

Marita Hestnes

Studie av forurensning til sjø fra kystnær næringsvirksomhet, med hovedvekt på akvakultur og landbruk

Masteroppgave i kjemi

Veileder: Øyvind Mikkelsen

Juni 2021

Marita Hestnes

Studie av forurensning til sjø fra kystnær næringsvirksomhet, med hovedvekt på akvakultur og landbruk

Masteroppgave i kjemi
Veileder: Øyvind Mikkelsen
Juni 2021

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for informasjonsteknologi og elektroteknikk
Institutt for kjemi



Kunnskap for en bedre verden

Sammendrag

Kysten er et område av stor betydning i Norge, blant annet gjennom akvakultur som produserer store mengder mat og skaper mange arbeidsplasser. Kystområder kan påvirkes i negativ retning av for eksempel plastforurensning, oljesøl og utslipp av næringsstoffer og metaller. I denne oppgaven er et område ved en akvakulturlokalitet ved Nordleksa i Trondheimsleia undersøkt. Det ble tatt sedimentprøver i området ved hjelp av FF Gunnerus. Prøvene ble dekomponert ved bruk av UltraClave, og analysert for metaller med ICP-MS. Prøvene ble analysert for tungmetaller, som forbindes med industriutslipp, samt for teknologikritiske metaller, som benyttes i stadig større omfang. Resultatene fra ulike prøvepunkter ble sammenlignet med referanseområdet ved bruk av Mann-Whitney U-test for å se om forskjellene i metallkonsentrasjon var statistisk signifikante. Det ble også utført en prinsippal komponentanalyse på dataene for å se etter mønster som kan tyde på at metaller stammer fra samme kilde.

Det ble ikke funnet kvikksølv og selen i noen av prøvene, men flere andre tungmetaller ble bestemt. I to av punktene i nærheten av akvakulturanlegget ble det funnet signifikant lavere konsentrasjoner av krom, mangan, jern, nikkel, kobber, sink, tinn og vanadium i ett eller begge punktene sammenlignet med i referanseområdet. Det ble funnet signifikant høyere konsentrasjoner i enkelte av punktene i nærheten av anlegget sammenlignet med i referanseområdet av bly, kobber, sink, molybden, arsen og tinn. Det ble også bestemt flere teknologikritiske metaller, som var til stede i varierende konsentrasjoner. PCA pekte på en felles kilde for kalsium og arsen som påvirket to av punktene i området, og en felles kilde for bly og kobolt som påvirket et annet punkt. Trolig er kilden til kalsium og arsen skjell fra skalldyr, da de gjerne akkumulerer arsen i de kalsiumholdige skjellene sine. Den felles kilden til bly og kobolt var ikke like åpenbar, og det ble ikke trukket noen konklusjon på hva den kan være.

Abstract

The coastal area is an area of great importance in Norway, amongst other things because of aquaculture which produces big amounts of food and creates a lot of jobs. The coastal area may be affected in a negative way by for example plastic contamination, oil spills and emissions of nutrients and metals. In this thesis an area close to an aquaculture facility by Nordleksa in Trondheimsleia was examined. Sediment samples from the area were collected by using FF Gunnerus. The samples were decomposed by using UltraClave and analyzed for metals by ICP-MS. The samples were analyzed for heavy metals, which are associated with industrial emissions, and for technology critical elements (TCEs) which are used in an increasing extent. The results for the different sampling points were compared by Mann-Whitney U-test to see if the difference in concentration of metals were statistically significant. A principal component analysis was performed on the data to look for groups of metals which might originate from a common source.

Mercury and selenium were not detected in any of the samples, but several other heavy metals were determined. In two of the points close to the aquaculture facility it was found to be significantly lower concentrations of chromium, manganese, iron, nickel, copper, zinc, tin and vanadium in one or both points compared to the reference area. It was found to be significantly higher concentrations in some of the points close to the facility compared to the reference area of lead, copper, zinc, molybdenum, arsenic and tin. Several TCEs, which were present in different concentrations, were also determined. The PCA pointed at a common source for calcium and arsenic which affected two of the points in the area, and a common source for lead and cobalt which affected another point in the area. The source of calcium and arsenic is most likely shells from shellfish which might accumulate arsenic in their shells who contain a lot of calcium. The common source for lead and cobalt was not clear, and there was not drawn a conclusion on what it might be.

Forord

Denne masteroppgaven er skrevet ved LUR (lektorutdanningen i realfag), ved Institutt for kjemi ved NTNU (Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet). Oppgaven ble utført i november 2020 til juni 2021, og markerer avslutningen på min tid som lektorstudent.

Arbeidet med masteroppgaven har vært spennende og lærerikt. Jeg vil gjerne takke veilederen min, Øyvind Mikkelsen, for god hjelp og veiledning gjennom hele prosessen fra planlegging og prøvetaking til bearbeiding av resultatene og selve skrivingen av oppgaven. Takk for all hjelp og alle tilbakemeldinger på veien.

Til slutt vil jeg takke familien min og alle vennene jeg har fått i løpet av studietida i Trondheim. Ingrid Evensen, Julie Navelsaker og Marte Pettersen, studietida hadde vært kjedelig uten dere!

Trondheim, 16.juni 2021

Marita Hestnes

Innhold

Sammendrag	v
Abstract	vi
Forord	vii
Innhold	viii
Figurer	x
Tabeller.....	xi
Forkortelser	xi
Kapittel 1 Innledning.....	1
Kapittel 2 Teori	2
2.1 Kystlinja i Norge	3
2.1.1 Kystvann	3
2.1.2 Industri langs kysten	4
2.2 Teknogene metaller	5
2.2.1 Tungmetaller	5
2.2.2 Teknologikritiske metaller	6
2.2.3 Potensielle konsekvenser av metallutslipp til miljøet.....	8
2.3 Kilder til teknogene metaller i miljøet.....	10
2.3.1 Naturlige kilder	10
2.3.2 Antropogene kilder	11
2.3.3 Transport	13
2.4 Prøvetaking og analyse.....	16
2.4.1 Prøvetaking	16
2.4.2 Forberedelse av sedimentprøver for ICP-MS	18
2.4.3 ICP-MS	18
2.4.4 Kvantifisering	21
2.5 Statistikk	21
Kapittel 3 Metode.....	22
3.1 Beskrivelse av området.....	22
3.2 Prøvetaking.....	26
3.3 Klargjøring for ICP-MS.....	29
3.4 ICP-MS.....	30
Kapittel 4 Resultater.....	30
4.1 Tungmetaller.....	30
4.2 Teknologikritiske metaller.....	38

Kapittel 5 Diskusjon.....	38
5.1 Kvalitetssikring.....	38
5.1.1 Kontaminering	38
5.1.2 Analyse	39
5.2 Tungmetaller.....	40
5.2.1 Klassifisering av miljøtilstand	41
5.3 Kilder til metaller i sedimentene	41
5.3.1 PCA.....	41
5.3.2 Mulige kilder til kalsium og arsen	43
5.3.3 Mulige kilder til bly og kobolt	43
Kapittel 6 Konklusjon	44
6.1 Forslag til fremtidig arbeid	45
Litteratur.....	46
Vedlegg	52

Figurer

Figur 2.1: Andel av ulike metallioner som er adsorbent på overflaten av hydrerte jernoksider ved ulike pH-verdier (41).	14
Figur 2.2: Skjematisk oppbygging av et massespektrometer. Figuren er basert på (46).	19
Figur 3.1: Kart over området som undersøkes i oppgaven med markeringer for akvakulturlokaliteter i området. Utklipp av kart er hentet fra (54).	23
Figur 3.2: Akvakulturlokaliteten Nord Leksa (Foto: Øyvind Mikkelsen).	24
Figur 3.3: Akvakulturlokaliteten Nord Leksa samt nærliggende landområde (Foto: Øyvind Mikkelsen).	24
Figur 3.4: Kart over område med prøvepunkter og akvakulturlokalitet (Google earth).	25
Figur 3.5: Oppsamlede sedimenter før innsamling av prøver (Foto: Øyvind Mikkelsen).	27
Figur 3.6: Innsamling av prøver (Foto: Øyvind Mikkelsen).	28
Figur 3.7: Etter prøvetaking (Foto: Øyvind Mikkelsen).	29
Figur 4.1: Boksdiagram for kobber i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	31
Figur 4.2: Boksdiagram for sink i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	32
Figur 4.3: Boksdiagram for bly i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	32
Figur 4.4: Boksdiagram for kadmium i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	33
Figur 4.5: Boksdiagram for arsen i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	33
Figur 4.6: Boksdiagram for jern i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	34
Figur 4.7: Boksdiagram for mangan i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	34
Figur 4.8: Boksdiagram for molybden i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	35
Figur 4.9: Boksdiagram for nikkel i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	35
Figur 4.10: Boksdiagram for krom i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	36
Figur 4.11: Boksdiagram for kobolt i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	36
Figur 4.12: Boksdiagram for tinn i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	37
Figur 4.13: Boksdiagram for vanadium i sedimentene ved prøvetakingspunktene.	37
Figur 5.1: Score-plott fra PCA viser prøvetakingspunktene.	42
Figur 5.2: Loadings-plott fra PCA viser de ulike metallene og grunnstoffene som ble analysert.	42

Tabeller

Tabell 2.1: Undergruppe, grunnstoff og kjemisk symbol for de teknologikritiske metallene etter EUs vurdering i 2020. Tabellen er basert på (26).	7
Tabell 2.2: Beskrivelse av de ulike tilstandsklassene basert på (37).....	10
Tabell 3.1: Informasjon om prøvepunkter. Punkt A og E ble strøket underveis i prøvetakingen.	25

Forkortelser

TCE – teknologikritiske elementer

PCA – prinsippal komponentanalyse

ICP-MS – induktivt koplet plasma massespektrometri

loq – kvantifiseringsgrense

CCA – kobber, krom, arsen

Kapittel 1 Innledning

Norge har en lang kystlinje, og kystsonen er av stor betydning. Den er blant annet viktig for rekreasjon og opplevelse, men også for produksjon av marint materiale og oppdrettsarter, som for eksempel benyttes til mat (1). Langs kysten av Norge har akvakulturnæringen hatt stor vekst siden 70-tallet, og solgte i 2019 nesten 1,4 millioner tonn med oppdrettslaks (2). Også i et globalt perspektiv er akvakulturnæringen viktig med tanke på å produsere nok mat til en voksende befolkning. Etterspørselen etter mat vil sannsynligvis fordobles fra 2011 til 2050, og vi vil kunne få utfordringer med å produsere nok mat gjennom kun landbruk (3). I tillegg er akvatiske animalske produkter en viktig kilde til protein, essensielle aminosyrer, omega-3 fettsyrer, vitaminer, mineraler og sporelementer. Produktene er tilgjengelig for befolkningen også i fattigere deler av verden, da de er en relativt rimelig kilde til disse stoffene (4).

Kystsonen og det marine livet globalt sett står overfor flere utfordringer som overutnyttning, forurensning, inntog av fremmede arter og globale klimaendringer (5). I marine økosystemer som er under stor menneskelig påvirkning har man sett en nedgang i marint biologisk mangfold (5, 6). Nedgang i biologisk mangfold kan påvirke havets evne til blant annet å produsere mat og opprettholde vannkvalitet (6). Med tanke på forurensning pekes det spesielt på plastforurensning, utslipp av næringsstoffer, metallforurensning og oljesøl (5). I denne oppgaven skal vi se nærmere på metallforurensning til hav i tilknytning til industri. Industrien bidrar med mange arbeidsplasser og nyttige produkter, men kan også ha innvirkning på miljøet. I denne oppgaven rettes blikket spesielt mot landbruk og akvakultur. Disse næringene er viktige for matproduksjon i Norge, og bidrar også med et betydelig antall arbeidsplasser.

Målet med denne oppgaven er å kartlegge metallkonsentrasjonene i sedimentene i området rundt et akvakulturanlegg, og studere om konsentrasjonene viser noen trender som kan knyttes til næringsvirksomhet. Innenfor næringsvirksomhet sees det som nevnt spesielt på akvakultur og landbruk. Akvakultur forbindes generelt med utslipp av kobber og sink (7, 8), og det kan derfor tenkes at det kan finnes høyere konsentrasjoner av disse metallene i sedimentene nærmere anlegget. Generelt er blant annet tungmetaller særlig assosiert med industri og næringsvirksomhet. Teknologikritiske metaller er viktige komponenter innen utviklingen av ny teknologi innen blant annet industri. Disse elementene er vanligvis til stede

i lave konsentrasjoner i miljøet, noe som kan gjøre det utfordrende å analytisk bestemme dem, men de er forventet å finnes i lave konsentrasjoner i miljøet (9). Det ble foretatt prøvetaking av sedimenter med FF Gunnerus i november 2020. Prøvene ble bearbeidet og sendt til ICP-MS analyse. Resultatene fra analysen ble statistisk behandlet ved bruk av Mann-Whitney U-test og en prinsippal komponentanalyse. Vannkvalitet og biologisk mangfold i marine områder påvirkes av flere faktorer enn metallkonsentrasjoner. Andre faktorer som kan påvirke dette behandles ikke i denne oppgaven.

Opgaven vil først ta for seg relevant teori. Dette inkluderer informasjon om kysten av Norge, teknogene metaller og hva de brukes til, kilder til metaller i havet og relevante transportmekanismer for metaller i miljøet. Videre tar teorien for seg prøvetaking, bearbeiding av prøver i forkant av ICP-MS analyse, hvordan ICP-MS fungerer samt statistikk som er relevant for databehandlingen. Etter teorien følger metodedelen, som beskriver området hvor prøvene er tatt, hvordan prøvetakingen foregikk og hvordan prøvene ble behandlet etter innsamling. Deretter presenteres resultatene, før diskusjonen tar for seg kvalitetssikring av analysen, resultatene for tungmetallene, PCA-analysen og mulige kilder til grupper av elementer som pekte seg ut i denne.

Kapittel 2 Teori

Teorien tar først for seg kystlinja av Norge. Herunder kommer det informasjon om norsk kystvann, miljøovervåking av norsk kystvann samt informasjon om industri langs kysten og hvilke konsekvenser industrien potensielt kan ha for nærmiljøet. Videre tar teorien for seg teknogene metaller, hvor det går nærmere inn på tungmetaller og teknologikritiske metaller og ulike bruksområder for disse gruppene. Potensielle konsekvenser av metallutslipp til miljøet for akvatiske økosystemer og mennesker er også beskrevet i denne delen. Videre følger et avsnitt om kilder til teknogene metaller i miljøet, som beskriver både naturlige og antropogene kilder til metallutslipp, samt prosesser som kan transportere metallutslipp fra utslippsstedet. Til slutt beskrives teori bak prøvetakingen som er gjort i forbindelse med oppgaven. Dette innebærer valg av punkter for prøvetaking, hvordan prøvetaking bør gjennomføres og forberedelse for ICP-MS analyse av sedimentprøver. Hvordan ICP-MS fungerer, samt vanlige feilkilder for denne metoden og kvantifisering er også beskrevet. Til slutt følger teori rundt statistisk behandling av data.

2.1 Kystlinja i Norge

Norge har en lang kystlinje på omtrent 2500 km (1). En stor andel av befolkningen bor langs kysten, noe som også medfører at mye av industrien i Norge ligger langs kysten.

2.1.1 Kystvann

Kystvann defineres gjerne som alle indre farvann og sjøområder innenfor en nautisk mil utenfor grunnlinjen, som er ytterpunktene på landformasjoner som stikker opp gjennom overflaten av vannet (1). Det norske kystvannet består av flere ulike typer natur, alt fra fjæresoner til store dyp. Bunnforholdene varierer fra hardbunn som fjell og stein til bløtbunn som leire, mudder og sand, og de lokale bunnforholdene er bestemt av blant annet lokale strømforhold og påvirkning av bølger (1). Vannmassene består av den norske kyststrømmen som går nordover langs kysten. Utenfor og under denne har man Atlanterhavsvann, mens man inne i fjordene finner vann som i større grad er preget av tilførsel av ferskvann fra elver (1).

Hvilke organismer som lever i kystvannet påvirkes av bunnforhold, lys, oksygentilgang, salinitet og temperatur (1). I områder med stor tilførsel av ferskvann, som for eksempel fjorder, vil saliniteten være lavere, og det kan her være spesielle organismsamfunn. I områder med brakkevann, som har konstant lavt saltinnhold, er det bare spesialiserte arter som er i stand til å overleve (1). Produksjon gjennom fotosyntese i vannmassene har nær sammenheng med de nærliggende områdene, men generelt er produksjonen noe høyere i kystvann på grunn av næringstilførsel fra land. I de frie vannmassene finner man ofte korte næringskjeder fra planteplankton på bunnen til fisk, sjøfugl og sjøpattedyr på toppen av næringskjeden (1). En potensiell utfordring som har vist seg de siste årene er at vannet i norsk kystvann er mindre klart (10). Økt innhold av blant annet partikler og løst organisk materiale som absorberer lys medfører at lyset ikke trenger like langt ned i vannsøylen. Mindre tilgang på lys vil kunne få konsekvenser for organismer som er avhengige av lys for å drive fotosyntese, samt for fisk som bruker synet for å finne mat (10).

Kystvannet påvirkes av menneskelig aktivitet gjennom blant annet forurensninger, store utslipp av næringssalter, ødeleggelse av arters leveområder, overbeskatning av bestander,

stigende temperatur, mulig forsurening og, som allerede nevnt, mørkere vann (1, 10). Disse faktorene kan påvirke mengden og distribusjonen av arter som lever i kystvannet, og tilstanden i norsk kystvann overvåkes av Miljødirektoratet gjennom ulike prosjekter. ØKOKYST-programmet (Økosystemovervåking i kystvann) overvåker miljøtilstanden i utvalgte områder langs kysten i henhold til vannforskriften. ØKOKYST er et nasjonalt program, som er inndelt i ti delprogrammer for ulike områder. Det foretas undersøkelser av biologiske forhold som hardbunn, bløtbunn og planteplankton. I tillegg måles fysisk-kjemiske støtteparametere som næringssalter, oksygen, siktdyp, temperatur og salinitet for å beskrive vilkårene i vannet og kunne forklare tilstand og endringer i de biologiske forholdene (11). Programmet MILKYS overvåker nivåer, trender og virkninger av miljøgifter i norske fjorder og kystvann. I MILKYS måles konsentrasjoner av skadelige stoffer i sediment, porevann, blåskjell og fisk siden akkumulering over tid kan gjøre det enklere å oppdage forhøyede verdier i disse matrisene (12).

