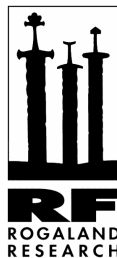




RF – Rogalandforskning. <http://www.rf.no>

Miljøvurdering av sjøkantdeponering av katodeavfall fra aluminiumsindustrien

RF-2002/261



RF – Rogalandforskning. <http://www.rf.no>

| | | |
|---|---|--|
| Vår referanse: 7151625 | Forfattere: Jonny Beyer¹, Anne Bjørnstad¹ & Ingegerd Rustad² | Versjonsnr. / dato: 01.10.2002 |
| Ant. sider: 79 | Deltagende institusjoner: ¹RF-Rogalandforskning & ²SINTEF Kjemi | Gradering: Åpen |
| ISBN: 82-490-0205-9 | Oppdragsgiver(e): Hydro Aluminium, Elkem Aluminium, Sør-Norge Aluminium (SØRAL) | Åpen fra (dato): |
| Forskningsprogram: NFR-PROSMAT & Aluminiumindustriens Miljøforum | Prosjekttittel: Sjøkantdeponering av katodeavfall (SPL) fra aluminiumsindustrien | |

| |
|--|
| Emne: <p>Dette prosjektet utreder miljøproblematikken for sjøkantdeponering av katodeavfall (spent potlining, SPL) fra aluminiumsindustrien. Det redegjøres for egenskapene til de ulike kjemiske komponentene i SPL (med hovedvekt på fluorid og cyanid) og hvordan disse oppfører seg i sjøvann. Det presenteres resultater fra feltundersøkelser ved sjøkantdeponiet til Sør-Norge Aluminium på Husnes, der større mengder SPL er deponert. Kjemiske og biologiske effektmål i utsatte blåskjell er benyttet for å undersøke graden av miljøbelastning i sjøresipienten ved deponiet. Prosjektet utgjør en oppfølging av prosjektet ”Deponering av katodeavfall” som ble utført i 1999-2000.</p> |
| Emne-ord: Aluminiumsindustri, katodeavfall, sjøkantdeponering, fluorid, cyanid, miljøeffekter |

RF - Rogalandforskning er sertifisert etter et kvalitetssystem basert på NS - EN ISO 9001

Prosjektleder
Jonny Beyer

for RF - Rogalandforskning
Troels G. Jacobsen

Innhold

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INNLEDNING | 1 |
| 1.1 | Introduksjon..... | 1 |
| 1.2 | Bakgrunn og problemstilling | 1 |
| 1.3 | Målsetning | 2 |
| 2 | KATODEAVFALL – UTLEKKING AV CYANID OG FLUORID OG DERES SKJEBNE I MILJØET..... | 3 |
| 2.1 | Introduksjon..... | 3 |
| 2.2 | Cyanid..... | 3 |
| 2.2.1 | Kjemiske forbindelser av cyanid | 4 |
| 2.2.2 | Typiske former av cyanid i jord og vann..... | 5 |
| 2.2.3 | Giftighet av cyanid forbindelser | 6 |
| 2.2.4 | Analyse av cyanid..... | 6 |
| 2.2.4.1 | Total cyanid | 6 |
| 2.2.4.2 | Amenable cyanid | 6 |
| 2.2.4.3 | Svakt surt dissosierbart cyanid | 7 |
| 2.2.4.4 | Fri cyanid | 7 |
| 2.2.4.5 | Ekstraherbart cyanid | 7 |
| 2.2.5 | Cyanidinnhold i SPL | 7 |
| 2.2.6 | Utlekking av cyanid fra katodeavfall | 9 |
| 2.2.7 | Prosesser som påvirker cyanids oppførsel i vann og jord | 11 |
| 2.2.8 | Kilder til cyanid i miljøet | 12 |
| 2.2.9 | Løselighet og fellingsreaksjoner..... | 14 |
| 2.2.10 | Kompleksdannelse og redox..... | 15 |
| 2.2.11 | Kjemisk dekomponering av komplekser..... | 16 |
| 2.2.12 | Dissosiasjon og flyktighet | 18 |
| 2.2.13 | Sorpsjon | 18 |
| 2.2.14 | Biotransformasjon og mineralisering | 19 |
| 2.2.14.1 | Ved aerobe betingelser | 19 |
| 2.2.14.2 | Ved anaerobe betingelser..... | 21 |
| 2.2.15 | Risikovurdering av et cyanidkontaminert område | 21 |
| 2.2.16 | Katodeavfall | 22 |
| 2.3 | Fluorid | 24 |
| 2.3.1 | Kjemiske former av fluorid – Forekomster i naturen..... | 24 |
| 2.3.2 | Forekomster av fluor i ferskvann | 24 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.3.3 | Forekomster av fluor i havet..... | 24 |
| 2.3.4 | Giftighet av fluorid | 25 |
| 2.3.5 | Analysemetoder for fluorid | 26 |
| 2.3.5.1 | Analyse av total fluorid | 26 |
| 2.3.5.2 | Analyse av vannløselig fluorid | 26 |
| 2.3.5.3 | Analyse av fluorinnhold i sjøvann..... | 26 |
| 2.3.6 | Fordeling av fluorid i SPL..... | 27 |
| 2.3.7 | Utlekking av fluorid | 28 |
| 2.3.8 | Fluorids skjebne i miljøet | 28 |
| 2.3.8.1 | Mobilitet og persistens i jord | 28 |
| 2.3.8.2 | Mobilitet og persistens i vann..... | 31 |
| 2.3.8.3 | Mobilitet og persistens i luft | 31 |
| 2.3.9 | Fluorids skjebne i sjøvann..... | 32 |
| 2.3.10 | Økologiske effekter av fluorid i vandig miljø | 32 |
| 2.3.10.1 | Ferskvann..... | 32 |
| 2.3.10.2 | Sjøvann | 33 |
| 3 | FELTUNDERSØKELSER I SJØEN VED SPL DEPONIET TIL SØR-NORGE ALUMINIUM (SØRAL) PÅ HUSNES | 35 |
| 3.1 | Beskrivelse av deponiet og resipienten | 35 |
| 3.2 | Feltforsøk med utsetting av blåskjell i Husnesvågen..... | 37 |
| 3.3 | Prøvetaking av blåskjell etter 2 og 8 mnd | 38 |
| 3.4 | Metodebeskrivelser..... | 39 |
| 3.4.1 | Kjemiske analyser | 39 |
| 3.4.1.1 | Fluorid i sjøvann og PAH i sediment | 39 |
| 3.4.1.2 | Fluorid og cyanid i blåskjell | 39 |
| 3.4.1.3 | Metaller i blåskjell | 40 |
| 3.4.1.4 | PAH i blåskjell..... | 40 |
| 3.4.2 | Biologisk effektmål: lysosomal membranstabilitet i blåskjell | 40 |
| 3.4.3 | Statistikk | 41 |
| 3.5 | Resultater feltundersøkelse SØRAL..... | 41 |
| 3.5.1 | Kjemidata / fate | 41 |
| 3.5.1.1 | Fluorid i sjøvann ved deponiet | 41 |
| | PAH i sediment i Ondarheimsvågen | 44 |
| 3.5.1.2 | Fluorid og cyanid i blåskjell | 44 |
| 3.5.1.3 | Metaller og elementer i blåskjell | 45 |
| 3.5.1.4 | PAH i blåskjell..... | 45 |
| 3.5.2 | Biologiske effektmål i blåskjell | 48 |
| 3.5.2.1 | Overlevelse under utsetting | 48 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.5.2.2 | Lysosomal destabilisering i blodceller (haemocytter)..... | 49 |
| 4 | DISKUSJON..... | 51 |
| 4.1 | Katodeavfall og fluorids og cyanids skjebne i sjøvann..... | 51 |
| 4.2 | Vurdering av sjøresipienten ved SØRAL | 53 |
| 4.2.1 | Tidligere miljøundersøkelser i Husnesvågen | 53 |
| 4.2.2 | Feltstudien i Husnesvågen: forurensningsstoffer og mulige kilder | 55 |
| 4.2.2.1 | Fluorid og cyanid | 55 |
| 4.2.2.2 | PAH | 56 |
| 4.2.2.3 | Metaller | 56 |
| 4.2.2.4 | Katodeavfall vs anodestøv..... | 57 |
| 4.2.2.5 | Begroingshindrende biocider i scrubbervannutslippet | 57 |
| 4.2.2.6 | Andre mulige forurensningskilder i Husnesvågen | 57 |
| 4.2.3 | Feltstudien i Husnesvågen: Effektmål i utsatte blåskjell..... | 58 |
| 4.2.3.1 | Vurdering av metoden | 58 |
| 4.2.3.2 | Vurdering av påviste effekter i Husnesvågen..... | 59 |
| 4.3 | Miljøregulering av katodeavfallsdeponering..... | 61 |
| 5 | SAMMENFATNING OG KONKLUSJONER..... | 62 |
| 6 | REFERANSER..... | 64 |

