

Studie av sedimentforurensing i lokal
båthavn ved Nausthylla hyttefelt ved
Haldorhamn i Bjugn.

Marte Hassel

Master i realfag

Innlevert: juni 2018

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Sammendrag

I forbindelse med en utvidelse av en lokal båthavn tilknyttet Nausthylla hyttefelt ved Haldorhamn i Bjugn er det nødvendig med en vurdering av forurensingssituasjonen i sedimentet i havneområdet. Denne masteroppgaven tar utgangspunkt i dette prosjektet, og vil ha som hovedformål å studere grad av spesielt uorganiske forurensinger i sediment og sjøvann i området. Flere av tungmetallene og metalloidene regnes som miljøgifter på grunn av deres toksiske effekter, som gjør at det knyttes en stor bekymring til forurensning av disse stoffene (Nagajyoti mfl., 2010). I denne masteren er det lagt hovedvekt på As, Pb, Cd, Cr, Hg, Sn, Zn, Cu og Ni på grunn av deres helse- og miljøskadelige effekt. Alle disse tungmetallene og metalloidene ble analysert i sedimentprøvene. Det samme gjelder for sjøvannsprøvene, bortsett fra kvikksølv. For å stille med en bredere miljøkartlegging ble noen sedimentprøver i tillegg analysert for PAH-er. PAH er en gruppe menneskeskapt stoffer som karakteriseres som miljøgifter, der flere av de er giftige, mutagene og/eller karsinogene (Anyakora mfl., 2005).

Det ble samlet inn totalt 22 sedimentprøver og 16 vannprøver, både i havnen og utenfor moloen. Alle sediment- og sjøvannsprøver ble testet for metall(oid)er og fem sedimentprøver ble testet for 16 PAH-er. Sedimentprøvene ble preparert for HR-ICP-MS analyse via dekomponering i UltraCLAVE (50% v/v HNO₃). Før HPLC ble sedimentprøvene ekstrahert gjennom akselerert løsningsekstraksjon med aceton:diklormetan (1:1, v/v) som løsningsmiddel. I tillegg ble vannprøvene analysert med HR-ICP-MS.

Miljøstatusen i havnen ble vurdert i henhold til klassifiseringssystemet fra Miljødirektoratet. Sedimentprøvene hadde relativt lave konsentrasjoner av tungmetaller, metalloider og organiske miljøgifter, sammenlignet med bakgrunnsverdier og klassifiseringer av forurensning i sediment, hvor de fleste sedimentprøver falt innen tilstandsklasse I, «Bakgrunn». Dette kan tyde på at det meste av tungmetallene og metalloidene som befinner seg i sedimentet kommer fra naturlige kilder. Sjøvannsprøvene viste forhøyede verdier, der spesielt Cu og Zn hadde høye konsentrasjoner som falt hovedsakelig innen tilstandsklasse IV «Dårlig». Cu hadde i tillegg tre prøver som ble klassifisert som tilstandsklasse V «Svært dårlig». Cu og Zn viste en sterk positiv korrelasjon, som kan tyde på en felles kilde. PAH analysen viste generelt lave konsentrasjoner, bortsett fra noe få forbindelser. Kun antracen og fluoranten viste tilstandsklasse III «Moderat» ved ett prøvepunkt, ellers ble resten av forbindelser fordelt innen tilstandsklasse I og tilstandsklasse II «God».

Abstract

In cooperation with an expansion of a local boat harbor associated with Nausthylla cabin area at Haldorhamn in Bjugn, an assessment of the pollution status in the sediment in the port area is necessary. This master thesis aims to study the degree of especially inorganic contaminants in sediments and seawater in the area. Several of the heavy metals and metalloids are considered to be pollutants due to their toxic effects. This is the grounds for a major concern surrounding environmental contamination by these substances (Nagajyoti et al., 2010). In this master thesis As, Pb, Cd, Cr, Hg, Sn, Zn, Cu and Ni are in focus because of their harmful effects to human health and the environment. All these heavy metals and metalloids were analyzed in the sediment samples, as well as the seawater samples, except mercury. In addition, to provide a broader environmental mapping, some sediment samples were analyzed for PAHs. PAHs is a group of man-made substances that are characterized as environmental pollutants, several of which are poisonous, mutagenic and/or carcinogenic (Anyakora et al., 2005).

A total of 22 sediment samples and 16 water samples were collected, both in the harbor and outside the mole. All sediment and seawater samples were analyzed for metal(loid)s and five sediment samples were tested for 16 PAHs. The sediment samples were prepared for HR-ICP-MS via digestion by UltraCLAVE (50% v/v HNO₃). Prior to HPLC, the sediment samples were extracted using accelerated solvent extraction with acetone:dichloromethane (1:1, v/v) as the solvent. In addition, the water samples were analyzed with HR-ICP-MS.

The environmental status of the harbor was classified according to the classification system from the Norwegian Environment Agency. Sediment samples had relatively low concentrations of heavy metals, metalloids and organic pollutants, compared with background values and the classification system, where most samples were classified as Class I "Background". This may indicate that most of the heavy metals and metalloids in the sediment have a natural source. The seawater samples showed elevated values, especially for Cu and Zn which had concentrations mainly classified as Class IV "Bad". Cu also had three samples that were classified as Class V "Very Bad". Cu and Zn showed a strong positive correlation, which may indicate a common source. The PAH analysis generally showed low concentrations, except for a few compounds. Only anthracene and fluoranthene were classified as Class III "Moderate" at one test point, otherwise the rest of the compounds were distributed within Class I and Class II "Good".

Forord

Denne masteroppgaven er skrevet ved Instituttet for kjemi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet. Oppgaven går inn under feltet analytisk kjemi, og er en del av Lektorutdanningen i realfag. Prosjektet ble startet senhøsten 2017, og hovedarbeidet ble utført under vårsemesteret 2018.

Først og fremst vil jeg takke min veileder Øyvind Mikkelsen, for god veiledning og rådgivning under oppgaveskrivingen. Du har nesten alltid full timeplan, men tar deg tid til god veiledning likevel. Det setter jeg veldig pris på. Jeg vil også takke Shazia Aslam, som har hjulpet med organisk analyse og som alltid har vært tilgjengelig og gitt god hjelp gjennom masterskrivingen. Syverin Lierhagen fortjener også en stor takk for HR-ICP-MS, god laboratorieveiledning og grundige Excel-filer. Solvar Klokk fortjener en stor takk for å være min kontaktperson i Nausthylla hyttefelt, for bidrag med informasjon vedrørende småbåthavnen og hyggelig vertskap under befaring.

Til mamma og pappa: jeg vil si at jeg setter utrolig stor pris på dere, og jeg vil takke dere for god økonomisk og moralsk støtte gjennom disse fem årene. Tusen takk for at jeg fikk flytte inn hos dere da dere kjøpte hus i byen, og for at dere gir meg gode råd, selv om jeg kanskje ikke alltid vil høre på dem. Jeg vil også gi en stor takk til resten av familien og vennene mine som har gitt mye kjærighet og god støtte, og som har tilbudt avveksling fra studiene mellom slagene.

Til alle mine venner på LUR: nå er studietiden vår sammen i Trondheim over. Det har vært et fantastisk eventyr å bli kjent med alle dere fine mennesker, og jeg kommer til å savne hver og en av dere, veldig mye. Jeg vil spesielt takke Synne, Marie, Line, Emilie, Birgitte, Siri og Åshild. Trondheim blir ikke det samme uten dere.

Marte Hassel

Trondheim, 21. mai 2018

Forkortelser

ASE Akselerert løsningsmiddelekstraksjon	NGU Norges geologiske undersøkelse
CCA Kromert kobberarsenat	NTNU Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
DDT Diklor-difenyl-trikloretan	PAH Polysyklisk aromatisk hydrokarbon
DE Diatomholdig jord	PCB Polyklorerte bifenyler
DOM Oppløst organisk materiale	pK_a Syrekonstanten
Eh Redokspotensial	PLOT Porous-layer open tubular
GC Gasskromatografi	POP Persistente organiske pollutants
GLC Gass-flytende kromatografi	PT Pseudototal
GSC Gass-fast stoff kromatografi	PVC Polyvinylklorid
HPLC Høypresisjonsvæskeskromatografi	RPLC Omvendt-fase væskeskromatografi
HR Høyoppløsning	RSD Relativ standardavvik
ICP Induktivt koblet plasma	SCOT Support-coated open tubular
ISO Internasjonal organisasjon for standarder	SF Stasjonær fase
K_{ow} Oktanol/vann fordelingskoeffisienten	Sft Statens forurensningstilsyn
LC Væskeskromatografi	SRC Enkelt reaksjonskammer
MF Mobil fase	SRM Standard referansemateriale
MS Massespektrometri	TBT Tributyltinn
m/z masse-til-ladningsforhold	WCOT Wall-coated open tubular
MQ Milli-Q	

Figurer

Figur 1.1. Molekylær struktur av polyklorinert bifenyyl	10
Figur 1.2 Skjematisk fremstilling av dekomponeringsprosessen i en UltraCLAVE	18
Figur 1.3. Skjematisk fremstilling av et ICP-MS apparat	19
Figur 1.4 Skjematisk fremstilling av de ulike delene av et ASE-system	22
Figur 1.5. Skjematisk fremstilling av et HPLC-instrument.....	24
Figur 2.1. Lokasjon av Nausthylla småbåthavn i Bjugn	34
Figur 2.2. Kart over prøvepunktene i havnen.....	35
Figur 3.1: Sammenligning av sedimentprøver tatt fra Nausthylla og Korsfjorden.....	45
Figur 3.2. Sammenligning av sjøvannsprøver tatt fra Nausthylla og Gaula	51
Figur 3.3: Sammenligning av topp- og bunnprøver av sjøvannsprøver.....	53
Figur 4.1: Korrelasjon mellom Cr, Co og Ni i sedimentprøver	57
Figur 4.2: Korrelasjon mellom Cu og Zn i sjøvannsprøver	61

Tabeller

Tabell 1.1. Klassifisering av metaller og organiske stoffer i sediment	4
Tabell 1.2. Klassifisering av metaller i vann	5
Tabell 1.3: Liste over PAHer som ble analysert i denne oppgaven	12
Tabell 2.1. Utvalgt utstyr og kjemikalier for prøvetaking	31
Tabell 2.2: Utstyr og kjemikalier for dekomponering	31
Tabell 2.3: Utstyr og kjemikalier for ekstraksjon.....	32
Tabell 2.4: Sekvens for ekstraksjon	37
Tabell 2.5: Innstilling for ASE-ekstraktor	37
Tabell 2.6. Fluorescence eksitasjons- og emisjonsbølgelengder	38
Tabell 2.7. HPLC mobilfasegradient	38
Tabell 3.1: Konsentrasjon av hovedelementer i sedimentprøver	41
Tabell 3.2. Konsentrasjon av utvalgte sporelementer i sedimentprøver.....	42
Tabell 3.3: Konsentrasjoner av utvalgte elementer i sedimentprøver utenfor moloen	43
Tabell 3.4. Sammenligning av sediment fra Nausthylla og Korsfjorden	44
Tabell 3.5. Sammenligning av sediment fra Nausthylla og klassegrenser	46
Tabell 3.6. Konsentrasjon av detekterte PAH-er for sedimentprøver.	47
Tabell 3.7. Konsentrasjon av hovedelementer i sjøvannsprøver	48
Tabell 3.8. Konsentrasjon av utvalgte sporelementer i sjøvannsprøver	49
Tabell 3.9. Konsentrasjoner av utvalgte elementer i sjøvannsprøver utenfor moloen	50
Tabell 3.10. Sammenligning av sjøvannsprøver fra Nausthylla og Gaula	51
Tabell 3.11. Sammenligning av sjøvann fra Nausthylla og klassegrenser	52

Innhold

Sammendrag	iii
Abstract	iv
Forord	v
Forkortelser	vi
Figurer	viii
Tabeller	ix
1. TEORI	1
1.1 SEDIMENT	1
1.1.1 Forurensning i sediment	1
1.1.2 Klassifisering av forurensning i sediment	3
1.2 METALLER	5
1.2.1 Spesiering	6
1.2.2 Kilder til metaller	6
1.2.2.1 Impregneret trevirke	7
1.2.2.2 Begroingshindrende middel	7
1.2.3 Parametere som påvirker distribusjon av metaller i sediment	8
1.3 PERSISTENTE ORGANISKE MILJØGIFTER	9
1.3.1 Polyklorinerte bifenyler	10
1.3.2 Polysykliske aromatiske hydrokarboner	11
1.3.3 Diklor-difenyl-trikloreten	12
1.4 PRØVETAKING OG ANALYTISKE METODER	13
1.4.1 Prøvetaking	13
1.4.2 Uorganisk analyse	15
1.4.2.1 Dekomponering	15
1.4.2.1.1 UltraCLAVE	17
1.4.2.2 Induktivt koplet plasma massespektrometri	19
1.4.2.2.1 Feilkilder knyttet til ICP-MS	21
1.4.3 Organisk analyse	21
1.4.3.1 Ekstraksjon	22
1.4.3.2 Høypresisjonsvæskekromatografi	23
1.4.3.2.1 Feilkilder knyttet til HPLC	26
1.5 DATABEHANDLING	29
1.5.1 Gjennomsnitt	29
1.5.2 Standardavvik	29
1.5.3 t-test	30
1.5.4 Student's t-test	30

1.5.5	Korrelasjoner	30
2.	MATERIALER OG METODE.....	31
2.1	UTSTYR OG KJEMIKALIER.....	31
2.2	LOKASJON OG PRØVETAKING	32
2.3	PREPARERING AV PRØVER.....	36
2.3.1	Preparering for ICP-MS.....	36
2.3.2	Preparering for HPLC.....	36
2.4	KJEMISK ANALYSE.....	38
2.4.1	ICP-MS.....	38
2.4.2	HPLC	38
3.	RESULTAT.....	39
3.1	SEDIMENT	40
3.1.1	Resultater fra ICP-MS	40
3.1.1.1	Sammenligning mellom Nausthylla småbåthavn og Korsfjorden	44
3.1.1.2	Sammenligning av sedimentkonsentrasjoner fra Nausthylla og klassegrenser.....	45
3.1.2	Resultatene fra organisk analyse	46
3.2	VANNPRØVER	48
3.2.1.1	Sammenligning mellom sjøvannskonsentrasjoner fra Nausthylla og Gaula.....	50
3.2.1.2	Sammenligning mellom vannskonsentrasjoner fra Nausthylla og klassegrenser	52
3.2.1.3	Variasjoner i topp- og bunnprøver	52
4.	DISKUSJON.....	54
4.1	METODEVURDERING	54
4.1.1	Induktivt koplet plasma massespektrometri	54
4.1.2	Høypresisjonsvæskeskromatografi	55
4.2	SEDIMENTPRØVER.....	56
4.2.1	Generell diskusjon hovedelement og spormetall	56
4.2.2	Vurdering av kontamineringsstatus av tungmetall(oid)er i sediment.....	58
4.2.3	PAH i sediment	59
4.3	SJØVANNSPRØVER	61
4.3.1	Generell diskusjon hovedelement og spormetall	61
4.3.2	Vurdering av kontamineringsstatus av tungmetall(oid)er i sjøvann	63
5.	KONKLUSJON	65
5.1	ANBEFALINGER FOR VIDERE ARBEID	66
6.	LITTERATUR	67

1. Teori

Denne masteroppgaven baserer seg på prøvetaking og analyse av sediment og sjøvannsprøver, og i dette kapitlet gis det en introduksjon til relevant temaer knyttet til oppgaven. Sediment- og vannprøvene ble analysert for tungmetaller og metalloider, der ni av disse er av spesiell interesse for human helse og miljøsikkerhet, dette er videre utdypet i avsnitt 1.2. I tillegg ble det analysert for PAH i utvalgte sedimentprøver. Kapitlet er delt i to hoveddeler, der første del gir en innføring i teori knyttet til sediment, forurensning, metaller og persistente organiske miljøgifter, med et fokus på tungmetaller og metalloider i sediment. Andre del av kapitlet går ut på prøvepreparering og analysering. Teorien om analyse er delt i uorganisk- og organisk analyse. Til slutt gis det en kort innføring i statistikk benyttet for å vurdere resultatene.

1.1 Sediment

Proessen *sedimentering* skjer når partikler suspendert i vann avsettes gjennom gravitasjonskrefter og danner et sedimentlag på bunnen (Grant mfl., 2001; Imai, 1981). Når dette skjer styrkes underliggende sedimentlag, da det presses sammen av det nyere sedimentet på overflaten (Imai, 1981). Sedimentets kjemiske sammensetning bestemmes av bidraget av partikulært materiale fra ulike kilder. Konsentrasjonen av sporelementer i sediment reflekterer elementenes tilførsel til, distribusjon i og eliminering fra havet (Calvert og Pedersen, 1993).

1.1.1 Forurensning i sediment

Flere fjorder i Norge har en svært forurenset sjøbunn hovedsakelig på grunn av utslipp fra industri. Industri og havner har tradisjonelt blitt plassert innerst i fjorder hvor de blir beskyttet for vær og vind. Fjordene er ofte dypere enn havet utenfor og dette resulterer i lav grad av vannutsiftning i de dypeste lagene, som igjen fører til mer sedimentering av miljøgiftene i fjordene. Hvilken industri som befinner seg i området vil ofte bestemme hvilken type miljøgift som dominerer (Miljødirektoratet, 2017b).

Forurensende stoffer når havbunnen fra flere kilder, både antropogene (menneskeskapte) og litogene (Atgin mfl., 2000), og hovedtransporten av forurensende stoff fra land til hav er via elver (Clark, 2002; Ip mfl., 2007). Når saltvann og ferskvann blandes har kolloidale partikler en tendens til å flokkulere og synke. Dette kan også skje med enkelte oppløste substanser om de utsettes for en endring i aciditet og salinitet, som når elvevann og sjøvann blandes. Når dette

skjer kan mineraler og organisk materiale danne suspenderte partikler som kan utfelles fra vannkolonnen (Crane mfl., 2001).

Sediment er lagdelt og kan gi et historisk tilbakeblikk over hvordan forurensningssituasjonen har vært mange år tilbake. De øverste lagene representerer nylig forurensning, mens dypere lag reflekterer historiske konsentrasjoner (Zwolsman mfl., 1993). Miljøgiftene kan enten adsorberes direkte på bunnsediment eller avsettes som sediment når partikler forlater vannkolonnen (Crane mfl., 2001). Ulike karakteristikk påvirker sedimentets evne til å adsorbere forurensningene; kornstørrelse, mineralogi og totalt organisk karboninnhold. Kornstørrelse er mest avgjørende, der små korn har en større overflate i forhold til volum som gjør at de mer effektivt adsorberer partikler på overflaten (Crane mfl., 2001; Filgueiras mfl., 2004; Tam og Wong, 2000). Metaller er mer biologisk tilgjengelig om de er adsorbert på finkornet sediment enn på større partikler (Tam og Wong, 2000). Sediment har en høy lagringskapasitet når det kommer til forurensende stoffer, der mer enn 99% av stoffene er lagret i sedimentet mens under 1% er oppløst i vann (Filgueiras mfl., 2004).

Forurensning i havner kan ha mange kilder, både lokale og fjerne, der den siste tilfører forurensning gjennom langtransport (Alloway, 2013a, s. 11; Kim mfl., 1999). På grunn av at Nausthylla småbåthavn er plassert langt unna industri, er de lokale kildene mest relevante for forurensningsstudier. Derfor skal det her fokuseres på lokale kilder knyttet til drift av småbåthavn. Båtpuss og vedlikehold er en viktig kilde til miljøforurensning i havner. Både TBT og kobberforbindelser knyttes til bunnstoff på båter, som kan lekke ut i havet (Jartun og Volden, 2004, s. 8), se avsnitt 1.2.2.2. Bruk av høytrykksspyler og/eller sandblåser fører også til utslipp av miljøgifter. Blåsesanden kan inneholde varierende mengder TBT/kobberforbindelser ut fra hvilket bunnstoff som er benyttet, samt spor av tungmetaller (Larsen mfl., 2003). I tillegg kan forurenset materiale spres med vann og vind ut i sjøen etter pussearbeid, siden pusseområder ofte er belagt med betong eller asfalt (Jartun og Volden, 2004, s. 9). Også impregnering trevirke kan avgi miljøforurensninger, som kreosot og CCA (kromert kobberarsenat, jf. avsnitt 1.2.2.1) (Statens forurensningstilsyn, 2003).

Utslipp av diesel og bensin i havneområder skjer hovedsakelig på grunn av overbunkring og søl. Dette kan være en kilde til hydrokarboner, men havnesedimentet vil likevel ikke belastes i stor grad da marin diesel fordampes raskt (Larsen mfl., 2003). I planering/ utbygging av havner benyttes ofte masse fra andre områder, som vil kunne eksponeres for luft og vann. Dermed

representere dette en mulig kilde til tungmetaller og metalloider gjennom forvitring og erosjon (Alloway, 2013a). Sosiale aktiviteter knyttet til fjæreområder, som sankthansbålbrenning, kan også være en betydelig kilde til forurensningsstoffer, da både utslipp av organiske miljøgifter som PCB og tungmetaller er knyttet til brenning av bål (Bhargava mfl., 2002; Dao mfl., 2012). I tillegg til disse øvrige forurensningsårsakene, skjer det også forurensning i havner på grunn av ulovlig utslipp. Dette kan være forsøpling, dumping av forurenset materiale i fjæra eller direkte i sjøen, og dumping av for eksempel spillolje og løsemiddel i hav. Det er spesielt risikofylt med ulovlig deponering av PCB-holdig isolerglass og elektriske artikler (Larsen mfl., 2003). I tillegg vil brenning av miljøfarlig avfall slippe ut miljøgifter til atmosfæren, der særlig brenning av bildekk genererer store mengder PAH (Lemieux mfl., 2004).

1.1.2 Klassifisering av forurensning i sediment

Statens forurensningstilsyn har utviklet et klassifiseringssystem for ulike metaller og organiske miljøgifter i sjøvann og marine sedimenter (Bakke mfl., 2007). Klassifiseringen av forurenset sediment og vann legges frem i henholdsvis tabell 1.1 og tabell 1.2. For sediment oppgis både klassifisering av forurensning forårsaket metaller og organiske forurensningsstoffer, da både tungmetaller, metalloider og PAH ble målt i sedimentprøvene. For vann oppgis kun metallforurensning. Klassifiseringene er effektbasert, som betyr at hvert nivå viser til en form for effekt og hvor alvorlig denne effekten er. Klassegrensene viser til en forventet økende grad av skade på organismesamfunnet. Klasse I viser til et bakgrunnsnivå, og konsentrasjoner høyere enn dette nivået tyder på påvirkning av miljøgifter. Klasse II, «God», indikerer at miljøet kan være påvirket av miljøgiftkilder, men at konsentrasjonen er så lav at det ikke vil oppstå en toksisk effekt. Klasse III er «Moderat», som viser til en miljøgiftkonsentrasjon som kan gi kroniske effekter ved langtidseksponering. Klasse IV, «Dårlig», gir akutt toksiske effekter ved kortidseksponering mens klasse V, «Svært dårlig», gir omfattende akutt-toksiske effekter. Om et område tester for klasse III til V vil det være aktuelt å vurdere tiltak (Bakke mfl., 2007).

Tabell 1.1. Klassifisering av tilstand ut fra konsentrasjon av metaller og organiske stoffer i sediment ifølge Statens forurensningstilsyn (Bakke mfl., 2007). Enheter i tørrvekt.

	I Bakgrunn µg/g	II God µg/g	III Moderat µg/g	IV Dårlig µg/g	V Svært dårlig µg/g
Metaller					
Arsen	<20	20 – 52	52 – 76	76 - 580	>580
Bly	<30	30 – 83	83 – 100	100 – 720	>720
Kadmium	<0.25	0.25 – 2.6	2.6 – 15	15 – 140	>140
Kobber	<35	35 – 51	51 – 55	55 – 220	>220
Krom	<70	70 – 560	560 – 5900	5900 – 59000	>59000
Kvikksølv	<0.15	0.15 – 0.63	0.63 – 0.86	0.86 – 1.6	>1.6
Nikkel	<0.30	30 – 46	46 – 120	120 – 840	>840
PAH					
NAP	<2	2 – 290	290 – 1000	1000 – 2000	>2000
ACY	<1.6	1.6 – 33	33 – 85	85 – 850	>850
ACE	<4.8	4.8 – 160	160 – 360	360 – 3600	>3600
FLU	<6.8	6.8 – 260	260 – 510	510 – 5100	>5100
PHE	<6.8	6.8 – 500	500 – 1200	1200 – 2300	>2300
ANT	<1.2	1.2 – 31	31 – 100	100 – 1000	>1000
FLT	<8	8 – 170	170 – 1300	1300 – 2600	>2600
PYR	<5.2	5.2 – 280	280 – 2800	2800 – 5600	>5600
BaA	<3.6	3.6 – 60	60 – 90	90 – 900	>900
CHR	<4.4	4.4 – 280	280 – 280	280 – 560	>560
BbF	<46	46 – 240	240 – 490	490 – 4900	>4900
BkF		<210	210 – 480	480 – 4800	>4800
BaP	<6	6 – 420	420 – 830	830 – 4200	>4200
IND	<20	20 – 47	47 – 70	70 – 700	>700
DBA	<12	12 – 590	590 – 1200	1200 – 12000	>12000
BGP	<18	18 – 21	21 – 31	31 – 310	>310
∑PAH-16	<300	300 – 2000	2000 – 6000	6000 – 20000	>20000

Tabell 1.2. Klassifisering av tilstand ut fra konsentrasjon av metaller i vann ifølge Statens forurensningstilsyn (Bakke mfl., 2007).

	I Bakgrunn µg/L	II God µg/L	III Moderat µg/L	IV Dårlig µg/L	V Svært dårlig µg/L
Metaller					
Arsen	<2	2 - 4.8	4.8 – 8.5	8.5 - 85	>85
Bly	<0.05	0.05 - 2.2	2.2 - 2.9	2.9 - 28	>28
Kadmium	<0.03	0.03 - 0.24	0.24 -1.5	1.5 -15	>15
Kobber	<0.3	0.3 -0.64	0.64 -0.8	0.8 -7.7	>7.7
Krom	<0.2	0.2 - 3.4	3.4 - 36	36 - 360	>360
Kvikksølv	<0.001	0.001 -0.048	0.048 -0.071	0.071 -0.14	>0.14
Nikkel	<0.5	0.5 - 2.2	2.2 - 12	12 - 120	>120

1.2 Metaller

Metaller defineres som grunnstoffer som lett danner positive ioner og som etablerer metallbindinger. De beskrives også som myke, bøyelige, skinnende og gode elektriske ledere (Norges geologiske undersøkelse, 2014). Metallene deles i undergrupper, inklusiv alkalimetaller (f.eks. natrium og kalium), jordalkaliemetaller (f.eks. magnesium og kalsium) og transisjonsmetaller (også kalt tungmetaller, f.eks. kadmium og kobber) (Tokar mfl., 2013, s. 982). Noen elementer innehar karakterer fra både metaller og ikke-metaller. Disse kalles metalloider (f.eks. bor og arsen) (Alloway, 2013b, s. 5). Videre i denne oppgaven benyttes termen tungmetall(oid)er når både tungmetaller og metalloider omtales sammen.

Noen tungmetall(oid)er regnes for å være miljøgifter; en samlebetegnelse for giftige stoffer som skader organismer og naturmiljøet (Nagajyoti mfl., 2010). Miljøgiftene vil typisk brytes langsomt ned i naturen, som gjør at små mengder av giftstoffene kan akkumuleres i næringskjeden over tid. Dette bidrar til en høy bekymring for tungmetall(oid)er som giftstoff (Ip mfl., 2007; Miljødirektoratet, 2017c; Tokar mfl., 2013, s. 983). Arsen, bly, kadmium, krom, kvikksølv og tinn (TBT) er oppført på den norske prioritetslisten, en oversikt over kjemikalier som utgjør en alvorlig trussel mot miljø og helse (Miljødirektoratet, 2017d). I tillegg overvåkes sink, kobber og nikkel på grunn av deres toksiske effekter (St.meld. nr. 14 (2006-2007), s. 94). Enkelte tungmetaller, som bly, kadmium og kvikksølv, har en direkte negativ effekt på helse og miljø, mens andre, som kobber og krom, regnes som mikronæringsstoffer, men kan være giftige ved høye konsentrasjoner (Miljødirektoratet, 2017c; Nagajyoti mfl., 2010).

1.2.1 Spesiering

Spesiering defineres som et elements fordeling blant definerte spesier i et system, som omfatter elementets spesifikke form (isotopisk sammensetning, oksidasjons- eller elektrontilstand, og/eller kompleks- eller molekylærstruktur) (IUPAC, 2014). Et elements spesiering i vann er formen det eksisterer ved i løsning. I vann kan metaller for eksempel opptre som frie metallioner, uorganiske komplekser, organiske komplekser og kolloider (Stumm og Morgan, 1996, s. 257).

Klassifiseringer av metaller i vann og sediment og tilhørende tilstandsklasser (jf. avsnitt 1.1.2) refererer til den totale konsentrasjonen av metallet. Denne informasjonen forteller ingenting om elementets evne til å interagere med sedimentet, krysse biologiske membraner (elementets biotilgjengelighet), eller elementets toksisitet. Det er endringer i metallens spesiering som avgjør dette (Christie, 2000, s. 309; Singh mfl., 2005). Spesieringen kan i stor grad påvirke metallens giftighet, der klassiske eksempler er kvikksølv og arsen. Uorganisk kvikksølv kan gi en toksisk effekt på nyrene, mens den mye mer skadelige formen organisk kvikksølv, i form av metylkvikksølv, angriper nervesystemet og kan føre til koma og død. For arsen er det omvendte gjeldende, der organisk arsen har lav giftighet mens akutt forgiftning av uorganiske arsenforbindelser kan føre til terminal hjertestans (Christie, 2000, s. 309; Mattilsynet, 2013; Tokar mfl., 2013, s. 988, 999).

1.2.2 Kilder til metaller

Metaller skiller seg fra andre giftige stoffer i at de hverken kan skapes eller ødelegges av menneskelig aktivitet. Industri kan likevel konsentrere metallene i biosfæren (Tokar mfl., 2013, s. 983). Metaller fordeles naturlig i miljøet ved både geologiske og biologiske sykluser. Regnvann bringer med seg metaller fra oppløst stein, malm og jord til elver og grunnvann, hvor metallene til slutt ender opp i havet og sedimenteres på bunnen, eller overføres til atmosfæren (Tokar mfl., 2013, s. 983). Alt sediment inneholder omtrent alle tungmetall(oid)er, men konsentrasjonen kan variere stort, der noen elementer kun eksisterer under deteksjonsgrensen. Tungmetaller og metalloider i sediment kommer fra både litogene og antropogene kilder, og lokale industrier kan for eksempel bidra med en distinkt gruppe tungmetall(oid)er til sedimentet (Alloway, 2013a, s. 11; Ip mfl., 2007; Nagajyoti mfl., 2010). Alle lokasjoner i nærheten av urbane områder vil generelt være forurenset av bly, kadmium, sink og kobber fra trafikk, maling og andre urbane kilder. I tillegg til lokalt utslipp kan sedimentet tilføres metaller fra lang-

distanse nedfall, luft-transportert aerosolpartikler og forurensningsstoffer i gjødningsmiddel (Alloway, 2013a, s. 11). I havner kan bryggene og båtene bidra til metallforurensing via impregnert trevirke og begroingshindrende middel (Amundsen mfl., 2005, s. 12; Brown og Eaton, 2001).

1.2.2.1 Impregnert trevirke

Trevirke som er i kontakt med fuktig miljø er særlig utsatt for både nedbrytning av bakterier og sopp, og angrep av kreps- og bløtdyr. Slike angrep kan føre til at konstruksjonen svikter, som gir sikkerhetsmessige og økonomiske følger. Derfor er det vanlig å påføre impregnering, som forlenger trevirkets levetid gjennom å beskytter mot slike organismer (Brown og Eaton, 2001). Tidligere ble en impregneringstype basert på kobber, krom og arsen, såkalt CCA-impregnering, mye brukt, da det var svært effektivt og rimelig (Statens forurensningstilsyn, 2003). Studier har vist at alle tre tungmetall(oid)ene lekker ut i havet etter at trevirket installeres i havner, som kan gi både akutte og kroniske effekter på dyr i miljøet (Brown og Eaton, 2001).