2.1.2 Industri langs kysten

Det finnes som nevnt industri av flere ulike slag langs kysten av Norge. En industri som har hatt stor vekst siden 1970-årene er akvakulturnæringen (2). Denne næringen gir mange arbeidsplasser langs kysten, og Norge er verdens største eksportør av oppdrettslaks (2). Akvakulturnæringen har flere miljøutfordringer. Rømt oppdrettsfisk, lakselus og utbrudd av sykdommer er utfordringer som kan ha stor betydning for villaksen (2, 13). Utslipp av næringssalter, organiske partikler og potensielt miljøfarlige stoffer, blant annet metaller, kan forurense området rundt et anlegg (2, 13, 14). For å redusere negativ miljøpåvirkning fra akvakulturdrift er det innført flere tiltak, blant annet stilles det strenge krav til at anlegg jobber med rømmingssikring og kontroll av lakselus og andre sykdommer. Det foregår også miljøovervåking under og rundt eksisterende anlegg, samt at viktige fjorder og vassdrag beskyttes ved at det ikke tillates å etablere nye anlegg der (2).

Landbruk er en annen industri som finnes langs kysten av Norge. Landbruk har vært en viktig industri i Norge, men det har de siste årene vært en nedgang i antall gårdsbruk i Norge (15). Også innen landbruk finnes det flere aspekter som er verdt å peke på i et miljøperspektiv. Landbruk påvirker økosystemer gjennom rydding av landområder, endring i habitater, erosjon av jord, eutrofiering og potensielt tap av biologisk mangfold (16). Det benyttes også

kjemikalier i landbruk som kan ha påvirkning på miljøet, og her legges det særlig vekt på pesticider og ulike typer gjødsel. I tillegg til disse utfordringene står landbruket på verdensbasis for 31% av de totale klimagassutslippene, og bidrar dermed til klimaendringene (16). Det er i Norge fastsatt flere forskrifter for landbruket for å begrense forurensningen fra landbruket. Gårdbrukerne må for å få produksjonsstøtte oppfylle flere miljøkrav, blant annet må man ha en miljøplan og en gjødslingsplan, for å blant annet begrense avrenninger (17).

Annen industri som er viktig i Norge er metallindustri, bergverksdrift, bygging av skip og oljeplattformer samt utvinning og raffinering av olje. Disse industriene har alle ulike miljøpåvirkninger. Et annet aspekt som er viktig med tanke på industri og forurensning er avfallshåndtering av industriavfall. Mangelfull håndtering av industriavfall kan bidra til utslipp av ulike forurensninger til miljøet (18). Mange land har i dag lover om krav for håndtering av avfall, for å hindre unødige utslipp. For å sikre trygg håndtering bør avfallsstedet være egnet for formålet gjennom at det er egnet med tanke på geologiske og hydrologiske forhold – som at bakken har lav permeabilitet og at det er langt ned til grunnvann. Det bør også være barrierer over og rundt området, for å hindre spredning, og tilstanden i området bør overvåkes (18).

2.2 Teknogene metaller

Kjemisk sett er metaller generelt definert som en substans som leder elektrisk strøm, har metallisk glans, er formbart og duktilt, danner kationer og har basiske oksider (19). Begrepet teknogen har ingen tydelig definisjon på norsk, men engelske «technogenic» brukes om noe som er skapt av mennesker eller har vært gjennom en prosess skapt av mennesker. Teknogene metaller benyttes altså om metaller som har vært gjennom en eller annen form for prosessering, og de inngår i menneskeskapte produkter (20). Tungmetaller og teknologikritiske metaller er eksempler på teknogene metaller.

2.2.1 Tungmetaller

I sammenheng med miljø og forurensning brukes ofte begrepet tungmetaller for en gruppe metaller. Hvilke metaller som inngår i dette begrepet, er ikke tydelig definert (19, 21). Den mest brukte definisjonen på hva et tungmetall er sier at det er et metall som har en tetthet som er høyere enn 5 g/cm^3 , men mange vitenskapelige artikler som omhandler tungmetaller

inkluderer også metaller og metalloider som ikke går inn under denne definisjonen (19). Begrepet tungmetaller brukes gjerne om metaller og metalloider som assosieres med forurensning av miljøet, toksisitet og skadelige virkninger på levende organismer. I denne sammenhengen brukes også en rekke andre begreper som spormetaller, sporelementer, essensielle metaller, ikke-essensielle metaller og mikronæringsstoffer (19). Videre i denne oppgaven benyttes begrepet tungmetaller om disse elementene: kobber (Cu), bly (Pb), sink (Zn), kadmium (Cd), kvikksølv (Hg), arsen (As), kobolt (Co), krom (Cr), nikkel (Ni), tinn (Sn), vanadium (V), jern (Fe), mangan (Mn), selen (Se) og molybden (Mo). Noen av de nevnte elementene er ikke metaller, men metalloider.

Tungmetaller har mange ulike bruksområder, og det er stor forskjell på hvilke områder de enkelte tungmetallene er egnet til bruk (18). Generelt benyttes tungmetaller for eksempel i legeringer, batterier, anti-korrosjonsbelegg på overflater, til å lede strøm, i vann- og avløpsrør og som katalysatorer. Noen av dem har også enkelte bruksområder innen medisin og farmasi, og i ulike former for pesticider (18).

I landbruk benyttes gjerne pesticider som inneholder tungmetaller, samt at blant annet kobber, kobolt og sink ofte brukes som tilsetningsstoff i dyrefôr for å fremme vekst (18, 21). Også innen akvakultur benyttes tungmetaller som tilsetning i fôr, spesielt essensielle metaller som blant annet kobber, jern, mangan, kobolt, krom og sink (8, 14, 22, 23). Et tungmetall som brukes i stort omfang i akvakultur er kobber, som benyttes som antibegroingsmiddel på nøter (14, 22). Begroing er uønsket fordi det medfører lavere oksygenivå i merdene som følge av dårligere utskiftning av vann, gir høyere risiko for sykdom blant fisken da patogene mikroorganismer kan oppholde seg i organismene som gror der og det vil gi større slitasje på nøtene på grunn av økt vekt (24).

2.2.2 Teknologikritiske metaller

De siste årene har etterspørselen etter en gruppe metaller som gjerne kalles teknologikritiske elementer økt. Disse metallene brukes blant annet til å øke produktfunksjonalitet, i lavkarbonteknologi og for å øke ressurseffektivitet (25). EU har en liste over hvilke materialer som er regnet som teknologikritiske, som oppdateres hvert 3. år. Vurderingen av hvilke elementer og materialer som skal stå på denne listen inneholder blant annet en vurdering av

forsyningsrisiko og viktigheten av et materiale. Eksempelvis sees det på hvor geografisk konsentrert produksjonen av et materiale er og i hvilken grad det eventuelt kan byttes ut med et annet materiale (25). I 2020 var de sjeldne jordartsmetallene, platina-gruppa samt flere andre metaller regnet som teknologikritiske (26), disse metallene er vist i tabell 2.1. Lista inkluderer i utgangspunktet flere materialer enn rene metaller, disse er ikke tatt med i denne oversikten.

Tabell 2.1: Undergruppe, grunnstoff og kjemisk symbol for de teknologikritiske metallene etter EUs vurdering i 2020. Tabellen er basert på (26).

Undergruppe	Grunnstoff	Kjemisk symbol
Sjeldne jordartsmetaller	Yttrium	Y
	Lantan	La
	Cerium	Ce
	Praseodym	Pr
	Neodym	Nd
	Samarium	Sm
	Europium	Eu
	Gadolinium	Gd
	Terbium	Tb
	Dysprosium	Dy
	Ytterbium	Yb
	Lutetium	Lu
	Holmium	Ho
	Erbium	Er
	Thulium	Tm
Scandium	Sc	
Platina-gruppa	Platina	Pt
	Palladium	Pd
	Rhodium	Rh
	Iridium	Ir
	Ruthenium	Ru
	Antimon	Sb
	Beryllium	Be
	Kobolt	Co

Andre	Gallium	Ga
	Germanium	Ge
	Hafnium	Hf
	Indium	In
	Magnesium	Mg
	Niob	Nb
	Silisium	Si
	Wolfram	W
	Vismut	Bi
	Vanadium	V
	Tantal	Ta
	Litium	Li
	Titan	Ti
	Strontium	Sr

De teknologikritiske metallene har mange bruksområder, og brukes fordi de har egenskaper som gir fordeler som økt produktfunksjonalitet og økt ressurseffektivitet (25). Metallene i platina-gruppa brukes spesielt i katalysatorer i eksosystemet på biler for å fjerne skadelige gasser som CO (karbonmonoksid), NO (nitrogenoksid) og NO₂ (nitrogendioksid). Det er hovedsakelig platina, palladium og rhodium som benyttes til dette, men iridium og ruthenium forekommer ofte som urenheter i materialene som benyttes, slik at utslipp av disse også kan forekomme (27). Platina benyttes også i medisiner som benyttes i kreftbehandling (27). De sjeldne jordartsmetallene har også mange bruksområder på ulike felt, og brukes blant annet i TV-skjermer, datamaskiner, telefoner, oppladbare batterier, sterke magneter, i legeringer for å styrke andre metaller, som katalysatorer i industri og biler, i røntgen og MR-teknologi, i lasere, hybridbiler og i vindturbiner (28, 29).

2.2.3 Potensielle konsekvenser av metallutslipp til miljøet

Et viktig poeng når det kommer til metallforurensinger er at metaller ikke er nedbrytbare. Når de er sluppet ut i miljøet, forsvinner de ikke (30). Ved hjelp av ulike mekanismer for transport kan de fraktes mellom ulike deler av miljøet, for eksempel fra jord til vann, og spre seg over store områder. Relevante mekanismer for transport er nærmere beskrevet i avsnitt 2.3.3.

Dersom metallene som slippes ut kan ende opp i vann, og dette kan få konsekvenser for kvaliteten på drikkevann og vann som brukes til å vanne i landbruk. Rundt 10% av verdens befolkning spiser mat som er vannet med avfallsvann, som kan inneholde blant annet metaller (31). For eksempel er det i India og Bangladesh problemer med høye konsentrasjoner av arsen i grunnvann (21). Dersom vann som har forhøyede konsentrasjoner av metaller brukes til vanning i landbruk, kan dette gi forhøyede konsentrasjoner i jorda og plantene som dyrkes. Dette kan igjen påvirke mennesker gjennom inntak av disse plantene og mulig økt inntak av metaller.

Tungmetallene har potensiale til å bioakkumulere, og kan biomagnifiseres i næringskjeden (30, 32). Akkumulering gir økt konsentrasjon i organismen, og kan forårsake toksisitet (33). Blant annet har man sett lavere tetthet av plankton i tungt forurensede områder, som følge av at larvene dør av toksiske virkninger som skyldes forurensninger og forstyrrelser i utviklingen av kjønnsceller (33). Sterk reduksjon i bestanden eller tap av en art i et økosystem kan få store konsekvenser, og medfører mindre stabile økosystemer. Dette kan påvirke havets evne til å opprettholde vannkvalitet og produsere mat (6). Forhøyede konsentrasjoner av metaller i havet kan gjennom bioakkumulering og biomagnifisering føre til høye konsentrasjoner i fisk. Dette vil kunne få konsekvenser for mennesker, da det medfører redusert matkvalitet og økt inntak av tungmetaller. Med tanke på menneskelig inntak av tungmetaller gjennom fisk er det særlig bekymring rundt kvikksølv (34).

Metaller kan også gi toksiske virkninger på både planter, dyr og mennesker (32). Hvor toksiske metallene er avhenger av hvilken fysisk og kjemisk form de er i. Dette påvirker også hvor tilgjengelige metallene er for opptak i ulike organismer. Toksisitet og tilgjengelighet påvirkes blant annet av pH, pe og tilgang på organisk materiale (35). Det er også forskjell på toksisitet mellom arter, da ulike arter har ulike biologiske responser for tungmetaller (34). Hvor store doser en organisme er eksponert for vil også spille inn på hvor alvorlige de toksiske virkningene blir. I planter har man sett toksiske virkninger som påvirkning på fotosyntese, enzymaktivitet og vannbalanse og dannelse av frie radikaler som gir skader på blant annet cellestrukturer og DNA (34). Hos mennesker kan eksponering for tungmetaller forårsake kreft, utviklingsforstyrrelser, nyreskader, endokrine forstyrrelser og påvirkning på immunsystem og nervesystem (34). Når det kommer til mange av de teknologikritiske

metallene er det foreløpig mangelfull kunnskap om deres toksiske virkninger på mennesker (28).

I forbindelse med overvåkning og klassifisering av miljøtilstand, som for eksempel gjennom ØKOKYST-programmet, sees det på en helhet med flere biologiske og kjemiske kvalitetselementer (36). Miljøtilstanden plasseres i ulike tilstandsklasser: bakgrunn, god, moderat, dårlig og svært dårlig (36). De ulike tilstandsklassene for metallkonsentrasjoner representerer en økende grad av forventet skade på organismsamfunn i området (37). Tabell 2.2 gir en oversikt over de ulike tilstandsklassene. Grensene for de ulike tilstandsklassene varierer for de ulike metallene, og er også forskjellige for vann og sedimenter (37).

Tabell 2.2: Beskrivelse av de ulike tilstandsklassene basert på (37).

Tilstandsklasse	Beskrivelse
Klasse I: Bakgrunn	Bakgrunnsnivå
Klasse II: God	Ingen toksiske effekter
Klasse III: Moderat	Kroniske effekter ved langtidseksponering
Klasse IV: Dårlig	Akutt toksiske effekter ved korttidseksponering
Klasse V: Svært dårlig	Omfattende akutt-toksiske effekter

2.3 Kilder til teknogene metaller i miljøet

I dette kapitlet skal vi se på hvilke kilder som finnes til teknogene metaller i miljøet. Jeg vil først ta for meg naturlige kilder, før jeg ser på de antropogene kildene. Under de antropogene kildene vil jeg gå særlig nøye inn på landbruk og akvakultur. Deretter vil jeg gå inn på hvordan metaller som slippes ut på land kan forflyttes til havet.

2.3.1 Naturlige kilder

Metaller finnes naturlig i berggrunnen på jorda. Ulike bergarter kan ha svært varierende nivåer av ulike metaller. Metaller kan bli inkorporert i berggrunnen forskjellige måter. De magmatiske bergartene dannes av magma som størkner. Magmaen inneholder blant annet metaller, som blir sittende i krystallstrukturene som oppstår når magmaen størkner (18). Sedimentære bergarter består av sedimenter og partikler, som kan inneholde metaller, som

akkumuleres opp på et sted over lang tid og blir til stein. Partiklene og sedimentene kan stamme fra fysisk og kjemisk forvitring. Sedimentære bergarter er porøse og permeable, og kan inneholde store årer med metaller dersom de har blitt tilført dette fra blant annet undervannsventiler (18). De metamorfe bergartene oppstår gjennom reorganisering og rekrystallisering av mineraler (18).

Siden jord oppstår gjennom forvitring vil også jorda inneholde metaller, som stammer fra berggrunnen (18). Hvilke typer berggrunn som er tilstede i et område vil være den viktigste faktoren med tanke på hvor høye konsentrasjoner av ulike metaller som finnes i jorda, altså bakgrunnskonsentrasjonen av metaller i jorda (21). Metallene i berggrunnen og jorda kan mobiliseres på ulike måter, for eksempel gjennom vulkanutbrudd, skogbranner og forvitring (21). Hvordan metaller transporteres i miljøet er nærmere beskrevet i 2.3.3.

2.3.2 Antropogene kilder

Det finnes svært mange antropogene kilder til metaller i miljøet. Eksempler er gruvedrift, forbrenning av kull og petroleum, diffuse kilder i urbane miljø, avfallshåndtering, landbruk og akvakultur.

Mennesker har drevet med gruvedrift for å utvinne metaller i flere tusen år. Det er relativt lave konsentrasjoner av metallet som skal utvinnes i massene som hentes ut, noe som medfører store mengder med avfall. Dette avfallet inneholder gjerne andre metaller (18). Disse avgangsmassene lagres i avfallsdeponier, enten på land eller i undersjøiske deponier. Fra de landbaserte deponiene kan metaller fraktes ned i grunnvannet eller ut i elver ved hjelp av vann. Masser som inneholder svovelkis gir økt bekymring med tanke på avrenninger, da dette vil gi sure avrenninger, noe som vil mobilisere metaller slik at de enklere transporteres videre i miljøet (18). Jern, kobber og sink er de metallene det oftest er høyest konsentrasjoner av i avrenninger fra sulfidmalmgruver (38). I tillegg til disse metallene kan kisholdig malm også inneholde nikkel, bly og kadmium (38). Metallene i avgangsmassene kan også slippes ut i atmosfæren i form av støv (18). I Norge har undersjøiske avfallsdeponier vært mye brukt. Ved lagring av avfallsmasser kan metaller lekke ut fra avgangsmassene og direkte ut i sjøen, noe man blant annet har sett i Repparfjorden i Finnmark etter gruvedriften på 1970-tallet (39).

Forbrenning av kull og petroleum kan også assosieres med utslipp av metaller. Metallutslippet fra forbrenning kan variere på grunn av flere ulike faktorer: metallinnholdet i materialet som forbrennes kan variere, forhold under forbrenningen og lagring og håndtering av biproduktene i forbrenningen er viktige faktorer (18). Utslipp fra forbrenning går hovedsakelig direkte ut i atmosfæren. Tidligere var utslipp av bly fra forbrenning av bensin en stor utslippskilde, men disse utslippene har blitt betydelig redusert da man ikke lenger tilsetter bly i bensin (18).

I urbane miljø er det svært mange kilder som kan gi utslipp av metaller til miljøet. Urbane miljø har ofte høyere konsentrasjoner av særlig bly, kadmium og sink, selv om det er noe variasjon mellom ulike byer og undersøkelser (21). Vanlige kilder til metallutslipp i urbane miljøer kan være forbrenning av fossile brensler og avfall, korrosjon av metallstrukturer, maling, utilsiktede branner og vann- og avløpsrør (18, 21).

Mangelfull avfallshåndtering kan også være en kilde til metallutslipp. Vi har allerede vært innom håndtering av avfall fra gruvedrift som kan gi metallutslipp til miljøet. Andre typer avfall som også er viktige å peke på i denne sammenhengen er for eksempel batterier, dekk, biler og elektriske apparater (18).