Sammendrag

Katodeavfall (SPL) fra aluminiumsindustrien kategoriseres som spesialavfall på grunn av innholdet av fluorid og cyanid. I Norge blir om lag 25000 tonn SPL masse deponert årlig, ofte i sjøkantdeponier. Det finnes lite litteratur og svært få undersøkelser om forhold knyttet til deponert katodeavfall og marint miljø. I dette prosjektet gis det en utredning av kjemien til cyanider og fluoridforbindelser i forhold til deponert katodeavfall, og det vurderes om katodeavfall deponert i sjøkant vil kunne forårsake en vesentlig miljøbelastning i sjøresipienten ved deponiet.

Kjemien og skjebnen ("fate") til cyanid og fluorid i sjøvann skiller seg vesentlig fra tilsvarende problematikk i ferskvann. Dette henger for en stor del sammen med forhold knyttet til sjøvannets iboende kjemiske egenskaper. For cyanider er sjøvannets sterke bufferegenskaper og innhold av komplekserende komponenter av stor viktighet for muligheten til dannelse og persistens av toksiske cyanidformer. Sjøvannets naturlige innhold av fluorid har betydning for de generelt høyere tålegrensene hos marine organismer i forhold til fluoridioner.

Feltundersøkelser ved et vollbeskyttet SPL sjøkantdeponi viste at kjemiske komponenter lekker ut fra den deponerte SPL massen og påvirker randsonen mot resipienten. Fluoridnivåer 100-200 x normalen ble påvist i sjøvann innenfor deponiområdet, men nivået på utsiden av deponivollen var imidlertid nær normalnivået for fluorid i sjøvann. En subletal miljøeffekt i utsatte blåskjell ble påvist i randsonen, og resultatene fra kjemiske og biologiske analyser indikerer at utlekkingskomponenter fra deponiområdet bidrog til denne effekten, selv om bidrag også fra andre utslippskilder i undersøkelsesområdet kan ikke utelukkes.

Samlet sett indikerer både den tilgjengelige litteratur og resultater fra feltforsøket at utlekkingskomponenter fra sjøkantdeponert katodeavfall gir en marginal miljøpåvirkning i en typisk marin resipient. Påvisbare miljøeffekter i blåskjell synes begrenset til primære blandingssonen (sigevann/sjøvann) i resipienten. Denne blandingssonen har en begrenset utstrekning, mest sannsynlig kun noen titalls meter eller (maksimalt) noen få hundre meter fra deponivollen, avhengig av strømforhold og graden av omrøring i resipienten.

Forord

Dette prosjektet er gjennomført av RF-Rogalandsforskning og SINTEF Kjemi i samarbeid. Tema for prosjektet har vært miljøproblematikk knyttet til sjøkantdeponering av katodeavfall (spent potlining, SPL) fra aluminiumsindustrien. I rapporten redegjøres det for egenskapene til de ulike kjemiske komponentene i SPL (med hovedvekt på fluorid og cyanid) og hvordan disse oppfører seg i miljøet. Det presenteres også resultater fra feltundersøkelser i sjøen ved SPL deponiet til Sør-Norge Aluminium (Husnes). Prosjektet utgjør en oppfølging av prosjektet *'Deponering av katodeavfall'* som ble utført i 1999-2000 (Rustad et al. 2000).