På grunn av tungmetall(oid)enes helse- og miljøskadelige effekter, ble det i 2002 plassert sterke restriksjoner på bruken av krom- og arsenimpregnert trevirke. Fra 1. juli 2004 ble det innført et totalforbud mot impregneringen i saltvannsmiljø (Statens forurensningstilsyn, 2003). Enkelte bruksområder i næringsvirksomheten er unntatt loven, og i forskrift om forbud av CCA står det: «Forbudet i første ledd gjelder likevel ikke trevirke til bruk i næringsvirksomhet hvor det av hensyn til sikkerheten er nødvendig med god beskyttelse mot råte» (Forskrift om forbud mot CCA-impregnering, 2001, §2). Som følge av at CCA-impregnering er en miljøtrussel, er det satt strenge regler for leveringsplikt. Impregneringsstoffene finnes fortsatt i trevirket etter en brukstid på 20-30 år, og om de forbrennes utvikles svært giftige gasser, aske og støv (Statens forurensningstilsyn, 2002).

1.2.2.2 Begroingshindrende middel

Begroingshindrende middel er bunnstoff som påføres båter for å forhindre at alger og dyr fester seg på undervannsskroget, noe som kan hindre båtens fremdrift gjennom vannet. Bunnstoffet har to virkningsmåter; det gjør overflaten på skroget ustabil slik at det blir uegnet som substrat, og det dreper organismer som prøver å feste seg ved å avgi toksiske komponenter (Larsen mfl., 2003). Tributyltinn (TBT) er en kunstig fremstilt tinnorganisk forbindelse som er meget giftig for marine organismer, noe som gjorde den til et populært begroingshindrende middel fra 1960-

tallet frem til slutten av 1980-tallet (Amundsen mfl., 2005, s. 12; Bjervamoen mfl., 2006, s. 11). Stoffet har blitt omfattende benyttet på båter verden over, og høye konsentrasjoner av TBT har blitt detektert i marine vann, sediment og biota. Dette indikerer at begroingshindrende middel er en vesentlig kilde til disse forbindelsene i akvatisk miljø (Dowson mfl., 1993).

TBT er et av de giftigste stoffene mennesker med hensikt har introdusert i miljøet, og har forårsaket alvorlige miljøgiftproblemer (Amundsen mfl., 2005, s. 12). Det er registrert negative effekter langs norskekysten på ulike sneglearter, der purpursneglen har blitt spesielt påvirket knyttet til TBT sin hormonforstyrrende effekt (Amundsen mfl., 2005, s. 12; Dowson mfl., 1993). Utover dette er det funnet forhøyede konsentrasjoner av tinnorganiske forbindelser i fisk og sjøpattedyr, som kan ha en betydning for hvorvidt det er trygt å spise disse. I marine miljø ved pH 8 er TBT relativt mobilt, som kan føre til spredning og transport. Halveringstiden for TBT i sediment kan variere mellom 1-19 år (Amundsen mfl., 2005, s. 12). I Norge ble det forbudt å bruke TBT i bunnstoff for båter under 25 meter og i treimpregnering fra 1990, og fra 2003 ble loven utvidet til å gjelde skip på over 25 meter. Selv om det ikke har blitt registrert forbruk av TBT i bunnstoff siden 2003, kan vedlikehold av skip fortsatt føre til utslipp. På grunn av dette er det strenge krav om leveringsplikt for farlig avfall (Miljødirektoratet, 2017e). Et annet element som er mye benyttet i begroingshindrende middel er kobber, som er svært giftig for vannlevende organismer (Thomson mfl., 1984). Bruken av kobber i bunnstoff har sannsynligvis økt etter at TBT-holdig bunnstoff ble forbudt (Jartun og Volden, 2004, s. 8).

1.2.3 Parametere som påvirker distribusjon av metaller i sediment

I denne oppgaven fokuseres det på forurensning i topplaget av sediment, da prøvetakingen kun ble foretatt av det øverste sedimentlaget. Det kan være interessant å se på distribusjon av metall(oid)er i sediment, da ulike parametere i vannet kan påvirke konsentrasjonen av miljøgiftene i det øverste sedimentlaget. Metall(oid)er har lav løselighet i vann, og har en tendens til å akkumulere i sedimentet. Dette betyr at sedimentet fungerer som en beholder for metall(oid)er, og kan være en potensiell kilde til tungmetall(oid)er som kan frigjøres til vannet (Gaur mfl., 2005; Singh mfl., 2005; Suresh mfl., 2012). Alle miljøfaktorer påvirker metall(oid)enes distribusjon i sedimentet, der noen faktorer, som pH, organisk materiale og redokspotensialet (Eh) har en høyere innvirkning enn andre faktorer. Små endringer i disse parameterne kan gi store endringer i metall(oid)enes distribusjon mellom sediment og vann (Filgueiras mfl., 2004; Peng mfl., 2009).

pH kontrollerer i stor grad fordeling av metall i sediment. Lavere pH fører som regel til en økt konkurranse mellom metall(oid) og H^+ -ioner om ligander (f.eks. CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} og fosfater). Lav pH vil derfor senke adsorpsjon av metall(oid)er, og på den måten øke mobiliteten til tungmetall(oid)ene (Calmano mfl., 1993). De ulike tungmetall(oid)ene har egne pH grenser som bestemmer deres mobilitet. Når sedimentet når den gitte pH, vil tungmetall(oid)ene frigjøres fra sedimentet (Peng mfl., 2009). Organisk materiale i sediment spiller også en stor rolle i distribusjonen av metall(oid)ioner. Organiske ligander kan danne stabile komplekser med metall(oid)ene og fjerne de fra overflatevannet til sedimentet (Bilali mfl., 2002). I tillegg er løseligheten til de organiske forbindelsene med på å bestemme mobiliteten til tungmetall(oid)ene; kompleksdannelse mellom metall(oid)ioner og uløselig organiske forbindelser kan redusere metall(oid)ionenes mobilitet, mens kompleksing med oppløst organisk materiale (DOM) øker deres mobilitet (Peng mfl, 2009; Tam og Wong, 2000).

Eh (redokspotensial) kontrollerer også mobiliteten til tungmetall(oid)er (Calmano mfl., 1993). Når potensialet øker, øker oksidasjonshastigheten av metallsulfider og degraderingshastigheten av organiske forbindelser. Begge prosessene bidrar til å øke frigjøringen av adsorberte og komplekserte tungmetall(oid)er (Peng mfl., 2009, Silva mfl., 1990). I tillegg vil en frigjøring av H^+ ioner inn i porevannet senke pH i sedimentet, som kan føre til en sekundær frigjøring av tungmetall(oid)er (Peng mfl, 2009). I tillegg til de øvrige faktorer som påvirker metallers mobilitet i stor grad, vil også andre miljøfaktorer påvirke distribusjonen av tungmetall(oid)er i sediment, som temperatur, salinitet, metallspesier og retensjonstid. Ved temperaturøkning vil ofte adsorpsjonen av tungmetall(oid)er på sediment synke gradvis; når saliniteten i porevannet øker synker den totale adsorpsjonen av tungmetall(oid)er (Peng mfl, 2009).

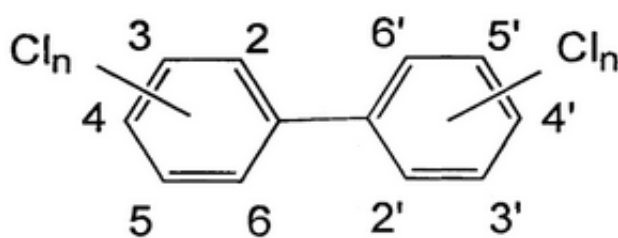
1.3 Persistente organiske miljøgifter

Persistente organiske miljøgifter (POPs) er en gruppe menneskeskapte miljøskadelige kjemiske substanser. De er svært persistente i miljøet (nedbrytes langsomt), de er fettløselige som gjør at de bioakkumuleres i dyrs fettvev og biomagnifiseres i næringskjeden, og de kan gi svært alvorlige følger for menneske og miljø (Harmens mfl., 2013; Pintado-Herrera mfl., 2016). POPs inkluderer blant annet polyklorinerte bifenyler (PCB) og pesticider, som diklor-difenyl-trikloretan (DDT) (Harmelin-Vivien mfl., 2012; Harmens mfl., 2013; Pintado-Herrera mfl., 2016).

Tendensen hydrofobe substanser har til å feste seg på upolare, ikke-vandige overflater (som suspenderte partikler og sediment) kan relateres til deres løselighet i organisk løsningsmiddel. Løsningsmiddelet *n*-oktanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$) benyttes som en referansefase for fordeling av organiske oppløste stoffer (Stumm og Morgan, 1996, s. 575). Fordelingen mellom vann og oktanol betegnes som K_{ow} (oktanol/vann fordelingskoeffisient), en parameter som forutsier fordelingen av substanser mellom ulike seksjoner i miljøet (Finizio mfl., 1997). POPs har høy K_{ow} og lav vannløselighet, som betyr at de har en tendens til å adsorbere på partikler og på denne måten akkumulere i sediment, hvor mange av de bevares i flere tiår. På grunn av dette kan sediment ses på som en beholder for POPs, og om en frigjøring av disse stoffene skjer, en kilde (Pintado-Herrera mfl., 2016).

1.3.1 Polyklorinerte bifenyler

Polyklorinerte bifenyler (PCB) er en klasse av 209 kjemiske forbindelser som består av en bifenylstruktur med 1-10 klorsubstitusjoner (Erickson, 2001, s. xi), se figur 1.1. PCB hadde frem til sitt forbud i 1980 flere industrielle bruksområder, som tilsetning i fugemasse, maling, kondensatorer i lysarmatur og betongkonstruksjoner (Erickson, 2001, s. xi, Pascall mfl., 2005; Sørensen, 2011, s. 98). Egenskaper som lav elektrisk konduktivitet, høy varmeresistens og kjemisk stabilitet gjorde PCB til et gunstig tilsetningsstoff. De samme egenskapene gjør at PCB er veldig persistent i miljøet, som er grunnen til at stoffene fortsatt er å finne i naturen. PCB kan gi en toksisk effekt på mennesker, dyr og miljø (Erickson, 2001, s. xi, Pascall mfl., 2005).



Figur 1.1. Molekylær struktur til polyklorinert bifenyl, med tilhørende nummereringssystem for klorinering. Hver ring kan ha 0-5 klorsubstituenten (Bedard, 2001, s. 27).

PCB har blitt funnet i prøvematrikser fra nesten alle miljø. Konsentrasjonen av PCB i miljøprøvene avhenger av lokasjonen til prøvetakingen. På grunn av PCBs høye K_{ow} verdi adsorberes de ofte til upolare overflater og akkumuleres i lipofile matrikser i næringskjeden,

der de videre kan overføres til mennesker (Fiedler, 2001, s. 11). Stedvis langs norskekysten er det så høye konsentrasjoner av miljøgiften at det har blitt innført kostholdsråd for sjømat (Sørensen, 2011, s. 98).

1.3.2 Polysykliske aromatiske hydrokarboner

Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) er aromatiske hydrokarboner med to eller flere sammensmeltede benzenringer (Kim mfl., 1999). I denne oppgaven ble sedimentprøver analysert for 16 PAH, fullstendig liste oppgitt i tabell 1.4 med tilhørende fysiokjemiske egenskaper. PAH dannes enten ved ufullstendig forbrenning av organiske molekyler ved høy temperatur (500-800°C), eller ved å holde organisk materiale ved lavere temperaturer (100-300°C) ved lengre perioder. PAH har lav løselighet i vann, høyt smeltepunkt og kokepunkt og lavt damptrykk. Løseligheten i vann og damptrykket synker mens koke- og smeltepunktet øker med økende molekylærvækt (Haritash og Kaushik, 2009). Mange PAH og deres epoksider er giftige, mutagene og/eller karsinogene (Anyakora mfl., 2005; Samanta mfl., 2002).

PAH er naturlig forekommende i råolje, samt har vulkanutbrudd og skogsbranner som naturlige kilder (Bjervamoen mfl., 2006, s. 12). Viktige antropogene kilder til PAH er blant annet forbrenning av fossilt brennstoff, avfallsforbrenning, produksjon av asfalt, aluminiumproduksjon og annen industri (Harmens mfl., 2013). PAH finnes i høye konsentrasjoner lokalt ved utslippskilden, samt i lavere konsentrasjoner ved fjerne områder på grunn av langtransport i form av aerosoler eller gasser (Manoli og Samara, 1999).

Tabell 1.3: Navn og forkortelser på PAHer som ble analysert i denne oppgaven, med tilhørende molar masse, oktanol/vann fordelingskoeffisient (log K_{OW}), løselighet, gasstrykk og smelte- og kokepunkt (Mackay mfl., 2006, s. 891-895).

PAH	Abbr.	Formel	Molar masse [g/mol]	log K_{OW}	Løselighet [mmol/m ³]	Gasstrykk [Pa]	Smeltepunkt [°C]	Kokepunkt [°C]
Naftalen	NAP	C ₁₀ H ₈	128	3.37	241.9	10.4	80.26	217.9
Acenaftylene	ACY	C ₁₂ H ₈	152	4.00	107.2	0.9	91.8	280
Acenaften	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154	3.92	24.64	0.3	93.4	279
Fluoren	FLU	C ₁₃ H ₁₀	166	4.18	11.43	0.09	114.77	295
Fenantren	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178	4.57	6.172	0.02	99.24	340
Antracen	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178	4.54	0.252	0.001	215.76	339.9
Fluoranten	FLT	C ₁₆ H ₁₀	202	5.22	1.286	0.00123	110.19	384
Pyren	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202	5.18	0.652	0.0006	150.62	404
Benzo[<i>a</i>]antracen	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228	5.19	0.0482	2,80×10 ⁻⁵	160,5	438
Krysen	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228	5,60	0,00876	5,70×10 ⁻⁷	255,5	448
Benzo[<i>b</i>]fluoranten	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252	5,80	0,00595	6,7×10 ⁻⁵ [28]	168	481
Benzo[<i>k</i>]fluoranten	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252	6,00	0,00317	5,20×10 ⁻⁸	217	480
Benzo[<i>a</i>]pyren	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	6,04	0,0151	7,00×10 ⁻⁷	181,1	495
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BGP	C ₂₂ H ₁₂	276	6,50	0,000941	1,4×10 ⁻⁸ [28]	272,5	550[28]
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	IND	C ₂₂ H ₁₂	276	6,6[28]	0,00019[28]	1,3×10 ⁻⁸ [28]	162	536[28]
Dibenzo[<i>a,h</i>]antracen	DBA	C ₂₂ H ₁₄	278	6,75	0,00216	3,70×10 ⁻¹⁰	269,5	524

1.3.3 Diklor-difenyl-trikloreten

Diklor-difenyl-trikloreten (DDT) er et insekticid som ble utviklet like før andre verdenskrig. I 1969 ble bruken av DDT i Norge sterkt begrenset på grunn av bekymring knyttet til stoffets persistens og brede spredning i miljøet, og dets store potensial for bioakkumulasjon. Den siste godkjente benyttelsen av DDT i Norge skjedde i 1988 (Gillis mfl., 1995; Miljødirektoratet, 2008). DDT er svært uløselig i vann og har en sterk affinitet til sedimentære partikler. Det er gjort funn av at DDT kan gi flere negative følger for dyr i marine omgivelser, som nedsatt reproduksjonsevne og fortykning av eggeskall til fugler, samt nedsatt reproduksjonsevne hos noen fiske- og krabbearter (Gillis mfl., 1995). Selv om DDT har vært ulovlig siden 80-tallet registreres fortsatt DDT i geologiske prøver i dag på grunn av dens høye persistens, globale redistribusjon og nåværende bruk i mange deler av verden, som innen malariakontroll (Costa, 2013, s. 950).

1.4 Prøvetaking og analytiske metoder

I dette underkapitlet belyses de ulike metodene som har blitt benyttet for prøvetaking, preparering og bestemmelse av prøvene. Først beskrives prøvetaking i felt for både vannprøver og sedimentprøver, der ISO-rutinene for prøvetaking legges til grunn for delen omhandlende sediment. Videre gjøres det en inndeling av analytiske metoder for uorganiske og organiske miljøgifter. I den uorganiske delen skal ulike dekomponeringsmetoder presenteres, med ekstra vekt på UltraClave som ble benyttet for den aktuelle analysen. Videre gis det en innføring i ICP-MS som ble benyttet for analyse av tungmetall(oid)er, og ulike feilkilder knyttet til bruken av metoden. I den organiske delen presenteres først ASE ekstraksjon som ble benyttet før den organiske analysen, før det gis en innføring i analysemetoden HPLC for organiske miljøgifter med tilhørende feilkilder.

1.4.1 Prøvetaking

De fleste sporelementer som måles i vannprøver vil detekteres til veldig lave konsentrasjoner, som vil si at behovet for gode rutiner for å unngå kontaminering blir spesielt viktig. Konsentrasjonen forventes å være høyere i sedimentprøver (Ward, 2000, s. 379). Dette er fordi tungmetall(oid)er har en tendens til å være i partikulær fase fremfor oppløst fase, som resulterer i en høyere metallkonsentrasjon i sediment enn i det overliggende vannet (Gangaiya mfl., 2001). Når det kommer til vannprøver bør kun beholdere av polyetylen eller teflon brukes. Før bruk bør de nye beholderne vaskes og lagres i 10% HNO₃ i to dager, for deretter å bli rensset av dobbeldestillert deionisert vann (Ward, 2000, s. 378) (destilleringen fjerner ikke-flyktige uløselige stoffer, deioniseringen fjerner ioner, som metallkationer og -anioner) (Hughes mfl., 1971).

Alle rene beholdere bør oppbevares i forseglede polypropylen poser (Ward, 2000, s. 378). Filtrering av vannprøver sørger for å fjerne alger, bakterier og partikulært materiale som kan absorbere sporelementer fra vannet og/eller kontaminere det. Filtrering gjøres så raskt som mulig, helst under prøvetakingen. Til dette anbefales et 0,5 µm membranfilter (Ward, 2000, s. 379). Etter vannprøvene er samlet inn bør det tilsettes syre (vanligvis HNO₃ eller HCl). Dette vil redusere eller eliminere adsorpsjon og hydrolyse av sporelementer. Om målinger av pH, temperatur og konduktivitet skal utføres må dette gjøres før stabilisering. Surgjøring av prøven må ikke gjennomføres om prøvene skal analyseres for spesiering (Ward, 2000, s. 378). Mellom prøvetaking og analysering bør prøvene lagres mørkt, enten i kjøleskap eller fryser, og det er ideelt at analysen utføres så raskt som mulig (Ward, 2000, s. 379).

Når det kommer til sedimentprøver kreves det en klar plan for prøvetakingen. På forhånd av prøvetakingen bør det utføres en befaring der en strategi for prøvetakingen utvikles (Ward, 2000, s. 379). For sedimentprøver er det ønskelig med finkornet sediment, som avsettes på dypere hav. Grunne områder med ujevn topografi er vanligvis uheldige lokasjoner for sedimentprøvetaking, da finkornet sediment eroderes eller transporteres bort av havstrømmene (ISO, 2004). Når området for prøvetakingen har blitt bestemt, må det tas en beslutning for plassering av prøvepunktene. For å kartlegge utbredelsen av eventuelle kontamineringer, kan prøvepunktene plasseres på bakgrunn av enten én eller en kombinasjon av de følgende tre prinsippene; tilfeldig prøvetaking, rutenettprøvetaking eller gradientprøvetaking. Via tilfeldig prøvetaking unngås bias i resultatene da lokasjonene er tilfeldig utvalgt, og benyttes ofte når de kjemiske og fysiske forholdene i sedimentet skal undersøkes for første gang. Rutenettprøvetaking og gradientprøvetaking benyttes som regel når kontamineringskilden er kjent. I tillegg til prøvetaking av eventuelle kontaminerte områder, er det fordelaktig å ta sedimentprøver i områder utenfor som kan representere en bakgrunnsverdi. Et alternativ til dette kan være å måle kontaminering lenger ned i sedimentkjernen (ISO, 2004).

Valg av utstyr for prøvetaking av sediment bør baseres på bakgrunn av lokale forhold og målet med undersøkelsen. Noen prøveapparater kan benyttes for alle sedimenttyper, mens andre kun er egnet for finkornet sediment. For analyse av organiske mikroforurensningsstoffer, bør røret i prøvetakeren bestå av rustfritt stål eller et inert plastikkmateriale (helst polymetylmetakrylat) (ISO, 2004). For undersøkelse av metallkontaminering bør det benyttes plastikkmateriale (for eksempel polyvinylklorid (PVC) eller polymetylmetakrylat) eller rustfritt stål. For sammensatte prøver bør alt utstyr renses grundig mellom hver prøvetaking, ellers holder det å rense mellom hver lokasjon for prøvetaking. Om utstyr kommer i kontakt med oljeholdige stoffer, må det vaskes nøye med vann og såpe. Det kan benyttes organiske løsemidler (acetone, sykloheksan etc.) i utfordrende tilfeller eller ved undersøkelse av organiske mikroforurensningsstoffer (ISO, 2004).

Behandling av sedimentprøvene etter prøvetaking bør utføres på en slik måte at de analytiske resultatene ikke påvirkes. Prøvene bør behandles raskt etter prøvetaking for å unngå endring i temperatur og oksygenforhold, som kan påvirke biokjemiske og geokjemiske prosesser i sedimentet. I tillegg er det viktig å forsegle prøvene for å unngå kontaminering (ISO, 2004). Valg av sedimentbeholder tas på bakgrunn av type analyse som skal utføres. Om organiske forurensningsstoffer skal analyseres bør det benyttes behandlede glassbeholdere, for eksempel

ved rensing med organisk løsemiddel eller flammebehandling ved høye temperaturer. For analyse av tungmetall(oid)er eller total organisk karbon bør prøvene oppbevares i plastikkbeholdere, petriskåler eller robuste plastikkposer. Uansett analyse bør alle beholdere være vanntette for å unngå fordamping av labile forbindelser og tap av gass og/eller vann. Sedimentprøvene bør fryses ved -20°C umiddelbart etter prøvetaking. Om fryser ikke er tilgjengelig, er det ofte tilstrekkelig å lagre prøvene i et kaldt mørkt rom for å begrense mikrobiell aktivitet (ISO, 2004).

1.4.2 Uorganisk analyse

I denne delen beskrives dekomponering for uorganisk analyse, der både total og pseudototal dekomponering presenteres. For denne oppgaven ble det utført pseudototal dekomponering i form av UltraCLAVE, derfor er denne metoden ekstra vektlagt her. Selv om pseudototal dekomponering ikke kan gi en fullstendig dekomponering av alle elementer, er dette standard rutine for undersøkelse av miljøforurensning, hvor det er mest interessant å kartlegge adsorberte elementer. Videre gis det en kort innføring i induktivt koblet plasma massespektrometri, som ble benyttet for å detektere tungmetall(oid)er i sediment- og sjøvannsprøvene. Til slutt legges det frem viktige interferenser for analyseteknikken.

1.4.2.1 Dekomponering

Spektrokjemiske analysemetoder krever som regel en homogen løsning, og derfor er det nødvendig med en dekomponering av sedimentprøver før analyse (Balaram og Rao, 2003; Gonzalez mfl., 2009). Det finnes flere ulike metoder å dekomponere prøver på, og de deles i total og pseudototal dekomponering. Total dekomponering benyttes mye innen geokjemiske undersøkelser, mens pseudototal dekomponering ofte benyttes innen forurensningsstudier (Davidson, 2013, s. 107).

Total dekomponering tas i bruk når målet er å få en oversikt over fullstendig innhold av elementer i prøven (Davidson, 2013, s. 107). For jordprøver rik på silikater brukes som regel flussyre (HF), som er et kraftig oppløsningsmiddel (Langmyhr og Paus, 1968; Ščančar mfl., 1999). Vanligvis tilsettes det syre til sedimentprøven, som deretter varmes opp over flamme eller kokeplate inntil alt fast stoff er løst opp (Skoog mfl., 2004, s.1044). Oksiderende syre, som perklorisyre (HClO_4) eller salpetersyre (HNO_3), benyttes ofte i kombinasjon med HF da det bistår med å løse opp sulfider og organisk materiale (Davidson, 2013, s. 107). I tillegg hjelper

perklorsyre og salpetersyre å fjerne all flussyre ved fordamping. Dette er viktig da fluorioner reagerer med mange kationer og danner svært stabile komplekser som kan interferere med bestemmelsen av kationene (Micó mfl., 2007; Skoog mfl., 2004, s.1044).

En annen metode for total dekomponering er fusjon. Denne metoden er nyttig for dekomponering av steiner som inneholder mineraler som er resistente mot syrer, som kromitt (Davidson, 2013, s. 107; Panteeva mfl., 2003). Her plasseres sedimentprøven i en smeltedigel og tilsettes litium metaborate (LiBO_2), et alkalimetallsalt som i dekomponeringssammenheng kalles flux (Davidson, 2013, s. 107; Skoog mfl., 2004, s.1049). Blandingen varmes opp til rundt 1000°C og løses opp i digelen. Nedkjøling kan enten skje raskt ved å helle prøven over i en løsning av salpetersyre, eller blandingen kan stå til nedkjøling. Deretter kan det resulterende produktet løses opp ved å tilsette salpetersyre. Den første metoden er mer risikofylt og må gjøres varsomt. Bruk av flux til dekomponering er noe forskere ofte prøver å unngå, da det er flere farer knyttet til metoden. Kontaminering på grunn av urenheter i flux kan raskt skje da det kreves store mengder flux for dekomponeringen, ofte 10 ganger så mye som sedimentprøven. I tillegg har løsningen etter dekomponering et høyt saltinnhold, som kan være utfordrende når det kommer til videre analyse, da utsalting kan tette instrumentet. Den høye temperaturen som kreves vil også by på utfordringer, da det øker sjansen for tap av prøve på grunn av fordamping (Skoog mfl., 2004, s.1049).

I forurensningsstudier er det som regel av interesse å studere antropogene påvirkninger eller estimere maksimal mengde metaller som kan ha en påvirkning på miljøet. For disse studiene benyttes som regel pseudototal (PT) dekomponering. Her brukes blandinger av saltsyre (HCl), salpetersyre og hydrogenperoksid (H_2O_2) ved ulike kvantiteter. Disse løser ikke opp silikater, men evner likevel å løse opp de fleste komplekser i jordprøver (Davidson, 2013, s. 107). Generelt innen PT dekomponering veies noen gram av sedimentprøven ut i en beholder, og det tilsettes vann og deretter kongevann (en blanding av én del HNO_3 til tre deler HCl) (Davidson, 2013, s. 107; Muller mfl., 2015; Ščančar mfl., 1999). Prøven står over natten, før den varmes opp og holdes under reflux i to timer, slik at det unngås tap til fordamping. Etter nedkjøling filtreres og fortynnes prøven (Davidson, 2013, s. 107).

Aluminium- og grafittblokkdekomponering er i stand til å ekstrahere metaller fra sediment ved kontrollerte temperaturer. Dekomponeringen kan utføres i kalibrerte beholdere som kan plasseres direkte i autosampleren til for eksempel et ICP apparat, eller prøven kan filtreres før

analysen. Dette gjør dekomponeringen til en tidsbesparende metode, og tilbyr en høyere kapasitet for laboratorier som skal kjøre mange analyser. Det faktum at beholderne kun kan inneholde et par gram sediment kan være begrensende for noen anvendelser. Beholderne lukkes med engangsløkk, men spesiellagde lokk kan benyttes om flyktige spesier skal undersøkes (Davidson, 2013, s. 108).

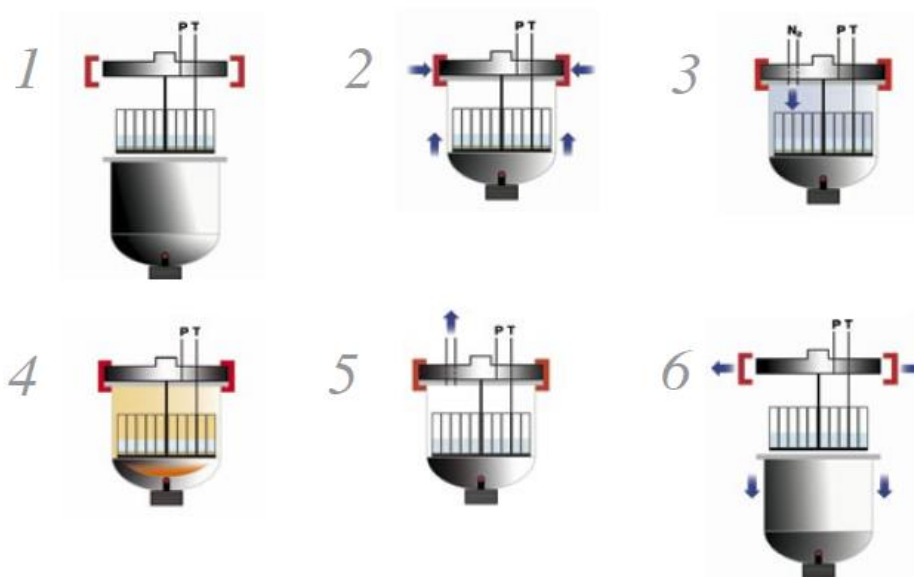
Bombedekomponering er en metode der sedimentprøven tilsatt en syreblanding plasseres i en lukket beholder laget av polytetrafluoreten, rustfritt stål eller aluminium, og varmes opp. Tap av flyktige spesier minimeres og det er mindre sjanse for kontaminering da prøven er forseglet. Begrensningen ved denne metoden er at beholderen kan eksplodere om den overgår sitt maksimale trykk. Med denne dekomponeringsmetoden er det derfor veldig viktig å følge instruksene fra fabrikanten (Davidson, 2013, s. 108).

Innen pseudototal dekomponering finnes også mikrobølgedekomponering, som er en av de mest brukte dekomponeringsmetodene i industrien. Dekomponeringen kan skje i enten åpent eller lukket system, selv om lukket system er favorisert da det kan oppnås et høyere trykk og høyere temperatur (Skoog mfl., 2004, s.1044). Her absorberer løsningen mikrobølgeenergi direkte, og metoden er derfor fordelaktig når det kommer til hastighet, jevn oppvarming av prøve og unngåelse av kontaminering, såfremt det benyttes lukket system (Davidson, 2013, s. 108). Vanligvis kan en mikrobølgedekomponering utføres på fem til ti minutter, sammenlignet med flere timer når dekomponeringen utføres over flamme eller varmeplate. I tillegg til at økt trykk gir fordeler når det kommer til varmeutvikling, benyttes mindre mengder reagent da det ikke tapes noe syre til fordamping (Micó mfl., 2007; Skoog mfl., 2004, s.1044-1045). Moderne mikrobølgesystemer kan dekomponere opp til 40 prøver samtidig (Davidson, 2013, s. 108).

1.4.2.1.1 UltraCLAVE

Milestone UltraCLAVE er et enkelt reaksjonskammer (SRC) mikrobølgedekomponerings-system som tilbyr mange fordeler i forhold til andre dekomponeringsmetoder. Her behandles prøvene med direkte mikrobølgeoppvarming i en høytrykksreaktor, som fungerer både som mikrobølgehulrom og beholder (Milestone, 2008) Systemet tillater trykk og temperatur inntil henholdsvis 199 bar og 300°C, som gjør dekomponeringsprosessen svært rask (Muller mfl., 2015). UltraCLAVE er designet for å gjøre dekomponeringsprosessen lettere. Etter prøvene er plassert i maskinen utføres alle prosesser automatisk, og alle prøvene dekomponeres under like forhold som gjør det lett å oppnå sammenlignbare resultater. Reaksjonskammeret forsegles,

trykksettes, varmes, kjøles, ventileres og åpnes, alt under datamaskinstyring (prosessen er skjematisk fremstilt i figur 1.2). Dette reduserer kravet for arbeidskraft sammenlignet med andre dekomponeringsmetoder (Milestone, 2008).