Innen landbruk er det flere praksiser som medfører metallutslipp. Bruk av kloakkslam, uorganisk gjødsel, husdyrgjødsel og landbrukskjemikalier er eksempler på slike praksiser (18, 21). Kloakkslam har fått tilført metaller fra vann i husholdninger, vannrør, avrenninger fra tak og veier og industrielt avfallsvann (21). Dette fører til at det som er igjen av metaller i kloakkslammet blir påført direkte på jorda. Uorganisk gjødsel som brukes inneholder ofte fosfor, som er utvunnet fra fosforitter. Disse fosforittene kan ha et høyt nivå av metaller og kan gi metallforurensinger i gjødslet som benyttes (18). Husdyrgjødsel benyttes også, og kan inneholde metaller som kobber, kobolt og sink da de brukes som tilsetningsstoff i fôr blant annet for å gi bedre vekstvilkår til dyrene (18, 21). Landbrukskjemikalier som pesticider og fungicider inneholder også metallforbindelser. Disse benyttes ikke i like stor grad nå som de gjorde tidligere, men det er grunn til å tro at utstrakt bruk kan ha ført til akkumulering i jorda i utsatte områder (18). Dyreavfall, avfall fra kjøttproduksjon og annen produksjon kan også

bidra til metallutslipp (18, 21). I noen tilfeller kan det benyttes gjødsling med essensielle tungmetaller som kobber, kobolt, jern, mangan, molybden, nikkel og sink (21). Fosfatgjødsel kan ha høye nivåer av arsen, kadmium, uran, thorium og sink som følge av forurensning. Kloakkslam som også benyttes kan inneholde kadmium, krom, kobber, nikkel, bly og sink (21).

Akvakultur bidrar også til metallutslipp. Det brukes i akvakultur særlig kobber til å hindre begroing på nøter (8, 22), samt at mye av fôret som benyttes er beriket med essensielle tungmetaller som kobber, jern, mangan, kobolt, krom og sink (8, 14, 22, 23). I tillegg til disse kildene kan selve installasjonene som benyttes, med merder, flåter, båter og så videre også være kilder til metallutslipp som kan knyttes til akvakultur. Akvakultur assosieres i hovedsak med utslipp av kobber og sink (7, 8).

Langs kysten av Norge er det mye akvakulturdrift. Landbruk er også en viktig kilde i Norge, selv om det har vært en nedgang i gårdsdrift. Det er også flere nedlagte gruver i Norge som kan bidra til metallutslipp til miljøet, i tillegg til industri som bygging av skip og oljeplattformer, metallindustri og oljeraffinering.

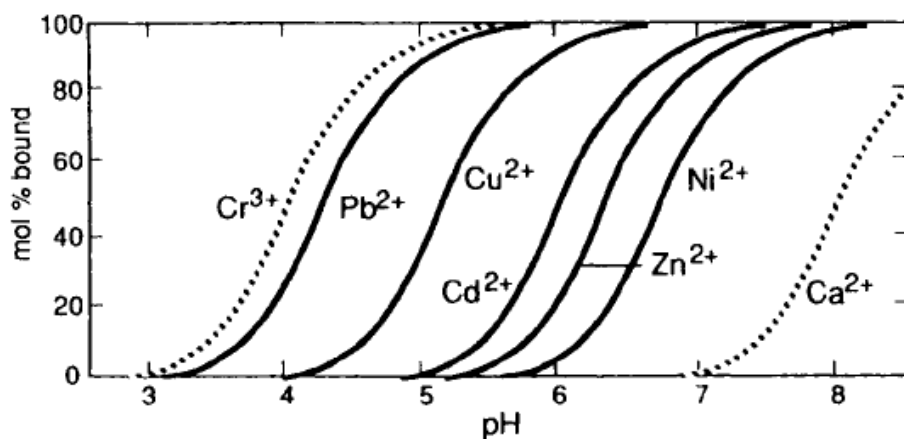
2.3.3 Transport

Av de kildene som er omtalt til nå er det noen utslipp som går i direkte i havet, mens andre slippes ut på land. Siden det er metallkonsentrasjoner i marine sedimenter som skal undersøkes i denne oppgaven vil jeg ta nå for meg hvordan metaller som i utgangspunktet slippes ut på land kan forflytte seg og ende opp i havet og i sedimentene.

Tungmetaller som slippes ut i miljøet kan transporteres på ulike måter. Transport i luft kan skje i form av at støv, aerosoler eller metaller i gassform blir fraktet ved hjelp av vind (21). Lufttransport vil også kunne føre metaller fra havet og tilbake på land (40). Denne mekanismen kan føre metallutslipp langt unna selve utslippsstedet. Rennende vann er en annen måte metaller kan transporteres i miljøet på (21). Vannet kan frakte med seg metaller i ulike fysiske og kjemiske former. For eksempel kan partikler med metaller gå ut i bekker og

elver som til slutt renner ut i havet. Tungmetallforurensninger kan også fraktes nedover i bakken gjennom jord (21).

Det er flere ulike faktorer som påvirker mobiliteten av tungmetaller i miljøet. Sorpsjon, redoks-prosesser og speciering er viktige prosesser som har betydning for mobiliteten (18). Disse prosessene påvirkes igjen av kjemiske faktorer som pH og redokspotensiale. Figur 2.1 viser hvordan endring i pH påvirker adsorpsjon for ulike metallioner (41). Faste former vil være mindre mobile enn løste og kolloidale former av et metall (18). Lav pH vil gi større mobilitet enn ved høy pH, da lav pH kan desorbere eller løse opp metaller fra faste faser. Høy pH kan medføre at tungmetaller felles ut som metallhydroksider. Reduserende forhold vil kunne felle ut metaller fra løsning som sulfider, noe som vil redusere mobiliteten. Tilgang på kompleksende ligander vil også kunne påvirke mobiliteten. Ligandene kan enten være på overflaten av partikler eller i løst form, noe som vil være avgjørende for hvor stor mobiliteten av metallene vil være (18).



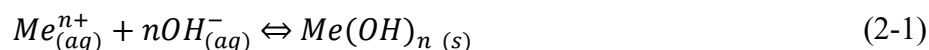
Figur 2.1: Andel av ulike metallioner som er adsorbert på overflaten av hydrerte jernoksider ved ulike pH-verdier (41).

I jord vil tungmetaller kunne holdes igjen og akkumuleres (18). Hvor sterkt tungmetaller holdes igjen i jord bestemmes blant annet av pH, konsentrasjon av tungmetall i jorda og sammensetning av jorda. pH ansees som den viktigste faktoren for retensjon av tungmetaller i jord (18). Ved høy pH vil det være flere negativt ladede overflater til stede i jorda, dette fører til økt adsorpsjon. Konsentrasjonen av tungmetaller og ionestyrken i jorda har også innvirkning på hvor sterkt metaller holdes igjen i jord, da høyere konsentrasjoner vil gi større

konkurransen om de tilgjengelige bindingssetene (18). Finkornet jord vil kunne adsorbere en større mengde tungmetall enn jord med grovere korn, da finkornet jord har større overflateareal å adsorbere metaller på (18). Tungmetaller som er sterkt adsorberte i jord vil ha svært lav mobilitet. I områder med mye antropogen metallforurensing ser man gjerne at det samles opp høyere konsentrasjoner av metaller i de øverste lagene av jorda (42). Metaller som er adsorbert i jorda kan likevel fraktes til havet, og dette skjer hovedsakelig gjennom to prosesser. Den første prosessen er erosjon. Erosjon kan medføre at metaller som er adsorbert i jorda blir fraktet i luften som støv (18). En annen prosess er som partikler i vann, dette kan for eksempel skje ved oversvømmelse av elver. Da vil elva ta med seg partikler fra jorda, og frakte dem med seg (18).

Når det kommer til de teknologikritiske metallene, er det foreløpig begrenset med kunnskap om hvordan de oppfører seg og transporteres i miljøet. Mye av forskningen som er utført på området er laboratoriestudier, noe som ikke vil gi et fullstendig bilde av hvordan prosessene foregår i miljøet (9). Faktorer som komplekserende ligander, pH, sorpsjon og redoks-forhold vil ha innvirkning på mobiliteten av også de teknologikritiske metallene. De sjeldne jordartsmetallene er funnet å være mobile ved høy ionestyrke, og de mobiliseres også av kolloider (9). En annen studie viste at sorpsjon på leire begrenset mobiliteten til Eu (9). Det ble også funnet at pH påvirket ikke de teknologikritiske metallene direkte, men variasjoner i pH påvirket bestanddeler av jord som har innflytelse på mobiliteten av metallene (9). Dersom det er lite organisk materiale i en løsning vil metallene kunne felle ut, noe som reduserer mobiliteten (9).

I sjøvann vil metaller, her representert som Me^{n+} , påvirkes av de allerede nevnte faktorene som pH, redoks-forhold, kompleksdannelse og adsorpsjonsreaksjoner. Ved høy pH vil det kunne felles ut hydroksider (41):

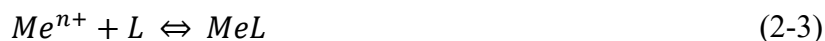


Dersom det er flerverdige kationer som inngår i denne reaksjonen vil den skje i flere steg, der det legges til et og et hydroksidion til kationet (41).

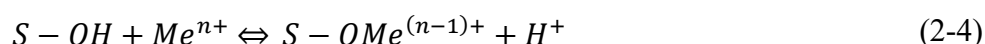
Endringer i redokspotensiale kan gi endringer i metallionets oksidasjonstilstand (41):



Kompleksdannelse med tilgjengelige organiske og uorganiske ligander (L) vil gi færre frie metallioner. Ligandene kan være både uni- og polydentate (41):



Adsorpsjonsreaksjoner på tilgjengelige overflater (S) vil også gi færre frie metallioner, prosessen er her illustrert ved bytting av et proton mot et metallion i et hydroksid på en overflate (41):



Disse reaksjonene gir ulike fysiske og kjemiske specier av metallene, og som tidligere nevnt er de faste formene mindre mobile enn de løste formene. Faste former av metaller vil kunne avsettes og begraves i sedimentene. Dette medfører at metaller og andre forurensninger kan akkumuleres i sedimentene (23, 43). De nevnte prosessene er reversible, og endringer i forholdene vil kunne medføre at metaller som er lagret i bunnsedimentene kan lekke ut, påvirke kvaliteten på sjøvannet og være en kilde til metaller i næringskjeden over lengre tid (23).

2.4 Prøvetaking og analyse

I dette kapitlet presenteres teorien bak selve datainnsamlingen. Først presenteres noe teori rundt hvorfor det er valgt å benytte sedimentprøver, samt for valg av område og prøvepunkter. Deretter presenteres teori for behandling av sedimentprøvene før ICP-MS analyse. Til slutt presenteres analysemetoden ICP-MS, som blir brukt til å analysere prøvene for å bestemme konsentrasjonen av metaller i sedimentene i området.

2.4.1 Prøvetaking

Tungmetaller og teknologikritiske metaller kan i miljøet være til stede i svært lave konsentrasjoner (9, 21). Dersom mengdene mindre enn deteksjonsgrensene for analysemetoden som skal benyttes, vil dette medføre at de ikke oppdages. Metaller som befinner seg i vann vil kunne felles ut fra vannet som faste forbindelser. Disse forbindelsene vil synke til bunns og avsettes til sedimentene. Dette fører til at det over tid kan akkumuleres metaller i sedimentene, og konsentrasjonen i sedimentene kan derfor være høyere enn oppe i

vannsøylen (41). Sedimenter er en viktig del av det marine økosystemet, og kan også gi informasjon om forurensningshistorikk dersom man ser på vertikale profiler (44). Det er valgt å benytte sedimentprøver fra overflaten i denne oppgaven, for å se på nåværende situasjon med tanke på forurensning.

Tilnærmingen til undersøkelsen som ble foretatt i denne oppgaven er en vurdering av miljøpåvirkning fra en kjent utslippskilde av enkelte metaller, som i dette tilfellet er et oppdrettsanlegg. Ifølge ISO 5667-19 kan prøvepunkter ved utførelse av en slik undersøkelse plasseres langs en gradient av forventet forurensning (43). Dette vil gi informasjon om hvordan konsentrasjonen i sedimentene avtar med økende avstand fra kilden. Dype bassenger med flat bunn er typiske områder som er godt egnet for å ta sedimentprøver, da finkornede sedimenter som kan bære forurensninger gjerne avsettes i slike områder (43).

Det finnes ulike redskaper som kan benyttes ved sedimentprøvetaking, en av disse er box corer som ble benyttet i dette tilfellet. En box corer er et stort redskap som må opereres med vinsj, og stiller krav til god plass på dekk (45). Box coreren er åpen på vei ned, slik at det ikke oppstår trykkbølger foran den som kan føre til bevegelser og forstyrrelser i sedimentene (45). Når box coreren når sedimentene går den et lite stykke ned i sedimentene ved hjelp av tyngdekraft, før den lukkes og heises opp igjen. En av fordelene ved å benytte box corer til å samle sedimentprøver er at den henter opp et relativt stort volum og at den bevarer sedimentoverflaten slik at det er lett å ta flere prøver fra samme punkt når prøvematerialet er hentet opp på dekk (43, 45). Det anbefales at prøvene som tas ikke består av materiale som har vært i direkte kontakt med box coreren, da dette medfører en større risiko for kontaminering (45).

Prøvene bør oppbevares i egnede beholdere. Hva som regnes som egnede beholdere avhenger av hvilke forbindelser prøvene skal analyseres for. For analyse av metaller ansees plastbeholdere som godt egnet (43, 45). Prøvene bør fryses så raskt som mulig, og bevares ved frysing, da dette eliminerer kjemisk og biologisk aktivitet som kan endre på sammensetningen av sedimentene (43, 45).

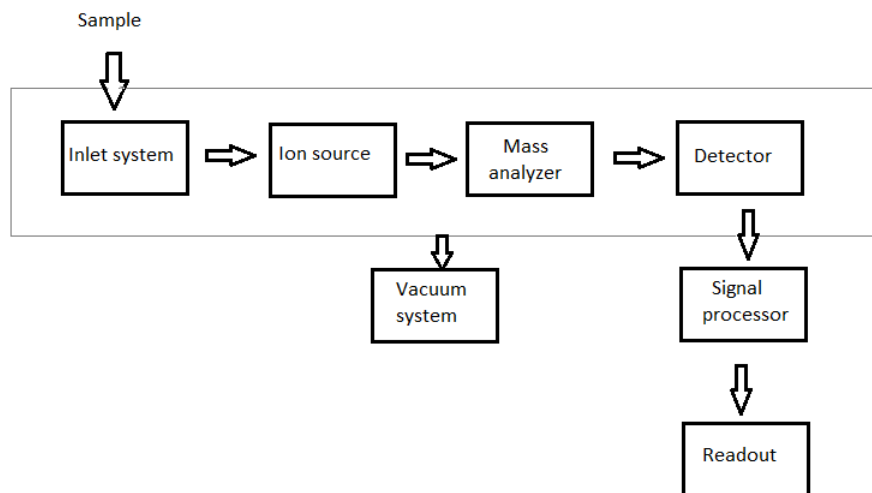
2.4.2 Forberedelse av sedimentprøver for ICP-MS

For å kunne analysere prøver ved bruk av ICP-MS må prøven være i væskeform (46). For å gå fra sedimentprøver til prøver i væskeform ble UltraClave benyttet til dekomponering. UltraClave er et automatisk system for nedbryting av prøver fra organisk form til ioneform, som kan benyttes på mange forskjellige matriser (47). Apparatet bruker et enkelt reaksjonskammer, noe som gjør at temperatur og trykk blir likt i alle beholderne (47). Prøvene dekomponeres i en blanding av salpetersyre (HNO_3) og hydrogenperoksid (H_2O_2). Bruk av kun salpetersyre vil ikke nødvendigvis gi fullstendig nedbrytning (48), derfor tilsettes hydrogenperoksid og man får en oksiderende blanding som kan bryte ned eventuelt organisk materiale i prøvene. Systemet benytter mikrobølger til oppvarming for å bryte ned prøvene. Noen av fordelene ved å benytte mikrobølger er at nedbrytingen går raskere, man får fullstendig nedbryting av prøvematerialet, det forbruker relativt lite reagens og det er nøyaktig og repeterbart (49).

UltraClave er en effektiv metode for å bryte ned prøver (47). Apparatet kan bryte ned 40 prøver av gangen, og mesteparten av arbeidet med dekomponeringen av prøver er knyttet til forarbeidet. UltraClave gir også mindre prøvebehandling enn andre metoder for nedbrytning (47). Minimering av prøvebehandling er en fordel da det reduserer risikoen for kontaminering av prøvene (45).

2.4.3 ICP-MS

ICP-MS er en teknikk som gjør det mulig å bestemme over 70 grunnstoffer i løpet av en enkelt analyse over noen få minutter (46). Som vist i figur 2.2 blir prøven sprøytet inn i systemet, ionisert i plasma, som er ioniseringskilden, og separert etter masse-ladningsforhold (m/z) i en masseanalysator før signalet blir detektert. Deteksjonsgrenser for ICP-MS instrumenter som benytter en kvadrupol masseanalysator ligger på ppb-nivå for de fleste grunnstoffer (46).



Figur 2.2: Skjematisk oppbygging av et massespektrometer. Figuren er basert på (46).

2.4.3.1 Hvordan fungerer det

Prøven sprøytes inn i systemet av en vanlig eller en ultrasonisk nebulizer, der prøven går fra å være i væskeform til å bli små dråper (spray). Deretter går prøven inn i plasma, hvor temperaturen ligger på 6000-8000K (46). I plasma blir prøven brutt ned til enkeltatomer og ioner. Det finnes ulike typer plasma, ofte delt etter hvilken energikilde de benytter. Induktivt koblet plasma (ICP) bruker radio-frekvens generatore som argon strømmer gjennom(46). Det er noen fordeler med ICP sammenlignet med andre typer plasma, blant annet gir det større følsomhet og mindre interferenser (46).

Fra plasma skal prøven videre til en masseanalysator. Overgangen fra plasma til masseanalysator kan være utfordrende, da ICP benytter atmosfæretrykk mens masseanalysatoren opererer ved vakum, ofte mindre enn 10^{-6} torr (46). Overgangen består derfor ofte av to metallkjegler, disse kalles gjerne «sampler» og «skimmer». Kjevlene har små åpninger på omtrent 1 mm, som fører prøven videre til masseanalysatoren (46).

I ICP-MS benyttes ofte en kvadrupol masseanalysator. Denne består av fire sylindriske stenger, og danner et massefilter som bare slipper gjennom ioner med et bestemt masse-ladning forhold (m/z) (46). Separasjonen skjer gjennom at stengene som står motsatt av hverandre kobles til dc og radiofrekvens spenninger. Ved å justere disse spenningene dannes en stabil vei gjennom analysatoren og videre til detektoren for ioner med et bestemt masse-

ladning forhold (46). Massespekteret lages ved å scanne spenningene som påføres stengene. En masseanalysators kapasitet til å skille mellom ulike masser beskrives av oppløsningen til analysatoren. Oppløsningen (R) er definert som

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.1)$$

der m er nominell masse til den første toppen i og Δm er forskjellen i masse mellom to topper ved siden av hverandre som akkurat er skilt (46).

Den vanligste detektoren i ICP-MS er elektronmultiplikatoren. Denne fungerer slik at når et elektron eller et energetisk ion treffer en katode sendes det ut sekundære elektroner (46).