Prosjektleder har vært Jonny Beyer (RF) og prosjektansvarlig ved SINTEF Kjemi har vært Ingegerd Rustad. Andre vesentlige bidragsytere til prosjektet har vært: Anne Bjørnstad, Endre Aas og Harald Berland fra RF-Rogalandsforskning, Audun Gangstad fra SINTEF Kjemi, og Tor Sandvik fra SØRAL. Vann- og sedimentdata fra SØRALs interne analyselaboratorium benyttes i rapporten etter tillatelse fra bedriften.

Prosjektet er finansiert av Hydro Aluminium, Elkem Aluminium og Sør-Norge Aluminium. Prosjektet sorterte opprinnelig under Norges forskningsråd, program "PROSMAT primærproduksjon aluminium 2001, seksjon P1:katode" med Trygve Foosnæs som ansvarlig for PROSMAT fagutvalget og Terje Berg som ansvarlig for P1:katode. Kontaktperson ved SØRAL har vært Odd Einar Bøe. Prosjektet rapporterer til Aluminiumindustriens Miljøforum (ved Bernt Malme).

Jonny Beyer, prosjektleder

RF-Rogalandsforskning

1 Innledning

1.1 Introduksjon

Aluminiumsindustrien gir årlig opphav til om lag 25000 tonn katodeavfall som går til deponering. Katodeavfallet, eller spent potlining (SPL), blir av Statens forurensningstilsyn (SFT) ansett som særlig problematisk med hensyn til miljø. På grunnlag av SPL massens relativt høye innhold av fluorid og moderate mengder av cyanid blir den definert som spesialavfall i henhold til forskrift om farlig avfall. Deponering av SPL masse blir omfattet av *landfilldirektivet* fra EU (EU-council 1999). Rutinene for SPL deponering varierer en del ved de ulike aluminiumsverk, men mye av massen blir deponert nær sjø eller i sjøkant.

I Norge har det til i dag ikke foreligget alternative løsninger til deponering av SPL massen. I år 2000 ble innledende undersøkelser og forsøk gjennomført av SINTEF med hensyn på gjenbruk av katodekarbon i A/S Rockwool Larvik og gjenbruk av ildfast stein i Norcem AS i Brevik (Thorsen 2000; Thorsen et al. 2001; Tokheim 2001). Forsøkene var prosessteknisk vellykkede. Ytterligere forsøk med katodekarbon ble gjennomført ved Rockwool i Tyskland og denne måten å håndtere katodekarbon på er nå implementert i Rockwools tyske fabrikker. Dette vil også være en mulig opsjon for norsk aluminiumsindustri.

SFT har varslet de verkene som deponerer SPL i sjøkant om at det vil bli stilt strengere krav til deponiene. For eksempel vil deponier der avfallet legges direkte i sjøen bli krevd avsluttet. Der deponiet har en effektiv voll mot sjøen, har SFT kommet til at fortsatt deponering kan tillates inntil videre. Betingelsen for fortsatt drift av deponiet er imidlertid at bedriften fremlegger en plan for oppgradering av deponiet i tråd med dagens miljøkrav.

1.2 Bakgrunn og problemstilling

Det foreligger få studier, både nasjonalt og internasjonalt, som belyser eventuelle miljøeffekter av SPL deponering i sjøkant. NIVA gjennomførte i 1993 en sammenstilling av eksisterende miljødata om de akvatiske miljøvirkningene av SPL avfall (Næs and Iversen 1993). Det ble da antatt at cyanid, fluorid og PAH var de mest aktuelle forbindelsene i miljøsammenheng. Utfra måleresultater og et faglig skjønn anslo rapporten at sjøkantdeponering representerte en liten trussel mot vannmiljøet, men rapporten gjør det også klart at studien ikke er konklusiv på grunn av et begrenset datagrunnlag. I 1999-2000 gjennomførte SINTEF kjemi og RF-Rogalandsforskning et pilotprosjekt som tok for seg den miljømessige betydningen av sjøkantdeponering av katodeavfall (Rustad et al. 2000). Prosjektet beskrev både avfallets kjemiske innhold, tendensen for utlekking av komponenter fra deponert masse (basert både på ferskvannspåvirkning og sjøvannspåvirkning) og dessuten hvilke effekter som eventuelt kan oppstå hos sjødyr i nærheten av et sjøkantdeponi.

Undersøkelsen viste at SPL massen har en kompleks kjemisk sammensetning og at denne sammensetningen varierer vesentlig avhengig av hvorfra i elektrolysecellen massen tas. Ved siden av høye fluorid nivåer ble avfallet vist å inneholde varierende nivåer av cyanid (500-1000 ppm) og små mengder tungmetaller (10-100 ppm) og PAH (0,1-5 ppb). Ved hjelp av laboratoriestudier, der ulike marine organismer ble eksponert for katodeavfall, ble det funnet frem til biologiske effektmål som var responsive i forhold til sjøvannsekstrakter av SPL masse. Pilotundersøkelser i sjøen ved Sør-Norge Aluminium indikerte at tilsvarende responser kunne finnes igjen i sjødyr (blåskjell) i umiddelbar nærhet av bedriftens SPL deponi.