Figur 1.2. Skjematisk fremstilling av de ulike trinnene av dekomponeringsprosessen i en UltraCLAVE. (1) Stativ med prøver plasseres i reaktoren, (2) reaktoren lukkes, (3) trykk økes, (4) mikrobølgeoppvarming, (5) nedkjøling og trykkavlastning og (6) reaktoren åpnes (Milestone, 2008).

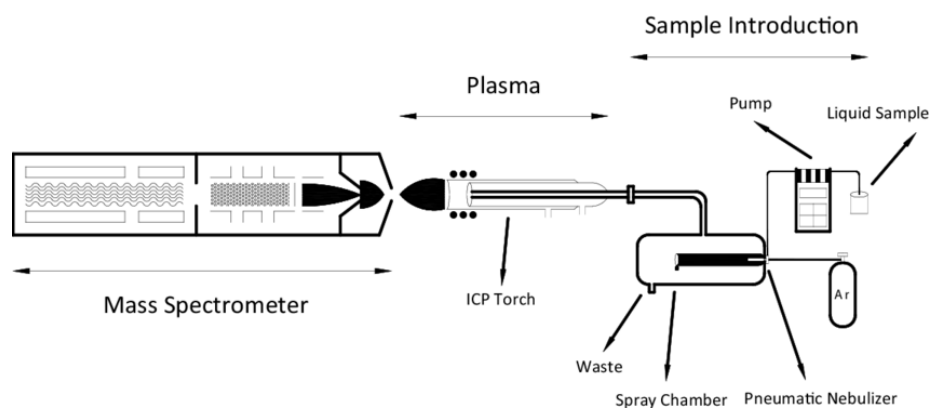
Mikrobølgeenergien går inn i reaktoren gjennom en unik port, og designet på hulrommet sørger for maksimal oppvarmingseffekt. Mikrobølgeenergien overføres til alle molekylene i prøven samtidig, som gjør at en jevn, høy temperatur oppnås raskt (Milestone, 2008; Skoog mfl., 2004, s. 1045). Varmen som genereres i reaktoren fjernes effektivt av et nedkjølingssystem, og beholderne av rustfritt stål opprettholder en romtemperatur gjennom hele oppvarmingssyklusen.

Prøvene veies ut i teflonbeholdere og tilsettes syre. Det er vanlig å bruke enten én eller en blanding av de følgende syrene; salpetersyre, saltsyre, flussyre, perklorisyre og svovelsyre (H₂SO₄). HF kan gi en fullstendig dekomponering også av silikater, men byr på problemer når det kommer til sikkerhet, derfor er det veldig viktig å følge HMS-rutinene for denne syren (Kingston og Walter, 1998, s. 54-57; Micó mfl., 2007).

Når stativet med alle prøvene er plassert i reaktoren, lukkes maskinen og det skapes en trykkforsegling. Deretter tilføres en inert gass som øker trykket i systemet, vanligvis benyttes nitrogengass (Kingston og Walter, 1998, s. 43; Milestone, 2008). Programmet som kontrollerer trykk, temperatur og mikrobølgekraft versus tid initieres via kontrollterminalen. UltraCLAVE programvaren tilpasser mikrobølgekraften underveis for å følge temperaturprofilen. Når dekomponeringen er ferdig avkjøles systemet av en integrert avkjølingsenhet, og trykket i reaktoren frigjøres (Milestone, 2008).

1.4.2.2 Induktivt koblet plasma massespektrometri

Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) er en analysemetode for bestemmelse av elementer. Teknikken ble først tatt i bruk i 1983, der særlig geokjemiske laboratorier benyttet seg av metoden for dens høye følsomhet for sjeldne jordmetaller (Wolf, 2005). Metoden har en effektiv kombinasjon av nøyaktighet, presisjon, høyt antall elementer som kan bestemmes og god deteksjonsgrense (Tanase mfl., 2014). Høy-oppløsningsinstrumentene, kalt HR-ICP-MS, kan oppnå en deteksjonsgrense ned til ppt (10^{-12}) (Ammann, 2007; Skoog mfl., 2004, s. 871). I ICP-MS kombineres en høytemperatur ICP (Induktivt koblet plasma) med et massespektrometer. Elementene i prøven omdannes til ioner av ICP kilden, ionene blir videre separert og detektert av massespektrometeret (Fifield, 2000a, s. 142; Wolf, 2005). En skjematisk oversikt over hovedkomponentene i ICP-MS maskinen presenteres i figur 1.3.



Figur 1.3. Skjematisk fremstilling av hovedkomponentene i et ICP-MS apparat: Prøveintroduksjon, plasma og massespektrometeret (Kashani og Mostaghimi, 2010)

Plasma defineres som en ledende gassblanding som inneholder høye konsentrasjoner av elektroner og kationer (Skoog mfl., 2004, s. 845). Plasmatemperaturen er veldig høy, som gjør at alle bindinger brytes. På grunn av dette korresponderer dataen fra ICP-MS til det totale elementinnholdet i prøven. I tillegg til den høye temperaturen, har plasma en svært høy ionetetthet, som gjør at kollisjonshastigheten blir veldig høy. Dette gir en høy analyttionetetthet og sensitivitet sammenlignet med andre ionekilder (Ammann, 2007). ICP plasmaet består av argonplasma, som dannes ved at argongass først ioniseres gjennom ICP fakkelen for deretter å bli fanget i et oscillerende felt (Wolf, 2005). Temperaturen til argonplasma ligger typisk på 6000-10000°K. Prøven som skal analyseres føres inn i plasma som en aerosol, enten ved bruk av en spraydannende enhet (nebulisator) eller ved at en laser direkte konverterer prøven til en aerosol. Aerosolen tørkes og ioniseres av plasma (Skoog mfl., 2004, s. 843-844; Wolf, 2005).

ICP-enheten opererer under atmosfærisk trykk og høye temperaturer, mens MS-enheten krever vakuum og omkringliggende temperaturer. For å redusere både trykk og temperatur er det en interface (grenseflate) mellom enhetene (Tanase mfl., 2014). Ionene fra prøven transporteres til massespektret via grensekjegler. Elektrostatiske linser fokuserer ionene inn mot inngangsåpningen til massespektrometeret ved å kollimere ionestrålen ved elektrostatisk repulsjon (Wolf, 2005). I massespektrometeret separeres ionene på bakgrunn av sitt masse-ladningsforhold (m/z) (Ammann, 2007). Det vanligste massespektrometeret er kvadrupol massefilter, der vekslende AC og DC spenning påsettes for å danne et elektrostatisk filter som kun tillater ioner med bestemt m/z forhold å passere i et gitt tidsøyeblikk (Wolf, 2005).

Massespektrometerets kapasitet til å differensiere mellom masser uttrykkes vanligvis gjennom dets oppløsning, R , som defineres som

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (1.1)$$

der m er nominell masse til den første toppen og Δm er differansen i masse mellom to nabotopper (Skoog mfl., 2014, s. 869).

Ionestrømmen ledes inn i en transduser som konverterer mengden ioner til et elektrisk signal. Det dannes et massespektrum, som er mengden ioner plottet mot m/z forholdet. Ofte produseres det kun ioner med enkel ladning. Om dette skjer vil kun massen plottes mot hyppigheten av ionene (Skoog mfl., 2004, s. 842).

1.4.2.2.1 Feilkilder knyttet til ICP-MS

Interferensene knyttet til ICP-MS deles i spektroskopiske interferenser og matrikseffekt. Den første oppstår når et analyttion har samme m/z verdi som en ionespesie i plasma. De fleste slike interferenser skyldes elementer med isotoper med omtrent lik masse, polyatomiske ioner, ikke-flyktige oksider og dobbeltladede ioner (Skoog mfl., 2004, s. 871). Disse kan forstyrre eller skjule det analytiske signalet, slik at bestemmelsen av analytten blir vanskelig, spesielt ved bruk av lav-oppløsningsinstrumenter (Jakubowski mfl., 1998). HR spektrometre kan redusere eller fullstendig eliminere slike interferenser (Skoog mfl., 2004, s. 871).

Prøvematriksen kan inneholde spesier som har like kjemiske egenskaper som analytten. Disse kan gi en respons i detektoren som kan være vanskelig å skille fra analytten, og det oppstår en interferens. Hvis interferensen skyldes fremmede spesier, kalles det matrikseffekt. En slik interferens kan både introduseres av prøven og reagenter brukt for å preparere prøven (Skoog mfl., 2004, s. 178). Vanligvis vil dette føre til en reduksjon i analyttsignal, men en forsterking kan også forekomme (Matuszewski mfl, 2003; Skoog mfl., 2004, s. 871). Eksempler på prosesser som kan forårsake slike interferenser er en endring i plasmaionisering eller ionespredning, forårsaket av kollisjon med matriksioner (Balaram & Rao, 2003). Matrikseffektene kan reduseres ved å fortynne prøven, endre prosedyren for introduksjon av prøve eller ved å separere de interfererende spesiene (Skoog mfl., 2004, s. 871).

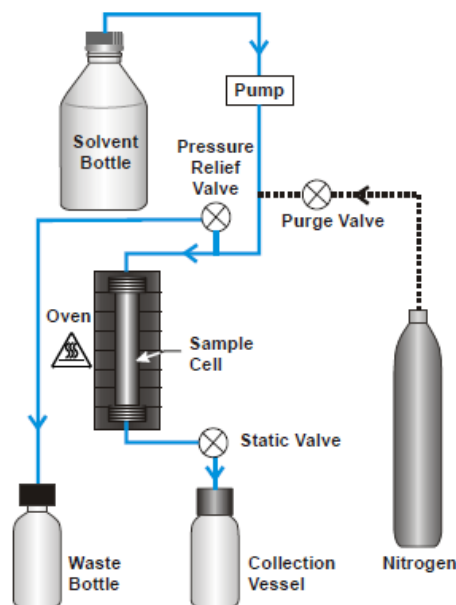
I tillegg kan løsninger med mye oppløst salt by på problemer, som nevnt i avsnitt 1.4.2.1. Det kan skje en utsalting i instrumentet, der salt avsettes og felles ut. Dette kan tette overgangene i instrumentet, og hindre analysen (Lichte mfl., 1987).

1.4.3 Organisk analyse

I denne oppgaven ble også organiske miljøgifter i form av polisykliske aromatiske hydrokarboner undersøkt. På grunn av begrensninger når det kom til tid og ressurser, ble det besluttet å kun undersøke for PAH da instituttet har gode metoder for å undersøke disse miljøgiftene. På grunn av havnens plassering ble det antatt at konsentrasjonene av PAH kom til å være veldig lav, derfor ble kun fem prøver testet for PAH for å se om denne hypotesen stemte. Denne delen tar først for seg ASE ekstraksjon, som preparerer sedimentprøvene før høypresisjonsvæskerkromatografi (HPLC). Deretter gis en innføring i HPLC som ble benyttet for analyse av PAH. Til slutt presenteres tilhørende feilkilder knyttet til denne analysemetoden.

1.4.3.1 Ekstraksjon

Analytiske teknikker som gasskromatografi (GC) og HPLC krever matriksbytte, fra fast til flytende (Giergielewicz-Możajska mfl., 2001). Ekstraksjon er en metode som brukes både for å separere en analytt fra en prøvematriks og for å separere to eller flere analytter fra hverandre. Ofte gjennomføres ekstraksjonen flere ganger for å sørge for maksimal ekstraksjon (Fifield, 2000b, s. 91). Akselerert løsningsmiddelekstraksjon (ASE) er en automatisk ekstraksjonsteknikk som bruker forhøyet trykk og temperatur for å forkorte ekstraksjonstiden (Dionex Corporation, 2011, s. 143; Richter mfl., 1996). Økt temperatur gir økt løselighet av analytter og raskere diffusjonshastighet fra matriks over til løsemiddelet, i tillegg til lavere viskositet slik at løsemiddelet lettere kan penetrere porene til matriksen (Dionex Corporation, 2011, s. 143). I tillegg gir økt temperatur mindre mulighet for interaksjoner i form av dipol-dipol, van der Waals krefter og hydrogenbindinger (Richter mfl., 1996). Alt dette summeres til en raskere ekstraksjon som bruker mindre løsemiddel. Det økte trykket sørger for at det kan benyttes temperaturer høyere enn kokepunktet for løsemiddelet, slik at løsemiddelet holdes i flytende form under hele ekstraksjonen (Giergielewicz-Możajska mfl., 2001). Et høyere trykk vil i tillegg bidra med å presse løsemiddelet inn i porene til matriks, slik at det kommer i nære kontakt med analytten. Dette fører til en raskere og mer fullstendig ekstraksjon (Dionex Corporation, 2011, s. 144). De ulike delene av ASE-systemet fremstilles i figur 1.4.



Figur 1.4 Skjematiske fremstilling av de ulike delene av et ASE-system (Dionex Corporation, 2011, s. 17).

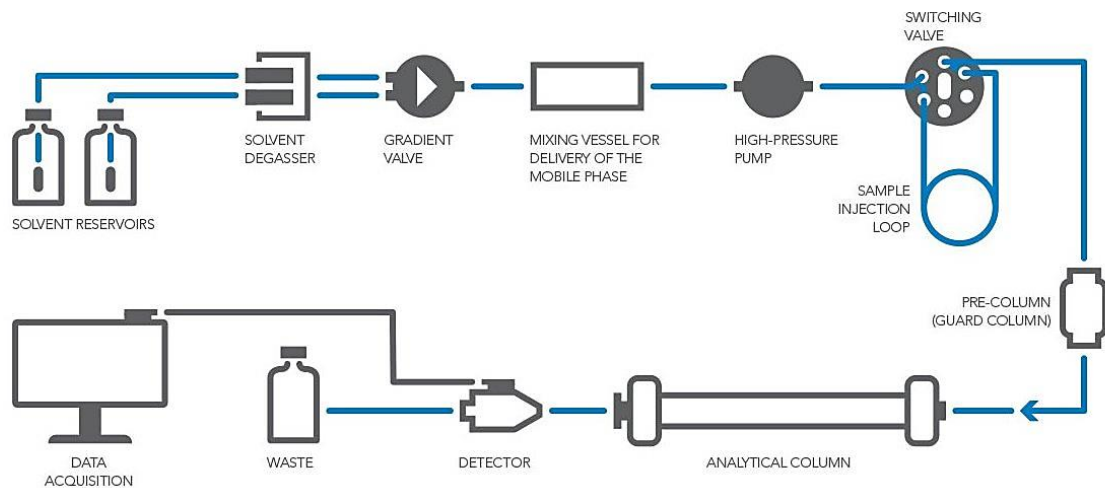
Sedimentet bør tørkes og siles før ekstraksjonen, spesielt ved bruk av et upolart løsemiddel. Om partiklene har en tynn vannfilm rundt seg, kommer ikke analyttene bundet til matriks i kontakt med løsemiddelet. Det kan tilsettes et tørkemiddel, som diatomholdig jord, om prøven ikke er fullstendig tørr og det skal benyttes et upolart løsemiddel. Det anbefales å bruke en blanding av upolart og polart løsemiddel om ekstraksjonen skal utføres på fuktig sediment (Giergielewicz-Możajska mfl., 2001). Ekstraksjonsprosessen består hovedsakelig av seks steg. Først fylles cellen med løsemiddel til det oppnår trykket som er innstilt på forhånd. Trykket opprettholdes ved automatisk ventilering. Cellen varmes opp til den innstilte temperaturen. Dette er den statiske ekstraksjonsperioden, der cellen holdes full med løsemiddel ved den valgte temperaturen. Deretter åpnes en ventil, og ekstraktet samles i en oppsamlingsampulle. Nytt løsemiddel pumpes gjennom cellen. En spyleventil åpnes, og gass sørger for at alt gjenværende løsemiddel fra cellen samles i ampullen. Til sist åpnes en lufteventil slik at trykket i cellen går ned (Dionex Corporation, 2011, s. 17).

1.4.3.2 Høypresisjonsvæskekromatografi

Generelt for kromatografi transporteres prøven av en mobil fase (MF), over den stasjonære fasen (SF), hvor komponentene i prøven separeres på bakgrunn av interaksjoner mellom analytter og SF. Interaksjonene forårsaker at prøvekomponentene beveger seg gjennom systemet ved ulik hastighet, og at de elueres fra kolonnen ved ulik retensjonstid (Lundanes mfl., 2014, s. 2). To kromatografimetoder mye benyttet for analyse av PAH er gasskromatografi (GC) og høypresisjonsvæskekromatografi (HPLC) (Anyakora mfl., 2005). Gasskromatografi er en kromatografimethode der forbindelsene som skal separeres er i gassform. Prøven bringes fra injektoren, gjennom kolonnen og til detektoren av den mobile fasen, kalt bæregass (Kitson mfl., 1996, s. 3; Lundanes mfl., 2014, s. 17). Det benyttes både gass-solid- og gass-væskeinstrumenter, selv om det er gass-væske (GLC) som er den vanligste metoden (Fifield, 2000b, s. 108)

Høypresisjonsvæskekromatografi er den dominerende kromatografiteknikken i dag (Zotou, 2012). Metoden tilbyr høy oppløsning og effektivitet for et bredt spekter av organiske forbindelser (Fifield, 2000b, s. 100). Teknikken brukes for å separere og bestemme spesier i organisk, uorganisk og biologisk materiale. Separasjonsprinsippet baseres på adsorpsjon, der den mobile fasen er et flytende stoff som inneholder prøven, og den stasjonære fasen er fast (Lundanes mfl., 2014, s. 2; Skoog mfl., 2004, s. 973). De ulike HPLC metodene klassifiseres enten etter stasjonær fase eller separasjonsmekanismen, og inkluderer blant annet liquid-liquid

kromatografi, adsorpsjons- eller flytende-fast kromatografi, ionebyttekromatografi og size-exclusion kromatografi (Skoog mfl., 2004, s. 973). Et typisk HPLC instrument består av en eller flere pumper, injektor (manuell eller automatisk), en eller flere kolonner, detektor og data (se figur 1.5). Prøven sprøytes inn i innløpet av kolonnen (ofte av en autoinjektor, vanligvis med en flow hastighet fra 1 til 10 ml min⁻¹) der komponentene separeres og overføres til detektoren. Prøven forflyttes mellom enhetene av tuber bestående av rustfritt stål eller PEEK. Signalene overføres fra detektoren til dataen. (Lundanes mfl., 2014, s. 47).



Figur 1.5. Skjematisk fremstilling av de ulike komponentene i et HPLC-instrument (IDEX, u. å.).

Kolonnen

Kolonnene i tradisjonell HPCL har som regel en indre diameter på 2-5 mm. Kapillær- og nanoflowkolonner har typisk en mindre diameter, på henholdsvis 0,1-0,5 mm og $\leq 0,1$ mm (Lundanes mfl., 2014, s. 54; Zotou, 2012). Mindre indre diameter gir mer konsentrerte bånd, og er fordelaktig om det er lite tilgjengelig prøve da det gir en høyere deteksjonsgrense kombinert med konsentrasjonssensitive detektorer, som UV og fluorescence (Lundanes mfl., 2014, s. 55). Med unntak av kapillær- og nanoflowkolonner, som vanligvis består av fused silica, er tradisjonelle HPLC kolonner produsert av rustfritt stål. For at kolonnene skal være mer inert produseres noen med en indre vegg av glass (Lundanes mfl., 2014, s. 54). I noen tilfeller benyttes det en pre-kolonne som har som funksjon å fjerne interfererende løsningsmiddel og filtrere ut partikulært materiale, som kan akkumuleres i den analytiske kolonnen. Slik akkumulering gjør at den analytiske kolonnen raskere blir ødelagt (Fifield, 2000b, s. 101).

Stasjonær- og mobil fase

Basert på fasenes relative polaritet er det vanlig å skille på normalfase- og omvendt-fase væskekromatografi. I normalfasevæskekromatografi benyttes en svært polar stasjonær fase, som silika, og en relativt upolar mobil fase (Skoog mfl., 2004, s. 983). Polare molekyler adsorberes til den stasjonære fasen, mens de minst polare komponenten elueres først (Welch, 2000, s. 437). En økning i polariteten hos den mobile fasen vil senke elueringstiden. I omvendt-fase væskekromatografi (RPLC) er den stasjonære fasen upolar, mens det benyttes en polar mobil fase (Skoog mfl., 2004, s. 983). RPLC er den dominerende separasjonsmodusen, med mange tilgjengelige høykvalitetskolonner og tilgjengelig utstyr som optimaliserer separasjonen. Silika er den mest populære stasjonære fasen, da silika har høy mekanisk styrke som er fordelaktig under det høye trykket som benyttes i HPLC (Claessens og Straten, 2004). Det er vanlig å benytte porøse silikapartikler som er modifisert med lange hydrokarbonkjeder festet på overflaten med siloxanbindinger (Si-O-Si-R) (Fifield, 2000b, s 103; Pesek og Matyska, 2005). I omvendt-fase kromatografi elueres de mest polare forbindelsene først, slik at en økning i polaritet i mobil fase vil gi en økt elueringstid (Skoog mfl., 2004, s. 983).

Detektor

Detektoren i HPLC er komponenten som omgjør de kjemiske eller fysiske egenskapene til målbare signaler som korresponderer til konsentrasjon eller identitet (Swartz, 2010). Det finnes mange ulike detektorer på markedet, der noen er universelle, mens andre er mer eller mindre selektive. De mest brukte detektorene er massespektrometer og UV. Massespektrometer er mer selektiv enn UV-detektoren, men ofte vil den siste likevel foretrekkes da den er enklere i bruk (Lundanes mfl., 2014, s 81). UV detektoren er en analyttspesifikk detektor, som responderer på analytter som absorberer UV-lys ved bestemte bølgelengder (Swartz, 2010). I UV detektoren sendes lys gjennom en slit og splittes i stråling med ulike bølgelengder i en monokromator. En bølgevelger selekterer ut bølgelengdene som skal passere gjennom prøven. Det oppnås et signal av alle komponenter i prøven som absorberer bølgelengdene (Lundanes mfl., 2014, s. 81). Beer's lov forteller av den målte absorbansen A kan oppnås ved

$$A = \epsilon bc \tag{1.2}$$

hvor ϵ er molar absorpsjonsevne, b er lengden bølgene beveger seg gjennom prøven, og c er konsentrasjonen. Ut fra Beer's lov er absorbansen konsentrasjonsavhengig, som vil si at det er gunstig med konsentrerte kromatografibånd for å oppnå en lav deteksjonsgrense (Lundanes mfl., 2014, s 81; Swartz, 2010).

Andre detektorer er blant annet fluorescensdetektor, light scattering detektor og elektrokjemisk detektor (Lundanes mfl., 2014, s 80). Fluorescensdetektorer er som UV detektoren analyttspesifikk (Swartz, 2010), men skiller seg ut ved å være mer selektiv og sensitiv enn UV-metoden (Zotou, 2012). Fluorescensdetektorer benyttes både for naturlig og menneskeskapt fluorescerende forbindelser. Analyttene i prøven eksiteres av lys slik at de når et høyere energinivå. Når de faller tilbake til grunnivå frigjøres energien som emittert lys og vibrasjoner. Bølgelengden til det emitterte lyset blir lengre enn bølgelengden til lyset som eksiterte analytten, da noe energi mistes til vibrasjoner (Lundanes mfl., 2014, s 81; Swartz, 2010). Fluorescerende forbindelser inneholder ofte kondenserte aromatiske ringer med en elektrondonerende substituent, som PAH (Rudnick og Chen, 1998).

Når komponentene i prøven er separert og detektert av detektoren, fremstilles kromatogrammet. Elueringstiden finnes på x-aksen, mens detektorsignalet vises på y-aksen (Meyer, 2013, s. 3). Separasjonen av prøvene og analyssetiden kan tilpasses ved valg av elueringsmetode, der målet er å få en tilfredsstillende separasjon innen en akseptabel analysetid (Schellinger og Carr, 2006). Ved isokratisk separasjon har den mobile fasen konstant sammensetning, og bredden på toppene øker med økende elueringstid. Gradientseparasjon har vekslende sammensetning av mobil fase gjennom analysen, som fører til smale topper selv ved sen eluering (Meyer, 2013, s. 3). Det er flere forstyrrelser knyttet til gradientseparasjon, blant annet spøkelsestopper og støy på baselinjen. I tillegg er gradientseparasjonsinstrumentering mer kompleks og krever mer vedlikehold enn instrumentering for isokratisk separasjon. Gradientseparasjon favoriseres ved analyse av prøver med mange komponenter med veldig ulike retensjonstid (Schellinger og Carr, 2006).

1.4.3.2.1 Feilkilder knyttet til HPLC

Mange ulike fenomener kan påvirke resultatet i en HPLC analyse (Sigma-Aldrich, 2009), i dette underkapitlet presenteres et utvalg interferenser knyttet til mobil fase, injeksjon og løsemiddel.

Prosedyren for tillaging av den mobile fasen er avgjørende for analysens retensjonstid. Det er vanlig at volumet endres når komponentene blandes sammen, altså at volumet av ferdigblandet mobil fase er mindre enn summen av volumet til komponentene. Dette fenomenet er mest fremtredende for blandinger av metanol og vann. Den mest presise metoden for MF-preparering er å måle ut begge komponentene individuelt før blanding. Om komponentene måles ut sammen i samme måleflaske, vil dette gi opphav til en mobil fase med annen styrke og retensjonstid enn

det som er beregnet (Meyer, 2013, s. 44). I tillegg kan pH til den mobile fasen påvirke elueringen, som gjør det nødvendig med nøye pH-kontroll (Canals mfl., 2000).

Ved gradientseparasjon av ioniserbare komponenter er det viktig med pH-kontroll av mobil fase. Endringer i den mobile fasen under eluering vil kunne forandre graden av analyttens ionisering, som kan forårsake store variasjoner i retensjon (Canals mfl., 2001). Den mobile fasens pH må være minst en enhet fra forbindelsenes pK_a for robuste forhold. Robusthet defineres som en ufølsomhet for små endringer i parameterne i prosedyren (Meyer, 2013, s. 193). pH- og pK_a -verdier som er for nære hverandre kan føre til at toppene enten bytter rekkefølge eller fremstår som én enkelt topp i kromatogrammet (Meyer, 2013, s. 46). Mobil fase med robust pH oppnås ved å enten velge en buffer, eller ved å tilsette syre eller base til ferdiglaget mobil fase. Den siste metoden er enklere, men garanterer ikke en stabil pH. Både konsentrasjonen av syren og type syre påvirker separasjonen (Meyer, 2013, s. 50).

I normalfase kromatografi benyttes mobil fase med lav polaritet. Slike separasjoner kan påvirkes av spormengder vann, spesielt om den stasjonære fasen er silika eller silikabasert. Slik interferens kan brukes for å separere forbindelser som elueres ved samme tid (Meyer, 2013, s. 52). De ulike komponentene i den mobile fasen kan inneholde urenheter som kan gi ekstra topper i kromatogrammet. Deionisert vann er som regel ikke egnet for HPLC, da det kan inneholde spor av urenheter i form av organiske forurensningsstoffer. For å fjerne forurensningsstoffene kan det deioniserte vannet passeres gjennom en forberedende C18 kolonne eller aktivert kull (Sigma-Aldrich, 2009). Det anbefales heller å enten fremstille ultra-rent Milli-Q vann, eller å kjøpe vann produsert for HPLC, som «HPLC Grade» eller «HPLC/MS Grade». Type HPLC-analyse bestemmer valg av vann, da feil type vann kan gi ekstra topper avhengig av deteksjon (Meyer, 2013, s. 54). Den ekstra toppen oppstår under gradientseparasjon, og et blankt gradientkromatogram vil vise om den valgte vannkvaliteten er passende for separasjonen (Meyer, 2013, s. 54). Kvaliteten på løsemiddelet som benyttes i mobil fase kan også gi innvirkninger på kromatogrammet. Dårlig kvalitet kan gi spøkelsestopper under en gradientseparasjon, mens utslaget blir mindre betydelig i isokratisk separasjon (Meyer, 2013, s. 56). Generelt er isokratiske separasjoner mindre utsatt for interferenser forårsaket av urenheter i mobil fase. Urenheter kan konsentreres i kolonnen ved gradientseparasjon, som senere kan elueres ut med passende mobil fase og danne topper (Meyer, 2013, s. 58; Sigma-Aldrich, 2009).

Topper i kromatogrammet kan også forårsakes av luft. Ved injeksjon av for mye luft kan det oppstå en liten topp med betydelig tailing (Meyer, 2013, s. 88), mens ufullstendig avgassing kan etterlate luft i løsemiddelet, og en «ikke-kromatografisk» topp med triangulær form kan oppstå i kromatogrammet (Meyer, 2013, s. 60). Det første tilfellet oppstår blant annet om autosamplernålen ikke er riktig tilpasset, ved uaktsom manuell injeksjon eller om ampullene har for lite prøve i seg (Meyer, 2013, s. 88). Ufullstendig avgassing kan unngås ved kontinuerlig gjennomblåsing av helium, eller ved å installere en mottrykksregulator ved utløpet av detektoren (Meyer, 2013, s. 60; Sigma-Aldrich, 2009).

Prøvene som skal analyseres i HPLC må ofte løses opp i et passende løsemiddel. Generelt anbefales det å løse opp prøven i den mobile fasen, da dette beskytter mot fenomener som uvanlig form på toppene, overdreven utbredelse av bånd eller utfelling i kolonnen (Meyer, 2013, s. 68; Sigma-Aldrich, 2009). Om det benyttes gradientseparasjon bør løsemiddelet korrespondere til den mobile fasen ved injeksjonstidspunktet (Meyer, 2013, s. 68).

Ved manuell injeksjon er det uunngåelig at litt prøveløsning dras tilbake i nålen når injeksjonssprøyten dras ut av injektoren. For best å unngå at dette påvirker den analytiske presisjonen, bør loopen overfylles (Meyer, 2013, s. 86). Ufullstendig fylt loop kan også føre til varierende topphøyde og splittede og brede topper (Sigma-Aldrich, 2009).

1.5 Databehandling

1.5.1 Gjennomsnitt

I dataanalyse kan det være nyttig å finne gjennomsnittsverdien for dataen. Gjennomsnitt kalkuleres ved å dividere summen av målingene på antall målinger, vist i ligning 1.3 (Skoog mfl., 2004, s. 92)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (1.3)$$

der x_i representerer den individuelle verdien, og N er antall målinger.

1.5.2 Standardavvik

Standardavvik benyttes for å kalkulere presisjonen til et datasett, og viser hvor mye et individuelt resultat avviker fra gjennomsnittet. Standardavvik kan beregnes ved å benytte ligning 1.4 (Skoog mfl., 2004, s. 115)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (1.4)$$

der \bar{x} er gjennomsnittet. $N-1$ omtales som antall frihetsgrader.

Ofte benyttes relativ standardavvik (RSD) for analytiske målinger da det gir et umiddelbart inntrykk av presisjonen til målingene. RSD kalkuleres ved å dividere standardavviket med gjennomsnittsverdien, og uttrykkes vanligvis som en prosentverdi, se ligning 1.5

$$\text{RSD} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.5)$$

For rutinemålinger ligger vanligvis RSD mellom 1-5%, under 1% regnes som veldig gode resultater (Hibbert og Gooding, 2006, s. 43).

1.5.3 t-test

For å identifisere mulige outliere i et datasatt kan t-test benyttes. Maksimums- eller minimumsverdien i datasettet testes i en ensidig t-test, for dette benyttes ligning 1.6. Den kalkulerede t-verdien sammenlignes med verdier for t i en konfidensintervall-tabell, verdien regnes som en outlier om den er større enn t-verdien i tabellen (Grubbs, 1969).

$$t = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (1.6)$$

1.5.4 Student's t-test

I denne oppgaven var det av interesse å sammenligne konsentrasjonen fra topp- og bunnprøvene av sjøvann. For dette ble det benyttet Student's t-test, for å se om det var signifikant forskjell mellom gjennomsnittsverdien for to datasett, altså om forskjellene kan ha oppstått tilfeldig. Det ble tatt i bruk verktøy fra internett, der siden GraphPad tilbyr direkte kalkulering av t-testen (GraphPad, u. å.). Denne testen utføres på normalfordelt datasett.