Disse tiltrekkes til dynoder med økende positiv spenning, som igjen vil sende ut flere sekundære elektroner når de blir truffet av et elektron. På denne måten kan signalet forsterkes med en faktor på opptil 10^7 (46).

2.4.3.2 Feilkilder

De vanligste interferensene ved bruk av ICP-MS er spektroskopiske interferenser og matriksinterferenser (46). Spektroskopiske interferenser oppstår når en ionespecie i plasma har samme m/z -verdi som et analyttion. Slike interferenser kan reduseres eller elimineres ved å benytte spektrometre med høy oppløsning (46). Matriksinterferenser forekommer når konsentrasjon av matrikspecier blir høyere enn 500-1000 $\mu\text{g/mL}$, og viser seg som oftest i form av redusert analyttsignal. Ved å fortynne prøven, endre på hvordan prøven innføres i systemet eller ved å separere interfererende specier kan man redusere virkningen av matriksinterferenser. Bruk av en passende intern standard kan også redusere matriksinterferenser (46).

Med tanke på å bestemme konsentrasjoner av de teknologikritiske metallene er det også noen aspekter som kan være utfordrende. En av utfordringene kan være at de er til stede i svært lave konsentrasjoner i miljøet. Et annet aspekt er at flere av dem har mange interferenser som må tas høyde for. For eksempel har Ga to isotoper som forekommer i omtrent like store mengder, hvor begge disse isotopene har flere spektralinterferenser (50). Disse interferensene må enten fjernes eller korrigeres matematisk for å oppnå pålitelige resultater (50).

2.4.4 Kvantifisering

For å bestemme konsentrasjonen av en specie i en prøve benyttes ofte intern standard-metoden. Denne går ut på at en kjent konsentrasjon av en referansespecie tilsettes i alle prøver, standarder og blankprøver. For å kvantifisere benytter man da forholdet mellom signalet på analytten og signalet på referansespecien, i stedet for å kun benytte signalet på analytten. Dette kan gi en høyere nøyaktighet i målingene, dersom man velger en godt egnet specie som intern standard (46).

Det er flere egenskaper som avgjør om en specie er godt egnet som intern standard for en bestemt analytt. Intern standard-metoden er godt egnet til å redusere effekten noen typer feil, men dette forutsetter at analytten og referansespecien påvirkes proporsjonalt av feilen slik at forholdet mellom dem ikke endres (46). For eksempel kan en intern standard benyttes for å redusere virkningen av temperaturvariasjoner dersom dette påvirker analytten og referansespecien i lik grad. Det er også viktig at referansespecien ikke har andre interferenser enn analytten, at den interne standarden ikke forurenses av analytt under tillagingen og at begge stoffene er tilstede i prøvene i en konsentrasjon som gjør at man ligger innenfor det lineære området for kalibreringskurvene deres (46).

2.5 Statistikk

Gjennomsnittsverdien er en middelværdi for et datasett. Gjennomsnittet representeres ofte som \bar{x} , og kan beregnes ved å dividere summen av alle måleresultatene med antall målinger (N) i datasettet (46):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.2)$$

Standardavviket sier noe om hvor mye verdiene i et datasett avviker fra gjennomsnittet for datasettet. For små datasett kan standardavviket s beregnes etter formelen (46):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2.3)$$

Sammenligning av gjennomsnitt utføres for å se om forskjellen mellom dem er reel eller om den er et resultat av tilfeldige feil (46). For små datasett kan man benytte student t-test til dette formålet. Student t-testen angir om forskjellen mellom gjennomsnittene er signifikant eller ikke, men forutsetter at datasettet har normalfordeling (46). Dersom dataene ikke er normalfordelt må man velge en annen test som kan håndtere dette. Mann-Whitney U-testen kan da benyttes, fordi den ikke krever at datasettet har normalfordeling (51).

Resultatene i denne oppgaven presenteres i form av boksdiagrammer. Et boksdiagram gir informasjon om minimum- og maksimumsverdien, medianen og eventuelle outliers for datasettet (52). Selve boksen går fra første kvartil til tredje kvartil, og representerer området hvor størsteparten av dataene befinner seg. Medianen for datasettet er representert ved en horisontal strek inne i boksen. Minimums- og maksimumsverdiene er endepunktene for strekene som går ut fra boksen. Eventuelle outliers kan representeres ved punkter utenfor området som dekkes av boksen og strekene (52).

Prinsippal komponentanalyse (PCA) er en metode som kan være nyttig å bruke dersom man har data med mange variabler. PCA kan brukes til å finne korrelasjoner mellom ulike variabler eller ulike prøver og finne mønster i dataene (53). Analysen reduserer antall dimensjoner i datasettet, og resultatet presenteres ofte i et PCA-plott med to akser for to ulike prinsippale komponenter. PC1 forklarer den største andelen av variasjonen i datasettet, mens PC2 forklarer den nest største delen og så videre (53).

Kapittel 3 Metode

I denne delen av oppgaven beskrives først området hvor prøvetakingen ble utført. Deretter følger en beskrivelse av hvordan prøvene ble samlet inn, samt hvordan de har blitt behandlet og klargjort for ICP-MS analyse.

3.1 Beskrivelse av området

Trondheimsfjorden er en lang og relativt dyp fjord, og har store vassdrag som tilfører en betydelig mengde ferskvann til fjorden (11). Fjorden strekker seg fra Agdenes i Orkland kommune inn til Hjellbotn i Steinkjer kommune. Fjorden løper ved Agdenes ut i

Trondheimsleia, som er havområdet mellom Smøla og Hitra og fastlandet. Området omfattes av delprogrammet Norskehavet Sør (II) under ØKOKYST-programmet (11). I vurderingen fra 2019 viste flere stasjoner i området svært god miljøtilstand, men støtteparameterne trekker tilstanden ned til god (11).

Like utenfor Trondheimsfjorden i Trondheimleia finner vi området hvor prøvene til denne undersøkelsen ble samlet inn. Prøvene ble samlet inn i tilknytning til akvakulturlokaliteten Nord Leksa. Anlegget har en maksimal tillatt biomasse på 7020 tonn (54). Det ligger også tre andre akvakulturlokaliteter i nærheten, samt et settefiskanlegg på land i Moldtua. Figur 3.1 viser kart over området, mens figur 3.2 og 3.3 viser bilder fra området som ble tatt i forbindelse med prøvetakingen. I tillegg til akvakulturdrift er det også noe båttrafikk i området, og landområder i nærheten hvor det drives landbruk.



Figur 3.1: Kart over området som undersøkes i oppgaven med markeringer for akvakulturlokaliteter i området. Utklipp av kart er hentet fra (54).

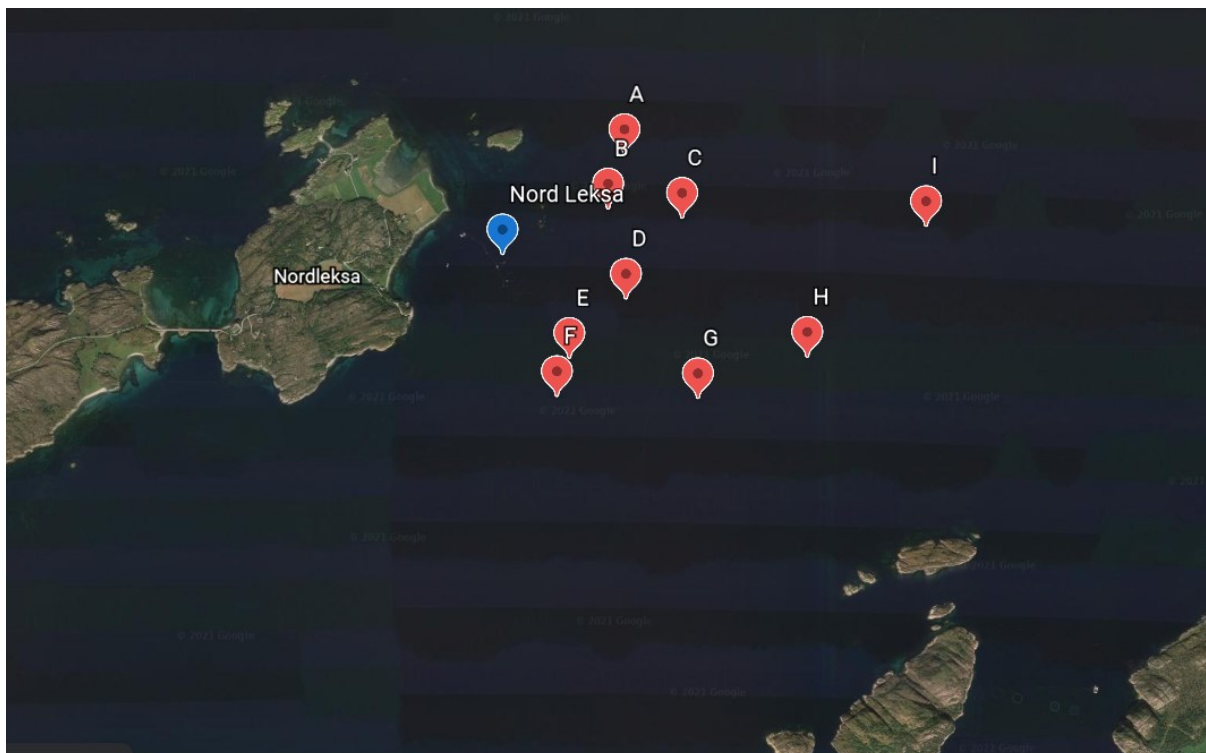


Figur 3.2: *Akvakulturlokaliteten Nord Leksa (Foto: Øyvind Mikkelsen).*



Figur 3.3: *Akvakulturlokaliteten Nord Leksa samt nærliggende landområde (Foto: Øyvind Mikkelsen).*

Det ble med utgangspunkt i teorien om utvelgelse av punkter valgt ut 9 punkter i området rundt akvakulturlokaliteten Nord Leksa. Punktene er vist i figur 3.4, samt at tabell 3.1 oppgir mer detaljert informasjon om prøvepunktene. Det ble valgt ut 7 punkter i analyseområdet (punkt A-G) og to referansepunkter (punkt H og I).



Figur 3.4: Kart over område med prøvepunkter og akvakulturlokalitet (Google earth).

Tabell 3.1: Informasjon om prøvepunkter. Punkt A og E ble strøket underveis i prøvetakingen.

Punkt	Nord	Øst	Dybde (m)	Avstand fra anlegg (m)
A	63°35.711	9°25.350	26,5	860
B	63°35.580	9°25.251	48,4	628
C	63°35.519	9°25.744	73,3	997
D	63°35.276	9°25.366	157	720
E	63°35.029	9°24.980	167	673
F	63°34.731	9°24.751	309	829
G	63°34.889	9°25.512	320	1323
H	63°35.051	9°26.353	328	1753
I	63°35.285	9°27.213	326	2311

3.2 Prøvetaking

Prøvetakingen foregikk med FF Gunnerus i november 2020. De utvalgte prøvepunktene ble lagt inn i båtens GPS-system, slik at båten kunne plassere seg etter disse punktene for prøvetaking. Det ble brukt en box corer for å hente opp sedimenter.

Under prøvetakingen ble det benyttet hansker (nitril, VWR). Ved hvert punkt ble det tatt 5 prøver fra overflatesedimentene i box coreren. De fem prøvene ble tatt fra ulike steder på overflaten, ved å skrape sediment opp i en plastbeholder (10 mL analysebeger, Coulter, beger i polystyren med lokk av polyetylen, VWR). Figur 3.5-3.7 viser hvordan prøvetakingen foregikk. Prøvene ble fryst ombord umiddelbart etter innsamling, og ble oppbevart fryst (-20°C) frem til de ble bearbeidet for videre analyse.



Figur 3.5: Oppsamlede sedimenter før innsamling av prøver (Foto: Øyvind Mikkelsen).



Figur 3.6: Innsamling av prøver (Foto: Øyvind Mikkelsen).



Figur 3.7: Etter prøvetaking (Foto: Øyvind Mikkelsen).

3.3 Klargjøring for ICP-MS

Under alt laboratoriearbeidet ble det benyttet hansker (nitril, VWR). Prøvene ble først frysetørket i 48 timer. De ble deretter klargjort for UltraClave. Rørene (20 mL teflonrør) som skulle benyttes ble skylt tre ganger med destillert vann (type 1 vann fra Elga Purlab Option-Q

DV 25) og tørket. Deretter ble det veid ut 80-120 mg finkornet sediment av hver prøve i hvert sitt rør. De utveide prøvene ble tilsatt salpetersyre (ultrapure HNO₃, 65%, v/v, 9 mL). Den ultrapure salpetersyren som ble benyttet var tillaget av 65% HNO₃ fra AnalaR Normapure, VWR ved destillasjon (SubPur, Milestone, Shelton, Connecticut, USA) ved NTNU. Det ble også laget til tre blankprøver som besto av 9 mL HNO₃ (65%). Prøvene ble så plassert i karusellen og dekomponert i UltraClave-maskinen (Milestone, UltraClave). Ytterligere informasjon fra dekomponeringen i UltraClave er gitt i vedlegg 1.

Etter UltraClave ble prøvene oppbevart i rørene over natten før de neste dag ble fortynnet. Innholdet i rørene fra UltraClave ble tømt ut i en måleflaske, røret ble skylt to ganger med destillert vann (type 1 vann fra Elga Purlab Option-Q DV 25), som også ble tilsatt i flasken. Deretter ble innholdet i flasken fortynnet til omtrent 57,6 g med destillert vann. Det ble så tatt ut 1 mL av denne løsningen i et prøverør (15 mL metallfri sentrifugerør med kjegleformet bunn i polypropylen, VWR). Denne løsningen ble tilsatt salpetersyre (65%, 0,700 g) og fortynnet med destillert vann til omtrent 16,3 g. Nøyaktige verdier for vekt fra fortynningen ble notert underveis.

3.4 ICP-MS

Prøvene ble sendt eksternt for ICP-MS analyse. Analysen ble utført av Per Ole Gundersen ved fakultet for medisin på et Element 2 Thermo Scientific ICP-MS instrument. Nærmere parametere kan fås ved henvendelse.

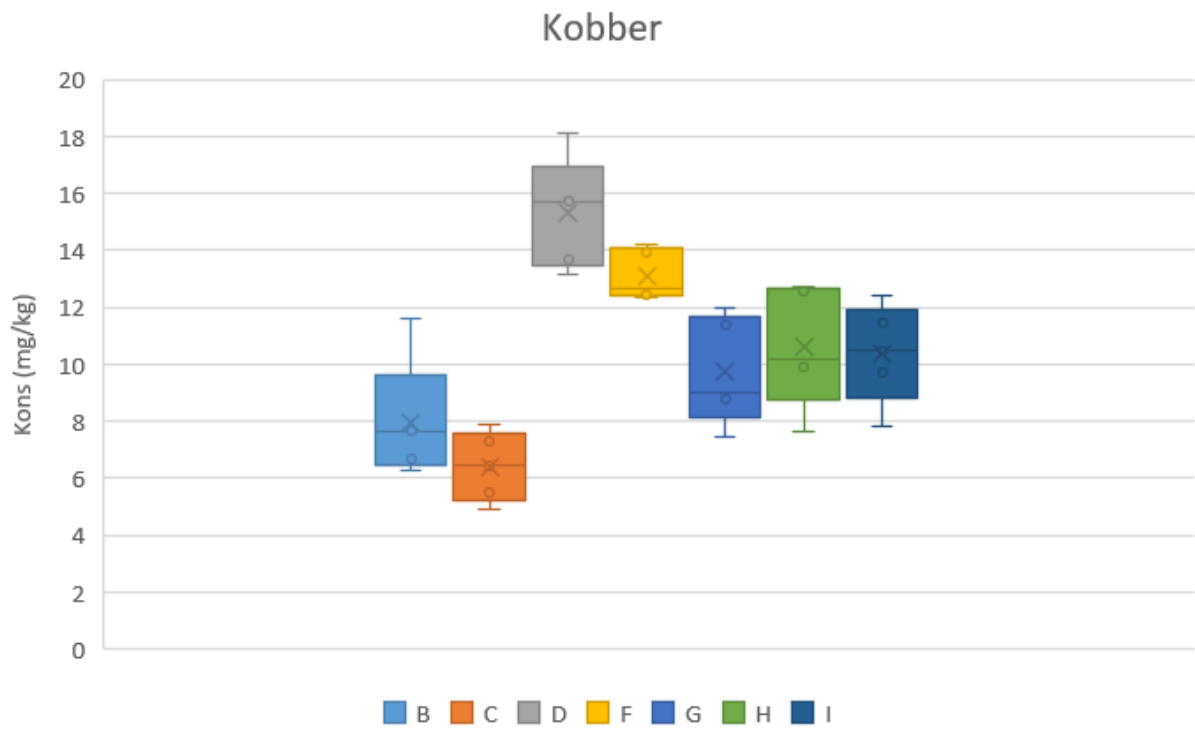
Kapittel 4 Resultater

I dette kapitlet beskrives først resultatene fra ICP-MS analysen for tungmetallene. Deretter beskrives kort noen av resultatene for de teknologikritiske metallene.