Det utførte pilotprosjektet ga nyttig informasjon om katodeavfall og om forhold knyttet til deponering av slik masse i sjøkant. Prosjektet etterlot imidlertid en del spørsmål som ga behov for videre undersøkelser. Det var nødvendig å skaffe bedre innsikt omkring skjebnen til fluorid og cyanidforbindelser i sjøvann. Det har vært antatt at sjøvannets kjemiske innhold og bufferegenskaper gjør det gunstigere som resipient og fortynningsmedium for SPL relaterte forbindelser enn hva tilfellet er for eksempel for ferskvann. En ønsket svar på hvilke kompleksforbindelser av cyanid som vil kunne foreligge i sjøvann og om cyanid brytes ned eller omdannes over tid og hvilke faktorer som påvirket denne prosessen. Dessuten var det uklart om utslipp av fluorid vil kunne tenkes å påvirke sjøvannsresipienten nevneverdig, ettersom sjøvann allerede inneholder fluorid. I hvilken tilstand kan fluorid forventes å finnes? Vil fluorid felles ut som tungtløselige forbindelser? Det var også behov for å utføre en oppfølgende feltstudie ved SØRALs SPL deponi både for å generelt verifisere den miljøeffekt i blåskjell som ble påvist i pilotundersøkelsen, men også for å se om denne effekten kunne isoleres til bestemte deler av resipienten. Ved dette ønsket en å bringe klarhet i om effekten hadde sitt utspring i deponiet eller om andre kilder enn SPL deponiet kan ha bidratt.

1.3 Målsetning

Dette prosjektet har som målsetning å redegjøre for hvilken skjebne ("fate") fluorid og cyanidforbindelser vil ha i en sjøresipient etter utlekking fra sjøkantdeponert katodeavfall (SPL) og å vurdere graden og utstrekningen av miljøeffekt som et sådant deponi vil kunne forårsake i den deponinære sjøresipient. "Fate"- delen av prosjektet er basert hovedsaklig på en omfattende litteraturstudie av skjebnen til cyanid og fluorid i ulike naturlige omgivelser (jord, ferskvann, sjøvann). Til litteraturstudiene ble det benyttet søkeverktøy som SciFinder, Copernic, ISI-databaser og manuelle søk. Miljøeffektstudien ble basert på feltundersøkelser i sjøresipienten ved katodeavfallsdeponiet til Sør-Norge Aluminium (SØRAL). Kjemiske og biologiske effektmål i utsatte blåskjell og kjemiske analyser av vann og sediment ble benyttet som grunnlag for vurderingen av miljøeffekt i resipienten.

2 Katodeavfall – Utlekking av cyanid og fluorid og deres skjebne i miljøet

2.1 Introduksjon

I den tiden en katodecelle er virksom, vil fluorid, aluminium, cyanid og PAH adsoreres i katodemassen. Cyanid forekommer i relativt lave konsentrasjoner, men det er denne komponent, sammen med fluorid, som er hovedgrunnen til at katodeavfall betraktes som miljøfarlig. Cyanid forefinnes i konsentrasjoner fra 0,002 til ca. 1% og dannes under smelteprosessen ved reaksjon mellom atmosfærisk nitrogen og karbon i katoden. Høyest konsentrasjoner av cyanid finner man derfor i randsonen av katoden. Katodeavfall inneholder høye konsentrasjoner av fluorid, i området 7 til 22%. Fluorid og fluorkomplekser er svært vannløselig og lekker lett ut av deponert katodeavfall. Sivevann fra katodeavfall reagerer svært basisk grunnet innhold av alkali- og jordalkalioksider og cyanid.

Lysimeter- og laboratorieforsøkene i prosjektet ”*Deponering av katodeavfall*” viste også at forbindelser av cyanid og fluorid lekker lett ut av katodeavfall (Rustad et al. 2000). Mobilitetsstudier av forurensningskomponenter i katodeavfall har vist at sjøvanns- og ferskvannseluat og perkolat (sivevann som dannes når regnvann siver gjennom massen) først og fremst inneholder uorganiske ioner som Na^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , F^- , CN^- og SO_4^{2-} . Utlekking av elementer som fluorid og tungmetaller er lavere i sjøvannstestene, sammenlignet med syntetisk regnvann. Dette skyldes først og fremst pH-forhold og saltinnholdet i sjøvann, idet fluorid og tungmetaller sannsynligvis stabiliseres som tungtløselige forbindelser. Utlekking av cyanid fra nedknust katodeavfall synes å skje relativt raskt, uavhengig av om det benyttes syntetisk sjøvann eller regnvann. Katodeavfall som ikke er på nedknust form, monolittisk katodeavfall, viste ingen observerbar utlekking av cyanid. Basert på utlekkingsstudiene synes konklusjonen å være at deponering av katodeavfall er gunstigst i sjøkant dersom avfallet skal deponeres.

I deponeringssammenheng er det av interesse å få nærmere innsikt i hva som skjer med komponenter av cyanid og fluorid etter at de er lekket ut til omgivelsene, det være seg til jord, ferskvannsresipienter eller sjøvann. Dette vil også være til nytte for å vurdere eventuelle langtidseffekter av avsluttede sjøkantdeponier.

2.2 Cyanid

Det finnes svært få undersøkelser med hensyn på hva som skjer med cyanid i en marin resipient. De fleste undersøkelsene som har vært gjort har hatt fokus på jord og ferskvannsresipienter. Mange av prosessene som finner sted i jord og ferskvann, vil imidlertid også kunne finne sted i et marint miljø. De fleste forbinder cyanid med en svært farlig og hurtigvirkende gift. Cyanid vil imidlertid ha forskjellig giftighet,

avhengig av den opprinnelige cyanidkilden og på hvilken form cyanid foreligger. For å kunne foreta en risikovurdering forbundet med cyanidforurensning er det derfor viktig å forstå mekanismene for transport og nedbrytning av ulike cyanidforbindelser. Dette er også viktig for å kunne utvikle teknologier for remediering av cyanidkontaminert jord og vann.

2.2.1 Kjemiske forbindelser av cyanid

Cyanid er en generisk term som refererer til alle forbindelser som inneholder cyanid gruppen - CN (med trippel bånd mellom karbon og nitrogen). Cyanid kan inndeles i flere grupper. Den kjemiske formen av cyanid varierer avhengig av den opprinnelige kilden. Betegnelser som benyttes til å beskrive cyanid er "fri" cyanid, cyanid ion, "enkle" cyanider, komplekser av cyanider, nitriler, cyanogener, thiocyanater og "total" cyanid (Irwin et al. 1997; Kjeldsen 1999).