1.5.5 Korrelasjoner

For å finne den lineære sammenhengen mellom to variabler benyttes korrelasjon, som oppgis som et tall mellom -1 og 1. En negativ korrelasjon antyder en negativ sammenheng mens en positiv korrelasjon indikerer at variablene varierer i takt. Om korrelasjonskoeffisienten er 0 er dette en indikasjon på liten eller ingen sammenheng. For å finne korrelasjon må først variablenes estimerte kovarians beregnes (ligning 1.7), før denne verdien divideres på deres standardavvik, ligning 1.8 (Løvås, 1999).

$$S_{XY} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y}) \quad (1.7)$$

$$R = \frac{S_{XY}}{S_X S_Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (1.8)$$

2. Materialer og Metode

I dette kapitlet beskrives metode for innsamling, ekstraksjon og analyse av sediment. Først gis en oversikt over benyttet utstyr og kjemikalier. Deretter gis det et overblikk over lokasjon og prøvetakingen, samt foto av havnen. Videre kartlegges preparering av prøvene for ICP-MS og HPLC med henholdsvis dekomponering og ekstraksjon, før analysemetodene beskrives til slutt.

2.1 Utstyr og kjemikalier

I dette avsnittet listes utstyr og kjemikalier brukt for prøvetaking (tabell 2.1), dekomponering (tabell 2.2) og ekstraksjon (tabell 2.3).

Tabell 2.1. Utvalgt utstyr og kjemikalier for prøvetaking av sjøvannsprøver og sedimentprøver, med tilhørende leverandør.

Utstyr	Leverandør
pH-elektrode	Sentix WTW
Redoks-måler	EcoSense ORP 15, YSI
Metallfrie polypropylen plastrør (15 mL)	VWR International
Sprøyte (20 mL)	BD Plastipak
Filter (25 mm, 0,45 µm, polyetersulfonplast)	Syringe filters, VWR International
Vannhenter	Ruttner, Ukjent leverandør

Tabell 2.2: Utstyr og kjemikalier for dekomponering.

Utstyr	Leverandør
Teflonbeholdere	
Salpetersyre (50%, v/v), UltraPure Grade	VWR International, destillert med Milestone SubPur enhet
MQ-vann	
Vekt	Precisa

Tabell 2.3: Utstyr og kjemikalier for ASE-ekstraksjon, med tilhørende leverandør.

Utstyr	Leverandør
Aceton, ACS Grad	VWR Chemicals
Aceton, Teknisk Grad	VWR Chemicals
Saltsyre (37%)	Fisher Scientific
Heksan, ACS Grad	Fisher Scientific
Diatomholdig jord	Fisher Scientific
Etylacetat, ACS Grad	VWR Chemicals
Aluminiumoksidpulver (0,05-0,15 mm, aktivert, nøytral, Brockmann I)	Sigma-Aldrich
Kobberpulver (<425 µm, 99,5% spormetall basis)	Sigma-Aldrich
Nitrogen, 5,0	AGA AS
Cellulose ASE ekstraksjonsfilter	Thermo Scientific

2.2 Lokasjon og prøvetaking

Nausthylla småbåthavn er en småbåthavn tilknyttet Nausthylla hyttefelt i Bjugn. Koordinatene for havnen er 63°50'54"N 9°42'06"E. Havnen ble opprettet i 2005, den har 30 båtplasser, og moloen sørger for at havnen er skjermet mot bølger. I tillegg er havnen plassert i et sund, slik at det er skjermet mot åpent hav (figur 2.1). Området rundt er landlig, med lite biltrafikk og smale veier. Tilgrensende landbruksareal gjødsles med naturgjødsel (fra kyr). Sedimentet i havnen fremsto som en blanding av finkornet og grovkornet, med innblandet stein og skjell i det øverste laget. En liten bekk som kommer fra innlandet har utløp i havnen. Havneområdet er ikke arrangert for båtpuss og vedlikehold. For mindre fartøy (under ca. 15 fot) utføres båtpuss i naust som står ved båthavnen, mens større fartøy har båtpuss ved vinterlager, plassert utenfor avrenningsområdet til havnen. Bunnstoff påføres normalt kun på båtene som er over 15 fot.

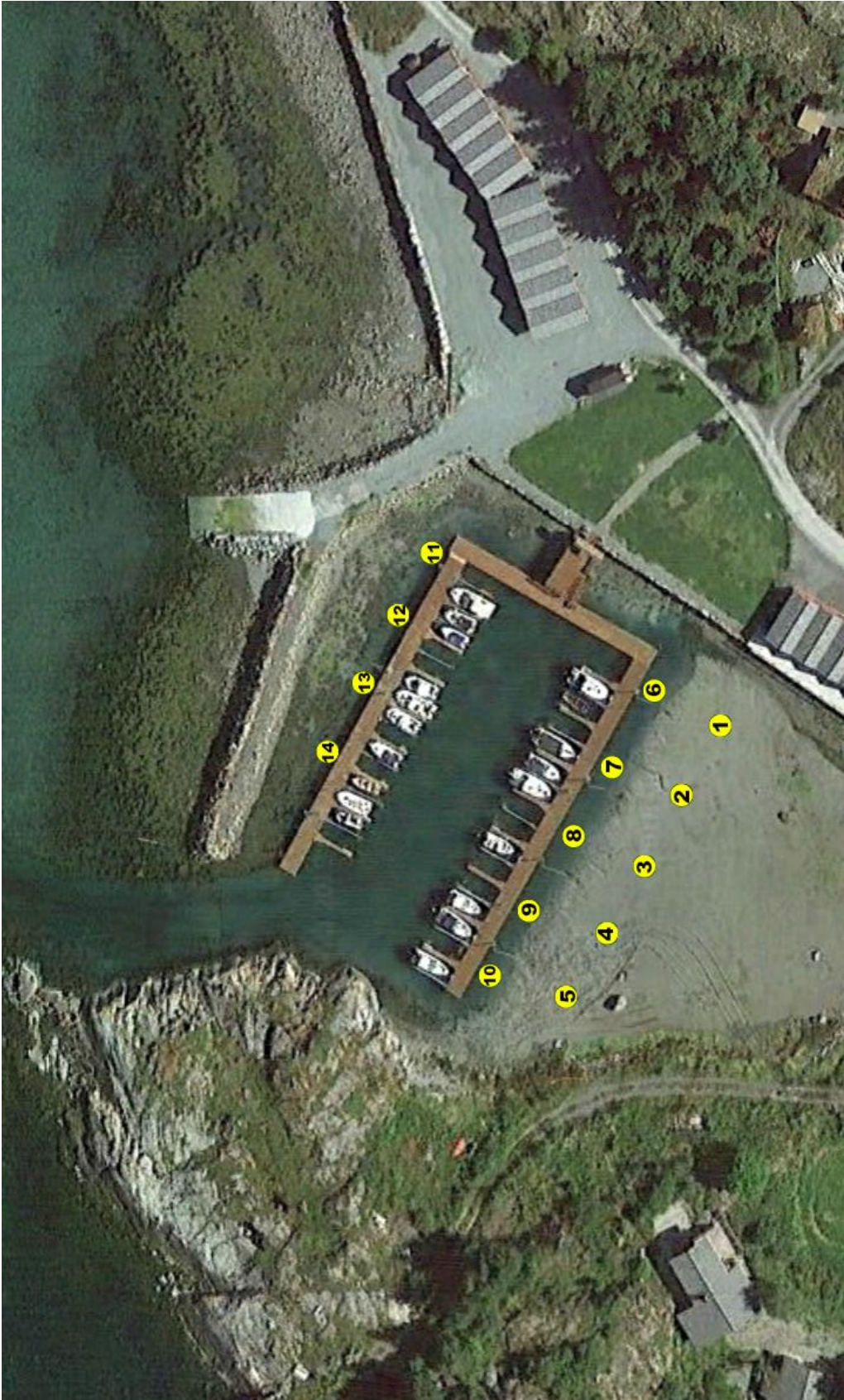
Prøvetakingen av både sediment- og vannprøver ble foretatt den 21. september 2017. Dette ble utført manuelt i havnen, samt med box corer og Saiv rosettprøvetaker med CTD og 12 niskanflasker fra FF Gunnerus utenfor moloen. Det ble totalt tatt 22 sedimentprøver og 16 vannprøver. I havnen ble det tatt sedimentprøver ved 14 ulike punkt, og vannprøver ved seks, se figur 2.2. I tillegg ble det målt pH og redokspotensial in situ av vannprøve 8.2 (punkt 8, nært bunnen).

Vannprøvetakingen ble utført manuelt i havnen med en KC Water Sampler Model 11.002. Det ble tatt to vannprøver ved hvert punkt; én en meter under vannoverflaten samt en nær bunnen. Alle prøvene ble filtrert (porestørrelse 0,45 µm, engangsfiler) og målt ut i 10 mL plastrør. Filteret ble plassert på sprøyten, før vannet ble tilsatt. Filteret ble så tatt av for at overflødig luft fra sprøyten skulle fjernes, før filteret ble plassert på igjen, og det ble målt ut 10 mL filtrert vannprøve. Sprøyten, filter og beholdere ble grundig vasket av vannprøvene før hver prøvetaking.

Det ble laget en enkel prøvetaker for å ta sedimentprøvene; et ett meter langt plastrør ble tapet på et kosteskafte med gaffatape. Plastrøret ble ført ned i sedimentet så dypt det lot seg gjøre, omtrent 10 cm, og sedimentet ble overført til aluminiumbeholdere. Deretter ble små plastkopper med lokk benyttet for å samle opp en prøve av det helt øverste laget av sedimentet fra aluminiumbeholderen. Plastrøret ble skylt godt i sjøvann mellom hver prøve.



Figur 2.1.1. Lokasjon av Nausthylla småbåthavn i Bjugn, samt plassering av havnen i forhold til Trondheim. Bilde laget med Google Earth.



Figur 2.2. Kart over prøvepunktene i havnen. Sedimentprøver ble tatt fra alle prøvepunkt, mens sjøvannsprøver ble tatt fra punkt 6-11. Bilde laget med Google Earth.

2.3 Preparering av prøver

Tilbake på Gunnerus ble det tilsatt konsentrert HNO₃ (Ultra Pure grade) for å preservere prøvene, og de ble fryst ned ved -18°C. Dagen etter ble prøvene transportert til NTNU Gløshaugen, der de ble plassert i fryser frem til videre behandling. 17. oktober 2017 ble sedimentprøvene frysetørket.

2.3.1 Preparering for ICP-MS

18. oktober 2017 ble prøvene dekomponert ved bruk av UltraCLAVE. Før dekomponering sto teflonrørene konserverte i 1 mL 50% v/v HNO₃ og Milli-Q vann (MQ-vann). Teflonrørene ble i tillegg vasket to ganger med MQ-vann før innveining av de tørkede sedimentprøvene. Det ble veid ut 250-350 mg sedimentmateriale i teflonrørene, finkornet sediment ble benyttet. Prøvene ble tilsatt 9 ml 50% v/v HNO₃ (Ultra Pure grade, på forhånd destillert med Milestone SubPur enhet) og satt i stativ som ble plassert i UltraCLAVE reaktoren. Det ble dekomponert 22 sedimentprøver og to blankprøver. Sedimentprøve 1, 10 og 14 ble dekomponert to ganger som reprottest. UltraCLAVE-rapport med temperaturprofil for dekomponeringen er oppgitt i vedlegg E.

2.3.2 Preparering for HPLC

Seks sedimentprøver ble ekstrahert gjennom ASE ekstraksjon 25. april 2018. Før ekstraksjon ble alt utstyr renses nøye med destillert vann og aceton. ASE cellene ble renses i en Branson 3510 sonikator i 15 minutter, før de ble vasket nøye med destillert vann og aceton (minst tre ganger). Diatomholdig jord (DE) ble på forhånd fremstilt ved å aktivere silika ved oppvarming i ovn i to timer ved 400°C og lagret i eksikator inntil bruk. Aluminiumoksidpulver (0,05-0,15 mm, aktivert, nøytral, Brockmann 1) ble varmet ved 400°C i 16 timer før bruk. Kobberpulver (<425µm, 99,5% spormetallbasis) ble aktivert ved vasking med saltsyre (37%), før det ble renses to ganger med destillert vann og til slutt med aceton, før nitrogentørking.

Følgende er en generell fremgangsmåte for ekstraksjonen, sekvensen for ekstraksjon er gitt i tabell 2.4. I bunnen av ASE cellen ble det plassert to cellulosefilter, og deretter ble det tilsatt et lag av 1 g aktivert kobberpulver og deretter et lag av 2 g aktivert aluminiumoksidpulver. 5 g av prøven ble veid ut i et rent begerglass, og det ble tilsatt rundt 2 mL diatomholdig jord for å fylle ekstraksjonscellen på 10 mL. Dette ble så tilsatt til ekstraksjonscellen over lagene med kobber og aluminium. Ekstraksjonscellen ble plassert i ekstraksjonskammeret til Thermo Scitific

Dionex ASE 150 Accelerated Solvent Extractor System, og det ble plassert en 60 mL amber oppsamlingsampulle i oppsamlingskammeret. Løsemiddelet for ekstraksjonen var aceton:diklormetan (1:1, v/v). ASE-systemet ble innstilt etter tabell 2.5.

Etter ekstraksjon ble prøvene konsentrert til ca. 1 mL i en Biotage TurboVap LV Concentration Evaporator Workstation ved 35°C, 15 psi. Deretter ble det tilsatt 10 mL acetonitril, før en siste konsentrasjon inntil et sluttvolum på ca. 1 mL. Prøvene ble overført til en 1,5 mL amberampulle ved filtrering gjennom et 0,45 µm nylonsprøytefilter.

Tabell 2.4: Sekvens for ASE-ekstraksjon

Nummer	Prøve
1	Metode Blank
2	Sedimentprøve 1
3	Sedimentprøve 5
4	Sedimentprøve 6
5	Sedimentprøve 10
6	Sedimentprøve 11
7	Sedimentprøve 13
8	Referansemateriale
9	Metode Blank

Tabell 2.5: Innstilling for ASE-ekstraktor

Systeminformasjon	Verdi
Systemtrykk	1500 psi
Ovntemperatur	100 °C
Cellestørrelse	10 mL
Prøvestørrelse	5 g
Statisk ekstraksjonstid	5 min
Statisk sykluser	2
Rensevolum	6 mL (60% av PLE celle)
Nitrogenpurge	90 s
Ekstraksjonstid	19 min

2.4 Kjemisk analyse

2.4.1 ICP-MS

Etter dekomponering ble det den 10. november 2017 gjennomført en ICP-MS analyse av sedimentprøvene for 48 elementer av Syvering Lierhaug ved NTNU. Den 05. april 2018 gjennomførte Syverin Lierhaug ICP-MC analyse av sjøvannprøvene for 34 elementer. Det ble benyttet et Thermo Scientific Element 2 ICP-MS instrument.

2.4.2 HPLC

Før prøvene ble analysert via HPLC ble hver prøve tilsatt 200 µL stamløsning (F-PAH) og fortynnet med diklormetan til et sluttvolum på 1,5 mL. HPLC ble utført 04. mai 2018. Det ble benyttet et Agilent 1260 Innity II instrument i HPLC analysen av PAH. Kolonnen var en Supercosil LC-PAH HPLC kolonne (25 cm x 4,6 mm) med en Supercosil LC-18 Supelguard Cartridge guard kolonne (2 cm x 4 mm). Detektorene som ble benyttet var Diode-array detektor og fluorescence detektor. UV deteksjonen ble utført ved 254 nm for en generell deteksjon av analytter, og emisjons- og eksitasjonsforholdene for fluorescence deteksjonen er oppgitt i tabell 2.6.

Tabell 2.6. Fluorescence eksitasjons- og emisjonsbølgelengder under HPLC-analysen.

Tid (min)	Eksitasjon (nm)	Emisjon (nm)
0 – 19,5	270	333
19,5 – 21,0	245	350
21,0 – 26,5	260	420
26,5 – 29,5	265	380
29,5 – 37,0	290	430
37,0 – 45,0	300	500

Injeksjonsvolumet var 3 µL, og flowhastigheten var på 1,5 mL/min ved romtemperatur. Den mobile fasen som ble benyttet var acetonitril (CN₃CN) og deionisert vann. Gradienten for analysen er oppgitt i tabell 2.7

Tabell 2.7. HPLC mobilfasegradient.

Tid (min)	Acetonitril (%)	Vann (%)
0-5	40	60
5-30	100	0
30-45	100	0

3. Resultat

Dette kapitlet presenterer resultatene fra analysen av sediment- og sjøvannsprøvene. Første del omhandler sedimentprøvene, der det først presenteres generelle resultater fra ICP-MS analysen, før det gis mer spesifikke resultater omhandlende utvalgte tungmetall(oid)er. Her sammenlignes verdiene opp mot klassifiseringssystemet for metaller i sediment (jf. avsnitt 1.1.2), og det utføres også en sammenligning av verdiene fra Nausthylla småbåthavn med verdier funnet i Korsfjorden, et område som kan behandles som et bakgrunnsnivå. Deretter presenteres resultatene fra analysen av PAH i sediment. Andre del omhandler sjøvannsprøvene, der generelle resultater fra ICP-MS presenteres først, med en påfølgende resultatdel omhandlende tungmetall(oid)ene av interesse på oppgaven. Her gjøres det sammenligninger med både klassifiseringssystemet av metaller i vann, samt en sammenligning med vannprøver tatt utenfor Gaula som kan behandles som et bakgrunnsnivå. I tillegg presenteres det en sammenligning av topp- og bunnprøver.

Hovedelementene i denne oppgaven er definert til å være jern (Fe), aluminium (Al), magnesium (Mg), kalsium (Ca), silisium (Si), natrium (Na), kalium (K) og mangan (Mn) for sedimentprøvene og Fe, Al, Ca, Si og Mn for sjøvannsprøvene. Tungmetall(oid)ene av interesse for denne oppgaven er arsen (As), kadmium (Cd), krom (Cr), kobber (Cu), kvikksølv (Hg), nikkel (Ni), bly (Pb), tinn (Sn) og sink (Zn), på grunn av deres helse- og miljøskadelige effekter. Alle disse ble analysert i sedimentprøvene, samt i sjøvannsprøvene bortsett fra Hg. I tillegg er det valgt å presentere sporelementene fosfor (P), svovel (S) og kobolt (Co) i den generelle kartleggingen, da disse er næringsstoffer.

Resultatene presenteres med tre signifikante siffer. Det har blitt utført avrundinger av de siste sifrene, som bør betraktes som en usikkerhet i resultatene.

Korrelasjonstabeller for sediment- og vannprøvene finnes i vedlegg C. Korrelasjonskoeffisienter $R = 0,51-0,9$ regnes som god positiv korrelasjon og er markert i lyseblått. Korrelasjonskoeffisienter $R > 0,9$ regnes som sterk positiv korrelasjon og er markert i mørkeblått. Komplette rådata for ICP-MS analysen av sediment og sjøvann er vedlagt i henholdsvis vedlegg A og vedlegg B.

Det er utført t-test for å identifisere mulige outliere. Her er det antatt normalfordeling, selv om dette ikke nødvendigvis er tilfelle. I tillegg er det utført Student's t-test for å sammenligne to datasett. For denne testen er betingelsene normalfordeling, lik varians og uavhengighet mellom datasettene, der det siste punktet ikke nødvendigvis er riktig.

3.1 Sediment

I dette underkapitlet fremlegges resultatene fra ICP-MS og HPLC analysene av sedimentprøvene. Første del omhandler ICP-MS. Det ble utført en generell miljøkartleggingsanalyse av 47 elementer, rådata for alle elementer presentert i dette underkapitlet er vedlagt i vedlegg A. Konsentrasjon av hovedelementer og utvalgte sporelementer presenteres i tabell 3.1 og 3.2. Denne oppgaven fokuserer på ni grunnstoffer som er spesielt kjent for å ha helse- og miljøskadelige effekter; As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn og Zn. Disse sammenlignes med prøver fra Korsfjorden og klassegrenser for forurenset sjøbunn i henholdsvis tabell 3.4 og 3.5. Sammenligningene mellom metallkonsentrasjon og klassegrensene er gjort på bakgrunn av maksimal- og gjennomsnittskonsentrasjonen for de enkelte metall(oid)ene, selv om det kan være variasjoner mellom de enkelte prøvepunktene. Disse variasjonene tydeliggjøres i tabell 3.2. Andre del omhandler resultatene fra PAH-analysen, resultatene presenteres i avsnitt 3.1.2.

3.1.1 Resultater fra ICP-MS

I dette underkapitlet presenteres data fra ICP-MS analysen. Først fremstilles konsentrasjonene av hovedelementer og utvalgte sporelementer i sediment. I avsnitt 3.1.1.1 utføres en sammenligning av metallene av interesse med verdier fra Korsfjorden, et område i Trondheimsfjorden som er lite påvirket av industri og som kan behandles som bakgrunnsnivå for elementene. I tillegg presenteres en sammenligning av metallene med klassegrensene for forurenset sediment i avsnitt 3.1.1.2.

Tabell 3.1 viser konsentrasjonene av hovedelementene i sedimentprøvene, samt høyeste-, laveste- og gjennomsnittsverdier, standardavvik og t-test for enkelte elementer. Gjennomsnittsverdiene for hovedelementene er rangert etter følgende rekkefølge fra høyeste til laveste verdi: Fe > Al > Ca > Mg > K > Na > Si > Mn. Mg, Fe, K og Al hadde noe nedgang i konsentrasjon fra land til molo (fra punkt 1 til 14), med lavest konsentrasjon ved siste prøvepunkt (14), mens Ca hadde høyest konsentrasjon ved siste prøvepunkt. Det ble utført t-test på høyeste verdi for Na, Ca og Mn, og verdiene ble funnet til å være henholdsvis 3,14, 2,83

og 2,84. Med et konfidensintervall på 95% defineres disse som outliere (Grubbs, 1969).

Tabell 3.1: Konsentrasjon av hovedelementer i sedimentprøver, samt gjennomsnittsverdi, høyeste og laveste verdi, standardavvik og verdi for t-test hvor dette er utført. Enheter i tørrvekt. Rådata oppgitt i vedlegg A, tabell A.1 og A.2.

Prøvepunkt	Fe (µg/g)	Al (µg/g)	Mg (µg/g)	Ca (µg/g)	Si (µg/g)	Na (µg/g)	K (µg/g)	Mn (µg/g)
1	37 700	33 400	17 900	25 400	2 310	4 120	9 470	604
1 Repeat	36 300	33 600	17 500	25 200	2 420	4 310	9 640	618
2	31 600	28 400	14 300	24 100	2 750	3 700	8 150	549
3	35 400	32 200	16 900	22 000	2 560	5 440	9 890	763
4	28 800	25 200	13 400	26 100	2 120	5 760	6 740	582
5	34 800	30 800	16 300	24 100	2 540	5 430	9 210	632
6	30 300	27 300	14 100	21 000	2 420	5 400	7 550	544
7	36 700	32 700	17 000	23 700	2 550	6 010	9 820	581
8	31 200	26 500	14 900	23 500	2 160	9 890	7 720	532
9	32 600	28 100	15 100	22 800	2 330	5 910	8 140	575
10	26 500	23 500	11 700	22 600	1 930	5 190	6 250	490
10 Repeat	26 400	24 100	12 100	23 200	2 050	5 220	6 010	484
11	30 000	26 700	13 700	20 100	2 170	6 560	7 310	499
12	29 100	27 100	13 500	19 200	2 320	5 660	7 270	511
13	38 700	33 400	18 500	17 700	2 080	6 420	10 100	607
14	22 200	17 300	9 430	50 900	1 910	4 410	4 180	542
14 Repeat	23 800	18 200	9 320	46 000	2 090	4 350	3 960	601
Gjennomsnitt	31 300	27 600	14 400	25 700	2 280	5 520	7 730	571
Maks	38 700	33 600	18 500	50 900	2 760	9 890	10 100	763
Min	22 200	17 300	9 320	17 700	1 910	3 700	3 960	484
Standardavvik	4880	4950	2760	8870	242	1390	1890	67,4
t-test				2,84		3,14		2,84

Konsentrasjonen av utvalgte sporelementer i sedimentprøvene er presentert i tabell 3.2. Gjennomsnittskonsentrasjonen til de ulike sporelementene kan rangeres slik fra høyeste til laveste konsentrasjon: S > P > Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Pb > As > Sn > Cd > Hg. Cr, Ni, Cu og Pb har en svak nedgående trend i konsentrasjon fra prøvepunkt 1 til 14, mens Sn har en økende trend. Det ble utført t-test på høyeste verdi for As og S, og med t-testverdi på henholdsvis 3,23 og 2,80 og konfidensintervall på 95% er disse outliere (Grubbs, 1969).

Tabell 3.2. Konsentrasjon av utvalgte sporelementer i sedimentprøver, samt gjennomsnittsverdi, høyeste og laveste verdi, standardavvik og verdi for t-test hvor dette er utført. Rådata i vedlegg A tabell A.3, A.4 og A.5. Fargekoding angir tilstandsklasser, der blå tilsvare tilstandsklasse I «Bakgrunn», grønn er tilstandsklasse II «God» og gul representerer tilstandsklasse III «Moderat», se tabell 3.5 for sammenligning mellom tilstandsklassene og snitt- og maksverdi for utvalgte metall(oid)er. Enheter i tørrvekt.

Prøvepunkt	P (µg/g)	S (µg/g)	Co (µg/g)	Sn (µg/g)	Zn (µg/g)	Cr (µg/g)	Ni (µg/g)	Cd (µg/g)	Pb (µg/g)	As (µg/g)	Hg (µg/g)	Cu (µg/g)
1	648	1 190	14,2	0,0762	61,4	96,2	46,6	0,0582	8,60	2,86	0,00841	23,6
1 Repeat	656	1 200	14,0	0,0460	61,9	100	45,4	0,0478	8,65	2,79	0,00685	23,1
2	582	1 580	11,5	0,0907	50,2	76,1	35,8	0,0930	7,49	2,32	0,00155	19,0
3	642	1 460	12,7	0,0999	56,3	91,2	39,9	0,0679	8,37	2,59	0,00208	19,1
4	679	941	10,7	0,127	40,7	72,0	30,2	0,0716	7,52	2,91	0,000390	16,8
5	653	984	12,1	0,0816	50,2	87,6	37,9	0,0603	7,93	2,36	0,000502	18,5
6	596	1 350	10,7	0,105	46,4	75,7	30,9	0,0903	7,20	2,46	0,00381	16,8
7	634	1 870	13,1	0,134	60,2	92,5	43,0	0,0852	9,60	2,93	0,00239	22,4
8	625	1 680	10,7	0,151	48,1	72,6	31,8	0,0677	6,80	2,94	0,00300	17,4
9	680	1 540	11,3	0,0722	46,7	78,1	35,3	0,0764	7,73	2,67	0,00486	23,2
10	565	1 240	8,76	0,149	37,6	60,5	25,8	0,0678	6,61	2,40	0,00515	14,5
10 Repeat	575	1 280	9,20	0,158	39,5	62,1	24,2	0,0874	6,57	2,40	0,00764	14,9
11	616	2 060	10,0	0,114	47,7	73,7	30,0	0,0900	6,83	2,27	0,00286	19,3
12	632	1 850	10,2	0,149	46,2	73,7	31,3	0,0807	7,06	4,95	0,00151	20,9
13	655	3 050	12,7	0,185	67,1	95,7	40,5	0,0840	8,69	3,57	0,00417	22,5
14	577	1 980	6,12	0,186	34,5	43,5	17,0	0,104	4,98	2,09	0,000157	11,6
14 Repeat	574	2 010	7,00	0,167	31,7	44,4	16,7	0,0822	5,39	3,10	0,00150	10,4
Gjennomsnitt	623	1 600	10,9	0,123	48,6	76,2	33,1	0,0773	7,41	2,80	0,00334	18,5
Maks	680	3 050	14,2	0,186	67,1	100	46,6	0,104	9,60	4,95	0,00841	23,6
Min	565	941	6,12	0,0460	31,7	43,5	16,7	0,0478	4,98	2,09	0,000157	10,4
Standardavvik	38,2	514	2,24	0,0416	10,1	16,9	8,86	0,0144	1,20	0,665	0,00253	4,01
t-test		2,81								3,24		

I tillegg til prøvene i havnen, ble det utført noen prøvetakinger utenfor moloen. Konsentrasjonen av tungmetall(oid)ene av interesse oppgis i tabell 3.3. Sammenlignet med verdiene fra tabell 3.2 har As og Pb høyest konsentrasjon ved prøvepunkt 16 og 17 (henholdsvis 5,92 µg/g og 5,05 µg/g, og 10,8 µg/g og 10,9 µg/g), mens konsentrasjonene fra prøvepunkt 18-23 har verdier som relativt sett er lavere og i samme størrelsesorden som i havnen (gjennomsnittsverdi for As og Pb fra havnen er henholdsvis 2,8 µg/g og 7,41 µg/g mot 2,61 µg/g og 6,61 µg/g utenfor). Cd har høyere verdier ved prøvepunkt 16, 17, 18 og 19 sammenlignet med verdiene fra havnen, mens verdiene fra prøvepunkt 20-23 har konsentrasjoner relativt sett i samme størrelsesorden som prøvepunkt 1-14 (snittverdi for Cd i havnen er 0,0773 µg/g mot 0,164 µg/g utenfor). For Cu, Cr og Ni er konsentrasjonene fra punkt 18-23 lavest for alle prøvepunktene. Hg har høyere konsentrasjoner for alle prøvepunkt utenfor havnen enn i havnen, bortsett fra ved prøvepunkt 20 og 23 (gjennomsnittsverdi utenfor havn er 0,0226 µg/g kontra 0,00334 µg/g i havn). Sn har gjennomsnittsverdi utenfor havnen på 0,324 µg/g mot 0,123 µg/g i havnen. Flere av verdiene utenfor moloen er høyere enn høyeste verdi i havnen, som var 0,186 µg/g. Zn har konsentrasjoner lavere og i relativt sett samme størrelsesorden utenfor havnen sammenlignet med innenfor molo, bortsett fra punkt 18 som utpeker seg med en høyere verdi enn alle de andre prøvepunktene (293 µg/g). Det ble utført en t-test for Zn ved prøvepunkt 18, og med en t-testverdi på 4,6 og dermed et konfidensintervall på 95% defineres denne som en outlier.

Tabell 3.3: Konsentrasjoner av utvalgte tungmetall(oid)er i sedimentprøver tatt utenfor moloen i Nausthylla småbåthavn, samt gjennomsnitt for prøvepunktene. Enheter i tørrvekt. Rådata vedlagt i vedlegg A, tabell A.3, A.4 og A.5.