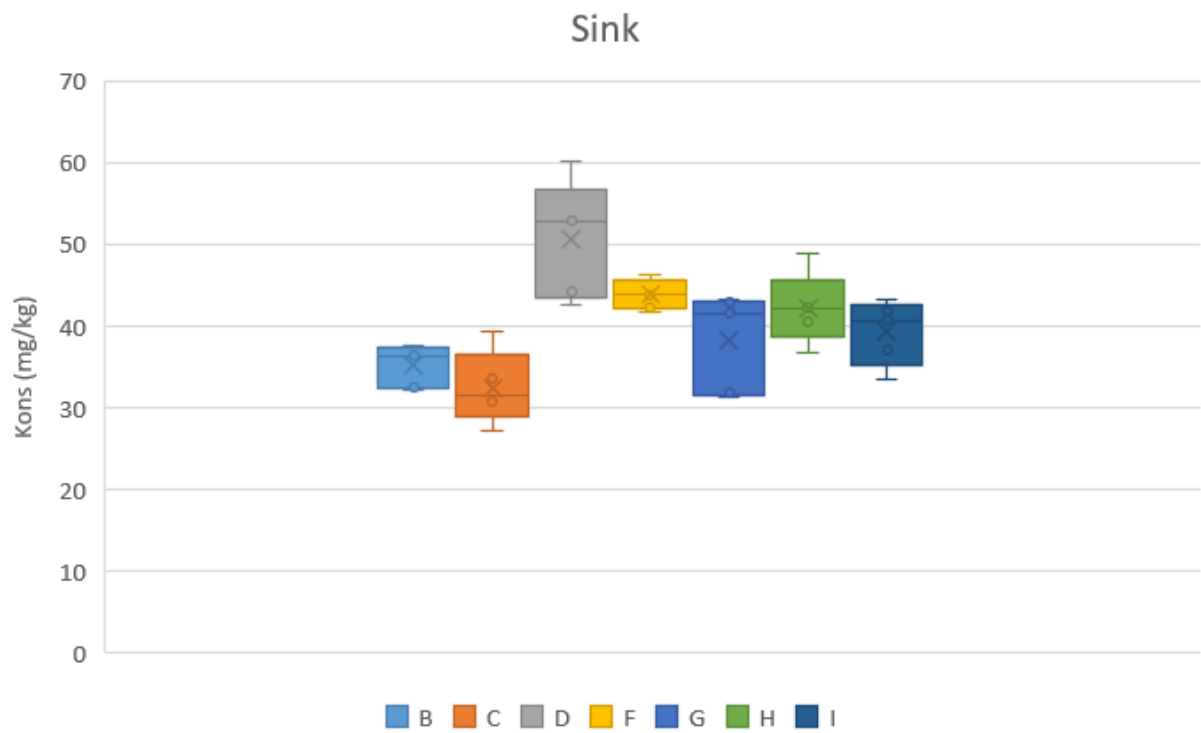
4.1 Tungmetaller

Konsentrasjonen av kvikksølv og selen var under loq for samtlige prøver. Figur 4.1-4.13 viser boksdiagram for kobber, sink, bly, kadmium, arsen, jern, mangan, molybden, nikkel, krom, kobolt, tinn og vanadium i sedimentene for hvert prøvetakingspunkt. Konsentrasjonene er

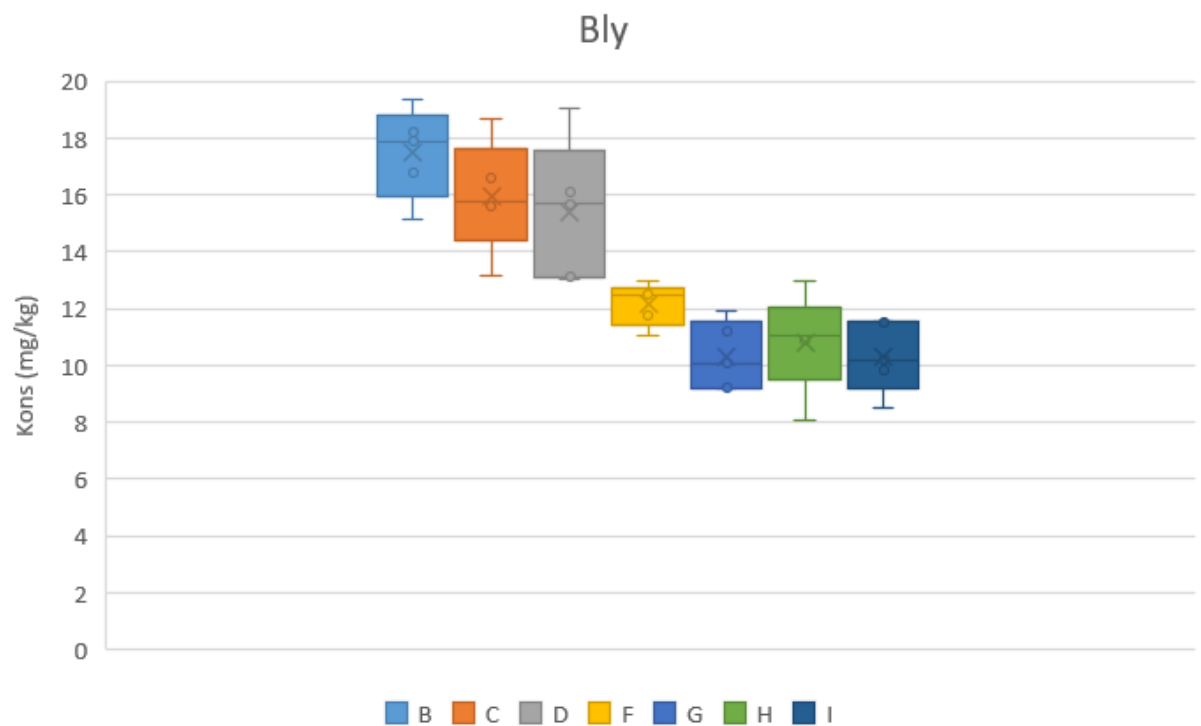
oppgitt i mg/kg tørrvekt. Gjennomsnittsverdier og standardavvik for disse metallene ved alle punktene er vist i vedlegg 2.



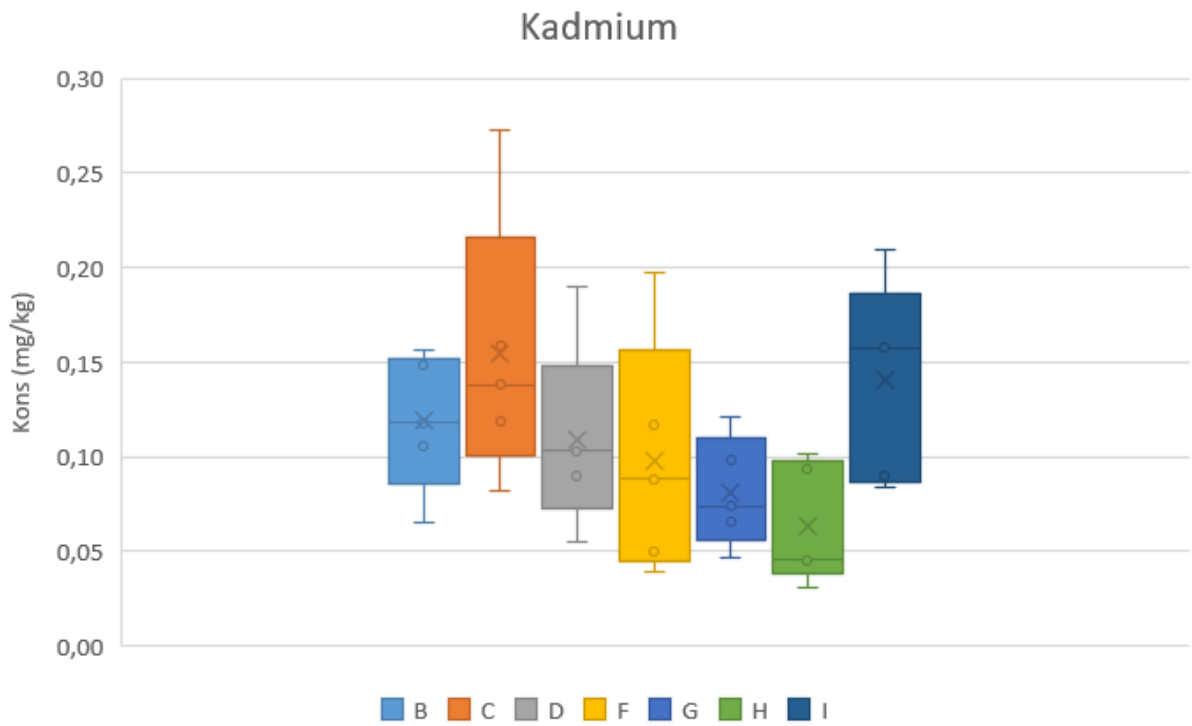
Figur 4.1: Boksdiagram for kobber i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



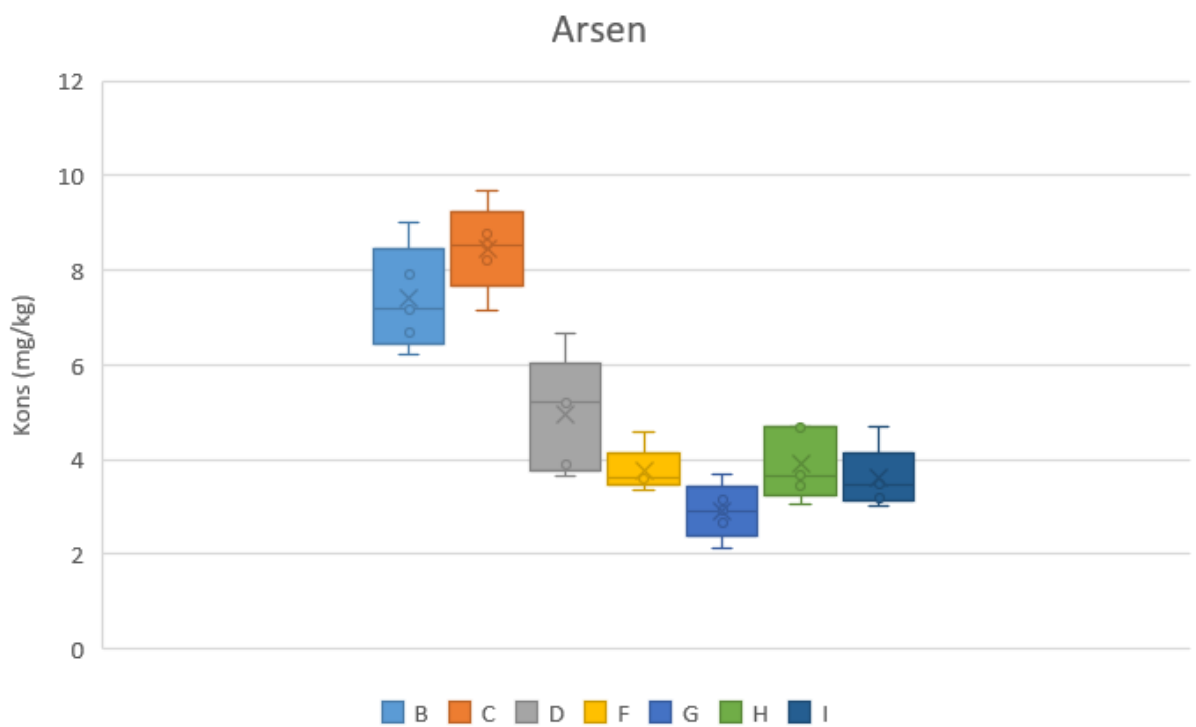
Figur 4.2: Boksdiagram for sink i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



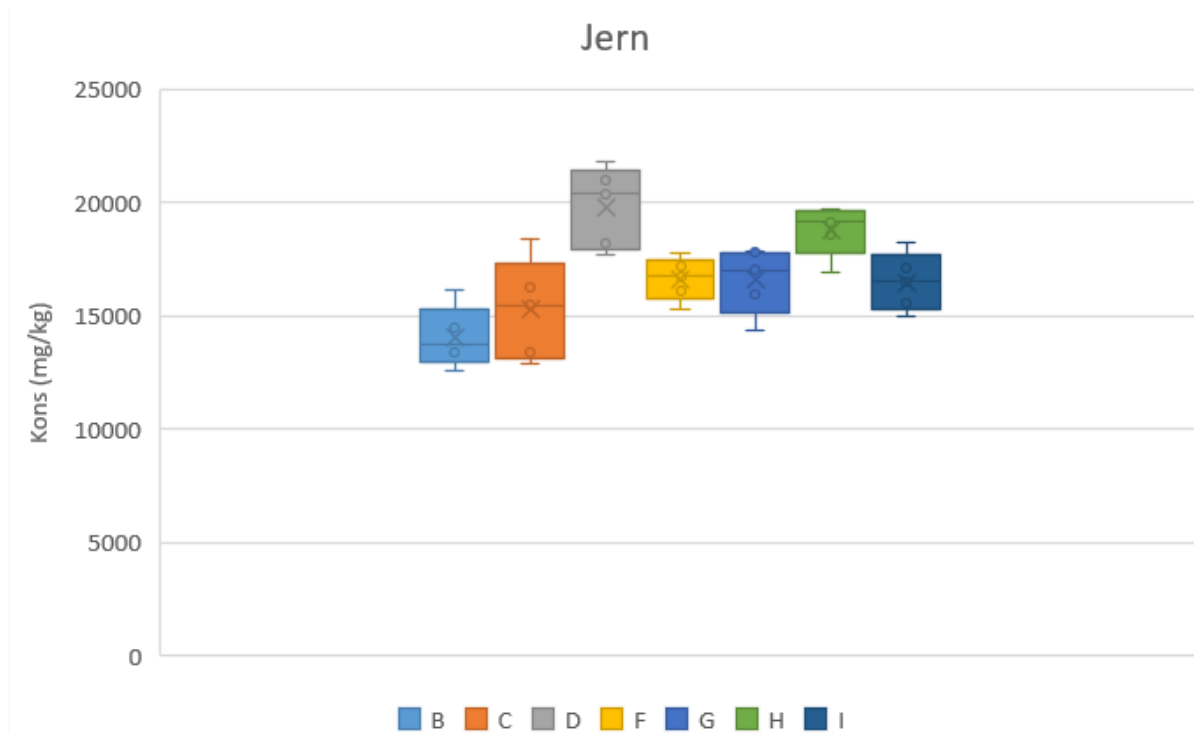
Figur 4.3: Boksdiagram for bly i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



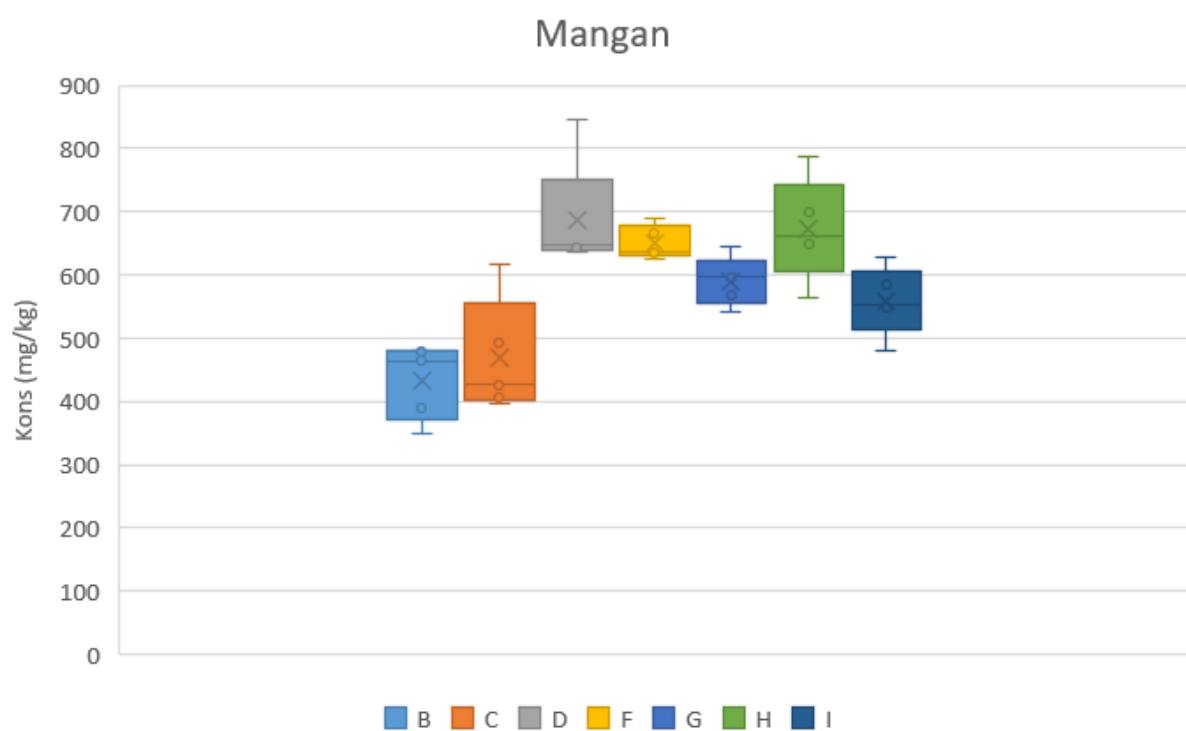
Figur 4.4: Boksdiagram for kadmium i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



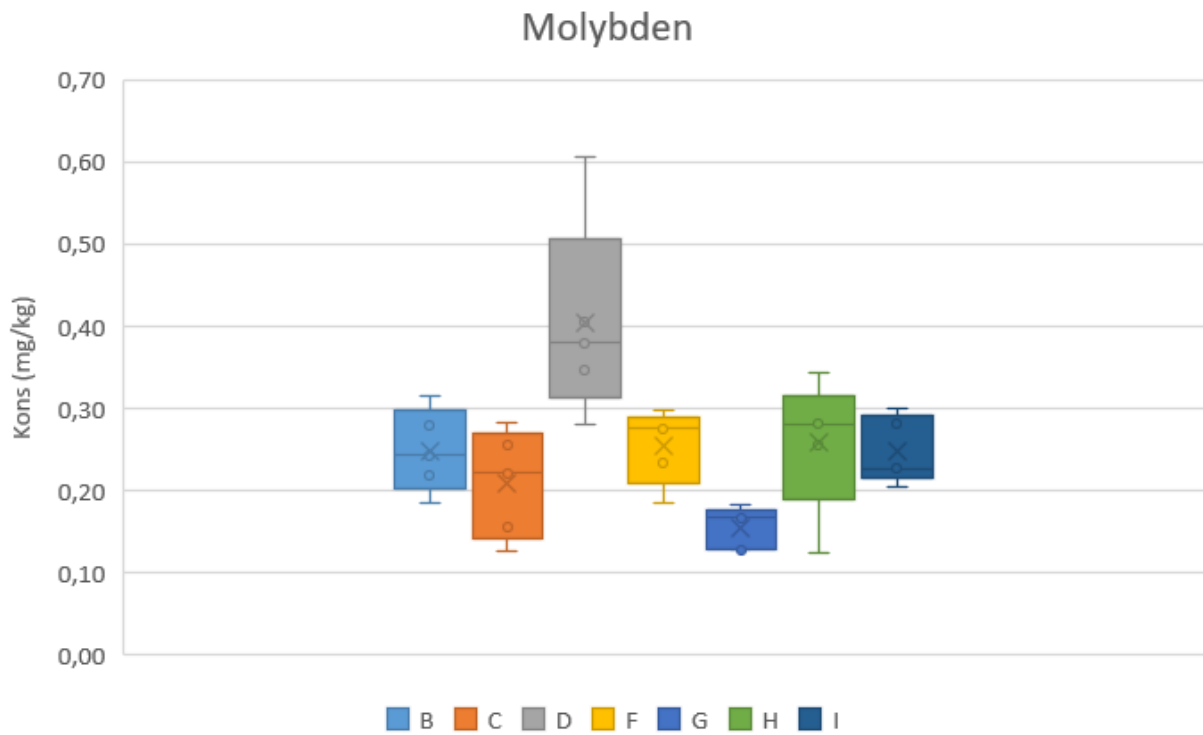
Figur 4.5: Boksdiagram for arsen i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