Parameteren total cyanid er vanligst å benytte ved analyse av vandige systemer. Det er imidlertid enighet om at total cyanid vil overestimere giftighet for akvatiske organismer, og at det er HCN konsentrasjonen i cyanidforurenset vann som vil være den korrekte parameteren som mål for giftighet. Fri cyanid er den primære toksiske komponent i akvatisk miljø. Fri cyanid refererer seg til summen av HCN på den molekylære formen og cyanid på anion form (CN⁻), uavhengig av hvilken form cyanid opprinnelig forelå som. I vandige systemer ved pH < 9,2 vil mesteparten (> 90%) av fri cyanid foreligge på den molekylære HCN formen. Cyanidforbindelser grupperes i henhold til deres fysiske og kjemiske egenskaper som fri, enkle, komplekse og organiske cyanider.

Cyanid ion: Refererer seg til det enkle frie anion, CN⁻.

Molekylær HCN: (Blåsyre, hydrogen cyanid, hydrocyan syre) Refererer seg til det uladete og udisosierte molekyl.

Fri cyanid: Summen av molekylært HCN og cyanid ionet i vandige løsninger. Under typiske naturlige temperatur- og pH betingelser, vil mesteparten (> 90%) av fri cyanid foreligge som HCN.

Enkle cyanider: Forbindelser som dissosierer direkte i vann og danner et kation og et cyanid ion. Typiske forbindelser vil være alkalicyanider.

Komplekse cyanider: Forbindelser som kan dissosiere i vann til et kation og et anion som er sammensatt av to eller flere kjemiske former, hvorav den ene er cyanid. Anionet betegnes som et komplekst anion som kan dissosiere ytterligere til frie cyanid ioner.

Organiske cyanidforbindelser: Representerer den cyanidgruppen som betegnes nitriler (R-CN, hvor R refereres til et organisk radikal).

Thiocyanat: Thiocyanater er en gruppe forbindelser som slekter på cyanidene. De inneholder gruppen (-SCN).

Total cyanid: Denne betegnelsen benyttes på ulike måter. I noen sammenhenger inkluderer betegnelsen alle cyanid- og cyanat spesier. Andre ganger angir den summen av alle CN grupper i alle forskjellige former for cyanid som finnes i vandig miljø.

2.2.2 Typiske former av cyanid i jord og vann

De vanligste formene av cyanid i jord og vann er i følge (Kjeldsen 1999):

- Hydrogen cyanid (HCN), også kalt blåsyre.
- Enkle cyanider (uorganiske salter, for eksempel natrium cyanid (NaCN) eller kalium cyanid (KCN)).
- Jernkomplekser av cyanid: Ferrocyanid (Fe(II)(CN)_6^{3-}), også kalt hexacyanoferrat (II) og Ferricyanid ($\text{Fe(III)(CN)}_6^{4-}$), også kalt hexacyanoferrat (III).

HCN, hydrogencyanid er en fargeløs, brennbar væske eller gass som koker ved 25,7°C og fryser ved minus 13,2°C. Gassen forefinnes sjelden i naturen, den er lettere enn luft og diffunderer hurtig. Den er blandbar med vann. I vann er HCN en svak syre med forhold HCN/CN⁻ lik ~100 ved pH 7,2, ~10 ved pH 8,2 og ~1 ved pH 9,2. HCN kan dissosiere til H⁺ og CN⁻. Cyanid ionet eller fri cyanid ion refererer seg til anionet CN⁻ som dannes fra HCN i løsning eller i likevekt med enkle eller komplekse cyanid molekyler.

Enkle cyanider er typisk vannløselige alkali salter som natrium cyanid, kalium cyanid og kalsium cyanid. I vann vil NaCN og KCN dissosiere fullstendig og danne fri cyanid. Alle enkle cyanider ioniserer i vann og danner cyanid ioner som, avhengig av pH danner HCN. For NaCN vil reaksjonen være:



Ved høy pH vil en stor fraksjon av cyanid foreligge som CN⁻, mens surgjøring vil drive reaksjonen mot høyre. Ved pH 7 vil omtrent 99% av fri cyanid foreligge som HCN, mens ved pH 9,2 vil 50% foreligge som HCN. HCN er ekstremt vannløselig og svært giftig. Det er imidlertid vært å merke seg at toksisiteten av enkle cyanider ikke vil påvirkes merkbart for pH <8,3. Surgjøring av fortynnende (mg/l) cyanidløsninger vil ikke føre til ytterligere frigjøring av HCN.

Komplekse cyanider er forbindelser hvor cyanidionet inngår i et kompleks. Disse forbindelsene er forskjellige mhp. kjemiske og toksiske egenskaper sammenlignet med enkle cyanider. I løsning vil stabiliteten av cyanidkomplekser variere med hvilket kation som inngår i komplekset. Noen av disse kompleksene dissosierer i svak syre og danner fri cyanid og et kation, mens andre først dissosierer ved sterke sure betingelser. Toksisiteten av komplekse cyanider er vanligvis relatert til deres evne til å frigi cyanidioner i løsning, som således vil inngå i en likevekt med HCN og hvor relativt små endringer i pH vil påvirke deres biocidale egenskaper.

Total cyanid refererer til alle forbindelser som inneholder cyanid. Total cyanid er et kjemisk mål på summen av fri cyanid opprinnelig tilstede i løsningen samt cyanid som frigis ved oppslutning eller syrebehandling. Bare fri cyanid kan betraktes som biologisk toksisk. Under de fleste omstendigheter vil konsentrasjonen av total cyanid overstige HCN konsentrasjonen. I noen vandige miljøer vil imidlertid den totale konsentrasjonen av cyanid tilnærmet bare bestå av fri cyanid eller det inneholder cyanider som lett danner HCN under påvirkning av lys. Relasjonen mellom total cyanid og fri cyanid i naturlige vandige miljøer varierer med vannresipienten, type cyanider, eksponering av dagslys og nærvær av andre kjemiske komponenter.