Prøvepunkt	As (µg/g)	Pb (µg/g)	Cd (µg/g)	Cu (µg/g)	Cr (µg/g)	Hg (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)	Sn (µg/g)
16	5,92	10,8	0,344	18,7	56,9	0,0451	27,6	63,8	0,819
17	5,05	10,9	0,287	18,6	58,2	0,0518	29,5	71,0	0,624
18	1,81	6,91	0,160	8,41	36,9	0,0238	16,2	293	0,318
19	2,49	5,77	0,174	6,90	35,8	0,0188	14,5	35,1	0,127
20	1,15	3,04	0,057	2,06	23,2	0,00448	8,14	15,8	0,115
21	1,01	4,80	0,089	5,32	31,0	0,0108	11,8	22,9	0,117
22	2,25	6,64	0,101	9,01	38,4	0,0204	16,1	38,2	0,390
23	1,21	4,04	0,097	3,52	31,3	0,00578	12,1	23,8	0,0805
Gjennomsnitt	2,61	6,61	0,164	9,07	39,0	0,0226	17,0	70,4	0,324

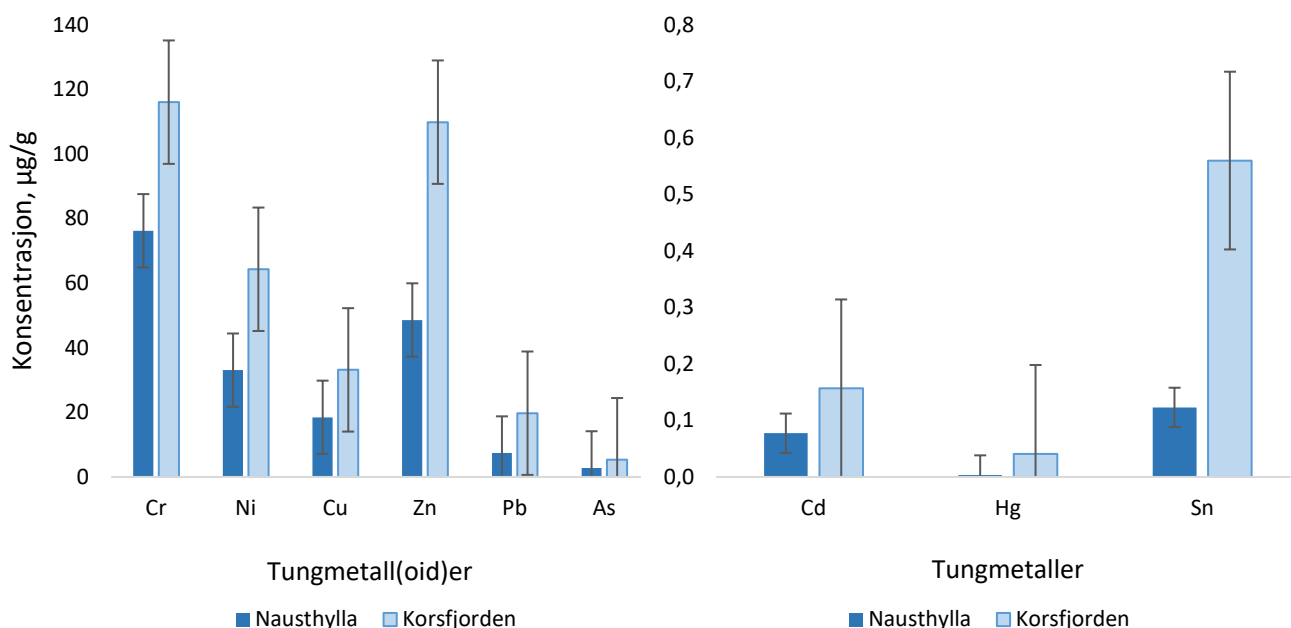
3.1.1.1 Sammenligning mellom Nausthylla småbåthavn og Korsfjorden

Korsfjorden er en del av Trondheimsfjorden i Trøndelag. Her har det tidligere blitt utført prøvetaking av sediment ned til to meters dyp i forbindelse med en miljøstudie av Trondheimsfjorden (Leal og Mikkelsen, 2014). På grunn av Korsfjordens lokasjon antas det lite påvirkning fra industri, og dermed antas konsentrasjonene å hovedsakelig være forårsaket av naturlig tilførsel. Derfor benyttes Korsfjorden som et referansepunkt for sammenligning av metallverdier i sedimentprøver fra andre områder i Trondheimsfjorden. I tabell 3.4 er metall(oid)ene av interesse oppført med tilhørende konsentrasjon fra både Nausthylla og Korsfjorden. Fra Korsfjorden er konsentrasjonene som er listet i tabellen fra to-, fire- og seks centimeters dybde, slik at verdiene skal kunne være sammenlignbare med verdiene fra prøvene tatt fra Nausthylla. Figur 3.1 viser stolpediagram som sammenligner konsentrasjonene oppgitt i tabell 3.4.

Gjennom tabellen kommer det frem at gjennomsnittsverdien for alle tungmetall(oid)ene fra Nausthylla småbåthavn er lavere enn gjennomsnittet for de tre prøvepunktene fra Korsfjorden. Dette tydeliggjøres i figur 3.1. Alle tungmetall(oid)ene har også lavere maksimalverdi i Nausthylla enn noen av verdiene fra det øverste vannlaget i Korsfjorden, bortsett fra Cd. Cd har en maksimalverdi på 0,104 µg/g i Nausthylla, samt flere verdier høyere enn 0,0678 µg/g som er konsentrasjonen funnet ved 6 cm dyp i Korsfjorden (ref. tabell 3.2).

Tabell 3.4. Sammenligningstabell for konsentrasjoner av utvalgte tungmetall(oid)er i sediment fra Nausthylla småbåthavn og Korsfjorden. Prøvene fra Korsfjorden er tatt ved tre dybder ned i sedimentet: to, fire og seks cm dyp. Alle verdier oppgis i µg/g tørrvekt.

Metaller	Nausthylla småbåthavn			Korsfjorden			
	Min	Maks	Snitt	2 cm	4 cm	6 cm	Snitt
Arsen	2,09	4,95	2,80	5,62	5,21	5,14	5,32
Bly	4,98	9,60	7,41	23,3	20,5	15,4	19,7
Kadmium	0,0478	0,104	0,0773	0,232	0,170	0,0678	0,157
Kobber	10,4	23,6	18,5	36,1	37,5	25,8	33,2
Krom	43,5	100	76,2	116	127	105	116
Kvikksølv	0,000157	0,00841	0,00334	0,0522	0,0448	0,0254	0,0408
Nikkel	16,7	46,6	33,0	63,1	70,5	59,4	64,3
Sink	31,7	67,1	48,6	129	112	87,8	110
Tinn	0,0460	0,186	0,123	0,500	0,374	0,805	0,560



Figur 3.1: Sammenligning av konsentrasjon av utvalgte tungmetall(oid)er fra sedimentprøver tatt fra Nausthylla og Korsfjorden. Cd, Hg og Sn presenteres i eget stolpediagram på grunn av de lave konsentrasjonene. Verdiene fra Nausthylla er gjennomsnittsverdien, se tabell 3.4. Verdiene fra Korsfjorden er gjennomsnittsverdien for prøver tatt fra 2, 4 og 6 centimeters dyp, se tabell 3.4. Feillinjene viser \pm standardavvik.

3.1.1.2 Sammenligning av sedimentkonsentrasjoner fra Nausthylla og klassegrenser

Tabell 3.5 viser en sammenligning mellom klassegrensene for de prioriterte tungmetall(oid)ene og gjennomsnitts- og maksimalkonsentrasjonene fra havnen. For tinn er kun organisk tinn oppgitt i veilederen, og derfor er ikke Sn sammenlignet opp mot klassegrenser i denne oppgaven. De gjennomsnittlige verdiene for alle tungmetall(oid)ene bortsett fra Cr og Ni falt inn under tilstandsklasse I, «Bakgrunn». For Cr havnet alle prøvepunktene i havnen bortsett fra to (prøvepunkt 10 og 14, hhv. 60,5 µg/g og 43,5 µg/g) inn under tilstandsklasse II, «God» (70-560 µg/g). Alle prøvepunktene utenfor havnen hadde verdier under tilstandsklasse I for Cr (<70 µg/g) (se tabell 3.3). Ni følger det samme mønsteret, der de fleste prøver fra havnen falt under tilstandsklasse II (30-46 µg/g), samt prøvepunkt 1 som falt innenfor tilstandsklasse III «Moderat» (46-120 µg/g), med en konsentrasjon på 46,6 µg/g. Her skal det påpekes at ved reprottest for prøvepunkt 1 falt konsentrasjonen innen tilstandsklasse II, med en verdi på 45,4 µg/g. Alle prøvene utenfor moloen (ref. tabell 3.3.) samt tre prøvepunkt innenfor (10, 11 og 14, ref. tabell 3.2) hadde tilstandsklasse I for Ni (<30 µg/g).

Tabell 3.5. Oversikt over klassegrenser for utvalgte metaller i sediment, samt målte verdier i Nausthylla småbåthavn. Her oppgis både gjennomsnittsverdi og høyest målte verdi. Enheter i tørrvekt.

Metaller	I Bakgrunn	II God	III Moderat	IV Dårlig	V Svært dårlig	Gjennomsnitt	Maks
As (µg/g)	<20	20 - 52	52 - 76	76 - 580	>580	2,80	4,95
Pb (µg/g)	<30	30 - 83	83 - 100	100 - 720	>720	7,41	9,59
Cd (µg/g)	<0.25	0.25 - 2.6	2.6 - 15	15 - 140	>140	0,0773	0,104
Cu (µg/g)	<35	35 - 51	51 - 55	55 - 220	>220	18,5	23,6
Cr (µg/g)	<70	70 - 560	560 - 5900	5900 - 59000	>59000	76,2	100
Hg (µg/g)	<0.15	0.15 - 0.63	0.63 - 0.86	0.86 - 1,6	>1.6	0,00334	0,00841
Ni (µg/g)	<30	30 - 46	46 - 120	120 - 840	>840	33,1	46,6
Zn (µg/g)	<150	150 - 360	360 - 590	590 - 4500	>4500	48,6	67,1

3.1.2 Resultatene fra organisk analyse

25. april 2018 ble seks sedimentprøver ekstrahert gjennom ASE-ekstraksjon, og 04. mai 2018 ble prøvene analysert via HPLC ved NTNU. De resulterende kromatogrammene var feilaktige for fire av prøvene, der det skjedde et baselinjehopp, samt at de interne standardene som var tilsatt prøvene ikke ble detektert. 14. mai ble prøvene analysert via HPLC igjen, men kromatogrammene viste de samme resultatene. Kromatogrammene for de to prøvene som viste jevn baselinje og topper for intern standard ble behandlet. Resultatene var feilaktige og kunne ikke brukes. Det ble derfor besluttet å sende tre sedimentprøver til SINTEF Molab 23. mai 2018, der prøvene ble analysert ved GC-MS (intern metode D00836) de påfølgende dagene. I tabell 3.6 presenteres resultatene fra PAH-analysen. Resultatene er her ikke presentert med tre signifikante siffer, men presentert slik resultatene ble rapportert fra SINTEF Molab. Benzo[*b*]fluoranten og benzo[*k*]fluoranten er oppgitt under samme navn, benzo[*b/j/k*]fluoranten. SINTEF analyserte også for benzo[*j*]fluoranten. Analyserapporten fra SINTEF Molab er vedlagt i vedlegg F.

Tabell 3.6 viser konsentrasjonene av PAH ved prøvepunkt 4, 8 og 13 med tilhørende tilstandsklasse for hver PAH, og en sammenligning opp mot konsentrasjoner fra en NGU-rapport fra 2006 (Bjervamoen mfl., 2006) som behandles som referanse. Prøvene som behandles som referanse er tatt fra Pir 1 Brattøra, der konsentrasjonene ble funnet ved bakgrunnsnivå. De fleste PAH innen prøvepunkt 4 ble detektert til tilstandsklasse I «Bakgrunn», med unntak av naftalen, fluoranten og pyren som falt innen tilstandsklasse II «God» med konsentrasjoner på henholdsvis 0,025 mg/kg, 0,017 mg/kg og 0,0081 mg/kg.

Naftalen og pyren hadde høyere konsentrasjoner enn for referansepunktet Brattøra, som hadde konsentrasjon 0,005 mg/kg for begge PAHene. Alle PAH ved prøvepunkt 8 ble detektert til tilstandsklasse I bortsett fra naftalen, antracen, fluoranten og pyren som ble plassert innen tilstandsklasse II med konsentrasjoner på henholdsvis 0,011 mg/kg, 0,0080 mg/kg, 0,031 mg/kg og 0,015 mg/kg. Alle disse, bortsett fra fluoranten, hadde høyere verdier i Nausthylla enn referansepunktet Brattøra, der de gjeldende PAHene hadde en konsentrasjon på 0,005 mg/kg. Ved prøvepunkt 13 falt 11 PAH innen tilstandsklasse I (benzo[*b*]fluoranten, benzo[*j*]fluoranten og benzo[*k*]fluoranten oppgitt under benzo[*b/j/k*]fluoranten), fire innen tilstandsklasse II og to innen tilstandsklasse III «Moderat». Alle PAH som hadde høyere tilstandsklasse enn I ble funnet ved høyere konsentrasjoner enn referansepunktet Brattøra. Naftalen, pyren, benzo[*a*]antracen og krysen havnet innen tilstandsklasse II med konsentrasjon på henholdsvis 0,023 mg/kg, 0,180 mg/kg, 0,013 mg/kg og 0,037 mg/kg. Antracen og fluoranten falt innen tilstandsklasse III med konsentrasjonene 0,052 mg/kg og 0,350 mg/kg.

Tabell 3.6. Konsentrasjon av detekterte PAH-er for sedimentprøve ved prøvepunkt 4, 8 og 13 med tilhørende gjennomsnittsverdier og standardavvik. Enheter i tørrvekt. Fargekoding angir tilstandsklasser, der blå tilsvarer tilstandsklasse I «Bakgrunn», grønn er tilstandsklasse II «God» og gul svarer til tilstandsklasse III «Moderat». Se tabell 1.1 for de ulike tilstandsklassene. Konsentrasjoner fra Brattøra funnet fra NGU-rapport (Bjervamoen mfl., 2006).

PAH	Prøvepunkt 4	Prøvepunkt 8	Prøvepunkt 13	Snitt	Std.avvik	Brattøra
	Kons. (mg/kg)	Kons. (mg/kg)	Kons. (mg/kg)			Kons. (mg/kg)
Naftalen	0,025	0,011	0,023	0,0197	0,00757	0,005
Acenaftylen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		0,005
Acenaften	0,0016	<0,001	0,0017	0,0016	7,07E-05	0,005
Fluoren	0,0014	0,0017	0,0041	0,0024	0,00148	0,005
Fenantren	0,0014	0,0017	0,0041	0,0024	0,00148	0,005
Antracen	<0,001	0,0080	0,052	0,0300	0,0311	0,005
Fluoranten	0,017	0,031	0,350	0,133	0,188	0,06
Pyren	0,0081	0,015	0,180	0,0677	0,0973	0,005
Benzo[<i>a</i>]antracen	0,0013	0,0015	0,013	0,0052	0,00670	0,005
Krysen	0,0032	0,0040	0,037	0,0147	0,0193	0,005
Benzo[<i>b/j/k</i>]fluoranten	0,0033	0,0024	0,0035	0,0030	0,000586	0,005
Benzo[<i>a</i>]pyren	0,0014	0,0012	0,0036	0,0020	0,00133	0,005
Benzo[<i>ghi</i>]perylen	0,0011	<0,001	0,0016	0,0013	0,000354	0,005
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		0,005
Dibenzo[<i>a,h</i>]antracen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		0,005
ΣPAH 16	0,068	0,081	0,710	0,286	0,367	0,06

3.2 Vannprøver

I dette delkapitlet fremstilles resultatene fra ICP-MS analysen av vannprøvene, med konsentrasjoner av hovedelementer og utvalgte sporelementer. Videre i avsnitt 3.2.1.1 presenteres en sammenligning mellom konsentrasjonen av utvalgte tungmetall(oid)er fra Nausthylla og Gaula, et område som kan behandles som referansepunkt. Likt som i sedimentkapitlet utføres det i avsnitt 3.2.1.2 en sammenligning mellom konsentrasjonen av metall(oid)ene av interesse i vann med tilhørende klassegrenser for forurensning. I avsnitt 3.2.1.3 vises et stolpediagram som sammenligner konsentrasjonene i prøvene tatt fra toppen og bunnen av vannsøylen. For vannprøvene er prøvepunktene oppgitt som x.1 og x.2. Disse representerer henholdsvis topp- og bunnprøver.

Tabell 3.7 viser konsentrasjonen av hovedelementene i sjøvannsprøvene. Gjennomsnittsverdiene for hovedelementene fra høyeste til laveste konsentrasjon kan listes slik: Ca > Si > Fe > Al > Mn. Elementene viste konsentrasjoner relativt sett av samme størrelsesorden mellom de ulike prøvepunktene, samt mellom topp- og bunnprøvene.

Tabell 3.7. Konsentrasjon av hovedelementer i sjøvannsprøver, samt gjennomsnittsverdi, høyeste og laveste verdi og standardavvik.. Rådata i vedlegg B tabell B.1.

Prøvepunkt	Fe (µg/L)	Al (µg/L)	Ca (µg/L)	Si (µg/L)	Mn (µg/L)
6.1	2,81	2,97	374 000	228	1,57
6.2	2,06	2,84	388 000	204	1,15
7.1	3,22	2,90	387 000	229	1,32
7.2	2,12	2,57	358 000	197	1,28
8.1	2,74	2,84	391 000	168	1,51
8.2	2,51	2,55	366 000	155	1,53
9.1	2,73	3,08	404 000	100	1,61
9.2	2,99	2,91	382 000	161	1,87
10.1	3,88	3,20	380 000	211	1,87
10.2	3,02	2,91	379 000	160	1,69
11.1	1,99	2,45	375 000	168	1,48
11.2	4,50	2,55	364 000	238	1,83
Gjennomsnitt	2,88	2,81	379 970	185	1,56
Maks	4,50	3,20	404 000	238	1,87
Min	1,99	2,45	358 000	100	1,15
Standardavvik	0,738	0,234	12 800	40,2	0,234

Tabell 3.8 gir en oversikt over konsentrasjonene av utvalgte sporelementer i sjøvannsprøvene. Gjennomsnittskonsentrasjonene fra høyeste til laveste verdi kan rangeres slik: P > Zn > Cu > As > Ni > Pb > Cr > Cd > Sn > Co. Ingen av sporelementene hadde noen tydelige mønster når det kom til fordeling mellom prøvepunktene. P, Cr, Ni og Pb hadde sine høyeste verdier ved prøvepunkt 10.1, dette gis det en dypere oversikt over i delkapittel 3.2.1.2. Flere av tungmetallene viste variasjoner mellom topp- og bunnprøvene, dette fremstilles i delkapittel 3.2.1.3. Det ble utført t-test på høyeste verdi av Cr og Ni, disse ble funnet til å være henholdsvis 2,61 og 2,66, og er dermed outiere med konfidensintervall på 95% (Grubbs, 1969).

Tabell 3.8. Konsentrasjon av utvalgte sporelementer i sjøvannsprøver, samt gjennomsnittsverdi, høyeste og laveste verdi, standardavvik og verdi for t-test hvor dette er utført. Rådata i vedlegg B tabell B.2 og B.3. Fargekoding angir tilstandsklasser, der blå tilsvarer tilstandsklasse I «Bakgrunn», grønn er tilstandsklasse II «God», gul representerer tilstandsklasse III «Moderat», oransje er tilstandsklasse IV «Dårlig» og rød representerer tilstandsklasse V «Svært dårlig». Se tabell 3.11 for sammenligning mellom tilstandsklassene og snitt- og maksverdi for utvalgte metall(oid)er.

Prøvepunkt	P (µg/L)	Co (µg/L)	Sn (µg/L)	Zn (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Pb (µg/L)	As (µg/L)	Cd (µg/L)
6.1	12,2	0,0493	0,0614	6,67	0,225	1,21	5,93	1,21	1,42	0,0869
6.2	12,5	0,0200	0,0780	3,92	0,238	0,325	3,31	0,590	1,47	0,0488
7.1	12,0	0,0282	0,0671	10,5	0,245	1,52	9,92	1,86	1,61	0,0917
7.2	10,7	0,0244	0,0682	7,00	0,123	1,21	5,85	0,850	1,30	0,0809
8.1	12,0	0,0217	0,0385	11,0	0,170	2,32	12,1	2,14	1,67	0,0577
8.2	11,7	0,0392	0,0232	6,29	0,198	0,472	2,78	0,598	1,38	0,0566
9.1	12,9	0,0313	0,0412	8,50	0,194	1,70	7,74	1,66	1,35	0,0842
9.2	12,1	0,0331	0,0678	5,39	0,293	0,362	4,31	0,893	1,51	0,0686
10.1	12,9	0,0311	0,0522	7,82	0,433	4,70	4,56	2,34	1,56	0,0900
10.2	12,8	0,0156	0,0660	6,16	0,165	1,97	4,08	1,93	1,65	0,0625
11.1	11,6	0,0271	0,0480	5,12	0,171	0,645	2,00	0,676	1,43	0,0643
11.2	12,4	0,0327	0,0477	3,69	0,238	0,363	1,77	0,542	1,33	0,0826
Gjennomsnitt	12,2	0,0295	0,0549	6,83	0,224	1,40	5,36	1,274	1,47	0,0729
Maks	12,9	0,0493	0,0780	11,0	0,433	4,70	12,1	2,34	1,67	0,0917
Min	10,8	0,0156	0,0232	3,69	0,123	0,325	1,77	0,542	1,30	0,0488
Standardavvik	0,625	0,00901	0,0158	2,31	0,0799	1,24	3,17	0,671	0,127	0,0148
t-test					2,61	2,66				

Tabell 3.9 viser konsentrasjonen av tungmetall(oid)ene fra sjøvannsprøvene som ble tatt utenfor moloen. As, Cd og Cr viste konsentrasjoner i relativt sett samme størrelsesorden mellom havn og utenfor moloen (gjennomsnittsverdier fra havnen/utenfor molo for As, Cd og Cr er hhv.

1,47/1,50 µg/L, 0,0729/0,0877 µg/L og 0,224/0,215 µg/L, ref. tabell 3.8). Pb viste lavere konsentrasjon i vannprøvene tatt utenfor moloen, med gjennomsnittsverdi 0,0375 µg/L sammenlignet med gjennomsnittsverdien på 1,27 µg/L i havnen. Det samme gjelder kobber og sink, med en snittkonsentrasjon på henholdsvis 5,36 µg/L og 6,83 µg/L i havnen sammenlignet med 0,327 µg/L og 2,13 µg/L utenfor moloen. I tillegg viste nikkel en høyere gjennomsnittsverdi i havnen sammenlignet med utenfor moloen (1,40 µg/L kontra 0,247 µg/L, ref. tabell 3.8).

Tabell 3.9. Konsentrasjoner av utvalgte tungmetall(oid)er i sjøvannsprøver tatt fra utenfor moloen i Nausthylla småbåthavn, samt gjennomsnittsverdi, høyeste og laveste verdi og standardavvik.

Prøvepunkt	As (µg/L)	Pb (µg/L)	Cd (µg/L)	Cu (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)	Sn (µg/L)
16	1,63	0,0375	0,0670	0,357	0,153	0,240	1,81	0,0369
17	1,55	0,0336	0,0797	0,281	0,258	0,255	2,47	0,0496
18	1,32	0,0201	0,127	0,330	0,215	0,242	1,75	0,0391
19	1,49	0,0534	0,0771	0,339	0,236	0,250	2,49	0,0541
Gjennomsnitt	1,50	0,0362	0,0877	0,327	0,215	0,247	2,13	0,0449
Maks	1,63	0,0534	0,127	0,357	0,258	0,255	2,49	0,0541
Min	1,32	0,0201	0,0670	0,281	0,153	0,240	1,75	0,0369
Standardavvik	0,131	0,0137	0,0268	0,0324	0,0451	0,00707	0,405	0,00823

3.2.1.1 Sammenligning mellom sjøvannskonsentrasjoner fra Nausthylla og Gaula

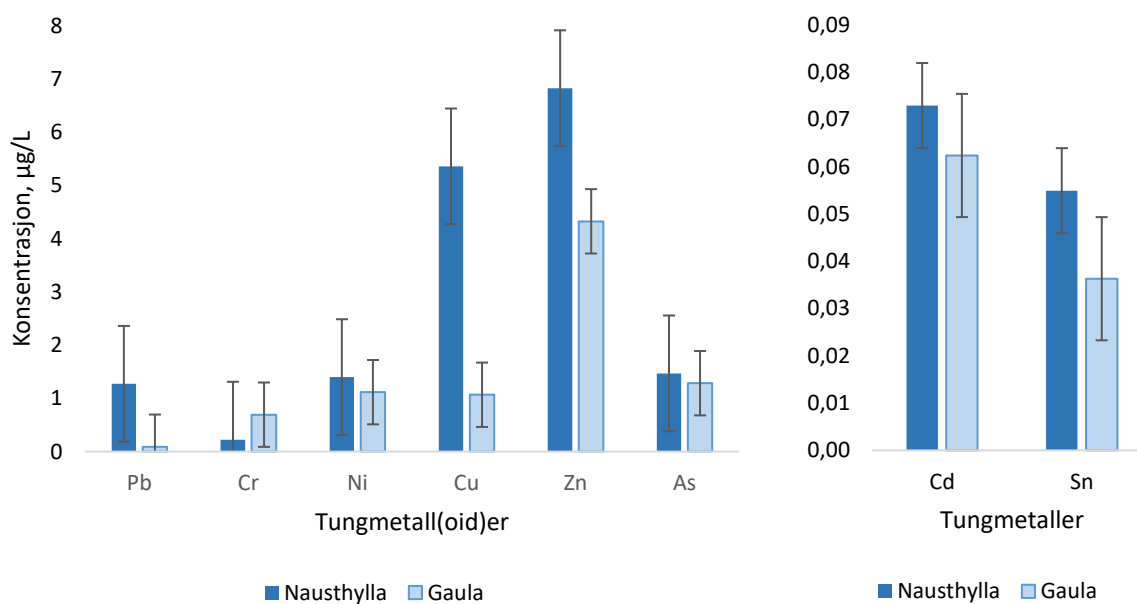
Det ble foretatt prøvetaking av sjøvann utenfor Gaula i Trondheimsfjorden i forbindelse med en tidligere masteroppgave ved NTNU (Jenssen, 2014). Gaula kan behandles som et referansepunkt for sammenligning av konsentrasjoner av elementer på grunn av områdets plassering, og skal her brukes for sammenligning med tungmetall(oid)ene av interesse for denne oppgaven. Her er det valgt å sammenligne minste, maks og gjennomsnittsverdier fra Nausthylla småbåthavn med vannprøver tatt fra en, to og fem meters dyp i Gaula, som er lignende dybder benyttet for denne oppgaven. Verdiene fremstilles i tabell 3.10, mens figur 3.2 viser et stolpediagram som sammenligner konsentrasjonene fra tabellen.

Ut fra tabell 3.10 kommer det frem at prøvene fra Nausthylla har høyere gjennomsnittsverdier for alle tungmetall(oid)ene sammenlignet med Gaula, bortsett fra Cr. Spesielt Pb og Cu peker seg ut, med gjennomsnittsverdier fra Nausthylla og Gaula på hhv. 1,27 µg/L og 0,0915 µg/L for Pb og 5,36 µg/L og 1,07 µg/L for Cu. Zn har en noe høyere verdier i Nausthylla, med gjennomsnittsverdi fra Nausthylla på 6,83 µg/L mot 4,33 µg/L i Gaula, men det bør bemerkes at Zn i Nausthylla finnes ved konsentrasjoner mellom 3,69-11,0 µg/L (ref. tabell 3.8). Videre ser det ut til at begge prøveområdene har gjennomsnittsverdier relativt sett i samme størrelsesorden for As, Cd og Ni, selv om Ni har en maksverdi på 4,70 µg/L i Nausthylla mot

1,91 µg/L som er høyeste verdi fra det øverste vannlaget i Gaula. Cr derimot virker som å ha lavere verdier i Nausthylla enn i Gaula, med en gjennomsnittsverdi i Nausthylla på 0,0224 µg/L mot 0,694 µg/L i Gaula.

Tabell 3.10. Sammenligningstabell for konsentrasjoner av utvalgte tungmetall(oid)er i sjøvannsprøver fra Nausthylla småbåthavn og utenfor Gaula. Vannprøvene fra Gaula er tatt ved tre dybder: en, to og fem meter. Alle verdier oppgitt i µg/L.

Metaller	Nausthylla småbåthavn			Gaula			
	Min	Maks	Snitt	1 m	2 m	5 m	Snitt
Arsen	1,30	1,67	1,47	1,01	1,30	1,55	1,29
Bly	0,542	2,34	1,27	0,170	0,0728	0,0313	0,0915
Kadmium	0,0488	0,0917	0,0729	0,0471	0,0672	0,0727	0,0623
Kobber	1,77	12,1	5,36	1,62	0,955	0,629	1,07
Krom	0,123	0,433	0,224	1,31	0,506	0,264	0,694
Nikkel	0,325	4,70	1,40	1,91	0,930	0,510	1,12
Sink	3,69	11,0	6,83	4,45	4,88	3,65	4,33
Tinn	0,0232	0,0780	0,0549	0,0299	0,0388	0,0401	0,0363



Figur 3.2. Sammenligning av konsentrasjon av utvalgte tungmetall(oid)er fra sjøvannsprøver tatt fra Nausthylla i Bjugn og Gaula. Cd og Sn presenteres i eget stolpediagram på grunn av de lave konsentrasjonene. Verdiene fra Nausthylla er gjennomsnittsverdien, se tabell 3.8. Verdiene fra Gaula er gjennomsnittsverdien for prøver tatt fra 1, 2 og 5 meters dyp, se tabell 3.10. Feillinjene viser ± standardavvik.

3.2.1.2 Sammenligning mellom vannkonsentrasjoner fra Nausthylla og klassegrenser

Vannprøvene ble testet for de samme tungmetall(oid)ene som sedimentprøvene unntatt Hg. Gjennomsnittskonsentrasjon og høyeste konsentrasjon for de ulike tungmetall(oid)ene med tilhørende klassegrenser er gitt i tabell 3.11. Vannprøvene viste jevnt over høyere tilstandsklasser enn sedimentprøvene (tabell 3.5). As var det eneste elementet som hadde alle verdier innen tilstandsklasse I «Bakgrunn». Cr hadde like mange verdier innen tilstandsklasse I og II «God» (henholdsvis <0,2 og 0,2-3,4 µg/L), mens Pb hadde de fleste innen tilstandsklasse II (0,05-2,2 µg/L). Både Cr og Pb hadde sine høyeste verdier ved samme prøvepunkt, 10.1, på henholdsvis 0,433 µg/L og 2,34 µg/L (ref. tabell 3.8). For Pb falt denne innen tilstandsklasse III «Moderat». Ni hadde også sin høyeste verdi ved prøvepunkt 10.1, med en konsentrasjon på 4,70 µg/L som falt innen tilstandsklasse III. I tillegg hadde Ni enda en verdi i samme tilstandsklasse (2,32 µg/L, prøvepunkt 8.1), og resten ble fordelt innen tilstandsklasse I og II. Alle kadmiumverdier falt innen tilstandsklasse II (0,03-0,24 µg/L). Zn og Cu var tungmetallene som viste de høyeste tilstandsklassene. Zn hadde flest verdier innen tilstandsklasse IV «Dårlig» (6-60 µg/L). Cu hadde også flest verdier som falt under tilstandsklasse IV (0,8-7,7 µg/L), i tillegg til tre prøvepunkter som viste tilstandsklasse V «Svært Dårlig» fra topprøver; 9,92 µg/L, 12,1 µg/L og 7,74 µg/L ved hhv. prøvepunkt 7.1, 8.1 og 9.1 (ref. tabell 3.8).

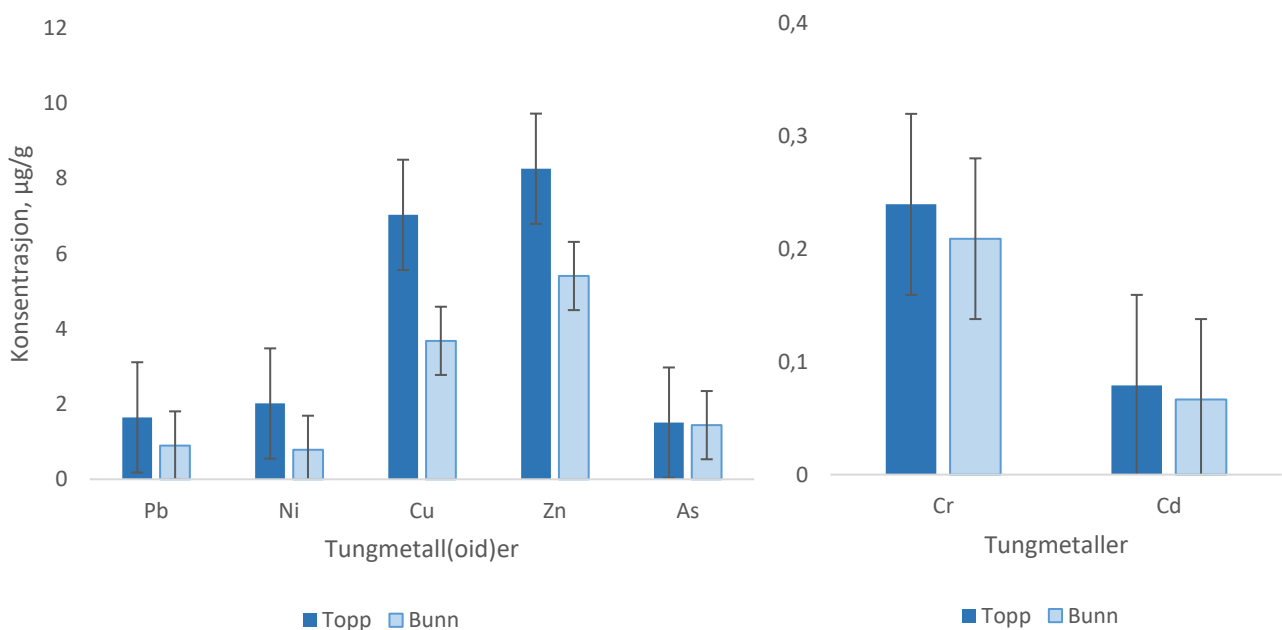
Tabell 3.11. Oversikt over klassegrenser for utvalgte tungmetall(oid)er i vann, samt målte verdier i Nausthylla småbåthavn. Her oppgis både gjennomsnittsverdi og høyest målte verdi.

