,2
9	116,7		49,1		82,8		68,0	
8	130,5	12,8	62,4	16,1	80,2	5,1	83,1	15,8
8	100,9		45,1		72,4		60,5	
7	165,9	6,5	100,9	8,5	93,5	3,9	136,5	8,9
7	145,7		85,2		86,5		114,3	
17	103,2	4,4	24,2	8,9	80,5	7,1	30,8	7,8
17	112,8		28,9		92,8		36,0	
4	128,7	14,4	27,9	9,9	88,4	10,2	35,1	8,4
4	96,3		22,9		72,0		29,7	
15	86,9	3,9	29,3	0,2	81,6	3,9	37,8	3,6
15	80,3		29,4		88,3		40,6	
13	83,7	3,4	27,2	0,7	74,1	4,3	33,0	7,5
13	89,6		27,6		80,7		38,4	
14	97,9	1,2	33,4	3,2	92,3	3,0	40,1	6,0
14	100,3		31,3		86,8		35,5	
2	100,8	9,8	19,6	18,1	66,9	18,3	25,8	18,7
2	122,8		28,2		96,9		37,7	
5	94,6	10,6	24,8	16,1	90,2	5,8	34,4	9,2
5	117,1		34,3		101,3		41,4	
18	114,4	32,8	30,4	4,7	89,3	4,6	37,8	3,8
18	57,9		33,4		81,5		40,8	

	Sc		Tb		Pr		Lu		Sm	
Stasjo n	pM	RSD %	pM	RSD %	pM	RSD %	pM	RSD %	pM	RSD%
1	2,5	25,7	0,7	2,1	4,8	0,3	0,6	2,2	3,2	6,3
1	4,3		0,6		4,8		0,6		3,6	
2	6,5	30,3	0,9	11,8	7,1	17,3	0,8	14,6	4,7	13,7
2	3,5		0,7		5,0		0,6		3,6	
3	8,7	73,9	0,5	0,6	4,6	5,2	0,5	3,0	2,9	1,0
3	1,3		0,5		4,1		0,5		2,8	
4	3,7	18,5	0,7	6,8	4,6	4,3	0,6	6,7	2,8	2,3
4	2,5		0,6		4,2		0,5		2,7	
16	1,7	6,6	0,5	4,7	4,0	3,7	0,5	1,1	2,6	1,7
16	1,9		0,5		3,7		0,5		2,7	
5	0,4	78,4	0,5	17,0	4,1	8,3	0,5	12,8	2,5	14,6
5	3,4		0,7		4,8		0,6		3,4	
15	4,2	8,5	0,9	5,6	6,3	1,9	0,7	0,2	4,2	2,6
15	3,5		0,8		6,6		0,8		4,5	
14	3,8	19,0	0,7	8,8	5,5	5,8	0,7	4,5	3,1	23,5
14	2,6		0,9		6,2		0,7		5,0	