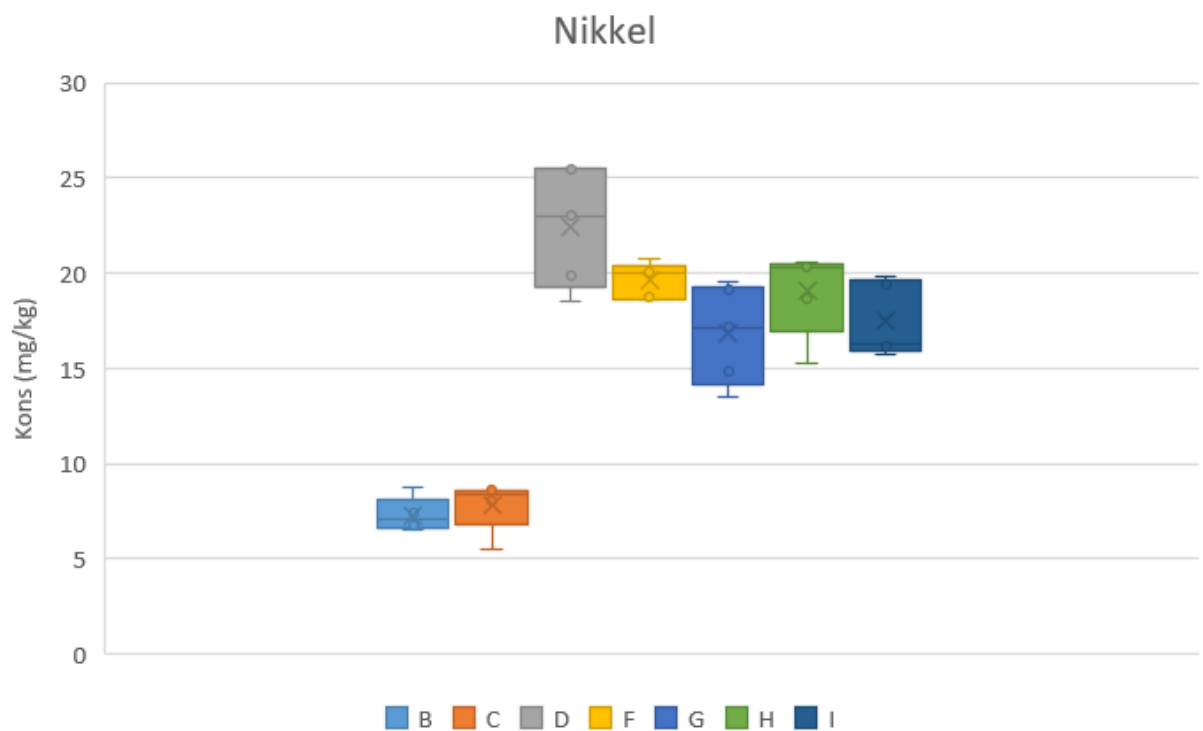
Figur 4.6: Boksdiagram for jern i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



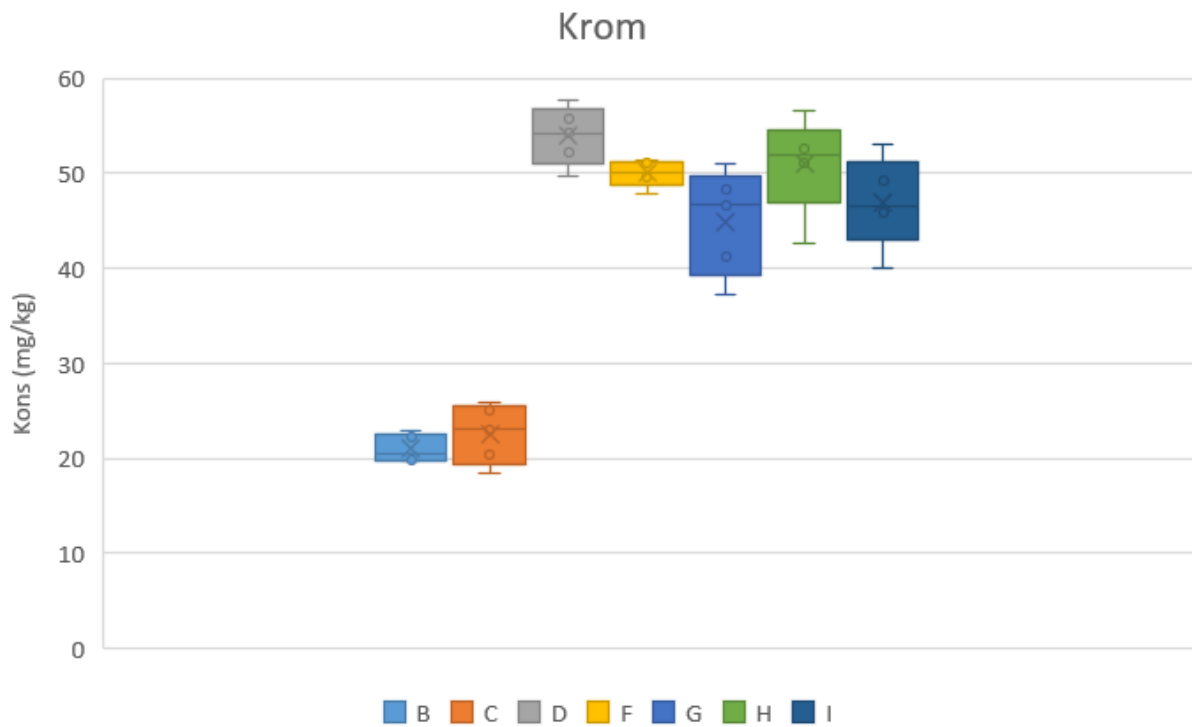
Figur 4.7: Boksdiagram for mangan i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



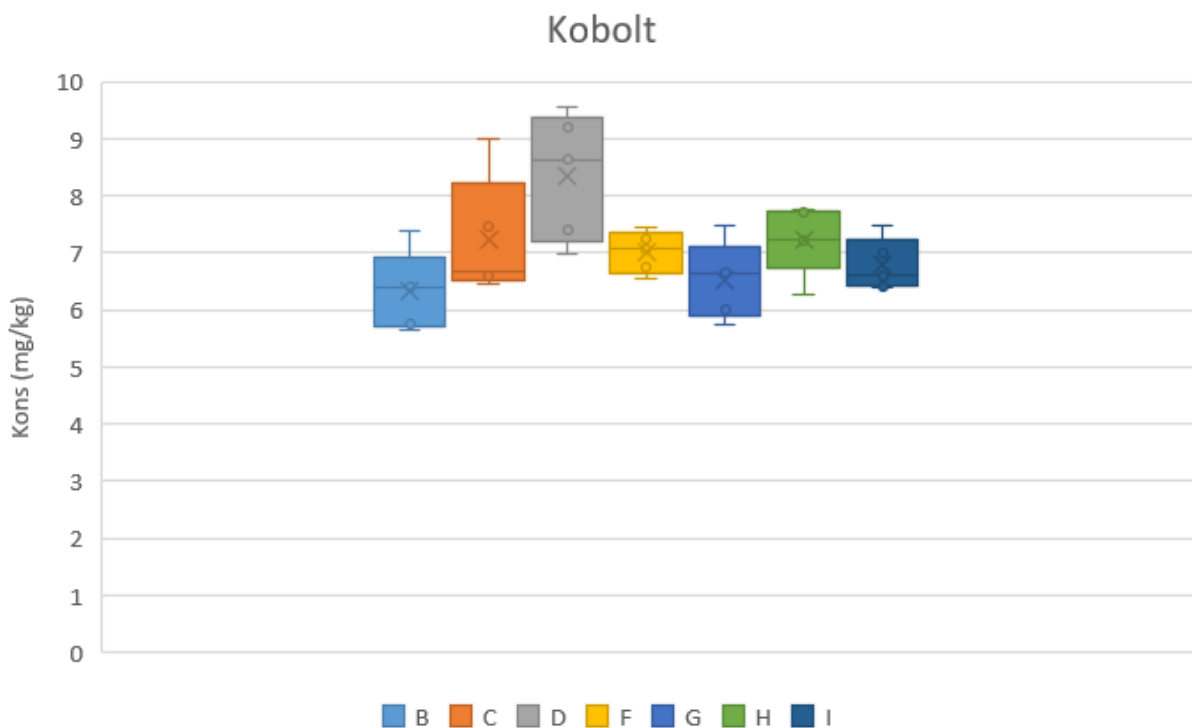
Figur 4.8: Boksdiagram for molybden i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



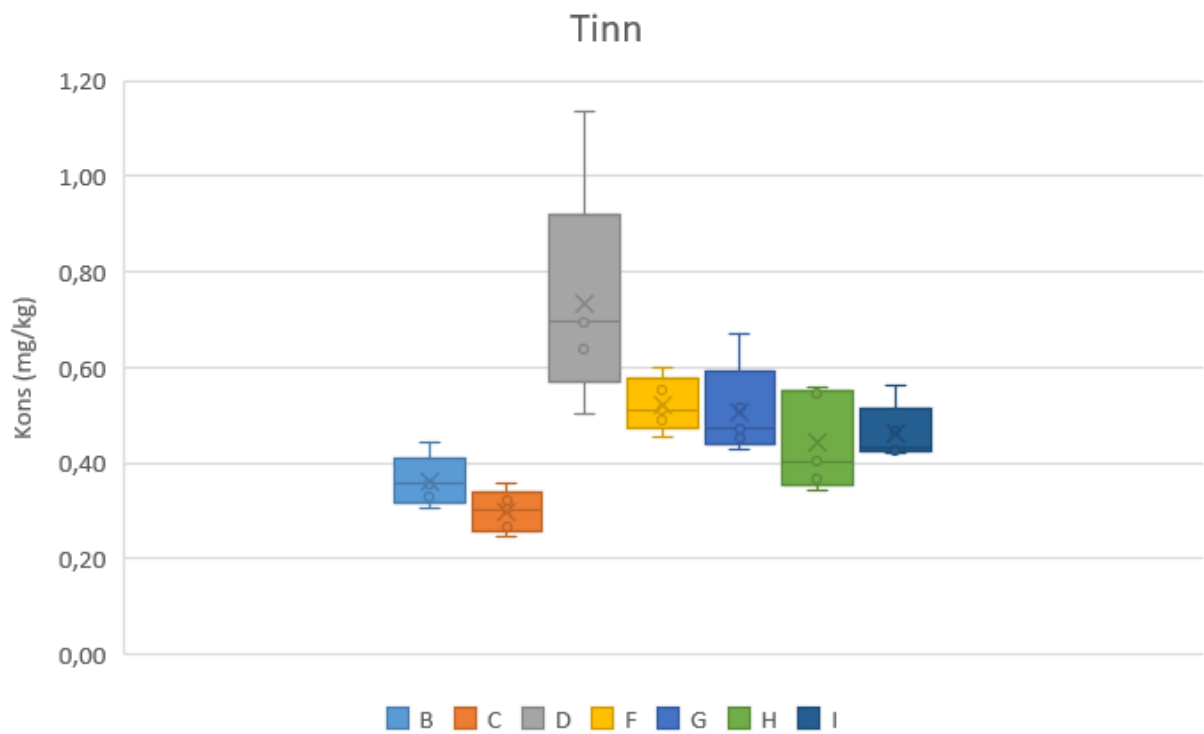
Figur 4.9: Boksdiagram for nikkel i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



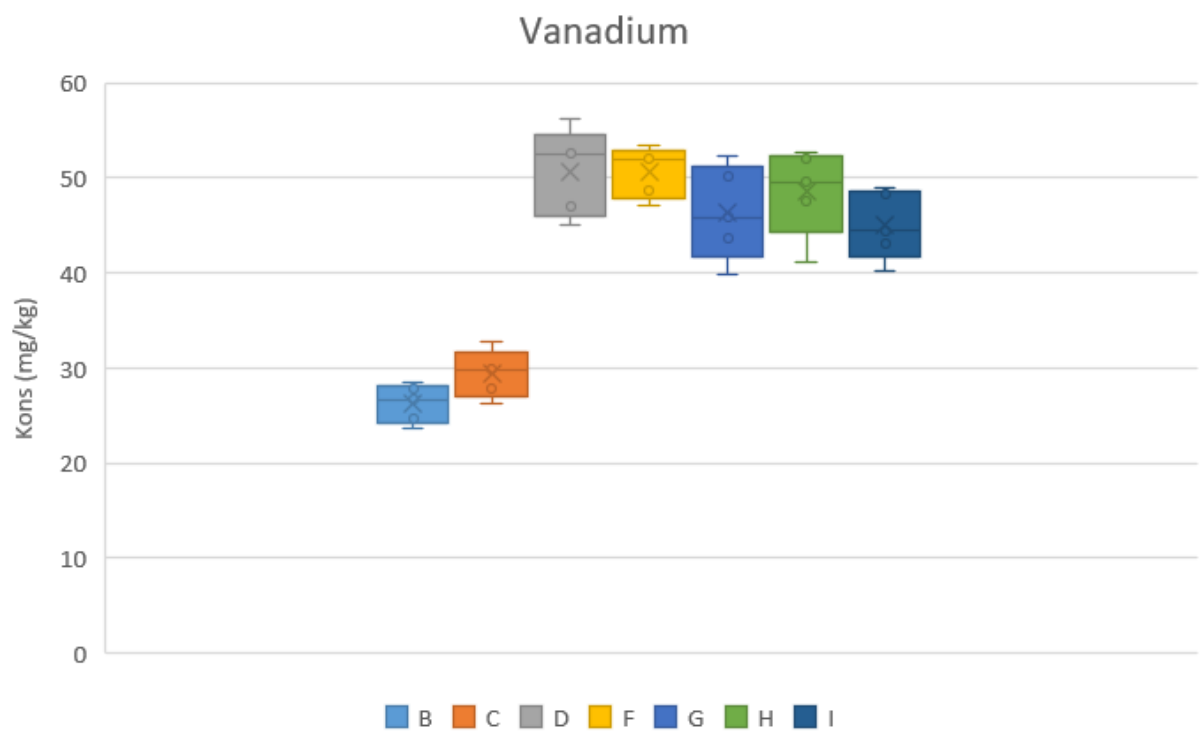
Figur 4.10: Boksdiagram for krom i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



Figur 4.11: Boksdiagram for kobolt i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



Figur 4.12: Boksdiagram for tinn i sedimentene ved prøvetakingspunktene.



Figur 4.13: Boksdiagram for vanadium i sedimentene ved prøvetakingspunktene.

4.2 Teknologikritiske metaller

Prøvene ble ikke analysert for rhodium, iridium og indium. Det ble ikke detektert platina, ruthenium og germanium i noen av prøvene. Kobolt og vanadium regnes både som tungmetaller og teknologikritiske metaller. Resultatene for disse to metallene behandles i avsnitt 4.1 om tungmetaller. Gjennomsnittskonsentrasjoner og standardavvik for de andre teknologikritiske metallene er vist i vedlegg 3.

Kapittel 5 Diskusjon

Dette kapitlet tar først for seg kvalitetssikring av undersøkelsen gjennom å se på håndtering av kontamineringsrisikoen og selve analysen. Deretter sees det på om det var signifikante forskjeller i konsentrasjonene som ble funnet mellom ulike prøvetakingspunkter, og om dette var som forventet. Videre følger resultatene fra PCA, og en diskusjon om mulige kilder til ulike grupper av forurensninger som kan sees i resultatene fra denne analysen.

5.1 Kvalitetssikring

Dette avsnittet beskriver hva som er gjort for å sikre kvaliteten i resultatene. De planlagte punktene A og E ble strøket under prøvetakingen, da box coreren ikke fikk med seg sedimenter opp ved disse punktene. Dette kan skyldes at bunnen i området ikke var flat nok, slik at det var for bratt for box coreren til å få tak på sediment.

5.1.1 Kontaminering

Ved arbeid med teknogene metaller er det viktig å hindre kontaminering av prøvene. Kontaminering med metaller kan for eksempel komme fra støv i lufta, overflater, beholdere og utstyr som benyttes og fra hendene til den som utfører arbeidet (55). For å hindre kontaminering ble det gjort flere tiltak. Det ble under prøvetakingen og arbeidet på lab benyttet hansker. På lab ble benken dekket til med plastfolie. Prøvene ble oppbevart i beholdere med lokk på i så stor grad som mulig, og når lokkene måtte tas av ble lagt med innsiden ned mot platen på benken for å hindre kontaminering fra lufta. Ved utveiling av prøvene ble det benyttet en spatel (plast), som ble dekket til med to lag plastfolie for å hindre kontaminering. Det ytterste laget med plastfolie ble byttet mellom hver prøve for å hindre krysskontaminering. Etter UltraClave sto prøvene i rørene over natta. Siden det er små hull oppe på rørene ble da hele stativet dekket til med plastfolie for å hindre kontaminering fra

lufta. For å ta høyde for kontaminering under prosessen på lab ble det laget til tre blankprøver (9 mL HNO₃, 65%). Verdiene fra ICP-MS analysen ble korrigert ved å trekke fra gjennomsnittsverdien av de tre blankprøvene.

5.1.2 Analyse

For kvantifisering av prøvene ble det benyttet intern standard. For terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, hafnium, tantal, wolfram, europium og gadolinium ble rhenium (2 µg/L) benyttet som intern standard. For bly, platina, gull, kvikksølv, thallium, vismut, thorium og uran ble iridium (2 µg/L) benyttet som intern standard, mens for de resterende metallene ble rhodium (2 µg/L) benyttet.

Resultatene ble korrigert for spektrale interferenser. Konsentrasjonen av kadmium ble justert etter innhold av molybden og dannelse av MoO, som er en spektral interferens til kadmium. Konsentrasjonen av kvikksølv ble justert etter wolfram fordi WO interfererer med kvikksølv, og konsentrasjonen av platina ble justert med tanke på innhold av hafnium fordi HfO interfererer med platina.

For alle målingene er det angitt en RSD%-verdi. Konsentrasjonen av en isotop i prøven måles flere ganger for samme prøve under en analyse, og konsentrasjonen som oppgis er gjennomsnittsverdien for disse målingene. RSD er altså et instrumentelt standardavvik som beregnes for disse målingene, og sier noe om presisjonen for analysen. På generelt grunnlag tilstreber man å ha en så lav RSD som mulig. For enkelte av tungmetallene og de teknologikritiske metallene er det snakk om svært lave konsentrasjoner som er funnet. Dersom det er snakk om konsentrasjoner som er i nærheten av deteksjonsgrensen kan RSD være høy. Dette ser vi for eksempel for wolfram, hvor prøvene fra punkt D var RSD%-verdier som varierer fra 17 til 40%. Også for punkt F-I ligger flere av RSD%-verdiene over 20%. Tantal, niob og antimon samt tungmetallene molybden, kadmium og arsen har også noe høye RSD%-verdier.