Metaller (µg/L)	I Bakgrunn	II God	III Moderat	IV Dårlig	V Svært dårlig	Gjennomsnitt	Maks
As	<2	2 – 4.8	4.8 – 8.5	8.5 – 85	>85	1,47	1,67
Pb	<0.05	0.05 – 2.2	2.2 – 2.9	2.9 – 28	>28	1,27	2,34
Cd	<0.03	0.03 – 0.24	0.24 – 1.5	1.5 – 15	>15	0,0729	0,0917
Cu	<0.3	0.3 – 0.64	0.64 – 0.8	0.8 – 7.7	>7.7	5.36	12,1
Cr	<0.2	0.2 – 3.4	3.4 – 36	36 – 360	>360	0,224	0,433
Ni	<0.5	0.5 – 2.2	2.2 – 12	12 – 120	>120	1,40	4,70
Zn	<1.5	1.5 – 2.9	2.9 – 6	6 – 60	>60	6,83	11,0

3.2.1.3 Variasjoner i topp- og bunnprøver

Vannprøvene ved hvert prøvepunkt ble tatt ved ulike dybder; én nær overflaten, og én nær bunnen. Alle konsentrasjoner fremstilles i tabell 3.8, der prøvepunkt x.1 representerer topprøver og x.2 representerer bunnprøver. Figur 3.3 viser et stolpediagram over utvalgte

tungmetall(oid)er, som sammenligner topp- og bunnprøvene. Figuren og tabell 3.8 viser at konsentrasjon for Cr, Cd og As er relativt sett i samme størrelsesorden mellom topp- og bunnprøvene, med gjennomsnittsverdier for topp og bunn på henholdsvis 0,240 µg/L og 0,209 µg/L, 0,0791 µg/L og 0,0667 µg/L, og 1,51 µg/L og 1,44 µg/L. Pb, Ni, Cu og Zn viser større variasjoner (hhv. 1,65/0,9 µg/L, 2,02/0,785 µg/L, 7,04/3,68 µg/L og 8,26/5,41 µg/L). Om verdiene sammenlignes med tilstandsklassene kommer det frem at As og Cd hadde konsentrasjoner med samme tilstandsklasse i alle topp- og bunnprøver, se tabell 3.8. Pb og Zn har de fleste topp- og bunnprøver innen samme tilstandsklasse, med noen unntak. Zn hadde fire verdier innen tilstandsklasse III «Moderat» (jf. avsnitt 3.2.1.2), der tre av disse kommer fra bunnprøver, mens Pb hadde sin høyeste verdi (2,34 µg/L) ved en topprøve, som falt innen tilstandsklasse III. Cu hadde enkelte prøvepunkt som varierte i tilstandsklasser, der spesielt prøvepunkt 8 skilte seg ut med en toppkonsentrasjon på 12,1 µg/L mot 2,78 µg/L ved bunnen (ref. tabell 3.8). Det var størst variasjon i tilstandsklasser mellom topp- og bunnprøvene for Ni, der kun prøvepunkt 7 viste samme tilstandsklasse for bunn- og toppprøvene.



Figur 3.3: Sammenligning av konsentrasjon av utvalgte tungmetall(oid)er fra topp- og bunnprøver av sjøvannsprøver. Cd og Cr presenteres i eget stolpediagram på grunn av de lave konsentrasjonene. Feillinjene viser ± ‘one standard deviation’.

4. Diskusjon

I dette kapitlet vil resultatene fra kapittel 3 diskuteres. Diskusjonen fokuserer hovedsakelig på en miljøevaluering av Nausthylla småbåthavn, ut fra resultatene av metall- og PAH analyse. Først presenteres en metodevurdering av ICP-MS og HPLC, før kapitlet inndeles i en diskusjon vedrørende sedimentprøver i delkapittel 4.2 og sjøvannsprøver i 4.3. I disse delkapitlene vil først en generell diskusjon utføres basert på ICP-MS analysene, der korrelasjonsanalyser av elementene vektlegges i identifisering av mulige kilder. Videre vil det foretas en vurdering av kontamineringsstatus av sediment og sjøvann i de ulike delkapitlene. Under 4.2 diskuteres også PAH analysene, i avsnitt 4.2.3.

4.1 Metodevurdering

4.1.1 Induktivt koplet plasma massespektrometri

ICP-MS er som belyst i teoridelen (jf. avsnitt 1.4.2.2) en svært nøyaktig analysemetode med lav deteksjonsgrense. Det er flere tiltak som kan utføres for å kvalitetssikre metoden. Den viktigste kvalitetssikringen når det kommer til ICP-MS er å ha kontroll på interferenser. Dette gjøres ved å bruke høyoppløselige instrumenter, der ulike oppløsninger benyttes for å fjerne interferens av analytt.

Kalibreringskurver benyttes for å måle lineariteten i metoden. Kalibreringsstandarder for de ulike elementene analyseres i ICP-MS, og signalet plottes mot de kjente konsentrasjonene av elementene i standardløsningene. De ukjente prøvene analyseres og intensiteten plottes mot kurven for å bestemme konsentrasjonen av analyttene. For å unngå matrikseffekt anbefales det å matche matriksen i standarden med prøvene (Cheatham mfl., 1993). På NTNU bestilles to sett kalibreringsløsninger fra uavhengige produsenter, ett sett benyttes som kalibreringsløsning mens det andre brukes som kvalitetsløsning.

Ifølge Syverin Lierhagen, senior ingeniør ved institutt for kjemi NTNU (personlig diskusjon på hans kontor, 9. mai 2018) måler MS-detektoren analyttene ved tre tidsintervall. Ideelt sett skal intensiteten for disse intervallene være like, da konsentrasjonen i prøven er den samme. Ulike grunner kan føre til avvik mellom intervallene, og disse avvikene er grunnlaget for det relative standardavviket. RDS representerer usikkerhet for hver prøve, og må være med i vurderingen av prøveresultatene Drift i systemet underveis i analysen fører til en nedsatt sensitivitet, som

påvirker analyseresultatene (Cheatham mfl., 1993). Etter analysen er gjennomført korrigeres derfor resultatene for drift. Rhenium benyttes som intern standard for å kvalitetssikre følsomheten til analysen. Blankprøver kjøres for å korrigere prøvemålingene. En blankprøve skal etterligne prøvematriksen, og inneholder reagensene og løsemidlene som er benyttet i analysen, men ingen analytter (Skoog mfl., 2004, s. 99). Bruk av blankprøver gjør det mulig å korrigere for signaler som ikke forårsakes av analyttene, som kan påvirke resultatene i stor grad (Magnusson, 2014). I tillegg utføres det retest av enkelte prøver for kvalitetssikring.

Under dekomponeringen ble det dekomponert og analysert to blankprøver samt tre paralleller med referansematerialet GBW07408. Resultatet fra analysen av referanse sier noe om reproduserbarheten og nøyaktigheten på hele prosessen. Referansematerialet har kjent innhold, og en recoverytest viser hvor mye av analytten som ble utvasket av dekomponeringen. Lav recovery skyldes dekomponeringen, der bruk av HNO_3 (50%, v/v) ikke gir total konsentrasjon av alle analytter da blant annet silikater ikke dekomponeres fullstendig (jf. avsnitt 1.4.2.1). Recovery må tas hensyn til under vurdering av resultatene. Recovery oppgitt i % for de utvalgte tungmetall(oid)ene presenteres i tabell D.1 i vedlegg D. I tillegg til de øvrige kvalitetssikringene ble det benyttet løsemidler og reagenser av analytisk grade.

Eksterne kvalitetsvurderinger av instrumentene utføres ved jevnlig ringtester. NTNU får tilsendt ukjente prøver fra referanseinstitutt som analyseres, slik at kvaliteten på instrumentene kan sammenlignes med andre laboratorier.

4.1.2 Høypresisjonsvæskekromatografi

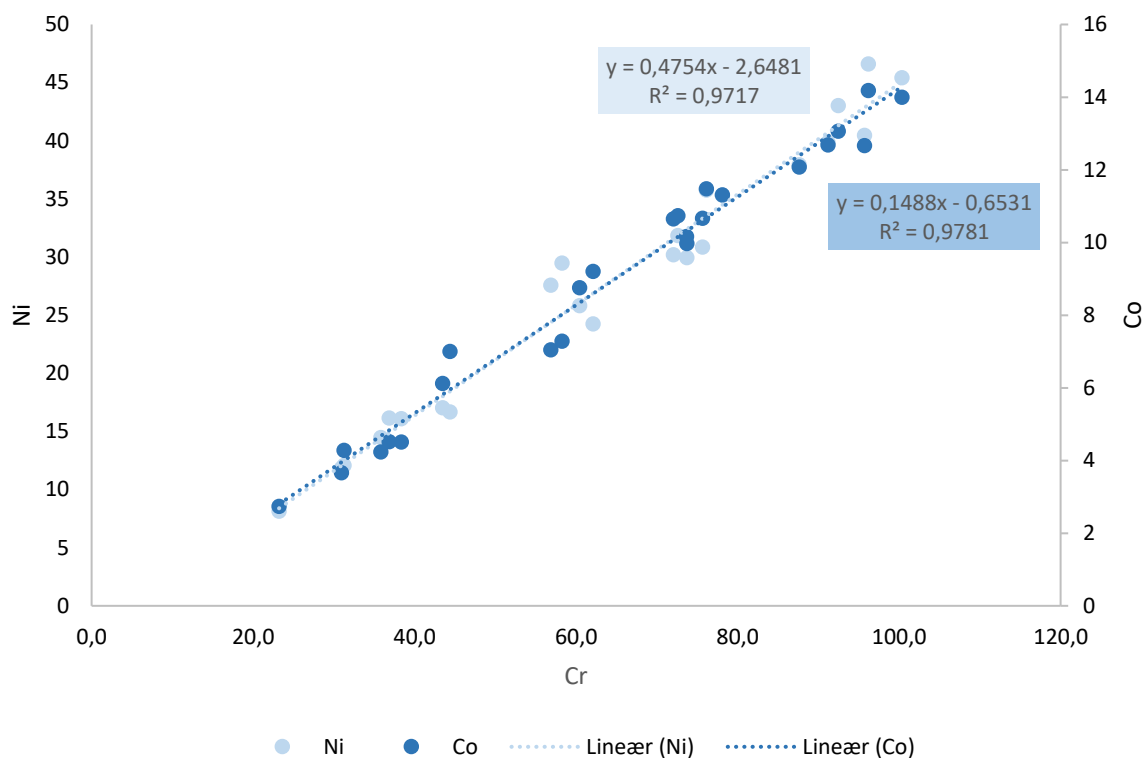
Metodevalidering av HPLC inkluderer kunnskap om og dokumentasjon av selektiviteten, rekkevidde for deteksjon, deteksjonsgrense, kvantifiseringsgrense, linearitet, nøyaktighet, presisjon og robusthet for prosedyren (Meyer, 2013, s. 192). For denne analysen brukes en satt metode, der de fleste kvalitetssikringer er utført på forhånd. Det er avgjørende for analysen at metodeutviklingen baseres på hvilken type separasjonsprinsipp og -system som skal benyttes. Alle løsemidler må velges nøye, slik at de er kompatible med kromatografsystemet, og SF og MF må sørge for god baselinjeseparasjon (Lundanes mfl., 2014, s. 196). I denne analysen ble det benyttet RPLC, og den mobile fasen var en blanding av acetonitril og deionisert vann. Detektor må velges nøye, ut fra hvilke stoffer som skal analyseres og prosedyren. Detektoren må tilby lave deteksjonsgrenser, ha et stort lineært område og langvarig baselinjestabilitet

(Lundanes mfl., 2014, s. 196). I dette prosjektet ble det benyttet UV- og fluorescensdetektor. Fluorescensdetektoren ble valgt på bakgrunn av at PAH har naturlig fluorescerende egenskaper. Referansemateriale benyttes for å vurdere metodens nøyaktighet. I denne analysen ble det benyttet standard referansemateriale 941b «Organics in Marine Sediment» levert fra National Institute of Standards & Technology. Under ekstraksjon ble det tilsatt aktivert kobber og aluminium, som holder tilbake henholdsvis elementært svovel og lipider. Dette tilbyr kvalitetssikring da svovel og lipider kan interagere med massespektrometeret, og skape interferenser.

4.2 Sedimentprøver

4.2.1 Generell diskusjon hovedelement og spormetall

Basert på resultatene fra tabell 3.2 kan det virke som at Cr, Ni, Cu, Co og Pb har lignende trender fra prøvepunkt en til 14, en nedgående konsentrasjon fra land og ut mot moloen. Korrelasjonstabellen for sediment, oppgitt i tabell C.2 i vedlegg C, viser at Cr har en sterk positiv korrelasjon med Ni, Co og Cu, mens Cr og Pb har en god positiv korrelasjon. Likheter i fordelingsmønster og sterke korrelasjoner kan tyde på at metallene kan ha kommet fra samme kilde (Soto-Jiménez og Páez-Osuna, 2001). Sterke positive korrelasjoner mellom Cr, Co og Ni knyttes ofte til litogene kilder (Facchinelli mfl., 2001). Korrelasjonen mellom Cr, Co og Ni presenteres i figur 4.1, der trendlinjene og tilhørende R^2 verdier viser sterke sammenhenger som underbygger teorien om felles kilde for elementene.



Figur 4.1: Korrelasjon mellom Cr, Co og Ni i sedimentprøver. Enheter oppgitt i $\mu\text{g/g}$ tørrvekt. Korrelasjonsverdier oppgitt i tabell C.2 i vedlegg C.

Aluminium har sterke positive korrelasjoner med Co, Cr, Cu, Ni og Fe og har gode korrelasjoner med Pb og Mn, noe som kan tyde på at aluminosilikatmineraler er den dominerende naturlige metallbærende fasen (Rubio mfl., 2000; Windom mfl., 1989). Aluminosilikatmineraler er assosiert med leiremineraler i finkornet sediment. Mn har gode positive korrelasjoner med Ni og Co, som ofte har blitt rapportert på grunn av deres geokjemiske forhold til hverandre (Rule, 1986). Al og Fe ble funnet ved høye konsentrasjoner, og Al har sterke korrelasjoner med Fe og Co og gode korrelasjoner til Mn. Konsentrasjonene og de høye korrelasjonskonstantene er sannsynligvis grunnet forvitring og erosjon fra lignende kilder, da disse er litogene elementer (Alloway, 2013a, s. 28). Det skal understrekes at Al og Fe ikke ble funnet ved unaturlig høye konsentrasjoner, da en sammenligning med verdier funnet fra Korsfjorden viste at både Al og Fe hadde lavere konsentrasjoner i Nausthylla enn i Korsfjorden (Leal og Mikkelsen, 2014). Det skal også nevnes at det ikke ble beregnet recovery for Fe da det ikke var tilgjengelige sertifiserte verdier for jern. Dette gir et litt tynt grunnlag for å trekke slutninger om jern, men siden verdiene for jern i Nausthylla er lavere enn Korsfjorden, og Korsfjorden regnes som bakgrunnsverdi, kan det antas at den faktiske konsentrasjonen av jern ikke avviker så mye fra det som er oppgitt.

Som tidligere forklart (jf. avsnitt 1.2.3) påvirker både pH og Eh (redokspotensial) mobiliteten til tungmetall(oid)er i sediment. Både pH og Eh ble målt i en av sjøvannsprøvene tatt fra bunnen, der pH ble detektert til 8,185 og Eh 179,4. pH verdier for frigjøring av Zn, Cd, Ni, As, Cu og Pb er henholdsvis 6.0-6.5, 6.0, 5.0-6.0, 5.5-6.0, 4.5 og 4.0 (Peng mfl., 2009). Alle disse verdiene ligger under pH detektert i havnen. Det lave redokspotensialet vil heller ikke favorisere frigjøring av komplekserte metaller. Ved prøvetakingstidspunktet ble derfor adsorpsjon av metallene på partikler favorisert, slik at hverken pH eller Eh har forårsaket en frigjøring av metaller til vannet.

4.2.2 Vurdering av kontamineringsstatus av tungmetall(oid)er i sediment

Verdiene for sedimentprøvene viste at tungmetall(oid)ene As, Pb, Cu, Cd, Hg og Zn falt under tilstandsklasse I, «Bakgrunn», ved alle prøvepunkt (tabell 3.2 og 3.5). Dette, i tillegg til det faktum at alle tungmetall(oid)ene i Nausthylla hadde gjennomsnittlig lavere konsentrasjoner enn verdiene fra Korsfjorden (tabell 3.4), antyder at tungmetall(oid)ene i sedimentet hovedsakelig kommer fra naturlige kilder (Yongming mfl., 2006). For kadmium ble det analysert for isotopene ^{111}Cd og ^{114}Cd , men siden Cd^{111} har en outlier med t-testverdi på 3,88 og dermed et konfidensintervall på 95%, samt et relativt standardavvik på 170,4 (vedlegg A tabell A.4), ble det besluttet å bruke data fra Cd^{114} . I tillegg var Cd^{114} den eneste isotopen som ble analysert i vannprøvene.

Båthavnen ble opprettet i 2005, etter innføringen av forbudet mot CCA-impregnering i 2004, men likevel kan det ha blitt brukt CCA-impregnering på grunn av unntaket i loven for havner. Krom ble funnet ved høyere konsentrasjoner i havnen enn de som ble tatt utenfor moloen (tabell 3.2 og 3.3), der de fleste i havnen falt inn under tilstandsklasse II «God». Dette tyder på forhøyet verdi i forhold til antatt bakgrunn. Cr har en sterk positiv korrelasjon med Cu, men ikke As. Dette, i samsvar med det faktum at sedimentet i havnen ikke viste forhøyede tilstandsklasser av hverken Cu eller As (tabell 3.5), gjør det usannsynlig at sedimentet forurenses av CCA-impregnering.

Nikkel følger det samme mønsteret som krom, der de fleste prøver fra havnen falt under tilstandsklasse II «God», samt ett prøvepunkt som falt innenfor tilstandsklasse III «Moderat». Det må påpekes at den aktuelle prøven var en reprottest, der en andre verdien fra prøvepunktet falt under tilstandsklasse II og verdiene var helt på grensen mellom tilstand II og III (jf. avsnitt

3.1.1.2). Likevel antyder konsentrasjonene at det er noe kontaminering. Som presentert i avsnitt 1.2.2.2 er det knyttet stor bekymring til TBT da dette er en alvorlig miljøgift. Sn ble funnet ved veldig lave konsentrasjoner, med en gjennomsnittsverdi på 0,123 µg/g og en maksimalverdi på 0,185 µg/g (tabell 3.2). Disse verdiene viser til alle specier som ble detektert, og representerer en potensiell kilde til TBT. Sn hadde en recovery på 17% (tabell D.1 i vedlegg D), som er veldig lavt. En lav recovery kommer av at lite analytt blir vasket ut under dekomponeringen, som i dette tilfellet kan forårsakes av den pseudototale dekomponeringen som ikke bryter ned blant annet silikater, se 1.4.2.1. 17% recovery gir et tynt grunnlag for å kommentere tinninnholdet i sedimentet, men til sammenligning med tinninnholdet i Korsfjorden (tabell 3.4) er ikke konsentrasjonene i Nausthylla så usannsynlige, da det er benyttet samme metode for dekomponering og analyse. På grunn av dette ble det antatt at konsentrasjonen av TBT i sedimentet er veldig lavt, slik at videre kromatografisk undersøkelse av TBT ble utelukket. Innholdet av tinn vurderes å ikke ha noen negativ miljøpåvirkning for organismene i området. I tillegg kan utlekking av kobberholdig bunnstoff utelukkes på grunn av de lave kobberkonsentrasjonene i sediment.

Oppsummert kan sedimentet i båthavnen vurderes som minimalt forurenset da det gjennomsnittlige tungmetall(oid)innholdet ligger lavere enn bakgrunnsverdiene fra Korsfjorden. Ettersom totalt innhold ikke er en god indikator på tungmetall(oid)ers mobilitet og biotilgjengelighet, kan videre tester kreves for å vurdere de ulike spesiene som foreligger og deres potensielle påvirkning på økosystemet (Micó mfl., 2006). Likevel er konsentrasjonene av tungmetall(oid)ene så lave at det vurderes til minimal toksisk effekt.

4.2.3 PAH i sediment

I denne oppgaven ble det ikke testet for PAH i noen av bakgrunnsprøvene, slik at vurdering opp mot bakgrunnsnivå gjøres på bakgrunn av tilstandsklassene og en rapport utført av studenter ved NTNU for NGU (Bjervamoen mfl., 2006). Nivåene av PAH i sedimentprøvene var generelt lave, som var forventet da havnen er plassert langt unna industri og urbane miljø. Likevel hadde enkelte PAHer forhøyede verdier i forhold til tilstandsklassene.

Diesel og bensin inneholder PAH, som kan slippes ut i havet ved oljespill. Under rolige forhold kan oljen fange suspendert materiale i vannet, og synke til bunnen der det sedimenteres (Islam og Tanaka, 2004). Forbrenning av diesel og bensin fra båt kan også føre til utslipp av PAH som

kan havne i vannet. Dominerende PAH-typer knyttet til dieselforbrenning er fluoren, naftalen, acenaftalen, phenanthren og antracen, mens PAH knyttet til bensinforbrenning hovedsakelig er naftalen, fluoren, acenaftalen, pyren og acenaften (Khalili mfl., 1995). Naftalen og pyren ble funnet ved høyere konsentrasjoner for alle prøvepunkt i Nausthylla sammenlignet med referansepunktet Brattøra, der naftalen og pyren hadde snittverdi i Nausthylla på henholdsvis 0,0197 mg/kg og 0,0677 mg/kg sammenlignet med 0,005 mg/kg og 0,005 mg/kg fra Brattøra. De samme PAHene hadde tilstandsklasse II «God» for alle prøvepunkt (se tabell 3.6). Dette viser til noe forurensning av disse organiske miljøgiftene, og diesel og/eller bensin kan være en mulig kilde for disse.

PAH, spesielt benzo[*a*]pyren, assosieres med brenning i peis (Khalili mfl., 1995). Siden havnen er knyttet til et hyttefelt, er det nærliggende å tenke at peisfyring er normalt i området, spesielt under vinterhalvåret. Noe av utslippet kan avsettes i havet og i havnen, men siden benzo[*a*]pyren ble funnet ved lave konsentrasjoner i tilstandsklasse I «Bakgrunn» for alle prøvepunkt vurderes dette til å ikke være en signifikant kilde til PAH i Nausthylla småbåthavn. Brenning av trevirke generelt, for eksempel knyttet til bålrensning, slipper også ut en del PAH (Bhargava mfl., 2002). Hovedtypene PAH som slippes ut under forbrenning av trevirke inkluderer blant annet antracen, fenantren, dibenzo[*a,h*]anthracen, fluoranten, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*ghi*]perylene og benzo[*a*]pyren (Khalili mfl., 1995). Fluoranten viste høyere konsentrasjon i Nausthylla ved prøvepunkt 13 sammenlignet med referansepunktet (0,350 mg/kg i Nausthylla mot 0,06 mg/kg i Brattøra). Ved sammenligning opp mot tilstandsklasser viste fluoranten konsentrasjoner som falt innen tilstandsklasse II for to prøvepunkt (tabell 3.6) og III «Moderat» for ett. Dette tyder på kontaminering, og forbrenning av trevirke kan være en aktuell kilde i havnen.

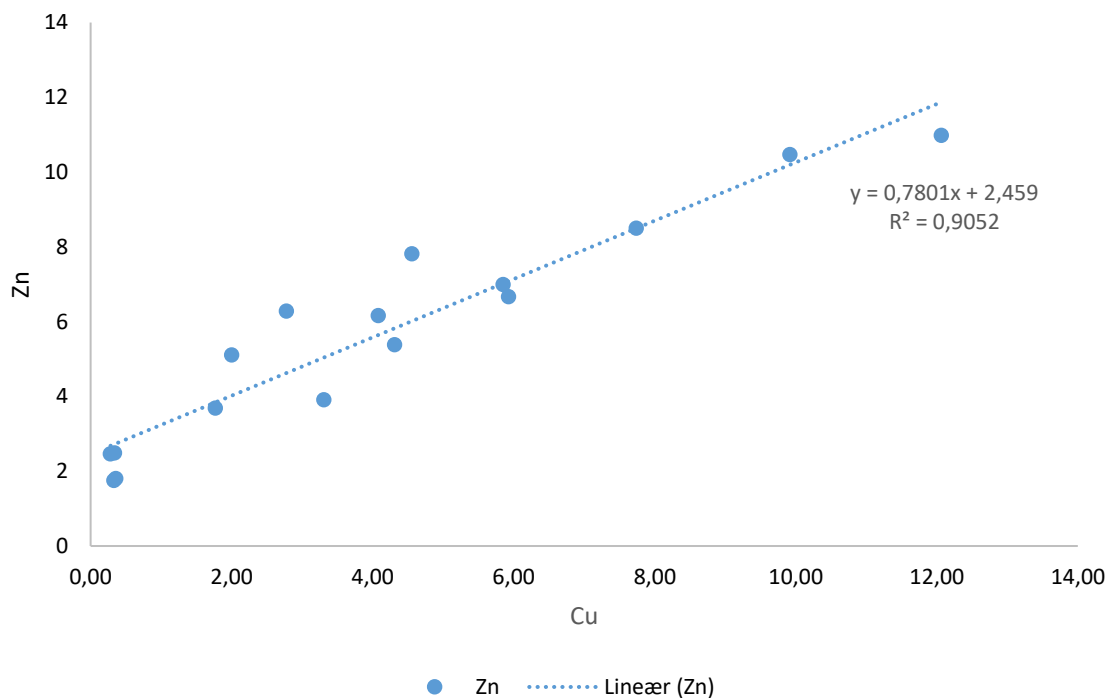
Andre typiske kilder til PAH er biltrafikk og produksjonsovner (spesielt aluminiumsindustri) (Khalili mfl., 1995), men disse regnes ikke som relevante for denne oppgaven på grunn av båthavnens geografiske plassering. Oppsummert for PAH-analysen ble de fleste PAHene detektert til lave konsentrasjoner. Det er vanskelig å anslå noen spesifikke kilder, men mulige kilder kan være forbrenning av trevirke og oljespill fra båtene. 11 forbindelser hadde snittkonsentrasjoner som falt innen tilstandsklasse I, mens seks hadde tilstandsklasse II (se tabell 3.6). Som det forklares i avsnitt 1.1.2 viser tilstandsklasse II «God» til en mulig kontaminering, men konsentrasjonene er så lave at det ikke vil oppstå en toksisk effekt. Målet

med oppgaven var å se om konsentrasjonene var så høye at det kunne påvirke utvidelsen av havnen, og prøvene som ble analysert gir ingen indikasjon på at dette skal være problematisk.

4.3 Sjøvannsprøver

4.3.1 Generell diskusjon hovedelement og spormetall

Som korrelasjonstabellen for sjøvannsprøvene viser (tabell C.1 i vedlegg C), er det færre korrelasjoner mellom elementene i vannprøvene enn sedimentprøvene (tabell C.2, vedlegg C). Dette er forventet da bevegelser i vannet fører til spredning av elementene. Likevel er det noen elementer som utpeker seg. Fra tabell 3.8 kan det virke som at Cu og Zn har en lignende utvikling fra prøvepunkt 6 til 11. Dette støttes av korrelasjonstabellen, tabell C.1 i vedlegg C, som viser en sterk positiv korrelasjon, som kan tyde på en felles kilde. Korrelasjonen mellom Cu og Zn tydeliggjøres i figur 4.2. I tillegg viser Pb gode positive korrelasjoner med Al, Mn, Fe, Ni, Cu og Zn. Korrelasjonsverdien mellom Pb og Ni, og Pb og Zn er høyest, like under grensen for en sterk korrelasjon, noe som kan tyde på en felles kilde.



Figur 4.2: Korrelasjon mellom Cu og Zn i sjøvannsprøver. Enheter oppgitt i µg/L. Korrelasjonsverdier oppgitt i tabell C.1 i vedlegg C.

Kobber har relativt høye konsentrasjoner i vannprøvene sammenlignet med bakgrunnsnivåene fra Gaula (tabell 3.10). Kobberholdig bunnstoff som benyttes på båter kan være en kilde til Cu i marine miljø (Thomson mfl., 1984), men siden havnen ikke viste forhøyede verdier av Cu i sediment relateres ikke de forhøyede verdiene i vannet til begroingshindrende middel. Cu kan også komme fra fungicider og fosfatholdig gjødsel som assosieres til jordbruk (Micó mfl., 2006). Sink har også høye konsentrasjoner i vannprøvene sammenlignet med Gaula (tabell 3.10). Zn kan ha litogene kilder, samt at Zn benyttes i mange fabrikkvarer, som maling, bildekk, batterier, kosmetikk og elektriske apparater, og i fosfatholdig gjødsel (Micó mfl., 2006). Siden landbruksareal i nærheten av havnen gjødsles med naturgjødsel, som er fosfatholdig (Nookabkaew mfl., 2016), er det nærliggende å tro at dette kan være en felles kilde for Zn og Cu. Zn har en god positiv korrelasjon med Ni (tabell C.1 i vedlegg C), som kan tyde på en felles litogen kilde (Micó mfl., 2006), mens korrelasjonen mellom Zn og Cu kan tyde på en sterk felles antropogen kilde (for eksempel gjødsling). Dette kan vurderes til at Zn i sjøvannet har både naturlige og antropogene kilder.

Sammenlignet med Gaula hadde også bly forhøyede konsentrasjoner i Nausthylla småbåthavn (se tabell 3.10). Typiske kilder til bly er naturgjødsel, kloakkslam, pesticider, røyk fra industri, brenning av kull og eksos fra kjøretøy (Facchinelli mfl., 2001; Nookabkaew mfl., 2016). Pb fra biltrafikk beveger seg ikke lenger enn omtrent 30 meter fra veien, men blyaerosoler og røyk fra kullbrenning og industri kan spres over lange distanser. I Norge er det forbudt med blyholdig bensin, så sannsynligheten for at nivåene skyldes dette er liten (Miljødirektoratet, 2017a). Aktiviteter som grilling kan være en aktuell kilde til bly i vannet, samt utlekking fra landbruksområdene som gjødsles. Det er også mulig at noe bly har blitt fraktet via langtransport fra fjerne områder.

Fra tabell 3.8 og figur 3.3 blir det tydeliggjort at Pb, Ni, Cu og Zn varierer i konsentrasjon mellom topp- og bunnprøvene, mens Cr, Cd og As ikke varierer i like stor grad. Alle elementene har dog høyest konsentrasjon i det øverste vannsjiktet, som indikerer antropogen input (Facchinelli mfl., 2001). De høye konsentrasjonene i det øverste vannsjiktet kan komme av tilførsel fra bekken som har utløp i havnen, eller nylig/kontinuerlig tilførsel av lufttransporterte forurensningsstoffer. På grunn av tidevannet kan det være at flere av elementene ikke får tid til å sedimenteres, men heller spres ut i havet. Prøvetakingen ble utført sent på høsten, som fører til lave temperaturforhold. Lav temperatur legger til rette for økt adsorpsjon av metall på sediment (Peng mfl., 2009), som kan føre til noe fjerning av metall fra vannet nær bunnen. Det

ble utført en Student's t-test for Zn, Cu, As og Cd, da disse fire elementene gjennom kalkulering virket normalfordelt. t-testen viste at kun Zn hadde signifikante forskjeller i topp- og bunnkonsentrasjon, som vil si at forskjellene mellom topp- og bunnprøvene ikke er tilfeldige. Likevel er det nesten umulig å med sikkerhet kunne konkludere at datasettene er normalfordelte, da det er så få prøvepunkter. Derfor kan ikke denne t-testen legges som grunnlag for konklusjoner angående signifikante forskjeller mellom topp- og bunnprøvene.