2.2.3 Giftighet av cyanid forbindelser

Toksisitet av de forskjellige cyanidforbindelser for mennesker og dyr rangeres fra **svakt** til **ekstremt** giftig. Det er derfor svært viktig i forbindelse med en cyanidforurensning å kunne identifisere på hvilken form cyanid foreligger. Fri cyanid på formen HCN eller CN^- er lett og hurtig absorbert gjennom inhalering, gjennom direkte inntak eller ved hudkontakt (CN^- i liten grad gjennom hudkontakt). Cyanid i fri form er en av de hurtigst virkende gifter som er kjent. Den virker ved å binde enzymene involvert i respirasjonen og hindrer cellenes mulighet til å ta opp oksygen (Shifrin et al. 1996). Dose-respons kurven for den toksiske effekten av fri cyanid er svært bratt. For mennesker er en dødelig dose estimert til å være 0,5-3,5 mg pr kg kroppsvekt, mens en "ikke-effekt dose" er 0,06 mg pr kg, fastsatt av US-EPA (1992).

Thiocyanater er mye mindre giftig enn fritt cyanid. En fatal dose er gitt i området 50-80 mg pr kg kroppsvekt. Jernkomplekser av cyanid er lite toksiske. Eksperimenter utført med tre frivillige menn som spiste radioaktivt merket ferrocyanid, viste at disse kompleksene ikke opptas i kroppen. Doser helt opp til 2 g ferrocyanid pr dag for en voksen er derfor betraktet å ikke være skadelig (Nilsen et al. 1990). Dette støttes også av forsøk utført på rotter, sauer og andre dyr (Shifrin et al. 1996).

2.2.4 Analyse av cyanid

Det totale innhold av cyanid i jord eller vannprøver kan være sammensatt av mange forskjellige cyanidforbindelser. Det kan derfor være behov for å utføre forskjellige cyanidanalyser av prøvene. De individuelle analysene er imidlertid ekstremt tidkrevende og som en konsekvens er analysene ofte begrenset til å analysere "total cyanid", "amenable cyanid" og "svakt surt dissosierbart cyanid". Aktuelle cyanid analyser er presentert under. Analysen av cyanid i jord og vann er basert på en separasjonsprosess hvor cyanid overføres til gassformen (HCN). Vannprøver eller en vandig delprøve fra en jordsuspensjon kokes og HCN fjernes fra prøvematriksen ved hjelp av å boble løsningen med luft/gass.

2.2.4.1 Total cyanid

Analyse av total cyanid inkluderer analyse av den totale konsentrasjonen av cyanid tilstede i prøven, med unntak av thiocyanater, nitriler og cyanid komplekser av edelmetaller som gull og platina (Shifrin et al. 1996). Dette er den vanligste analysemetoden som benyttes for å undersøke om jord og vann er kontaminert med cyanid (noen inkluderer imidlertid også thiocyanater og nitriler). Hovedforskjellen på de ulike analysemetodene for bestemmelse av total cyanid er kjemikaliene som benyttes til dekomponering av cyanidforbindelsene.

2.2.4.2 Amenable cyanid

Cyanid "amenable to chlorination" ("amenable cyanide") representerer de samme spesier som total cyanid, med unntak av jernkomplekser av cyanid. Ved å utføre analyse av total cyanid og "amenable cyanid" kan i prinsippet konsentrasjonen av

jernkompleksene av cyanid bestemmes. Metoden er imidlertid usikker pga. mulig interferens fra organiske komponenter.

2.2.4.3 Svakt surt dissosierbart cyanid

Svakt surt dissosierbart cyanid er den cyanidfraksjonen som kan frigis som hydrogencyanid ved tilsetning av syre. Dette er den giftigste fraksjonen av total cyanid. Mengden svakt surt dissosierbart cyanid som frigis gjennom analysen avhenger av: 1) syren som ble benyttet, 2) pH, 3) varigheten av syreekstraksjonen. To metoder er i bruk, hvor den første er den som er mest benyttet:

- ekstraksjon med eddiksyre i 60-90 min. ved pH på 4-5. Dette tilsvarer betingelser som kan finnes i naturen under mikrobiologisk nedbrytning av organisk materiale.
- ekstraksjon med svovelsyre i 60 min. ved pH=1. Dette tilsvarer pH betingelser i magesekken til mennesker, f.eks. et barn som har spist jord.

Generelt er det usikkerhet forbundet med resultatet av "svakt surt dissosierbart cyanid" analyser, da det er vanskelig å bestemme eksakt hvilke cyanid forbindelser som er ekstrahert. For eksempel vil all cyanid tilstede i en kaliumferrocyanid løsning ekstraheres under "svakt surt dissosierbart cyanid" analyse, men denne cyanid forbindelsen vil ikke lett adsorberes i det menneskelige fordøyelsessystemet (Nilsen et al. 1990). Således vil "svakt surt dissosierbart cyanid" gi misvisende resultater ved risikovurderinger, fordi det er usikkert hvor stor fraksjon av den totale cyanidkonsentrasjonen i en forurenset grunn som er ekstremt toksisk.

2.2.4.4 Fri cyanid

I tillegg til de her omtalte metodene, analyseres også ofte fri cyanid (definert som HCN og CN⁻).

2.2.4.5 Ekstraherbart cyanid

Ekstraherbart cyanid er den fraksjonen av cyanid i en jordprøve som kan ekstraheres fra en vandig fase av en jordsuspensjon. Dette er imidlertid en analyse som svært sjelden benyttes. Litteraturen beskriver flere "nyutviklede" analytiske metoder som benyttes til bestemmelse av de ulike cyanidfraksjonene. Det er utviklet metoder for "automatisk" analyse av "lett dissosierbart cyanid", total cyanid og thiocyanat i vannprøver (Kelada 1989). Ionekromatografi har vært benyttet til analyse av cyanid og metall cyanid komplekser (Otu et al. 1996). Den komplekse cyanidkjemien har ført til utvikling av stadige forbedrede analysemetoder for å bestemme: 1) "total cyanid", "fri cyanid", jerncyanidkomplekser og thiocyanat i vannprøver og i jordekstrakter (Meeussen et al., 1992a); 2) løst "fri cyanid" i jordprøver (Andelaju and Gawne 1986); og 3) "total cyanid" i vannprøver som inneholder thiocyanat (Csikai and Barnard Jr. 1983).