5.2 Tungmetaller

Sammenligning av gjennomsnittsverdiene for konsentrasjonene fra punkt H og I (referansepunkter) og punktene i analyseområdet enkeltvis ved bruk av Mann-Whitney U-test ble utført med en tosidig test med $\alpha=0,05$. Dette gav ingen signifikante forskjeller mellom referansepunktene og de andre punktene for kobolt og kadmium. For jern var verdiene i punkt B signifikant lavere enn i H og I, mens for punkt C, D, F og G var det ingen signifikant forskjell fra H og I. For krom, nikkel, mangan og vanadium var verdiene i B og C signifikant lavere enn verdien i H og I, mens for D, F og G var det ikke signifikant forskjell fra referansepunktene. For arsen var verdiene i B, C og D signifikant høyere enn verdien i H og I, mens for F og G var det ikke signifikant forskjell mellom verdiene. Sink hadde signifikant lavere verdier i B og C sammenlignet med referanseområdet, signifikant høyere verdi i D enn i referanseområdet og ingen signifikant forskjell mellom referansepunktene og punkt F og G. For bly var verdiene i B, C, D og F signifikant høyere enn i H og I, mens det ikke var signifikant forskjell mellom referansepunktene og punkt G. Kobber hadde signifikant lavere verdier i B og C sammenlignet med H og I, signifikant høyere verdier i D og F sammenlignet med H og I og ingen signifikant forskjell mellom G og referansepunktene. For molybden var verdien i D signifikant høyere enn i H og I, i G var verdien signifikant lavere enn i referansepunktene og det var ikke signifikant forskjell mellom B, C og F og referansepunktene. For tinn var verdiene signifikant lavere i C enn i referanseområdet, signifikant høyere enn referanseområdet i D og for B, F og G var det ikke signifikant forskjell. P-verdier fra sammenligningene er vist i vedlegg 4.

For punkt B (626 m fra anlegget) og punkt C (997 m fra anlegget) var det signifikant lavere konsentrasjoner av sink, kobber, krom, mangan, nikkel og vanadium sammenlignet med referanseområdet (1700-2300 m fra anlegget). Metallutslipp fra akvakultur assosieres i hovedsak med kobber og sink (7, 8), og det var derfor forventet å finne høyere konsentrasjoner av disse metallene nærmere anlegget. I punkt D (720 m fra anlegget) var det signifikant høyere konsentrasjoner av både kobber og sink sammenlignet med i referanseområdet. I punkt F (829 m fra anlegget) var det signifikant høyere konsentrasjoner av kobber sammenlignet med referanseområdet, men ikke signifikant forskjell på konsentrasjonen av sink. En mulig forklaring til lavere metallkonsentrasjoner i punkt B og C kan være ulik sammensetning av sedimentene i forhold til de andre punktene. Sedimentprøvene fra punkt B og C var noe mer grovkornet sammenlignet med sedimentene

fra de andre punktene hvor det ble tatt prøver. Grovkornede sedimenter vil ikke kunne adsorbere like store mengder metaller som det finkornede sedimenter kan. Dette skyldes at finkornete sedimenter har større et overflateareal hvor metaller kan adsorberes (21).

Andre undersøkelser fra enkelte områder med akvakulturdrift har funnet at det kan være stor forskjell på konsentrasjonen av kobber like under et anlegg og konsentrasjonen på 50-100 m avstand (7). I områder med sterkere understrømmer er konsentrasjonsforskjellene mindre, noe som skyldes at utslippene blir spredt ut over et større område (7). Hvor langt fra utslippskilden metaller avsettes til sedimentene vil også påvirkes av partikkelstørrelsen på utslippene. Større partikler vil synke raskere, og befinner seg dermed i vannsøylen i et kortere tidsrom en mindre partikler (41). Dette medfører at små partikler som slippes ut kan fraktes lengre bort fra kilden enn større partikler. Hvor metaller som slippes ut til havet avsettes til sedimentene vil altså påvirkes av blant annet partikkelstørrelse på utslippene og strømningsforholdene på utslippsstedet.

5.2.1 Klassifisering av miljøtilstand

Miljødirektoratet sin veileder for klassifisering av miljøtilstand angir grenseverdier for kadmium, bly, nikkel, kvikksølv, kobber, sink, arsen og krom i marine sedimenter (36).

Gjennomsnittsverdiene i alle punktene for disse metallene ligger innenfor intervallet som er angitt for klasse I: Bakgrunn. Området regnes dermed ikke som spesielt forurensset av tungmetaller, og det forventes ikke at konsentrasjonene som finnes i dette område har toksiske virkninger på levende organismer.

5.3 Kilder til metaller i sedimentene

5.3.1 PCA

Det ble utført PCA på dataene for å se på hva som er de største variasjonene i datasettet og eventuelt kunne peke ut metaller som kan stamme fra samme kilde. Figur 5.1 viser et score-plott fra PCA med de ulike prøvetakingspunktene, mens figur 5.2 viser et loadings-plott fra PCA med metallene som ble analysert.

ser ut til at dette kan knyttes til en forurensningskilde som kan assosieres med kobolt og bly, og gjelder spesielt for punkt D.

5.3.2 Mulige kilder til kalsium og arsen

Resultatene fra PCA tyder på at punkt B og C er påvirket av en forurensningskilde som assosieres med kalsium og arsen. Sammenhengen mellom kalsium og arsen kan skyldes akkumulering av arsen i skallet på skalldyr. Skallet i seg selv består i stor grad av kalsiumkarbonat (CaCO_3). Generelt ser man høyere konsentrasjoner av arsen i skalldyr enn i andre marine arter som lever i samme habitat (56). Opptak av arsen i organismer kan skje gjennom inntak via mat og vann eller gjennom absorpsjon. Det er også forskjeller mellom arter med tanke på i hvilke deler av organismen arsen akkumuleres. For eksempel er det funnet at akkumulering fra næringsinntak i buttstrandsnegle i hovedsak foregår i bløtvev, mens for purpurnegler var 85% av akkumulert arsen assosiert med skallet (57). Arsen i skallene på skalldyr kan altså forklare sammenhengen mellom arsen og kalsium gjennom opptak av arsen fra sjøvann eller næring. At denne kilden påvirker punkt B og C kan skyldes at sedimentene her var grovere og kanskje hadde mer skjell enn sedimentene ved de andre punktene.

Det er flere mulige kilder til arsen i sjøvann. Innen landbruk er det flere aktuelle kilder som urenheter i organisk og uorganisk gjødsel og kloakkslam, og pesticider (21). I pesticider finnes for eksempel kalsiumarsenat. Fôr som benyttes i akvakultur kan også inneholde lave konsentrasjoner av arsen (23). Arsen er ikke et essensielt element og er derfor ikke ønsket i fôret, men det forekommer likevel (58). Arsen finnes også i CCA som benyttes til bevaring av tre (21). I litosfæren er arsen generelt assosiert med blant annet pyritt (FeS_2) (56). Det finnes pyrittgruver i Trøndelag som er tilknyttet bekker og elver med utløp i Trondheimsfjorden. For eksempel var det sulfidmalmgruver ved Løkken verk, som kan ha avrenninger til Orkla som renner ut i Trondheimsfjorden ved Orkanger (59).

5.3.3 Mulige kilder til bly og kobolt

Resultatene fra PCA tyder på at punkt D er påvirket av en forurensningskilde som assosieres med bly og kobolt. Kobolt er et essensielt element, og blir derfor brukt som tilsetningsstoff i fiskefôret som benyttes i akvakultur (14). Bly kan også forekomme i fôret som urenheter (58).

Eventuelt innhold av bly og kobolt i fôret som benyttes i akvakultur er svært lavt (58). Innen landbruk hender det at jorda gjødsles med essensielle tungmetaller som kobolt dersom det er mangel i jorda (21). Kloakkslam som benyttes i landbruk kan inneholde bly (21). Også for disse mulige kildene innen landbruk er det snakk om lave konsentrasjoner, og dermed er det usikkert om det er akvakultur eller landbruk som fører til denne variasjonen som PC-analysen viser.

Felles bruksområder for bly og kobolt er blant annet i pigmenter og maling og i elektriske komponenter (21). Andre undersøkelser som har funnet forurensninger av bly og kobolt som sannsynligvis stammer fra samme kilde peker alle på ulike antropogene kilder avhengig av området for undersøkelsen (60-63). Raj et al peker på at kobolt, bly og sink i et område ved kysten av India sannsynligvis stammer fra malingsindustri gjennom avrenninger (61). Malik et al konkluderer med at bly, kadmium og kobolt kan stamme fra trafikk og forbrenning av fossile brensler i et industrielt og urbant område i Pakistan (62). Chen et al peker på at bly og kobber stammer fra trafikk, mens kobolt, krom og sink stammer fra en blanding av trafikk, industrielle kilder og avfall i et urbant område i Kina (63).

Mulige kilder kan tenkes å være maling, som kan transporteres til området gjennom avrenninger, eller utslipp fra kilder knyttet til trafikk som kan forflyttes til området gjennom luft og atmosfærisk avsetning. Begge disse alternativene knyttes til kilder og transportmekanismer som medfører at utslipp potensielt kan spre seg langt fra utslippspunktet. Det er derfor vanskelig å slå fast hva som er kilden, og hvorfor det tilsynelatende påvirker punkt D i større grad enn de andre punktene.

Kapittel 6 Konklusjon

Målet med denne oppgaven var å kartlegge metallkonsentrasjonene i sedimentene i området rundt et akvakulturanlegg, og studere om konsentrasjonene viste noen trender som kan knyttes til næringsvirksomhet. Kobber og sink er tungmetaller som ofte kan knyttes til akvakultur, og ble funnet i signifikant høyere konsentrasjoner sammenlignet med referanseområdet i henholdsvis to og et punkt av de fem prøvetakingspunktene. I punkt B og C hadde flere av tungmetallene, blant annet kobber og sink, signifikant lavere konsentrasjoner sammenlignet

med referanseområdet, noe som sannsynligvis skyldes annen sammensetning av sedimentene. Det ble også funnet signifikant høyere konsentrasjoner av arsen og bly i henholdsvis tre og fire punkter. Det ble også funnet mange teknologikritiske metaller, i varierende konsentrasjoner. PCA-analysen viste en sammenheng mellom kalsium og arsen, og mellom bly og kobolt. Sammenhengen mellom kalsium og arsen skyldes sannsynligvis at skalldyr med skall bestående av blant annet kalsium har en tendens til å akkumulere arsen. Arsen som blir akkumulert fra vannet kan stamme fra flere ulike kilder. Sammenhengen mellom bly og kobolt var ikke like tydelig, da de ikke har noen åpenbare felles utslippskilder.

6.1 Forslag til fremtidig arbeid

Dersom tidsrammen for dette prosjektet hadde vært større hadde det vært interessant å ta prøver i området flere omganger for å se om konsentrasjonene varierer. Det ville også vært interessant dersom man kunne fått til et samarbeid med et anlegg om å ta prøver nærmere selve merdene, da andre undersøkelser har funnet at det kan være betydelig forskjell mellom konsentrasjonen like under anlegget og konsentrasjonen 50-100 m fra anlegget (7, 14).

Konsentrasjonen av metall i sedimentene i seg selv sier ikke nødvendigvis så mye om i hvilken grad det eventuelt kan påvirke miljøet i området. Andre faktorer som pH, temperatur og konsentrasjon av organisk materiale i sedimentene vil kunne påvirke den biologiske tilgjengeligheten av et metall. Den biologiske tilgjengeligheten vil igjen ha innvirkning på hvorvidt de akvatiske organismene i området blir påvirket av toksiske virkninger av disse metallene (34). Dette medfører at det kan være interessant å undersøke flere faktorer for å kunne si noe om miljøpåvirkningen, da metallutslipp bare er en liten del av totalbildet.

De teknologikritiske metallene har mange viktige bruksområder, og bruken av dem har økt mye de siste årene. Dette medfører behov for mer kunnskap om hvordan de oppfører seg i miljøet, for eksempel med tanke på spesiering, hvordan de påvirkes av ulike faktorer som pH og organisk materiale og hvordan de transporteres i miljøet (9). Økt bruk kan også medføre økt eksponering av mennesker, og det trengs flere undersøkelser for å finne ut mer om hvilke virkninger de kan ha på mennesker (28). Det er med andre ord flere aspekter ved de teknologikritiske metallene som det bør forskes mer på.

Litteratur

1. Oug E, Christie H, Eikrem W, van der Meeren G, Nilssen KT, Lorentsen SH. Kystvann (bunn og pelagisk). Trondheim; 2010.
2. Miljødirektoratet. Fiskeoppdrett Miljøstatus [updated 29.05.2020. Available from: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/hav-og-kyst/fiskeoppdrett/>.
3. Foley JA. Can we feed the world & sustain the planet? *Sci Am.* 2011;305(5):60-5.
4. Tacon AGJ, Metian M. Fish Matters: Importance of Aquatic Foods in Human Nutrition and Global Food Supply. *Reviews in Fisheries Science.* 2013;21(1):22-38.
5. Vikas M, Dwarakish GS. Coastal Pollution: A Review. *Aquatic Procedia.* 2015;4:381-8.
6. Worm B, Barbier EB, Beaumont N, Duffy JE, Folke C, Halpern BS, et al. Impacts of biodiversity loss on ocean ecosystem services. *Science.* 2006;314(5800):787-90.
7. Farmaki EG, Thomaidis NS, Pasiadis IN, Baulard C, Papaharisis L, Efstathiou CE. Environmental impact of intensive aquaculture: investigation on the accumulation of metals and nutrients in marine sediments of Greece. *Sci Total Environ.* 2014;485-486:554-62.
8. Han S, Raknuzzaman M, Naito W, Masunaga S. Assessment of Metal Levels in Sediments and Oyster (*Crassostrea gigas*) Tissues from Shidugawa Bay, a Closed Japanese Aquaculture Environment. *Water, Air, & Soil Pollution.* 2020;231(7).
9. Kouhail Y, Dror I, Berkowitz B. Current knowledge on transport and reactivity of technology-critical elements (TCEs) in soil and aquifer environments. *Environmental Chemistry.* 2020;17(2).
10. Frigstad H, Harvey T, Deininger A, Poste A. Increased light attenuation in Norwegian coastal waters - a literature review. NIVA: Miljødirektoratet; 2020 16.11.2020. Report No.: M-1808.
11. Golmen L, Eikrem W, Fagerli CW, Staalstrøm A, Mengeot C, Frigstad H. ØKOKYST-delprogram Norskehavet sør (II). Årsrapport 2019. NIVA, Miljødirektoratet; 2020. Report No.: M-1607.
12. Green NW, Schøyen M, Hjermand DØ, Øxnevad S, Ruus A, Grung M, et al. Contaminants in coastal waters of Norway 2019. *Miljøgifter i norske kystområder 2019.* NIVA: Miljødirektoratet; 2020 16.12.2020. Report No.: M1894/2020.

13. Tveterås S. Norwegian Salmon Aquaculture and Sustainability: The Relationship Between Environmental Quality and Industry Growth. *Marine Resource Economics*. 2002;17(2):121-32.
14. Aslam SN, Venzi MS, Venkatraman V, Mikkelsen O. Chemical assessment of marine sediments in vicinity of Norwegian fish farms - A pilot study. *Sci Total Environ*. 2020;732:139130.
15. SSB. Jordbruk ssb.no: Statistisk sentralbyrå; [Available from: <https://www.ssb.no/jord-skog-jakt-og-fiskeri/faktaside/jordbruk>].
16. Talukder B, Blay-Palmer A, vanLoon GW, Hipel KW. Towards complexity of agricultural sustainability assessment: Main issues and concerns. *Environmental and Sustainability Indicators*. 2020;6.
17. Miljødirektoratet. Tilførsel av næringssalter fra jordbruk: Miljøstatus; 2019 [updated 31.05.2019. Available from: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/forurensning/overgjodsling/tilforsler-av-naringssalterfra-jordbruk/>].
18. Bradl H. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*: Academic press; 2005.
19. Ali H, Khan E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term 'heavy metals' – proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2018;100(1):6-19.
20. Technogenic Wiktionary2019 [updated 17.03.2019. Available from: <https://en.wiktionary.org/wiki/technogenic>].
21. Alloway BJ. *Heavy metals in soils*. 3rd ed: Springer; 2012.
22. Squadrone S, Brizio P, Stella C, Prearo M, Pastorino P, Serracca L, et al. Presence of trace metals in aquaculture marine ecosystems of the northwestern Mediterranean Sea (Italy). *Environ Pollut*. 2016;215:77-83.
23. Kalantzi I, Shimmield TM, Pergantis SA, Papageorgiou N, Black KD, Karakassis I. Heavy metals, trace elements and sediment geochemistry at four Mediterranean fish farms. *Sci Total Environ*. 2013;444:128-37.
24. Fitridge I, Dempster T, Guenther J, de Nys R. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: a review. *Biofouling*. 2012;28(7):649-69.
25. Nuss P, Blengini GA. Towards better monitoring of technology critical elements in Europe: Coupling of natural and anthropogenic cycles. *Sci Total Environ*. 2018;613-614:569-78.

26. Blengini GA, Latunussa CEL, Eynard U, Torres de Matos C, Wittmer D, Georgitzikis K, et al. Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020) - Final Report. Luxembourg: Publications Office of the European Union; 2020.
27. Rauch S, Peucker-Ehrenbrink B. Sources of Platinum Group Elements in the Environment. In: Zereini F, Wiseman CLS, editors. *Platinum Metals in the Environment*. Berlin: Springer; 2015. p. 3-19.
28. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 2019;10(4):1285-303.
29. Du X, Graedel TE. Uncovering the end uses of the rare earth elements. *Sci Total Environ*. 2013;461-462:781-4.
30. Jara-Marini ME, Molina-Garcia A, Martinez-Durazo A, Paez-Osuna F. Trace metal trophic transference and biomagnification in a semiarid coastal lagoon impacted by agriculture and shrimp aquaculture. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2020;27(5):5323-36.
31. Baltrėnaitė E, Baltrėnas P, Huisingh D. Technogenic metallic elements in biomass and their effects on biomass product properties. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2019;68(8):623-44.
32. Slukovskii ZI, Svetov SA. Geochemical indicators of technogenic pollution of bottom sediments of small rivers in an urbanized environment. *Geography and Natural Resources*. 2016;37(1):32-8.
33. Vashchenko MA. Pollution in Peter the Great Bay, Sea of Japan, and its biological consequences. *Russian Journal of Marine Biology*. 2000;26(3):155-66.
34. Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;290.
35. Vezzone M, Cesar R, Polivanov H, Lourenço R, Teixeira M, Serrano A, et al. Technogenic deposits formed from dredged sediments deposition: toxic effects on earthworms. *Journal of Soils and Sediments*. 2020;20(11):3994-4006.
36. Miljødirektoratet. Veileder 02:2018. Direktoratgruppen for gjennomføringen av vannforskriften; 2018.
37. Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. Statens forurensningstilsyn; 2007. Contract No.: TA-2229/2007.
38. Miljødirektoratet. Nedlagte kisgruver: Miljøstatus; [updated 24.06.2019. Available from: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/forurensning/nedlagte->

[kisgruver/?fbclid=IwAR29KkynqlmDBIqBXVLvcl8IOu-WVye2bSLp1pi492O6fWSQ5i2rd1S7Tml](https://www.kisgruver/?fbclid=IwAR29KkynqlmDBIqBXVLvcl8IOu-WVye2bSLp1pi492O6fWSQ5i2rd1S7Tml).