12	4,8	14,9	1,0	11,4	7,3	12,9	0,8	3,4	4,6	5,5
12	6,5		0,8		5,6		0,7		4,1	
11	7,4	15,9	1,1	9,7	7,8	9,5	0,9	2,7	4,9	8,1
11	5,4		0,9		6,4		0,8		4,2	
10	8,8	26,5	1,6	10,0	14,2	9,5	1,2	8,4	9,8	17,2
10	5,1		1,3		11,8		1,0		6,9	
9	3,5	0,5	1,2	14,5	11,3	10,9	0,9	10,1	6,4	8,0
9	3,5		0,9		9,1		0,8		5,5	
8	8,1	31,2	1,6	8,5	15,7	10,9	1,1	7,7	8,7	10,4
8	4,3		1,3		12,6		0,9		7,1	
7	6,3	15,2	1,5	7,9	15,7	5,6	1,1	6,4	9,6	10,9
7	4,7		1,3		14,1		1,0		7,7	
6	7,4	7,6	1,3	10,5	12,5	12,0	0,9	9,3	7,0	16,8
6	8,7		1,6		15,9		1,1		9,8	
6	6,6	10,5	2,3	3,3	28,1	3,6	1,2	7,5	15,4	5,8
6	8,1		2,4		30,2		1,4		17,3	
11	1,8	63,3	0,1	86,0	0,7	83,3	0,1	84,7	0,6	79,7
11	8,0		0,9		8,0		0,8		4,9	
3	14,1	43,2	1,0	12,2	7,8	9,2	0,9	11,8	5,0	2,9
3	5,6		0,8		6,5		0,7		4,7	
1	13,1	5,4	1,5	6,6	12,7	2,2	1,1	3,5	8,1	1,6
1	11,7		1,3		12,2		1,1		7,9	
10	7,7	8,3	1,1	4,8	11,8	4,7	0,8	2,2	6,7	0,9
10	9,1		1,0		10,7		0,8		6,6	
12	3,8	27,6	0,6	26,3	4,8	21,9	0,5	25,9	2,8	33,3
12	6,6		1,0		7,5		0,9		5,7	
9	14,3	12,7	1,3	3,6	13,9	5,7	0,9	9,6	7,9	4,7
9	11,1		1,2		12,4		0,8		7,2	
8	14,6	7,2	1,4	9,0	15,3	13,6	0,9	7,0	8,6	9,6
8	16,8		1,1		11,6		0,8		7,1	
7	16,2	3,9	2,0	5,8	24,9	5,8	1,3	8,8	13,8	1,3
7	14,9		1,8		22,2		1,1		13,4	
17	7,1	3,1	0,8	7,2	5,8	7,8	0,8	3,2	4,2	8,3
17	7,5		0,9		6,8		0,8		5,0	
4	8,9	28,2	1,0	13,4	6,7	8,4	0,9	15,6	4,7	8,8
4	5,0		0,8		5,7		0,6		3,9	
15	5,4	14,1	0,8	0,4	6,6	3,8	0,7	0,9	4,5	1,3
15	7,2		0,8		7,1		0,7		4,4	
13	22,4	63,0	0,9	3,1	6,2	3,9	0,7	4,7	3,5	14,1
13	5,1		1,0		6,7		0,8		4,7	
14	10,0	17,7	0,8	7,9	7,0	0,7	0,8	0,5	5,2	6,7
14	7,0		1,0		7,1		0,8		4,6	
2	14,8	35,1	0,6	22,4	4,8	18,8	0,6	14,3	3,4	17,8
2	7,1		0,9		7,0		0,8		4,9	
5	5,1	3,7	0,8	14,9	6,5	9,9	0,8	9,3	4,8	9,9

5	5,5		1,0		7,9		1,0		5,9	
18	5,6	3,9	0,9	5,7	7,2	6,1	0,7	4,2	4,8	14,7
18	6,0		1,0		8,2		0,8		6,4	

Stasjon	Yb		Er		Tm		Dy	
	pM	RSD%	pM	RSD%	pM	RSD%	pM	RSD%
1	3,2	9,4	3,3	1,4	0,5	1,2	4,3	1,3
1	2,7		3,2		0,5		4,4	
2	4,7	14,1	5,3	16,8	0,8	19,4	6,6	18,9
2	3,5		3,8		0,5		4,5	
3	2,7	2,0	3,2	1,7	0,4	4,1	3,6	2,9
3	2,8		3,0		0,5		3,9	
4	3,1	9,4	3,5	5,7	0,4	4,6	4,2	5,6
4	2,5		3,1		0,4		3,8	
16	3,2	11,1	2,9	1,5	0,5	1,5	3,7	2,3
16	2,5		2,9		0,5		3,6	
5	2,6	16,8	3,1	12,4	0,5	9,7	3,7	14,5
5	3,7		4,0		0,6		4,9	
15	4,4	0,7	5,0	2,1	0,7	4,3	6,1	1,7
15	4,5		5,3		0,7		5,9	
14	4,4	2,0	4,5	4,5	0,7	3,5	5,1	8,0
14	4,2		4,9		0,7		5,9	
12	4,3	4,5	5,4	8,3	0,8	4,6	6,4	7,3
12	3,9		4,6		0,7		5,5	
11	5,2	3,6	6,1	7,5	0,9	10,7	7,2	8,7
11	4,8		5,3		0,7		6,1	
10	6,3	1,4	7,4	5,9	1,1	8,6	9,9	10,9
10	6,1		6,6		0,9		8,0	
9	4,9	4,9	6,0	8,1	0,8	9,2	7,9	7,9
9	4,4		5,1		0,7		6,8	
8	6,7	12,5	7,7	10,5	1,0	0,7	9,7	7,1
8	5,2		6,3		1,0		8,4	
7	5,7	1,8	7,4	7,7	1,0	10,7	9,4	9,0
7	5,5		6,3		0,8		7,9	
6	5,6	7,2	6,1	8,2	0,9	4,4	8,4	8,2
6	6,4		7,2		1,0		9,9	
6	7,2	4,1	8,9	3,6	1,2	5,8	13,1	1,2
6	7,8		9,6		1,4		13,5	
11	0,5	83,3	0,4	85,1	0,1	77,0	0,6	82,5
11	5,1		4,9		0,7		6,2	
3	4,9	6,5	5,6	9,9	0,9	14,0	6,6	4,0
3	4,3		4,6		0,7		6,1	
1	6,9	7,4	7,6	5,3	1,1	10,4	9,9	6,3