2.2.5 Cyanidinnhold i SPL

Skal man vurdere skjebnen til cyanid som potensielt kan lekke ut fra SPL, er det av betydning å ha kjennskap til konsentrasjonsnivå, fordeling og på hvilken form cyanid foreligger. Forholdene i en elektrolysecelle som høy temperatur og sterkt reduserende

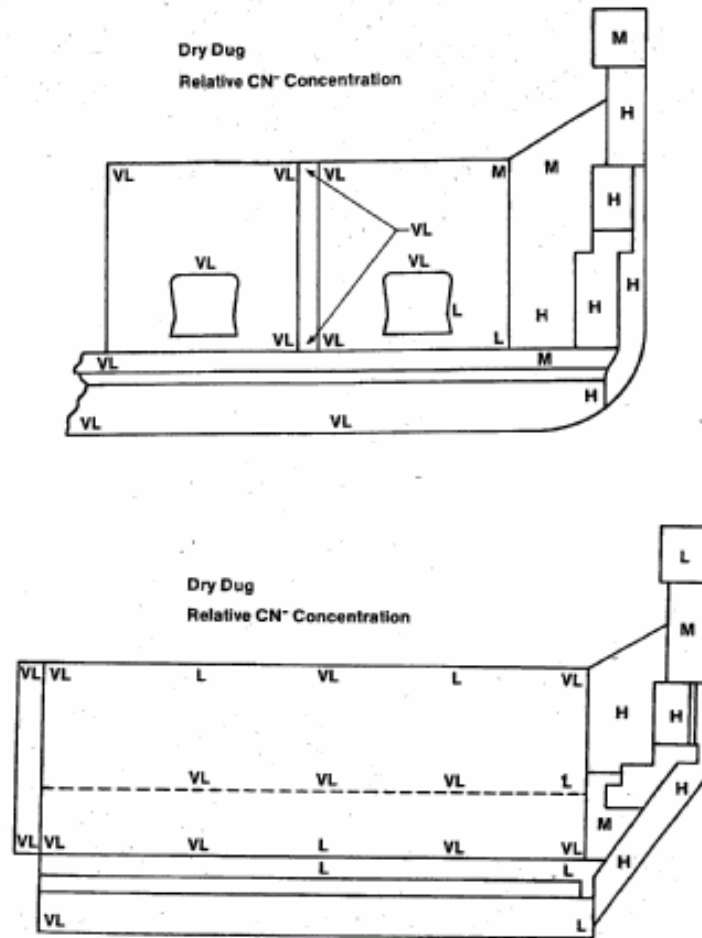
betingelser, fører til dannelse av cyanidioner, CN^- . Cyanidet foreligger vesentlig som natriumcyanid, NaCN, og forefinnes i katodens ”kalde” områder, vesentlig i ende- og sideveggene. Thiocyanat kan også dannes, som følge av rester av svovel i det opprinnelige katodematerialet.

For å undersøke hvorvidt dannelse av cyanid skyldes reaksjon med nitrogen fra luften eller om det kan skyldes heterogen fordeling av cyanid i katodekarbon, ble det utført reaktorforsøk hvor katodekarbon impregnert med natrium ble utsatt for nitrogen eller argon under høy temperatur (800°C) (Keller and Larimer 1992; Pawlek 1993; Pawlek 1993). Forsøkene viste at nitrogen reagerte raskt med katodekarbon for dannelse av NaCN. Tilsvarende ble det ikke dannet NaCN dersom argongass ble benyttet. Det ble også påvist at dannelsen av cyanid var avhengig av karbontypen. Dess mer grafitt som karbonet inneholdt, dess mer cyanid ble dannet.

Alcoa har undersøkt fordelingen av cyanid innen brukte katodeceller (Peterson et al. 1985). De fant at cyanidinnholdet i SPL varierte fire størrelsesordner innen en enkel katodecelle. Typisk er det påvist at 90% av cyaniden befinner seg i ende- og sideveggene av cellen, mens lite er påvist i blokkene av katodekarbon og i den ildfaste isolasjonen i bunnen av cellen (Tabell 1). Undersøkelsen viste at nær 80% av cyaniden vil kunne ekstraheres med vann. Cyanid foreligger da på en form som er mottagelig for klorering. At man også påviser cyanid i materialer som ikke er katodekarbon, indikerer at cyanid dannes i de ytre karbonsjikt og migrerer til andre relativt kalde områder av cellen. Til kartleggingen av cyanidfordelingen ble syv ulike brukte katodeceller undersøkt og cyanidinnholdet ble bestemt som ”total cyanid” og som ”svak syre dissosierbart cyanid”. Den relative cyanidfordelingen i disse cellene er vist under (Figur 1). Cyanidinnholdet i det indre av cellene ble vist å være lavt, mens høyere konsentrasjoner ble påvist i ende- og sideveggene. Isolasjonen under katodeblokkene ble vist å inneholde lite cyanid (Tabell 1).

Tabell 1. Oppsummering av cyanidfordeling i katodeceller gitt som vekt % av totalinnhold av cyanid. Data gjengitt fra (Peterson et al. 1985).

| Katodecelle | Sidevegger | Endevegger | Katodeblokker | Bunn isolasjon |
|--------------|------------|------------|---------------|----------------|
| 1 | 30 | 67 | 1 | 2 |
| 2 | 35 | 64 | 1 | 1 |
| 3 | 50 | 45 | 2 | 3 |
| 4 | 20 | 75 | 2 | 3 |
| 5 | 44 | 52 | 2 | 2 |
| 6 | 8 | 72 | 19 | 1 |
| 7 | 11 | 80 | 8 | 1 |
| Gjennomsnitt | 28 | 65 | 2 | 2 |



Figur 1. Den relative fordelingen av cyanid i en katodecelle. Den øverste figuren viser et tverrsnitt av cellen sett forfra, mens den nederste figuren viser cellen sett fra siden. VL = "veldig lav" konsentrasjon, L = "lav" konsentrasjon og H = "høy" konsentrasjon.