4.3.2 Vurdering av kontamineringsstatus av tungmetall(oid)er i sjøvann

Vannprøvene ble testet for de samme tungmetall(oid)ene som sedimentprøvene, unntatt kvikksølv. Som avsnitt 3.1.1.2 og 3.2.1.2 viser, hadde vannprøvene høyere tilstandsklasser enn sedimentprøvene. Kun As hadde alle verdier innen tilstandsklasse I (bakgrunn), og viste også ganske like verdier som referansepunktet Gaula (tabell 3.10). I tillegg hadde Sn verdier i relativ samme størrelsesorden som Gaula. På bakgrunn av dette kan det vurderes til at hverken As eller Sn vil føre til noen skade for miljøet eller menneskene som benytter seg av havnen. Det faktum at Sn har så lave verdier i sjøvannet understreker den tidligere vurderingen av at det ikke forekommer noen utlekking av TBT-holdig bunnstoff fra båtene.

Den høyeste konsentrasjonen for Cr, Pb og Ni ble funnet ved samme prøvepunkt; 10.1. For Cr og Pb havnet de fleste konsentrasjonene innen tilstandsklasse II, mens Ni hadde fordeling mellom tilstandsklasse I, II og III. Dette tyder på kontaminering av disse stoffene. Det faktum at tre av tungmetallene hadde høyeste konsentrasjon ved samme punkt kan være verdt å legge merke til, da prøvepunkt 10 er plassert på enden av bryggen, relativt nært berget tilknyttet land (se figur 2.2). Korrelasjonstabellen (tabell C.1 i vedlegg C) viser ingen positiv korrelasjon mellom Cr og de to andre, men Pb og Ni viser en god positiv korrelasjon nær grenseverdien for en sterk korrelasjon. Dette kan tyde på at Pb og Ni kan ha en felles kilde.

Alle verdiene for Cd falt innen tilstandsklasse II, som tyder på noe kontaminering. Det er mulig at noe kadmium tilføres vannet via utlekking fra landbruksområdene som gjødsles med naturgjødsel (Nookabkaew mfl., 2016). Zn og Cu viste de høyeste tilstandsklassene, der Zn hadde flest verdier innen tilstandsklasse IV mens Cu hadde verdier fordelt mellom tilstandsklasse IV og V. Disse viste også en forhøyet verdi i forhold til referansepunktet utenfor Gaula, se tabell 3.10. Som poengtert i teorien (jf. avsnitt 1.2.1) forteller den totale konsentrasjonen av metaller ingenting om biotilgjengelighet eller toksisitet, da det er metallens

spesiering som avgjør om det er giftig eller ikke. Flere studier har vist at det er frie (hydrerte) metallioner som er de mest giftige. Når det kommer til kobber er også hydroksylkomplekser veldig giftige (Florence, 1983). De fleste stabile komplekser og spesier som er adsorbent på kolloidale partikler er ikke giftige, bortsett fra lipidløselige komplekser, som kan penetrere biologiske membraner (Florence, 1983). Oppløst Cu i naturlig vann har en spesiering dominert av interaksjoner med oppløst organisk materiale (DOM), og dannelsen av stabile Cu-DOM komplekser. Disse regnes som ikke giftige (Hatje mfl., 2003). Det er likevel umulig å kunne fastslå hvilke spesieringer kobber foreligger ved i Nausthylla småbåthavn ut fra de analysene som er gjort i denne oppgaven. Derfor kan det ikke konkluderes om hvorvidt hverken kobber eller sink, eller noen av de andre tungmetall(oid)ene i sjøvann, stiller en risiko for miljøet i havnen.

Det er viktig å se på hvor mye av forurensningsstoffene som sedimenteres for å foreta en vurdering av kontamineringsstatus i havnen. Vannet er i konstant bevegelse, og så lenge det ikke forekommer mye sedimentering av miljøgiftene er det ikke bekymringsverdig for prosjektet denne masteren baseres på at vannet har forhøyede verdier. Som tidligere nevnt var det store forskjeller i havnen mellom lav- og høyvann, som tyder på en god vannutskiftning. Dette kan vanskeliggjøre sedimenteringen av partikler, som hjelper til å opprettholde lave verdier av giftene i sedimentet. Likevel kan det ikke fastslås om miljøgiftene i vannet vil kunne påvirke miljøet i havnen som diskutert ovenfor.

5. Konklusjon

Hovedhensikten med denne masteroppgaven var å utføre en miljøkartlegging av Nausthylla småbåthavn før en planlagt utvidelse av havnen. Sedimentprøvene hadde relativt lave konsentrasjoner av både tungmetall(oid)er og PAH, der alle tungmetall(oid)er hadde snittkonsentrasjoner lavere enn bakgrunnsverdiene fra Korsfjorden. Alle tungmetall(oid)er hadde verdier innen tilstandsklasse I «Bakgrunn» for alle prøvepunkt, bortsett fra krom og nikkel, som ble funnet ved høyere klassegrenser med flest verdier innen tilstandsklasse II, «God». Selv om dette tyder på noe kontaminering, vurderes det til å ha liten betydning for miljøstanden i havnen. Sjøvannsprøvene hadde jevnt over forhøyede verdier av tungmetall(oid)er sammenlignet med bakgrunnsnivået fra Gaula, der kun krom hadde en snittverdi i Nausthylla lavere enn snittverdien fra Gaula. Kun arsen ble funnet ved tilstandsklasse I «Bakgrunn» for alle prøvepunkt i sjøvannsprøvene, mens de andre tungmetallene falt inn under følgende tilstandsklasser: krom I-II, kadmium II, nikkel I-III, bly II-III, sink III-IV og kobber IV-V.

Det var av spesiell interesse å se på mulige kilder til kontaminering. Det antas at de fleste tungmetall(oid)ene i sedimentet kommer fra litogene kilder, da nivåene ligger under bakgrunnsnivå. Nivåene av tinn, arsen og kobber hadde lave verdier i sediment, som utelukker utlekking fra TBT holdig- og kobberholdig bunnstoff på båter og CCA-impregnering av trevirke. Det antas at en av hovedkildene til flere av tungmetall(oid)ene i sjøvannet er gjødsling som lekker ut i havnen fra nærliggende jordbruksareal.

PAH ble funnet ved generelt lave konsentrasjoner for de tre prøvepunktene, der de fleste forbindelser ble funnet innen tilstandsklasse I. Ved prøvepunkt 4 ble tre PAH-er plassert innen tilstandsklasse II, mens for prøvepunkt 8 og 13 ble fire forbindelser funnet innen den samme tilstandsklassen. Antracen og fluoranten ble funnet innen tilstandsklasse III ved ett prøvepunkt.

Havnen påvirkes en del av høy- og lavvann, som ligger til bakgrunn for antagelser om god vannutskiftning. Dette kan gjøre at miljøgiftene ikke rekker å sedimenteres, slik at sedimentet forblir relativt lite kontaminert om ingen nye kontamineringskilder introduseres. På bakgrunn av dette, og de lave nivåene av tungmetall(oid)er og PAH i sediment, vurderes båthavnen som minimalt forurenset. Det skal være trygt å utføre utgravninger og utvidelse av Nausthylla småbåthavn.

5.1 Anbefalinger for videre arbeid

I denne oppgaven ble det ikke utført analyse av glødetap eller kornstørrelse på sediment, som begge kan gi viktig informasjon vedrørende fordeling av forurensningsstoffer i sediment og vann. Dette gir hull i kartleggingen av miljøstanden, da disse parameterne kobles til konsentrasjon av miljøgifter i sediment og deres mobilitet, dermed også biotilgjengelighet. I tillegg ble det kun undersøkt for PAHer, dog det er mange andre organiske miljøgifter som ikke er kartlagt i havnen. Det kan derfor ikke konkluderes om noe vedrørende forurensning av andre miljøgifter enn de som er undersøkt i denne tesen.

En annen usikkerhet ved oppgaven er bekken som har utløp i havnen. Det ble ikke tatt prøver av vannet fra bekken på grunn av tidsbegrensninger. Dette var ønskelig da prøvetakingen fra bekken kunne forsterket/svekket antagelsen om enkelte kilder av tungmetall(oid)er fra land, samt tilført nye teorier.

Et siste punkt er at ufullstendig dekomponering gir en svakhet når det kommer til miljøkartlegging, her mest sannsynlig av silikater i prøvene. Det kan være tenkelig at noen av tungmetall(oid)ene reelt finnes ved høyere konsentrasjoner enn de som ble detektert.

6. Litteratur

- Alloway, B. J. (2013a) Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. I: Alloway, B. J. red. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3. utg:Springer, s. 11-50.
- Alloway, B. J. (2013b) Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. I: Alloway, B. J. red. *Introduction*. 3. utg:Springer, s. 3-10.
- Ammann, A. A. (2007) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS): A Versatile Tool. *Journal of Mass Spectrometry* [Internett], 42(4), s. 419-427. DOI:10.1002/jms.1206
- Amundsen, C. E., Berge, J. A., Bøe, E., Eggen, T. og Hylland, K. (2005) *Naturlig nedbrytning og biotilgjengelighet av tinnorganiske forbindelser i marine sedimenter*. TA-2091. Oslo: Statens forurensningstilsyn.
- Anyakora, C., Ogbeche, A., Palmer, P., Coker, H., Ukpo, G. og Ogah, C. (2005) GC/MS Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples from the Niger Delta Region. *Chemosphere* [Internett], 60(7), s. 990-997. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.12.073
- Atgin, R. S., El-Agha, O., Zararsiz, A., Kocatas, A., Parlak, H. og Tuncel, G. (2000) Investigation of the Sediment Pollution in Izmir Bay: Trace Elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [Internett], 55(7), s. 1151-1164. DOI:10.1016/S0584-8547(00)00231-7.
- Bakke, T., Breedveld, G., Eek, E., Helland, A., Hylland, K., Källqvist, T., Kibsgaard, A., Oen, A. og Ruus, A. (2007) *Veiledere for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann - Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter*. TA-2229. Oslo: Statens forurensningstilsyn.
- Balaram, V. og Rao, T. G. (2003) Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* [Internett], 24(6), s. 206-212. Tilgjengelig fra: <www.perkinelmer.co.kr/files/AP00092.pdf#page=14> [Lest 6. mars 2018].
- Bedard, D. L. (2001) Microbial Dechlorination of PCBs in Aquatic Sediments. I: Robertson, L. W. og Hansen, L. G. red. *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. Kentucky: The University Press of Kentucky, s. 27-32.
- Bhargava, A., Dlugogorski, B. Z. og Kennedy, E. M. (2002) Emission of Polyaromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Furans from Fires of Wood Chips. *Fire Safety Journal* [Internett], 37(7), s. 659-672. DOI: 10.1016/S0379-7112(02)00025-5
- Bilali, L. E., Rasmussen, P. E., Hall, G. E. M. og Fortin, D. (2002) Role of Sediment Composition in Trace Metal Distribution in Lake Sediments. *Applied Geochemistry* [Internett], 17(9), s. 1171-1181. DOI:10.1016/S0883-2927(01)00132-9.
- Bjervamoen, S. G., Bjørk, T. B., Elgen, M., Gaut, S., Hauan, G., Herman, S., Ilestad, I., Johnsen, C. C., Knapstad, H., Nordløy, M., Stoeckert, K., Stokkan, T. og Ottesen, R. T. (2006) *Spredning av miljøgifter fra tetteflater i Trondheim*. 2006.024. Trondheim: Norges geologiske undersøkelse.
- Brown, C. J. og Eaton, R. A. (2001) Toxicity of Chromated Copper Arsenate (CCA)-Treated Wood to Non-Target Marine Fouling Communities in Langstone Harbour, Portsmouth, UK. *Marine Pollution Bulletin* [Internett], 42(4), s. 310-318. DOI:10.1016/S0025-326X(00)00156-9

- Calmano, W., Hong, J. og Förstner, U. (1993) Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential. *Water Science & Technology* [Internett], 28(8-9), s. 223-235. Tilgjengelig fra: <<http://wst.iwaponline.com/content/28/8-9/223>> [Lest 27. april 2018].
- Calvert, S. E. og Pedersen, T. F. (1993) Geochemistry of Recent Oxidic and Anoxic Marine Sediments: Implications for the Geological Record. *Marine Geology* [Internett], 113(1-2), s. 67-88. DOI:10.1016/0025-3227(93)90150-T.
- Canals, I., Portal, J. A., Bosch, E. og Rosés, M. (2000) Retention of Ionizable Compounds on HPLC. 4. Mobile-Phase pH Measurement in Methanol/Water. *Analytical Chemistry* [Internett], 72(8), s. 1802-1809. DOI:10.1021/ac990943i
- Canals, I., Valkó, K., Bosch, E., Hill, A. P., & Rosés, M. (2001). Retention of Ionizable Compounds on HPLC. 8. Influence of Mobile-Phase pH Change on the Chromatographic Retention of Acids and Bases During Gradient Elution. *Analytical chemistry* [Internett], 73(20), s. 4937-4945. DOI:10.1021/ac0101454
- Cheatham, M. M., Sangrey, W. F. og White, W. M. (1993) Sources of error in external calibration ICP-MS analysis of geological samples and an improved non-linear drift correction procedure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [Internett], 48(3), s. 487-506. DOI:10.1016/0584-8547(93)80054-X
- Christie, G. L. (2000) Speciation. I: Fifield, F. W. og Haines, P. J. red. *Environmental Analytical Chemistry*. 2. utg.: Blackwell Science Ltd, s. 309-325.
- Claessens, H. A. og Straten, M. A. (2004) Review on the Chemical and Thermal Stability of Stationary Phases for Reversed-Phase Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A* [Internett], 1060(1-2), s. 23-41. DOI:10.1016/j.chroma.2004.08.098
- Clark, R. B. (2002) Marine Pollution. Oxford university press.
- Costa, L. G. (2013) Toxic Effects of Pesticides. I: Klaassen, C. D. red. *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. 8. utg. USA: McGraw-Hill Education, s. 933-980.
- Crane, K., Galasso, J., Brown, C., Cherkashov, G., Ivanov, G., Petrova, V. og Vanstayan, B. (2001) Northern Ocean Inventories of Organochlorine and Heavy Metal Contamination. *Marine Pollution Bulletin* [Internett], 43(1-6), s. 28-60. DOI:10.1016/S0025-326X(01)00084-4.
- Dao, L., Morrison, L. og Zhang, C. (2012) Bonfires as a Potential Source of Metal Pollutants in Urban Soils, Galway, Ireland. *Applied Geochemistry* [Internett], 27(4), s. 930-935. DOI:10.1016/j.apgeochem.2012.01.010.
- Davidson, C. M. (2013) Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. I: Alloway, B. J. red. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3. utg.: Springer, s. 97-140.
- Dionex Corporation (2011) Dionex ASE 150 Accelerated Solvent Extractor Operator's Manual. Doc No. 065207, Revision 03.
- Dowson, P. H., Bubb, J. M. og Lester, J. N. (1993) Temporal Distribution of Organotins in the Aquatic Environment: Five Years After the 1987 UK Retail Ban on TBT Based Antifouling Paints. *Marine Pollution Bulletin* [Internett], 26(9), s. 487-494. DOI:10.1016/0025-326X(93)90465-V
- Erickson, M. D. (2001) Introduction: PCB Properties, Uses, Occurrence, and Regulatory History. I: Robertson, L. W. og Hansen, L. G. red. *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. Kentucky: The University Press of Kentucky, s. xi-xxx.

- Facchinelli, A., Sacchi, E. og Mallen, L. (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental pollution* [Internett], 114(3), s. 313-324. DOI:10.1016/S0269-7491(00)00243-8
- Fiedler, H. (2001) Global and Local Disposition og PCBs. I: Robertson, L. W. og Hansen, L. G. red. *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. Kentucky: The University Press of Kentucky, s. 11-16.
- Fifield, F. W. (2000a) Atomic Spectrometry. I: Fifield, F. W. og Haines, P. J. red. *Environmental Analytical Chemistry*. 2. utg.: Blackwell Science Ltd, s. 134-160.
- Fifield, F. W. (2000b) Separation Techniques. I: Fifield, F. W. og Haines, P. J. red. *Environmental Analytical Chemistry*. 2. utg.: Blackwell Science Ltd, s. 91-117.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I. og Bendicho, C. (2004) Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment* [Internett], 330(1-3), s. 115-129. DOI:10.1016/j.scitotenv.2004.03.038.
- Finizio, A., Vighi, M. og Sandroni, D. (1997) Determination of n-octanol/water partition coefficient (K_{ow}) of pesticide critical review and comparison of methods. *Chemosphere* [Internett], 34(1), s. 131-161. DOI:10.1016/S0045-6535(96)00355-4
- Florence, T. M. (1983) Trace element speciation and aquatic toxicology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [Internett], 2(7), s. 162-166. DOI:10.1016/0165-9936(83)87023-X
- Forskrift om forbud mot CCA-impregnering. Forskrift om forbud mot bruk av CCA-impregnert trevirke.
- Gangaiya, P., Tabudravu, J., South, R. og Sotheeswaran, S. (2001) Heavy metal contamination of the Lami coastal environment, Fiji. *The South Pacific Journal of Natural and Applied Sciences* [Internett], 19(1), s. 24-29. DOI:10.1071/SP01005
- Gaur, V. K., Gupta, S. K., Pandey, S. D., Gopal, K. og Misra, V. (2005) Distribution of Heavy Metals in Sediment and Water of River Gomti. *Environmental Monitoring and Assessment* [Internett], 102(1-3), s. 419-433. DOI:10.1007/s10661-005-6395-6.
- Giergielewicz-Możajska, H., Dąbrowski, Ł. Og Namieśnik, J. (2001) Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the Analysis of Environmental Solid Samples — Some Aspects of Theory and Practice. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [Internett], 31(3), s. 149-165. DOI:10.1080/20014091076712
- Gillis, C. A., Bonnevie, N. L., Su, S. H., Huntley, S. L. og Wenning, R. J. (1995) DDT, DDD and DDE Contamination of Sediment in the Newark Bay Estuary, New Jersey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* [Internett], 23(1), s. 85-92. Tilgjengelig fra: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00213973>> [Lest 18. april 2018].
- Gonzalez, M. H., Souza, G. B., Oliveira, R. V., Forato, L. A., Nóbrega, J. A. og Nogueira, A. R. A. (2009) Microwave-Assisted Digestion Procedures for Biological Samples with Diluted Nitric Acid: Identification of Reaction Products. *Talanta* [Internett], 79(2), s. 396-401. DOI:10.1016/j.talanta.2009.04.001.
- Grant, S. B., Kim, J. H. og Poor, C. (2001) Kinetic Theories for the Coagulation and Sedimentation of Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* [Internett], 238(2), s. 238-250. DOI:10.1006/jcis.2001.7477.
- GraphPad (u. å.) *t-test calculator* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<https://www.graphpad.com/quickcalcs/ttest1/>> [Lest 05. Mai 2018].
- Grubbs, F. E. (1969) Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. *Technometrics* [Internett], 11(1), s. 1-21. DOI:10.2307/1266761

- Haritash, A. K. og Kaushik, C. P. (2009) Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Journal of Hazardous Materials* [Internett], 169(1-3), s. 1-15. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.03.137.
- Harmelin-Vivien, M., Bodiguel, X., Charmasson, S., Loizeau, V., Mellon-Duval, C., Tronczynski, J. og Cossa, D. (2012) Differential biomagnification of PCB, PBDE, Hg and Radiocesium in the food web of the European hake from the NW Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* [Internett], 64(5), s. 974-983. DOI:10.1016/j.marpolbul.2012.02.014.
- Harmens, H., Foan, L., Simon, V. og Mills, G. (2013) Terrestrial Mosses as Biomonitors of Atmospheric POPs Pollution: A Review. *Environmental Pollution* [Internett], 173(1), s. 245-254. DOI:10.1016/j.envpol.2012.10.005.
- Hatje, V., Apte, S. C., Hales, L. T. og Birch, G. F. (2003) Dissolved trace metal distributions in port jackson estuary (sydney harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin* [Internett], 46(6), s. 719-730. DOI:10.1016/S0025-326X(03)00061-4
- Hibbert, B. og Gooding, J. (2006) *Data Analysis for Chemistry: an Introductory Guide for Student and Laboratory Scientists*. New York: Oxford University Press.
- Hughes, R. C., Müräu, P. C. og Gundersen, G. (1971) Ultra-Pure Water – Preparation and Quality. *Analytical Chemistry* [Internett], 43(6), s. 691-696. DOI:10.1021/ac60301a006.
- IDEX (u. å.) HPLC Center [Internett]. Tilgjengelig fra: <<https://www.idex-hs.com/education-and-tools/educational-materials/hplc-center>> [Lest 21. mai 2018].
- Imai, G. (1981) Experimental Studies on Sedimentation Mechanism and Sediment Formation of Clay Materials. *Soils and Foundations* [Internett], 21(1). DOI:10.3208/sandf1972.21.7.
- Ip, C. C. M., Li, X., Zhang, G., Wai, O. W. H. og Li, Y. (2007) Trace Metal Distribution in Sediments of the Pearl River Estuary and the Surrounding Coastal Area, South China. *Environmental Pollution* [Internett], 147(2), s. 311-323. DOI:10.1016/j.envpol.2006.06.028.
- Islam, M. S. og Tanaka, M. (2004) Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine pollution bulletin* [Internett], 48(7-8), s. 624-649. DOI:10.1016/j.marpolbul.2003.12.004
- ISO (2004) *Vannundersøkelse – Prøvetaking – Del 19: Veiledning i sedimentprøvetaking i marine områder*. ISO 5667-19:2004. Oslo: Standard Norge.
- IUPAC (2014) *Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”)*. 2. utg. Oxford: Blackwell Scientific Publications. DOI:10.1351/goldbook.
- Jakubowski, N., Moens, L. og Vanhaecke, F. (1998) Sector Field Mass Spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [Internett], 53(13), s. 1739-1763. DOI:10.1016/S0584-8547(98)00222-5.
- Jartun, M. og Volden, T. (2004) *Miljøstanden ved Opplagsplasser og Pussesteder ved 11 Småbåthavner i Trøndelag*. NGU-rapport, 2005.012. Trondheim: Norges Geologiske Undersøkelse.
- Jenssen, I. H. (2014) *Studier av elveosser og elveutløp i større elver i Trondheimsfjorden* [masteroppgave]. Trondheim: Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- Kashani, A. og Mostaghimi, J. (2010) Aerosol Characterization of Concentric Pneumatic Nebulizer Used in Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry (ICP-MS). *Atomization and Sprays*, 20(5). s. 415-433. DOI:10.1615/AtomizSpr.v20.i5.40

- Khalili, N. R., Scheff, P. A. og Holsen, T. M. (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric environment* [Internett], 29(4), s. 533-542. DOI:10.1016/1352-2310(94)00275-P
- Kim, G. B., Maruya, K. A., Lee, R. F., Lee, J, Koh, C. og Tanabe, S. (1999) Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* [Internett], 38(1), s. 7-15. DOI:10.1016/S0025-326X(99)80006-X.
- Kingston, H. M. og Walter, P. J. (1998) The Art and Science of Microwave Sample Preparations for Trace and Ultratrace Elemental Analysis. I: Montaser, A. red. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. USA: Wiley-VCH, s. 33-82.
- Kitson, F. G., Larsen, B. S. og McEwen, C. N. (1996) *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: a Practical Guide*. California: Academic Press, Inc.
- Langmyhr, F. J. og Paus, P. E. (1968) The Analysis of Inorganic Siliceous Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry and the Hydrofluoric Acid Decomposition Technique. *Analytica Chimica Acta* [Internett], 43(1), s. 397-408. DOI:10.1016/S0003-2670(00)89236-3
- Larsen, L., Evenset, A., Berg, I. A. og Skjegstad, N. (2003) *Opprydding av Forurenset Sediment i Tromsø Havn; Kartlegging av Kilder til Forurensning i Tromsø Indre Havneområde og Tromsøysund*. Apn-412.2508.02. Tromsø: Akvaplan-niva.
- Leal L.C. og Mikkelsen Ø. (2014) *Environmental Studies of Marine Sediments and Seawater in the Trondheim Fjord, Norway*. NTNU Rapport. Trondheim: Institutt for Kjemi, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- Lemieux, P. M., Lutes, C. C. og Santoianni, D. A. (2004) Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in energy and combustion science* [Internett], 30(1), s. 1-32. DOI:10.1016/j.pecs.2003.08.001
- Lichte, F. E., Meier, A. L. og Crock, J. G. (1987) Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* [Internett], 59(8), s. 1150-1157. DOI:10.1021/ac00135a018
- Lundanes, E., Reubsæet, L. og Greibrokk, T. (2014) *Chromatography*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Løvås, G. G. (1999) *Statistikk – for universiteter og høyskoler*. Oslo: Universitetsforlag.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K. og Lee, S. C. (2006) *The Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals Volume I: Introduction and Hydrocarbons*. 2. utg., Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Magnusson, B. (2014) *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 2. utg. ISBN 978-91-87461-59-0. Tilgjengelig fra: <<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>> [Lest 09. mai 2018].
- Manoli, E. og Samara, C. (1999) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Waters: Sources, Occurrence and Analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [Internett], 18(6), s. 417-428. DOI:10.1016/S0165-9936(99)00111-9.
- Mattilsynet (2013) *Tungmetall(oid)er og andre grunnstoffer* [Internett]. Tilgjengelig fra: <https://www.mattilsynet.no/mat_og_vann/uonskede_stofferimaten/miljogifter/tungmetaller_og_andre_grunnstoffer.6000> [Lest 06. februar 2018].
- Matuszewski, B. K., Constanzer, M. L. og Chavez-Eng, C. M. (2003) Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC-MS/MS. *Analytical Chemistry* [Internett], 75(13), s. 3019-3030. DOI:10.1021/ac020361s
- Meyer, V. R. (2013) *Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures*. 3. utg. Weinheim: Wiley-VCH.

- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M. og Sánchez, J. (2006) Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* [Internett], 65(5), s. 863-872. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.03.016
- Micó, C., Peris, M., Sánchez, J. og Recatalá, L. (2007) Trace Element Analysis via Open-Vessel or Microwave-Assisted Digestion in Calcareous Mediterranean Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [Internett], 39(5-6), s. 890-904. DOI:10.1080/00103620701881246
- Milestone (2008) *UltraCLAVE: The Next Generation Microwave Digestion System* [Brochure]. Tilgjengelig fra: <<http://milestonesci.com.powweb.com/files/UC-Brochure.pdf>> [Lest 12. april 2018].
- Miljødirektoratet (2008) *DDT i Mjøsa-sedimenter* [Internett]. Tilgjengelig fra: <http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/Old-klif/2008/Januar_2008/DDT_i_Mjosa_sedimenter/> [Lest 15. april 2018].
- Miljødirektoratet (2017a) *Bly og blyforbindelser* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<http://www.miljostatus.no/bly>> [Lest 10. mai 2018].
- Miljødirektoratet (2017b) *Forurensset sjøbunn* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<http://www.miljostatus.no/tema/kjemikalier/forurensset-sjobunn/>> [Lest 6. februar 2018].
- Miljødirektoratet (2017c) *Miljøgifter* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<http://www.miljostatus.no/tema/kjemikalier/>> [Lest 7. februar 2018].
- Miljødirektoratet (2017d) *Prioritetslisten* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<http://www.miljostatus.no/Prioritetslisten>> [Lest 14. mai 2018].
- Miljødirektoratet (2017e) *TBT og andre organiske tinnforbindelser* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<http://www.miljostatus.no/tbt>> [Lest 17. april 2018].
- Muller, A. L. H., Oliveria, J. S. S., Mello, P. A., Muller, E. I. og Flores, E. M. M. (2015) Study and Determination of Elemental Impurities by ICP-MS in Active Pharmaceutical Ingredients Using Single Reaction Chamber Digestion in Compliance with USP Requirements. *Talanta* [Internett], 136(1), s. 161-169. DOI:10.1016/j.talanta.2014.12.023
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D. og Sreekanth, T. V. M. (2010) Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: a Review. *Environmental Chemistry Letters* [Internett], 8(3), s. 199-216. DOI:10.1007/s10311-010-0297-8.
- Nookabkaew, S., Rangkadilok, N., Prachoom, N. og Satayavivad, J. (2016) Concentrations of trace elements in organic fertilizers and animal manures and feeds and cadmium contamination in herbal tea (*Gynostemma pentaphyllum* Makino). *Journal of agricultural and food chemistry* [Internett], 64(16), s. 3119-3126. DOI:10.1021/acs.jafc.5b06160
- Norges geologiske undersøkelse. (2014) *Metaller* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<https://www.ngu.no/emne/metaller>> [Lest 19. mars 2018].
- Panteeva, S. V., Gladkochoub, D. P., Donskaya, T. V., Markova, V. V. og Sandimirova, G. P. (2003) Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica Acta Part B* [Internett], 58(2), s. 341-350. DOI:10.1016/S0584-8547(02)00151-9
- Pascall, M. A., Zabik, M. E., Zabik, M. J. og Hernandez, R. J. (2005) Uptake of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from an Aqueous Medium by Polyethylene, Polyvinyl Chloride, and Polystyrene Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [Internett], 53(1), s. 164-169. DOI:10.1021/jf048978t.
- Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X. og Qiu, G. (2009) The Remediation of Heavy Metals Contaminated Sediment. *Journal of Hazardous Materials* [Internett], 161(2-3), s. 633-640. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.04.061.

- Pesek, J. J. og Matyska, M. T. (2005) Hydride-based silica stationary phases for HPLC: Fundamental properties and applications. *Journal of separation science* [Internett], 28(15), s. 1845-1854. DOI:10.1002/jssc.200500201
- Pintado-Herrera, M. G., González-Mazo, E. og Lara-Martín, P. A. (2016) In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gaschromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A* [Internett], 1429(1), s. 107-118. DOI:10.1016/j.chroma.2015.12.040
- Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N. og Pohl, C. (1996) Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry* [Internett], 68(6), s. 1033-1039. DOI:10.1021/ac9508199
- Rubio, B., Nombela, M. A. og Vilas, F. (2000) Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine pollution bulletin* [Internett], 40(11), s. 968-980. DOI:10.1016/S0025-326X(00)00039-4
- Rudnick, S. M. og Chen, R. F. (1998) Laser-Induced Fluorescence of Pyrene and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Seawater. *Talanta* [Internett], 47(4), s. 907-919. DOI:10.1016/S0039-9140(98)00160-X.
- Rule, J. H. (1986) Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and Lower Chesapeake Bay area sediments. *Environmental Geology and Water Sciences* [Internett], 8(4), s. 209-219. DOI:10.1007/BF02524948
- Samanta, S. K., Singh, O. V. og Jain, R. K. (2002) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Pollution and Bioremediation. *Trends in Biotechnology* [Internett], 20(6), s. 243-248. DOI:10.1016/S0167-7799(02)01943-1.
- Ščančar, J., Milačič, R. og Horvat, M. (1999) Comparison of Various Digestion and Extraction Procedures in Analysis of Heavy Metals in Sediments. *Water, Air and Soil Pollution* [Internett], 118(1-2), s. 87-99. DOI:10.1023/A:1005187602820
- Schellinger, A. P. og Carr, P. W. (2006) Isocratic and Gradient Elution Chromatography: A Comparison in Terms of Speed, Retention reproducibility and Quantitation. *Journal of Chromatography A* [Internett], 1109(2), s. 253-266. DOI:10.1016/j.chroma.2006.01.047
- Sigma-Aldrich (2009) *HPLC Troubleshooting Guide*. T100826E. St. Louis: Sigma-Aldrich Co.
- Silva, C. A. R., Lacerda, L. D. og Rezende, C. E. (1990) Metals Reservoir in a Red Mangrove Forest. *Biotropica* [Internett], 22(4), s. 339-345. DOI:10.2307/2388551.
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V. K. og Malik, A. (2005) Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments – a Tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology* [Internett], 312(1-4), s. 14-27. DOI:10.1016/j.jhydrol.2005.01.021.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. og Crouch, S. R. (2004) *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 8. utg. USA: Brooks/ Cole.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. og Crouch, S. R. (2014) *Skoog and West's Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. utg. USA: Brooks/ Cole.
- Soto-Jiménez, M. F. og Páez-Osuna, F. (2001) Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [Internett], 53(3), s. 259-274. DOI:10.1006/ecss.2000.0814
- Statens Forurensningstilsyn (2002) *Kontroll av CCA-impregnert tre*. TA-2016. Oslo: Statens Forurensningstilsyn.