1	6,0		6,9		0,9		8,8	
10	5,1	9,6	5,4	4,3	0,8	3,0	7,1	3,0
10	4,2		5,0		0,8		6,7	
12	3,2	24,0	3,5	23,9	0,5	28,5	4,3	25,3
12	5,2		5,7		0,9		7,3	
9	5,4	3,0	6,7	8,1	0,9	9,8	9,0	12,0
9	5,0		5,7		0,8		7,1	
8	5,3	1,9	6,4	10,4	0,9	8,2	8,4	7,3
8	5,1		5,2		0,8		7,2	
7	7,2	1,6	8,6	6,1	1,2	5,0	12,4	6,8
7	7,0		7,6		1,1		10,8	
17	3,9	10,2	4,8	5,6	0,8	1,9	5,5	7,6
17	4,8		5,3		0,8		6,4	
4	4,3	10,0	4,9	9,4	0,7	10,5	6,2	12,3
4	3,5		4,1		0,6		4,9	
15	4,2	2,3	4,3	6,4	0,7	5,7	5,8	4,1
15	4,4		4,9		0,7		6,3	
13	4,2	0,6	4,8	1,1	0,6	12,7	5,9	6,1
13	4,2		4,9		0,7		5,3	
14	4,4	4,1	5,6	2,4	0,7	6,6	6,3	1,7
14	4,8		5,3		0,8		6,5	
2	3,3	19,7	3,8	12,7	0,5	20,6	4,4	18,9
2	4,9		4,9		0,8		6,4	
5	4,5	5,3	5,4	0,7	0,7	10,1	5,5	12,3
5	5,0		5,4		0,8		7,1	
18	4,6	0,4	5,0	3,0	0,8	4,1	5,3	11,0
18	4,6		5,3		0,8		6,6	

Vedlegg 2. Oversikt over stasjoner

Tabell 1. Oversikt over stasjoner med koordinater og dybde.

Stasjon	Koordinater	Dybde (m)
1	N 63°36,605 E 9°00,709	196
2	N 63°43,063 E 9°02,461	200
3	N 63°40,979 E 8°52,059	102
4	N 63°43,790 E 8°51,018	29
5	N 63°45,504 E 8°56,140	77
6	N 63°22,674 E 9°25,325	198
7	N 63°21,473 E 9°13,332	400
8	N 63°26,595 E 9°06,699	215
9	N 63°27,441 E 8°54,001	172
10	N 63°31,856 E 9°12,735	166
11	N 63°42,455 E 8°04,276	262
12	N 63°47,007 E 8°07,173	157
13	N 63°44,636 E 8°16,109	201
14	N 63°49,548 E 8°34,149	90,5
15	N 63°51,334 E 8°43,462	130
16	N 63°44,452 E 8°51,960	22
17	N 63°44,771 E 8°52,412	43
18	N 63°36,634 E 8°08,379	200

Vedlegg 3: Risikovurdering

 NTNU 	<h2 style="margin: 0;">Kartlegging av risikofylt aktivitet</h2>	Utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2601	22.03.2011	
		Godkjent av	Side	Erstatter	
		Rektor		01.12.2006	

Enhet: Institutt for kjemi. Dato: 10.06.2013

Linjeleder: Marie- Laure Olivier

Deltakere ved kartleggingen (m/ funksjon): Murat V. Ardelan (veileder). May Børset (student).

(Ansv. veileder, student, evt. medveiledere, evt. andre m. kompetanse)

Vannprøver skal samles inn ved kysten av Trøndelag fra Gunnerus. Prøvene skal så prepareres og analyseres ved NTNU.

Kort beskrivelse av hovedaktivitet/hovedprosess:

Er oppgaven er rent teoretisk? (JA/NEI)

Nei

"JA" betyr at veileder innestår for at oppgaven ikke inneholder noen aktiviteter som krever risikovurdering. I dette tilfellet er det ikke nødvendig å fylle ut resten av skjemaet

Signaturer: Ansvarlig veileder: _____ Student: _____

ID nr.	Aktivitet/prosess	Ansvarlig	Eksisterende dokumentasjon	Eksisterende sikringstiltak	Lov, forskrift o.l.	Kommentar
ID-1-MB	Syrevasking av utstyr før tokt	Murat V. Ardelan	Arbeidsmiljøloven og datablad	Heldekkende drakt, vernebriller og to lag hansker.	Arbeidsmiljøloven	
ID-2- MB	Vakuumpumpe på tokt	Murat V. Ardelan	Sjøfartsloven Arbeidsmiljøloven	Vernebriller	Sjøfartsloven Arbeidsmiljøloven	
ID- 3 MB	Aktivitet på dekk på Gunnerus	Murat V. Ardelan	Retningslinjer for sikkerhet på Gunnerus	Hjelm, vernesko og redningsvest.	Sjøfartsloven Arbeidsmiljøloven	
ID- 4 MB	Tilsette syre til prøver etter tokt.	Murat V. Ardelan	Arbeidsmiljøloven og datablad	Heldekkende drakt, vernebriller, hansker og jobbe i	Arbeidsmiljøloven	
6						