39. Andersson M, Finne TE, Jensen LK, Eggen OA. Geochemistry of a copper mine tailings deposit in Repparfjorden, northern Norway. *Sci Total Environ*. 2018;644:1219-31.
40. Korobova E, Ukraintseva N, Surkov V, Shkinev V, Brown J, Standring W. Natural and technogenic elements in soils and water of the lower Yenisey flood plain and terraces: Regional and local landscape geochemical distribution patterns controlled by natural processes. *Radioprotection*. 2009;44(5):725-30.
41. Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic Chemistry - Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. ed. New York: John Wiley; 1996.
42. Szuszkiewicz M, Petrovský E, Łukasik A, Gruba P, Grison H, Szuszkiewicz MM. Technogenic contamination or geogenic enrichment in Regosols and Leptosols? Magnetic and geochemical imprints on topsoil horizons. *Geoderma*. 2021;381.
43. StandardNorge. Vannundersøkelse (ISO 5667). Del 19: Veiledning i sedimentprøvetaking i marine områder2004.
44. Yakovlev E, Puchkov A. Assessment of current natural and anthropogenic radionuclide activity concentrations in the bottom sediments from the Barents Sea. *Mar Pollut Bull*. 2020;160:111571.
45. Tuit CB, Wait AD. A review of marine sediment sampling methods. *Environmental Forensics*. 2020;21(3-4):291-309.
46. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentals of analytical chemistry*. 9 ed. Belmont, CA: Brooks/Cole; 2014.
47. Milestone. ultraCLAVE: Milestone; udatert [Available from: <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultraclave>].
48. Kuznetsova OV, Bychkova YV, Timerbaev AR. Development and Validation of a Sector-Field Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) Method for Analyzing the Diagenesis-Designating Metals in Marine Sediments. *Analytical Letters*. 2019;53(4):563-73.
49. Li F-K, Gong A-J, Qiu L-N, Zhang W-W, Li J-R, Liu Y, et al. Determination of trace rare earth elements in fruits by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. 2019;147:93-101.
50. Filella M, Rodushkin I. A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass

spectrometry in environmental samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2018;141:80-4.

51. Mann-Whitney U Test Calculator socscistatistics.com: Sosial Science Statistics; 2021 [Available from: <https://www.socscistatistics.com/tests/mannwhitney/>].

52. Glen S. Box Plot (Box and Whiskers): How to Read One & How to Make One in Excel, TI-83, SPSS Statistics How To 2021 [Available from: <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/descriptive-statistics/box-plot/>].

53. Bro R, Smilde AK. Principal component analysis. *Anal Methods*. 2014;6(9):2812-31.

54. Fiskeridirektoratet. Akvakultur Kart i Fiskeridirektoratet: Fiskeridirektoratet; [Available from: <https://portal.fiskeridir.no/portal/apps/webappviewer/index.html?id=87d862c458774397a8466b148e3dd147>].

55. Dahlin AS, Edwards AC, Lindström BEM, Ramezani A, Shand CA, Walker RL, et al. Revisiting herbage sample collection and preparation procedures to minimise risks of trace element contamination. *European Journal of Agronomy*. 2012;43:33-9.

56. Kato LS, Ferrari RG, Leite JVM, Conte-Junior CA. Arsenic in shellfish: A systematic review of its dynamics and potential health risks. *Mar Pollut Bull*. 2020;161(Pt A):111693.

57. Landner L. Arsenic in the aquatic environment - speciation and biological effects. Sweden: National Chemicals Inspectorate; 1998. Report No.: KEMI-2-98.

58. Ørnstrud R, Silva M, Berntssen M, Lundebye A, Storesund J, Lie KK, et al. Program for overvåking av fiskefôr - Årsrapport for prøver innsamlet i 2019. Havforskningsinstituttet; 2020 20.09.2020. Report No.: 2020-34.

59. Skei J, Sørby H, Storbråten G, Braastad G, Løkeland M, Dalen M, et al. Bergverk og avgangsdeponering Miljødirektoratet.no: Klima- og forurensningsdirektoratet; 2010. Report No.: TA 2715.

60. Saleem M, Iqbal J, Shah MH. Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments—A case study from Mangla Lake, Pakistan. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2015;4:27-36.

61. Raj SM, Jayaprakash M. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments of Bay of Bengal, off Ennore, south-east coast of India. *Environmental Geology*. 2007;56(1):207-17.

62. Malik RN, Jadoon WA, Husain SZ. Metal contamination of surface soils of industrial city Sialkot, Pakistan: a multivariate and GIS approach. *Environ Geochem Health*. 2010;32(3):179-91.
63. Chen X, Lu X, Yang G. Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods. *Catena*. 2012;98:73-8.

Vedlegg

Vedlegg 1: Dekomponering i UltraClave

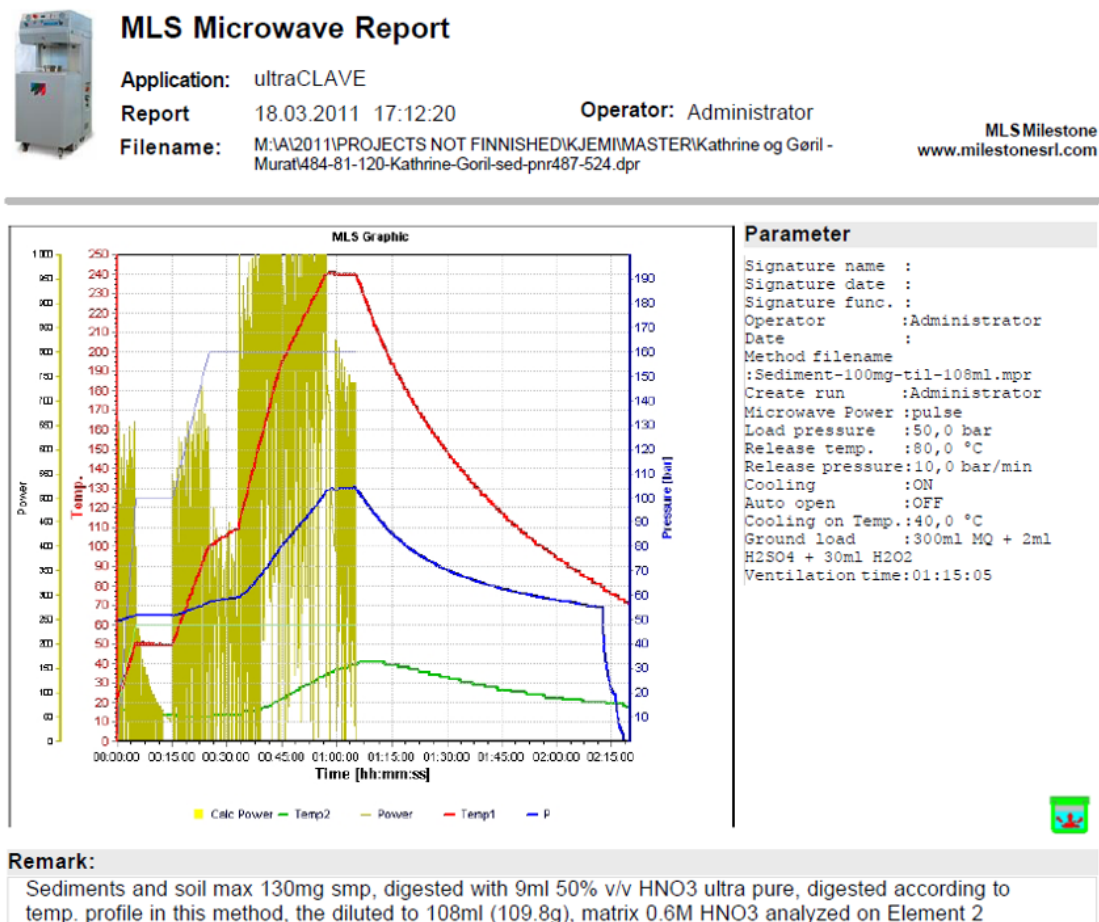
Vedlegg 2: Gjennomsnittskonsentrasjoner for tungmetallene

Vedlegg 3: Gjennomsnittskonsentrasjoner for de teknologikritiske metallene

Vedlegg 4: p-verdier fra Mann-Whitney U-test

Vedlegg 1 – Dekomponering i UltraClave

Ved dekomponeringen i UltraClave ble det benyttet en baseload med 300 mL MilliQ-vann, 2 mL svovelsyre (96%, suprapur, Merck) og 30 mL hydrogenperoksid (30%, AnalaR Normapur, VWR). Figur V1.1 viser tidsforløpet for dekomponeringen med trykk og temperatur.



Figur V1.1: Dekomponering i UltraClave.

Vedlegg 2 – Gjennomsnittskonsentrasjoner for tungmetaller

Tabell V2.1 viser gjennomsnittskonsentrasjoner og standardavvik for tungmetallene. Kvikksølv og selen ble ikke bestemt, da samtlige prøver hadde verdier under loq.

Tabell V2.1: Gjennomsnittskonsentrasjon (snitt) og standardavvik (avvik) for utvalgte tungmetaller ved de ulike prøvetakingspunktene. Alle konsentrasjoner og standardavvik er gitt i mg/kg.

Prøvetakings- punkt	B		C		D		F		G		H		I	
	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik
Cu	7,962	2,118	6,396	1,216	15,291	1,967	13,119	0,880	9,716	1,890	10,588	2,103	10,373	1,734
Zn	35,13	2,619	32,43	4,453	50,59	7,221	43,79	1,834	38,16	6,064	42,12	4,375	39,26	4,004
Pb	17,47	1,600	15,96	1,979	15,40	2,485	12,15	0,742	10,31	1,213	10,81	1,746	10,32	1,267
Cd	0,1187	0,0362	0,1541	0,0722	0,1085	0,0496	0,0982	0,0632	0,0810	0,0290	0,0633	0,0320	0,1405	0,0531
As	7,389	1,099	8,466	0,913	4,957	1,232	3,768	0,477	2,904	0,582	3,905	0,736	3,600	0,647
Fe	14042	1348	15260	2240	19792	1795	16615	953	16558	1472	18753	1117	16463	1276
Mn	433,0	59,6	467,7	91,6	685,4	90,2	650,3	26,2	589,7	38,6	671,9	81,5	558,9	53,9
Mo	0,2479	0,0509	0,2081	0,0659	0,4003	0,1227	0,2545	0,0456	0,1545	0,0255	0,2582	0,0814	0,2476	0,0405
Ni	7,29	0,88	7,81	1,30	22,47	3,17	19,62	0,93	16,81	2,62	19,04	2,27	17,47	1,99
Cr	21,02	1,44	22,55	3,13	53,92	3,07	49,98	1,39	44,85	5,55	50,94	5,09	46,92	4,75
Co	6,330	0,689	7,231	1,063	8,350	1,116	7,009	0,366	6,528	0,681	7,237	0,596	6,778	0,462
Sn	0,3619	0,0525	0,2992	0,0441	0,7342	0,2376	0,5212	0,0567	0,5067	0,0959	0,4436	0,1021	0,4622	0,0592
V	26,28	2,04	29,45	2,53	50,69	4,58	50,65	2,73	46,32	4,95	48,56	4,67	44,95	3,64

Vedlegg 3 – Gjennomsnittskonsentrasjoner for de teknologikritiske metallene

Tabell V3.1-V3.3 viser gjennomsnittskonsentrasjonene (snitt) og standardavvik (avvik) for henholdsvis platina-gruppen, de sjeldne jordartsmetallene og de andre teknologikritiske metallene. Alle konsentrasjoner og standardavvik er oppgitt i mg/kg.

Tabell V3.1: Platina-gruppa.

Prøvetakings- punkt	B		C		D		F		G		H		I	
	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik
Pd	0,4864*	0,0704	0,4199**	0,0645	0,5679***	-	0,3878***	-	0,6140*	0,2114	0,4524*	0,0262	0,3876***	-

*n=2, tre av prøvene fra dette punktet var under loq

**n=3, to av prøvene fra dette punktet var under loq

***n=1, fire av prøvene fra dette punktet var under loq

Tabell V3.2: De sjeldne jordartsmetallene.

Prøvetakings- punkt	B		C		D		F		G		H		I	
	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik
Y	8,562	0,510	9,978	1,022	14,381	1,390	14,686	0,611	16,230	1,236	14,467	0,732	13,452	1,168
Ce	35,75	2,10	40,21	4,10	49,98	9,15	44,97	1,74	45,72	3,89	44,04	6,93	40,23	2,70
Pr	4,684	0,259	5,633	0,591	6,035	1,084	5,398	0,185	5,469	0,463	5,061	0,723	4,679	0,419

Nd	17,30	0,58	20,50	2,15	22,45	3,39	20,35	0,62	20,81	1,77	19,30	2,64	18,07	1,76
Sm	2,851	0,116	3,497	0,329	4,056	0,550	3,751	0,133	3,889	0,325	3,560	0,387	3,371	0,304
Tb	0,3822	0,0123	0,4706	0,0477	0,6092	0,0593	0,5893	0,0116	0,6207	0,0507	0,5690	0,0388	0,5415	0,0445
Dy	1,904	0,083	2,346	0,248	3,267	0,289	3,209	0,068	3,492	0,300	3,105	0,080	2,964	0,200
Ho	0,3653	0,0177	0,4357	0,0380	0,6403	0,0558	0,6364	0,0133	0,6930	0,0562	0,6171	0,0285	0,5883	0,0443
Er	1,037	0,075	1,236	0,115	1,889	0,198	1,895	0,034	2,115	0,166	1,864	0,061	1,731	0,147
Tm	0,1323	0,0110	0,1587	0,0118	0,2622	0,0319	0,2632	0,0044	0,2954	0,0248	0,2605	0,0109	0,2463	0,0165
Yb	0,865	0,084	1,009	0,096	1,726	0,201	1,736	0,057	2,005	0,166	1,699	0,064	1,622	0,122
Lu	0,1221	0,0126	0,1412	0,0146	0,2474	0,0247	0,2454	0,0084	0,2837	0,0226	0,2471	0,0091	0,2356	0,0118
Sc	2,370	0,337	2,345	0,118	6,897	0,279	7,350	0,401	6,957	0,838	6,627	0,360	6,061	0,402
La	19,09	1,31	21,56	2,15	23,42	4,53	21,21	1,00	20,86	2,22	20,63	3,43	18,72	1,34
Eu	0,5078	0,0319	0,6347	0,0891	0,8532	0,0544	0,8589	0,0485	0,9112	0,0655	0,8455	0,0886	0,7390	0,0687
Gd	5,253	0,733	7,225	1,268	7,618	1,426	6,653	0,624	6,525	0,564	6,292	1,118	5,310	0,946

Tabell V3.3: Resultatene for de teknologikritiske metallene som ikke inngår i de sjeldne jordartsmetallene og Platina-gruppen.

Prøvetakings- punkt	B		C		D		F		G		H		I	
	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik	Snitt	Avvik
Li	6,58	0,81	6,32	0,79	14,69	2,10	12,80	0,72	10,75	1,42	12,59	2,08	11,82	1,29
Be	0,3306	0,0477	0,3659	0,0612	0,5151	0,0651	0,4399	0,0544	0,3569	0,0344	0,4198	0,0586	0,3576	0,0424

Hf	0,1065	0,0226	0,1547	0,0795	0,3519	0,0253	0,3305	0,0459	0,2817	0,0897	0,0952	0,0060	0,0837	0,0125
Ta	0,0013	0,0004	0,0016	0,0005	0,0029	0,0003	0,0031	0,0006	0,0042	0,0008	0,0031	0,0014	0,0027	0,0007
W	0,2399	0,2038	0,2793	0,1769	0,0172	0,0036	0,0603	0,1051	0,1060	0,1328	0,0678	0,1135	0,0714	0,0931
Bi	0,0672	0,0053	0,0580	0,0083	0,1381	0,0174	0,1208	0,0087	0,1116	0,0148	0,1077	0,0175	0,1023	0,0127
Mg	6925	201	7180	927	10347	1353	9500	621	8192	1091	9158	948	8534	581
Si	1013	207	1163	178	1368	410	1722	440	1485	259	1448	301	1379	156
Ti	305,9	37,2	322,5	61,4	784,1	70,6	852,0	87,1	837,6	91,7	750,9	131,7	734,9	60,6
Ga	2,128	0,393	1,945	0,285	5,896	0,652	5,716	0,407	5,259	0,369	5,529	0,531	5,129	0,551
Sr	1547,9	210,6	1631,2	112,7	485,7	47,1	496,1	24,1	414,1	37,4	383,9	41,0	450,2	39,0
Sb	0,1229*	0,0222	0,1124**	0,0242	<loq		<loq		<loq		<loq		<loq	
Nb	0,3976	0,0837	0,4872	0,0808	0,2068	0,0633	0,1366	0,0856	0,2225	0,0806	0,1518	0,0703	0,2285	0,0498

*n=3, to av prøvene fra dette punktet var under loq

**n=2, tre av prøvene fra dette punktet var under loq

Vedlegg 4 – p-verdier fra Mann-Whitney U-test

Tabellen V4.1 viser p-verdiene fra Mann-Whitney U-test. Konsentrasjonene ved prøvepunktene (B, C, D, F, G) ble sammenlignet med konsentrasjonen i referanseområdet (punkt H og I). Det ble utført en tosidig test med $\alpha=0,05$.

Tabell V4.1: p-verdier fra Mann-Whitney U-test.

Metall	p-verdi				
	Punkt B	Punkt C	Punkt D	Punkt F	Punkt G
Pb	0,001	0,001	0,001	0,040	0,859
Cr	0,001	0,001	0,075	1,047	0,206
Mn	0,001	0,019	0,254	0,371	0,679
Fe	0,003	0,055	0,075	0,310	0,310
Co	0,129	0,859	0,055	0,272	0,310
Ni	0,001	0,001	0,055	0,371	0,254
Cu	0,040	0,003	0,001	0,019	0,371
Zn	0,028	0,008	0,005	0,075	0,679
Mo	0,668	0,244	0,017	0,854	0,017
Cd	0,513	0,254	0,540	0,953	0,768
As	0,001	0,001	0,028	0,768	0,055
Sn	0,055	0,001	0,005	0,129	0,310
V	0,001	0,001	0,165	0,165	0,953