- Statens Forurensningstilsyn (2003) *Bruk og avfallsbehandling av impregnert trevirke*. TA-1944. Oslo: Statens Forurensningstilsyn.
- St.meld. nr. 14 (2006-2007). *Sammen for et giftfritt miljø – forutsetninger for en tryggere fremtid*.
- Stumm, W. og Morgan, J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*. 3. utg. John Wiley & Sons, Inc.
- Suresh, G., Sutharsan, P., Ramasamy, V. og Venkatachalapathy, R. (2012) Assessment of Spatial Distribution and Potential Ecological Risk of the Heavy Metals in Relation to Granulometric Contents of Veeranam Lake Sediments, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [Internett], 84(1), s. 117-124.
DOI:10.1016/j.ecoenv.2012.06.027.
- Swartz, M. (2010) HPLC Detectors: A Brief Review. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* [Internett], 33(1), s. 1130-1150.
DOI:10.1080/10826076.2010.484356
- Sørensen, P. (2011) *Prioriterte miljøgifter. Nasjonale Utslipp - Status 2008*. TA-2738. Oslo: Klima- og forurensningsdirektoratet.
- Tam, N. F. Y. og Wong, Y. S. (2000) Spatial Variation of Heavy Metals in Surface Sediments of Hong Kong Mangrove Swamps. *Environmental Pollution* [Internett], 110(2), s. 195-205. DOI:10.1016/S0269-7491(99)00310-3.
- Tanase, I. G., Popa, D. E., Udriștioiu, G. E., Bunaciu, A. A. og Aboul-Enein, H. Y. (2014) Validation and Quality Control of an ICP-MS Method for the Quantification and Discrimination of Trace Metals and Application in Paper Analysis: An Overview. *Critical reviews in analytical chemistry* [Internett], 44(4), s. 311-327.
DOI:10.1080/10408347.2013.863141
- Thomson, E. A., Luoma, S. N., Johansson, C. E. og Cain, D. J. (1984) Comparison of sediments and organisms in identifying sources of biologically available trace metal contamination. *Water Research* [Internett], 18(6), s. 755-765. DOI:10.1016/0043-1354(84)90172-6
- Tokar, E. J., Boyd, W. A., Freedman, J. H. og Waalkes, M. P. (2013) Toxic Effects of Metals. I: Klaassen, C. D. red. *Casarett & Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. 8. utg. USA: Mc Graw Hill Education, s. 981-1030.
- Ward, N. I. (2000) Trace Elements. I: Fifield, F. W. og Haines, P. J. red. *Environmental Analytical Chemistry*. 2. utg.: Blackwell Science Ltd, s. 360-392.
- Welch, C. J. (2000) The Determination of Trace Amount of Organic Compounds. I: Fifield, F. W. og Haines, P. J. red. *Environmental Analytical Chemistry*. 2. utg.: Blackwell Science Ltd, s. 429-451.
- Windom, H. L., Schropp, S. J., Calder, F. D., Ryan, J. D., Smith Jr, R. G., Burney, L. C., Lewis, F. G. og Rawlinson, C. H. (1989) Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science & Technology* [Internett], 23(3), s. 314-320. Tilgjengelig fra: <pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00180a008> [Lest 07. mai 2018].
- Wolf, R. E. (2005) *What is ICP-MS?* [Internett]. Tilgjengelig fra: <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html> [Lest 26. februar 2018].
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C. og Posmentier, E. S. (2006) Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the total environment* [Internett], 355(1-3), s. 176-186. DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.02.026
- Zotou, A. (2012) An Overview of Recent Advances in HPLC Instrumentation. *Central European Journal of Chemistry* [Internett], 10(3), s. 554-569. DOI:10.2478/s11532-011-0161-0

Zwolsman, J. J. G., Berger, G. W. og Van Eck, G. T. M. (1993) Sediment Accumulation Rates, Historical Input, Postdepositional Mobility and Retention of Major Elements and Trace Metals in Salt Marsh Sediments of the Scheldt Estuary, SW Netherlands. *Marine Chemistry* [Internett], 44(1), s. 73-94. DOI:10.1016/0304-4203(93)90007-B.

Vedlegg A: Rådata fra ICP-MS analyse sediment

For alle tabeller i vedlegg A er isotopnummer oppgitt for hvert grunnstoff, samt oppløsning (LR = lav oppløsning, MR = medium oppløsning, HR = høy oppløsning).

Tabell A.1. Rådata for analyse av jern, aluminium, magnesium og kalsium i sedimentprøver. Verdier oppgitt i $\mu\text{g/g}$ tørrvekt. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	Fe ⁵⁷ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %	Al ²⁷ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %	Mg ²⁵ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %	Ca ⁴³ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %
1	37718	2,3	33355	3,8	17932	1,7	25406	2,3
1 Repeat	36319	1,6	33550	1,4	17512	2,9	25211	1,4
2	31648	2,9	28414	1,9	14278	3,6	24120	2
3	35446	1,1	32219	1,2	16944	2,5	21957	0,5
4	28793	1,1	25208	2,5	13438	2,4	26110	4,8
5	34826	1,5	30789	2,4	16291	2,7	24053	2,5
6	30274	3,2	27261	1	14107	0,9	20962	1,5
7	36656	4,1	32673	4,7	17029	3	23737	3,7
8	31174	2,3	26450	1,8	14880	2	23471	3,4
9	32626	3,4	28146	2,8	15081	1,3	22814	2,9
10	26453	2,4	23455	3,9	11681	5,4	22596	3,5
10 Repeat	26393	3,8	24067	2,7	12108	4,8	23170	2,9
11	30041	2,3	26721	2	13670	4,8	20056	1,5
12	29097	2,5	27149	1,9	13454	2,8	19224	1
13	38658	3,9	33358	3,1	18456	1,4	17679	3,3
14	22178	6,1	17330	2,7	9431	3,4	50896	1,9
14 Repeat	23786	2,4	18209	2,6	9321	2,1	45988	0,2
16	22089	2	19801	2,8	13427	3,2	59644	2,9
17	22397	2,3	20774	3,2	12776	0,7	78646	1,9
18	15492	1,8	13753	2,8	8539	3	141103	3,3
19	14934	2,1	12646	2,5	7782	3,1	135813	1,5
20	10930	1,8	8993	2,6	5968	4,5	132046	1,6
21	12998	2,3	11169	3,9	7805	1,8	160457	1,3
22	15105	1,6	13212	2,6	8506	4,9	130288	2
23	16086	1,2	13174	3,3	7738	1,8	119533	1,2

Tabell A.2. Rådata for analyse av silisium, natrium, kalium og mangan i sedimentprøver. Verdier oppgitt i $\mu\text{g/g}$ tørrvekt. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	Si ²⁹ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %	Na ²³ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %	K ³⁹ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %	Mn ⁵⁵ (MR) $\mu\text{g/g}$	RSD %
1	2310	3,2	4120	1,8	9471	4,3	604	2,6
1 Repeat	2416	2,3	4314	1,6	9639	2	618	3,2
2	2755	0,8	3698	0,3	8147	3,8	549	2,9
3	2561	1,6	5437	2,5	9892	2,8	763	1,4
4	2119	3,3	5756	2,7	6739	8	582	1,4
5	2537	2,6	5429	2,7	9210	0,9	632	2
6	2422	1	5399	2,6	7553	0,3	544	2,4
7	2549	2,1	6006	2,7	9817	1,8	581	2,2
8	2158	2	9886	2,8	7715	3,7	532	3,2
9	2333	0,8	5909	1,6	8138	4,4	575	2,2
10	1926	3,7	5192	2,7	6247	7,1	490	4
10 Repeat	2046	2,7	5221	3,7	6014	5,4	484	3,8
11	2171	3,7	6558	2,7	7305	7,1	499	2,9
12	2316	1,2	5655	5,8	7270	6	511	1,9
13	2082	3,4	6419	3,6	10097	2,9	607	2,9
14	1905	1,6	4413	1,7	4183	1,5	542	2,2
14 Repeat	2094	1	4351	3	3962	1,9	601	0,7
16	2315	2,3	34890	0,7	7249	2,9	315	3,3
17	1883	1,6	23374	2,5	7122	1,6	347	1
18	2292	3,3	11103	3	3800	3,4	319	3
19	1765	0,5	9166	1,1	3271	5	330	1
20	1838	2,8	5576	2,4	2301	5,6	285	2,7
21	2385	1,9	9420	5,2	2882	2,8	304	2,9
22	2240	3,6	11055	4,2	3809	4,7	313	2,4
23	1948	5,2	6661	3,7	2785	5	544	0,2

Tabell A.3. Rådata for analyse av fosfor, svovel, kobolt og tinn i sedimentprøver. Verdier oppgitt i µg/g tørrvekt. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	P ³¹ (MR) µg/g	RSD %	S ³⁴ (MR) µg/g	RSD %	Co ⁵⁹ (MR) µg/g	RSD %	Sn ¹¹⁸ (MR) µg/g	RSD %
1	648	1,9	1185	1,2	14,18	1,5	0,076	16,1
1 Repeat	656	2,3	1198	0,1	14,00	1,7	0,046	13,6
2	582	4	1578	1,6	11,48	3,5	0,091	19,3
3	642	2,8	1463	0,7	12,68	1,6	0,100	19,2
4	679	5,5	941	5,7	10,65	5,3	0,127	8,5
5	653	3,8	984	3,7	12,07	3,4	0,082	31,7
6	596	4,3	1348	6,1	10,67	2,7	0,105	18,6
7	634	3,5	1865	2,6	13,07	2,7	0,134	11,4
8	624	1,7	1677	3,4	10,74	1,8	0,151	12
9	680	0,4	1541	4,2	11,31	2,2	0,072	19
10	565	1,6	1235	4,3	8,75	2,8	0,149	5
10 Repeat	575	3,8	1283	2,6	9,20	3,7	0,158	34,3
11	616	3,6	2062	3,9	9,97	0,3	0,114	15,1
12	632	1,6	1850	3,7	10,16	1,8	0,149	15
13	655	1,6	3045	0,9	12,67	2,4	0,185	6,7
14	577	4,6	1979	0,8	6,12	1	0,186	12,7
14 Repeat	574	0,4	2010	1,6	7,00	2,5	0,167	6
16	831	3,4	4673	6,5	7,05	2,4	0,819	12,3
17	866	0,7	3584	1,9	7,28	5,2	0,624	8,7
18	516	2,8	1930	4,8	4,51	4,2	0,318	2,1
19	594	3,3	1581	0,7	4,23	4,9	0,127	16,2
20	347	3,1	1027	5,3	2,73	4,2	0,115	11,8
21	419	3,8	1593	0,5	3,67	4,1	0,117	25,5
22	574	1,4	1923	4	4,51	2,7	0,390	17,9
23	437	2,6	1198	4	4,28	1,5	0,080	8,7

Tabell A.4. Rådata for analyse av sink, krom, nikkel og kadmium i sedimentprøver. Verdier oppgitt i µg/g tørrvekt. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	Zn ⁶⁷ (MR) µg/g	RSD %	Cr ⁵³ (MR) µg/g	RSD %	Ni ⁶² (MR) µg/g	RSD %	Cd ¹¹⁴ (MR) µg/g	RSD %	Cd ¹¹¹ (MR) µg/g	RSD %
1	61,37	5,4	96,19	2,3	46,60	4,7	0,058	7,3	0,093	35,5
1 Repeat	61,88	5,2	100,35	2,1	45,42	4,5	0,048	15,9	0,115	24,9
2	50,22	5,6	76,13	2,5	35,75	4,9	0,093	28,6	0,109	30,8
3	56,27	9,7	91,21	1,4	39,86	5,9	0,068	25	0,084	13,5
4	40,69	5,7	72,04	3,6	30,19	6,4	0,072	14,8	0,085	11,9
5	50,24	4,2	87,64	5,2	37,91	10,3	0,060	17,1	0,111	25
6	46,37	6	75,66	6,2	30,86	5,9	0,090	9,9	0,066	20,4
7	60,15	9,4	92,48	2	43,01	3,3	0,085	15,1	0,118	29,8
8	48,14	2,4	72,63	1,2	31,84	4,4	0,068	24,5	0,106	14,5
9	46,74	8,4	78,14	2,4	35,30	5,1	0,076	2,8	0,107	28,9
10	37,62	9	60,45	2,9	25,82	3,7	0,068	11,9	0,074	27
10 Repeat	39,53	2,9	62,12	2,7	24,23	6	0,087	16,2	0,073	34,3
11	47,67	11,1	73,72	1,3	29,95	4,5	0,090	9,9	0,096	30
12	46,23	2,7	73,67	3,9	31,28	4,2	0,081	17,6	6,440	170,4
13	67,06	10,7	95,73	3	40,47	4,8	0,084	4,8	0,074	34,4
14	34,46	9,3	43,47	3	17,03	11,8	0,104	9,7	0,106	6,4
14 Repeat	31,70	6,2	44,38	0,9	16,67	7,4	0,082	2,9	0,092	13,4
16	63,81	2,7	56,88	1,5	27,56	12,7	0,344	3,1	0,346	17,9
17	70,96	7,9	58,24	1,8	29,48	3,2	0,287	6,6	0,308	12
18	292,59	3,5	36,86	4,9	16,16	11,2	0,160	16,9	0,148	28
19	35,13	10,3	35,81	2,8	14,47	10,8	0,174	5	0,152	21,9
20	15,81	10,8	23,21	2	8,14	6,4	0,057	21,7	0,059	10,2
21	22,90	10,4	30,95	0,8	11,82	12,5	0,089	12,3	0,107	17,1
22	38,16	3,5	38,37	5,4	16,08	9,1	0,101	11,3	0,111	23,1
23	23,79	4,8	31,29	6	12,06	10,1	0,097	2,4	0,092	10,8

Tabell A.5. Rådata for analyse av bly, arsen, kvikksølv og kobber i sedimentprøver. Verdier oppgitt i $\mu\text{g/g}$ tørrvekt. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	Pb ²⁰⁸ (MR)	RSD	As ⁷⁵ (HR)	RSD	Hg ²⁰² (LR)	RSD	Cu ⁶⁵ (MR)	RSD
	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
1	8,60	3,8	2,86	11,3	0,008	6,4	23,58	3
1 Repeat	8,65	2	2,79	5,1	0,007	3,6	23,12	2
2	7,49	2,8	2,32	27,5	0,002	8,2	18,97	11,8
3	8,37	2	2,59	8,6	0,002	6,6	19,14	2,4
4	7,52	2,3	2,90	1,8	0,000	13,2	16,78	7,7
5	7,93	3,3	2,36	11,4	0,001	3,7	18,50	1,1
6	7,20	3,4	2,46	4,9	0,004	9,8	16,82	2,4
7	9,60	2,3	2,92	10,1	0,002	2,2	22,40	1,8
8	6,80	15,5	2,94	8,5	0,003	14,6	17,40	3,3
9	7,73	2,7	2,67	8,1	0,005	2,2	23,24	1,2
10	6,61	2,9	2,40	13,6	0,005	2,7	14,48	3,7
10 Repeat	6,57	3,2	2,40	10,4	0,008	7,1	14,90	4,7
11	6,83	2,5	2,27	10,1	0,003	2,2	19,31	3,4
12	7,06	0,5	4,95	12,8	0,002	9,5	20,87	1,1
13	8,69	2,9	3,57	13	0,004	5,2	22,45	2,4
14	4,98	1,1	2,09	8,4	0,000	3,3	11,58	5,9
14 Repeat	5,39	4,4	3,10	11,5	0,001	4,1	10,41	3,3
16	10,84	2,9	5,92	2,1	0,045	4,7	18,71	3,1
17	10,86	2,9	5,05	3,9	0,052	5,4	18,62	2
18	6,91	1,5	1,81	5,2	0,024	4,5	8,41	0,7
19	5,77	0,9	2,49	8,8	0,019	10,3	6,90	8,3
20	3,04	1	1,15	17,7	0,004	4,6	2,06	3,1
21	4,80	1,7	1,01	30	0,011	3,3	5,32	3,6
22	6,64	0,8	2,25	16,1	0,020	2,7	9,01	0,7
23	4,04	1,5	1,21	8,1	0,006	5,4	3,52	4,6

Vedlegg B: Rådata fra ICP-MS analyse sjøvann

For alle tabeller i vedlegg B er isotopnummer oppgitt for hvert grunnstoff, samt oppløsning (LR = lav oppløsning, MR = medium oppløsning, HR = høy oppløsning).

Tabell B.1. Rådata for analyse av jern, aluminium, kalsium, silisium og mangan i sjøvannsprøver. Verdier oppgitt i µg/L. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	Fe ⁵⁶ (MR)		Al ²⁷ (MR)		Ca ⁴³ (MR)		Si ²⁹ (MR)		Mn ⁵⁵ (MR)	
	µg/L	%	µg/L	%	µg/L	%	µg/L	%	µg/L	%
6.1	2,811	10,8	2,966	12,4	373808	7,7	228	10,9	1,566	4,7
6.2	2,060	9	2,845	14,2	387687	9	204	8,7	1,151	6,2
7.1	3,224	4,2	2,904	12,6	386857	7,9	229	8,1	1,322	1,1
7.2	2,125	1,6	2,570	10,3	358366	5	197	7	1,277	9,1
8.1	2,740	1,1	2,843	9,3	391436	4,9	168	9,8	1,507	13,5
8.2	2,512	3,5	2,549	11,9	365682	6	155	5,6	1,528	3,7
9.1	2,728	5,7	3,082	23,1	404081	8,4	100	5,5	1,614	8
9.2	2,992	7,4	2,907	7,5	382081	6,6	161	9,9	1,871	9,5
10.1	3,876	3,6	3,199	18,4	379958	5,8	211	7,9	1,872	3,7
10.2	3,024	4,2	2,912	11	379085	7,3	160	11,8	1,695	8,4
11.1	1,993	6,4	2,448	9,3	375048	6,3	168	11	1,477	6
11.2	4,504	4,4	2,552	10,8	363556	6,7	238	9,4	1,832	4,5
16	1,610	3,3	2,082	16,7	361197	6	304	11,9	0,853	2,9
17	1,488	9,8	1,879	12,4	375526	7,2	307	10,4	0,285	23,7
18	0,641	6,2	1,394	20,2	364275	8,2	107	8,5	0,302	7,8
19	0,731	6	2,090	6,5	390474	9,1	164	12,1	0,476	10,9

Tabell B.2. Rådata for analyse av fosfor, kobolt, tinn, sink og krom i sjøvannsprøver. Verdier oppgitt i µg/L. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	P ³¹ (MR) µg/L	RSD %	Co ⁵⁹ (MR) µg/L	RSD %	Sn ¹¹⁸ (LR) µg/L	RSD %	Zn ⁶⁶ (MR) µg/L	RSD %	Cr ⁵³ (MR) µg/L	RSD %
6.1	12,25	6,8	0,049	63	0,061	4,3	6,67	5,3	0,225	11,6
6.2	12,50	10,4	0,020	51,2	0,078	7,1	3,92	6,9	0,238	7,1
7.1	12,03	11,8	0,028	32,9	0,067	5	10,47	3,7	0,245	16,3
7.2	10,75	12,4	0,024	62	0,068	12,2	7,00	13,8	0,123	17,3
8.1	11,97	5,1	0,022	20	0,038	0,5	10,98	10,4	0,170	24,9
8.2	11,71	10	0,039	33,1	0,023	5,7	6,29	1	0,198	13,5
9.1	12,93	10,8	0,031	48,2	0,041	3,6	8,50	5	0,194	1,3
9.2	12,05	11,5	0,033	28,6	0,068	10,8	5,39	9	0,293	22,2
10.1	12,86	13,2	0,031	22,9	0,052	7,3	7,82	1,8	0,433	57,9
10.2	12,82	8,7	0,016	25	0,066	6,3	6,16	5	0,165	11,1
11.1	11,57	5,2	0,027	16,7	0,048	6,1	5,12	8,8	0,171	13,8
11.2	12,41	12,5	0,033	51,5	0,048	11,2	3,69	11,6	0,238	20,7
16	21,38	11	0,028	88,2	0,037	1,3	1,81	14,7	0,153	20,6
17	16,85	13,5	0,017	36,2	0,050	6	2,47	11,6	0,258	15,8
18	11,98	9,6	0,016	64,4	0,039	7,7	1,75	12	0,215	10,6
19	9,82	6,2	0,030	101,3	0,054	12,2	2,49	11,4	0,236	16,6

Tabell B.3. Rådata for analyse av nikkel, kobber, bly, arsen og kadmium i sjøvannsprøver. Verdier oppgitt i µg/L. Tilhørende RSD verdier er oppgitt i %.

Prøvepkt.	Ni ⁶⁰ (MR) µg/L	RSD %	Cu ⁶³ (MR) µg/L	RSD %	Pb ²⁰⁸ (LR) µg/L	RSD %	As ⁷⁵ (HR) µg/L	RSD %	Cd ¹¹⁴ (MR) µg/L	RSD %
6.1	1,214	10,6	5,925	1,9	1,208	2,2	1,423	17,7	0,087	62,7
6.2	0,325	18	3,307	14,8	0,590	2,6	1,468	9,3	0,049	29,4
7.1	1,523	4	9,918	3,3	1,862	0,8	1,612	7,5	0,092	31,3
7.2	1,212	14,5	5,851	5,2	0,850	2,1	1,303	7	0,081	34,7
8.1	2,317	3,3	12,066	5,4	2,141	1,4	1,667	22,1	0,058	18
8.2	0,472	7,1	2,778	2,5	0,598	3	1,375	27,1	0,057	43,3
9.1	1,702	4,5	7,739	10,8	1,658	1,7	1,352	14,5	0,084	29,4
9.2	0,362	27,1	4,310	2	0,893	0,8	1,513	9,4	0,069	25,3
10.1	4,698	9,2	4,558	2,8	2,340	1,7	1,564	15,8	0,090	6,4
10.2	1,975	7,7	4,081	11,7	1,928	1,1	1,652	9,3	0,063	20,4
11.1	0,645	7,1	2,002	3,8	0,676	1	1,432	11,6	0,064	32,9
11.2	0,363	9,1	1,770	14,2	0,542	1,1	1,329	9	0,083	17,9
16	0,240	12,2	0,357	15,1	0,038	9,9	1,626	2,8	0,067	28,5
17	0,255	24,3	0,281	21,3	0,034	5,4	1,554	3	0,080	43
18	0,242	8,3	0,330	8,4	0,020	8,9	1,321	27,7	0,127	32,3
19	0,250	8,4	0,339	13,7	0,053	5,8	1,489	4,3	0,077	12,5

Vedlegg C: Korrelasjonsanalyse

Tabell C.1. Korrelasjonstabell for sjøvannsprøver for utvalgte elementer

	Pb	Al	Si	P	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sn	As
Pb	1															
Al	0,82	1														
Si			1													
P			0,67	1												
Ca					1											
Ti						1										
Cr							1									
Mn	0,69	0,86						1								
Fe	0,66	0,76						0,87	1							
Co										1						
Ni	0,86	0,62							0,52		1					
Cu	0,81	0,68									0,53	1				
Zn	0,89	0,76						0,62	0,56		0,66	0,95	1			
Cd														1		
Sn															1	
As																1

Tabell C.2. Korrelasjonstabell for sedimentprøver for utvalgte elementer

	Hg	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Sn	Pb	As	
Hg	1																					
Na	0,91	1																				
Mg			1																			
Al			0,98	1																		
Si			0,56	0,57	1																	
P		0,55	0,62	0,52		1																
S	0,76	0,86				0,63	1															
K			0,99	0,97	0,58	0,64		1														
Ca			0,87	0,91		0,53		0,87	1													
Ti	0,65		0,6	0,69	0,64			0,59	0,72	1												
Cr			0,98	0,99	0,57	0,55		0,98	0,88	0,65	1											
Mn	0,64	0,54	0,75	0,83				0,73	0,79	0,74	0,8	1										
Fe			0,97	0,99	0,53			0,96	0,92	0,71	0,99	0,85	1									
Co			0,97	0,99	0,58			0,96	0,91	0,7	0,99	0,83	0,99	1								
Ni			0,99	0,98	0,59	0,62		0,99	0,86	0,59	0,99	0,74	0,96	0,98	1							
Cu			0,94	0,93		0,74		0,95	0,88	0,58	0,93	0,62	0,91	0,91	0,95	1						
Zn																	1					
Cd	0,93	0,93				0,56	0,85			0,54		0,54						1				
Sn	0,91	0,95				0,56	0,88					0,54						0,91	1			
Pb		0,51	0,73	0,62		0,91	0,61	0,76			0,66		0,59	0,6	0,74	0,79			0,53	1		
As	0,54	0,66				0,86	0,75									0,61		0,63	0,67	0,78	1	

Vedlegg D: Recovery fra ICP-MS

Tabell D.1. Recovery for
utvalgte tungmetall(oid)er (%)

Tungmetall(oid)	Recovery (%)
Sn	17
Zn	87
Cr	85
Ni	95
Cd	99
Pb	77
As	93
Hg	89
Cu	86

Vedlegg E: UltraCLAVE rapport

MLS Microwave Report

Systemtest: MWT AG

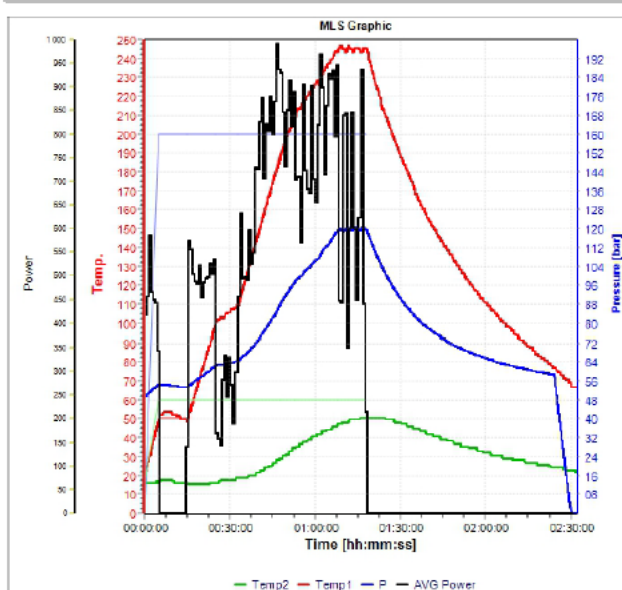


Application: pressPREP

Report 13.11.2017 15:38:18

Filename: M:\A\2017\PROJECT NOT FINISHED\KJEMIMASTER\Marte Hassel - Master hos Øyvind\1091 121 160 181017 Marte Hassel Sedimenter 1 23.dpr

MWT AG



Parameter

Signature name :
Signature date :
Signature func. :
Operator :Administrator
Date :18.10.2017 14:11:56
Method filename :Stand-profile-245C-10-min-oper
Create run :Administrator
Microwave Power :pulse
Load pressure :50.0 bar
Release temp. :78.0 °C
Release pressure:10.0 bar/min
Cooling :ON
Auto open :OFF
Cooling on Temp.:40.0 °C
Ground load :300 30 2
Ventilation time:01:14:03
Rotor :40 positions
Vessel-Type :18ml teflon and quarts

Remark:

UltraClave run nr 1091, uc ror 121-161.
Prosedyre, prove tilsatt 9 ml 50% HNO3 v/v, dekomponert i henhold til temperaturprofil, deretter forynnet til ca 110 ml (noyaktig vekt noteres), dette gir ca 0.6M HNO3. Denne løsningen helles over i 15 ml PP ror som sette direkte på ICP-MS, Element 2

MW Program

Step	Time [hh:mm:ss]	Temp 1 [°C]	Temp 2 [°C]	Press [bar]	Engery [Watt]
1	00:05:00	50	60	160	1 000
2	00:10:00	50	60	160	1 000
3	00:10:00	100	60	160	1 000
4	00:08:00	110	60	160	1 000
5	00:15:00	190	60	160	1 000
6	00:05:00	210	60	160	1 000
7	00:15:00	245	60	160	1 000
8	00:10:00	245	60	160	1 000

Vedlegg F: SINTEF Molab analyserapport



NTNU Regnskapsseksjonen

Felles fakturamottak
Postboks 50, Økern
0508 OSLO



SINTEF Molab AS
Org. nr.: NO 953 018 144 MVA
Postboks 611
NO-8607 Mo i Rana
www.sintefmolab.no

Tlf: 404 84 100

Ordrenr: 71720
Bestillingsnr:
Mottaksdato: 24.05.2018
Sted: Oslo
Antall prøver: 3

ANALYSERAPPORT

Prøvenr.:	Prøvetype:	Prøvemerkning:				
71720-001	Sediment	Prøve 4				
Analyse/Parameter	Resultat	Enhet	Usikkerhet	Analysedato	Metodbeskrivelse	
Naftalen	0.025	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Acenaftylene	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Acenaften	0.0016	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Fluoren	0.0014	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Fenantren	0.0014	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Antracen	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Fluoranten	0.017	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Pyren	0.0081	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(a)antracen	0.0013	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Krysen	0.0032	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(b,j,k)fluoranten	0.0033	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(a)pyren	0.0014	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Dibenzo(ah)antracen	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(ghi)perylene	0.0011	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
PAH, sum 16 EPA	0.068	mg/kg TS	40-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	

Prøvenr.:	Prøvetype:	Prøvemerkning:				
71720-002	Sediment	Prøve 8				
Analyse/Parameter	Resultat	Enhet	Usikkerhet	Analysedato	Metodbeskrivelse	
Naftalen	0.011	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Acenaftylene	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Acenaften	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Fluoren	0.0017	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Fenantren	0.0017	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Antracen	0.0080	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Fluoranten	0.031	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Pyren	0.015	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(a)antracen	0.0015	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Krysen	0.0040	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(b,j,k)fluoranten	0.0024	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	
Benzo(a)pyren	0.0012	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836	

Prøveresultatene gjelder utelukkende de prøvede objekter. Selve rapporten representerer eller inneholder ingen produktgodkjenning. Rapporteres i henhold til SINTEF Molabs standard leveringsbetingelser dersom ikke annet er avtalt. Se www.sintefmolab.no for disse betingelser.

Prøvenr.:	Prøvetype:	Prøvemerkning:			
71720-002	Sediment	Prøve 8			
Analyse/Parameter	Resultat	Enhet	Usikkerhet	Analysedato	Metodbeskrivelse
Indeno(1,2,3-cd)pyren	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Dibenzo(ah)antracen	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Benzo(ghi)perylene	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
PAH, sum 16 EPA	0.081	mg/kg TS	40-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Prøvenr.:	Prøvetype:	Prøvemerkning:			
71720-003	Sediment	Prøve 13			
Analyse/Parameter	Resultat	Enhet	Usikkerhet	Analysedato	Metodbeskrivelse
Naftalen	0.023	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Acenaftalen	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Acenaften	0.0017	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Fluoren	0.0041	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Fenantren	0.0041	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Antracen	0.052	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Fluoranten	0.35	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Pyren	0.18	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Benzo(a)antracen	0.013	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Krysen	0.037	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Benzo(b/f/k)fluoranten	0.0035	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Benzo(a)pyren	0.0036	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Indeno(1,2,3-cd)pyren	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Dibenzo(ah)antracen	<0.001	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
Benzo(ghi)perylene	0.0016	mg/kg TS	50-30 %	29.05.18	Intern metode D00836
PAH, sum 16 EPA	0.71	mg/kg TS	40-30 %	29.05.18	Intern metode D00836

Angitt måleusikkerhet er beregnet med dekningsfaktor k=2. Ved intervallangivelse viser det høyeste tallet usikkerheten nært rapporteringsgrensen. SINTEF Molab er akkreditert med test nr. 032. Hvilke analyser som inngår i akkrediteringen fremkommer i rapporten, *) = Ikke akkreditert, mod = modifisert standard.