 NTNU 	<h2 style="margin: 0;">Risikovurdering</h2>	Utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2603	04.02.2011	
		Godkjent av	Side	Erstatter	
		Rektor		09.02.2010	

Enhet: Institutt for kjemi Dato: 10.06.2013

Linjeleder: Marie- Laure Olivier

Deltakere ved risikovurderingen (m/ funksjon): Murat V. Ardelan (veileder). May Børset (student).

(Ansv. veileder, student, evt. medveiledere, evt. andre m. kompetanse)

Vannprøver skal samles inn ved kysten av Trøndelag fra Gunnerus. Prøvene skal så prepareres og analyseres ved NTNU.

Risikovurderingen gjelder hovedaktivitet:

Signaturer: Ansvarlig veileder: _____ Student: _____

ID nr.	Aktivitet/prosess fra kartleggingskjemaet	Mulig uønsket hendelse	Vurdering av sannsynlighet (1-5)	Vurdering av konsekvens				Risiko-verdi (menneske)	Kommentarer/ status Forslag til tiltak
				Menneske (A-E)	Ytre miljø (A-E)	Øk./ materiell (A-E)	Om-dømme (A-E)		
ID-1-MB	Syrevasking av utstyr før tokt	Søling med syre	4	B				B4	arbeidsplass, skru korkene godt
			3	B				B3	avtrekkskap med deksel
ID-2- MB	Vakuumpumpe på tokt	Knuse. Biter i ansikt/ øye	2	A				A2	beskrevet i kartleggingen.
ID- 3 MB	Aktivitet på dekk på Gunnerus	eller få noe i hodet.	3	B				B3	beskrevet i kartleggingen.
ID- 4 MB	Tilsette syre til prøver etter tokt.	Søling med syre	4	B				B4	arbeidsplass, skru korkene godt.
			3	B				B3	avtrekkskap med deksel

Risikoverdi = Sannsynlighet (1, 2 ...) x konsekvens (A, B ...). Risikoverdi A1 betyr svært liten risiko. Risikoverdi E5 betyr svært stor og svært alvorlig risiko.

Verdi	Sannsynlighet	Kriterier	Gradering	Konsekvens				
				Menneske	Ytre miljø: Vann, jord	Øk./materiell	Omdømme	
1	Svært liten	1 gang pr 50 år eller sjeldnere	E	Svært alvorlig	Død	Svært langvarig og ikke reversibel skade	Drifts- eller aktivitetsstans > 1 år.	Troverdighet og respekt betydelig og varig svekket
2	Liten	1 gang pr 10 år eller sjeldnere	D	Alvorlig	Alvorlig personskade, mangelfull uføretid	Langvarig skade. Langvarig skade og langvarig skade	Drifts- eller aktivitetsstans > 2 år.	troverdighet og respekt betydelig
3	Middels	1 gang pr år eller sjeldnere	C	Moderat	Alvorlig personskade, skade som krever medisinsk behandling	Mindre skade og kort utsettelsestid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 måned	troverdighet og respekt betydelig
4	Stor	1 gang pr måned eller sjeldnere	B	Liten	Skade som krever medisinsk behandling	Uønsket skade og kort utsettelsestid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 dag	troverdighet og respekt betydelig
5	Svært stor	Sjker ukentlig	A	Svært liten	Reversibel skade	Uønsket skade og kort utsettelsestid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 dag	troverdighet og respekt betydelig

MATRISSE FOR RISIKOVURDERINGER ved NTNU

KONSEKVENNS	Svært alvorlig	E1	E2	E3	E4	E5
	Alvorlig	D1	D2	D3	D4	D5
	Moderat	C1	C2	C3	C4	C5
	Liten	B1	B2	B3	B4	B5
	Svært liten	A1	A2	A3	A4	A5
		Svært liten	Liten	Middels	Stor	Svært stor
SANNSYNLIGHET						

Prinsipp over akseptkriterium. Forklaring av fargene som er brukt i risikomatriksen.

Farge	Beskrivelse
Rød	Uakseptabel risiko. Tiltak skal gjennomføres for å redusere risikoen.
Gul	Vurderingsområde. Tiltak skal vurderes.
Grønn	Akseptabel risiko. Tiltak kan vurderes ut fra andre hensyn.