2.2.6 Utlekking av cyanid fra katodeavfall

Flere utlekkingsstudier har vært gjort for å kartlegge på hvilken form cyanid utlekket fra katodeavfall foreligger. Når regnvann trenger gjennom katodeavfall, vil cyanid lekke ut. Cyanid i dette perkolatet vil kunne foreligge som NaCN og som to- og treverdige jerncyanidkomplekser. Jernkompleksene dannes ved at svært løselige natriumcyanid i vandig miljø reagerer med jern i katodeavfallet (Merkel and Mariarz 1985). Man vil kunne forvente at tilnærmet all fri cyanid over tid vil konverteres til stabile metallcyanid-komplekser. Dette er også i samsvar med undersøkelser utført av (Kimmerly et al. 1989) der analyser av SPL perkolat viste at konsentrasjonen av cyanid varierte mye mhp. totalmengde og fordelingen av cyanid som fri cyanid (tilnærmet 100% i "fersk" SPL) og ferrocyanid (hovedkomponent i "gammel" SPL). I denne studien ble det funnet svært lite ferricyanid kompleks, hvilket kan forstås på bakgrunn av at sammensetningen i SPL representerer et reduserende miljø. Tabell 2 viser et utdrag av resultatene fra studien av (Kimmerly et al. 1989) og gir en typisk sammensetning av cyanidforbindelser i et perkolat fra SPL. Tabellen viser at perkolat fra SPL inneholder ikke bare frie og komplekse cyanider, men også thiocyanater.

Thiocyanat kan dannes pga. restinnhold av svovel i det opprinnelige katodematerialet og som sannsynligvis skyldes transport av sulfationer fra anode til katode og påfølgende reduksjon. Thiocyanat er lite giftig sammenlignet med cyanid. Noen analytiske metoder for påvisning av total cyanid skiller imidlertid ikke mellom cyanider og thiocyanater.

Tabell 2. Typiske cyanidforbindelser i perkolat av katodeavfall (Kimmerly et al. 1989).

| Cyanid spesier | Konsentrasjon (ppm) | Konsentrasjon (%) |
|--------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Fri CN- | 20 | 0,4 |
| {Fe(CN) ₆ } ⁴⁻ | 4280 | 88,8 |
| {Fe(CN) ₆ } ³⁻ | <10 | 0,2 |
| SCN- | 510 | 10,6 |
| CN- (total) | 4200 | (ikke inkludert SCN-) |
| CN- + SCN- (total) | 5000 | (inkludert SCN-) |

I en undersøkelse rapportert av (Peterson et al. 1985) ble finknust katodeavfall (0,5 g) lekket ut i 50 ml vann i en time, etterfulgt av filtrering gjennom et 0,45 mikron filter. Cyanid ble deretter analysert som ”totalt vannløselig cyanid” og som ”cyanid mottagelig for klorering”. I forsøket ble det benyttet 15 individuelle delprøver av SPL, samt to sammensatte prøver fra to ulike katoder som representerte et gjennomsnitt av katodene. Den store variasjonen som de individuelle prøvene viser i denne undersøkelsen indikerer nødvendigheten av å benytte sammensatte prøver som er representative for et gjennomsnitt av katodecellen. Resultatet av analysene er oppsummert i Tabell 3 og viser blant annet at en stor fraksjon av cyanid i SPL er vannløselig, ~ 75-80% og at tilnærmet 75% av vannløselig cyanid er ”mottagelig for klorering”.

Tabell 3. Vannløselig cyanid i SPL. Data gjengitt fra (Peterson et al. 1985).

| SPL prøve | Vannløselig cyanid | |
|--------------------------|--------------------|--|
| | % av total cyanid | Cyanid mottagelig for klorering (% av total) |
| 1 | 88 | 84 |
| 2 | 72 | 72 |
| 3 | 100 | 57 |
| 4 | 67 | 13 |
| 5 | 90 | 51 |
| 6 | 48 | 32 |
| 7 | 41 | 19 |
| 8 | 82 | 82 |
| 9 | 100 | 80 |
| 10 | 10 | 3 |
| 11 | 94 | 94 |
| 12 | 93 | 37 |
| 13 | 55 | 34 |
| 14 | 100 | 85 |
| 15 | 82 | 82 |
| Gjennomsnitt ± std. avik | 75 ± 26 | 55 ± 30 |
| Sammensattprøve SPL-1 | 79 | - |
| Sammensattprøve SPL-2 | 82 | - |

Perkolat eller sigevann som inneholder cyanid endrer seg med tiden mhp. hvilken form cyanid foreligger. Undersøkelser av (Blayden et al. 1987) viser at mesteparten av cyanid i et aldret perkolat/sigevann fra et SPL deponi foreligger som komplekser som ikke er mottagelig for klorering (Tabell 4).

Tabell 4 Sammensetning og variasjon av ”aldret” perkolat/sigevann fra et SPL deponi. Data gjengitt fra (Blayden et al. 1987).

| Parameter | Sammensetning mg/L |
|---------------------------------|--------------------|
| Total Dissolved Solids (TDS) | 20000 - 70000 |
| Total Suspended Solids (TSS) | 10 - 3000 |
| Total Organisk Karbon | 300 - 500 |
| Karbonater | 6000 - 15000 |
| Sulfater | 800 - 7000 |
| Fluorid | 1200 - 8500 |
| Total Cyanid | 150 - 1250 |
| Cyanid mottagelig for klorering | 1 - 150 |
| Svak og dissosierbar cyanid | 0 - 20 |
| Total Al | 20 - 50 |
| Total Fe | 50 - 250 |
| Total Na | 6500 - 15000 |
| Total S | 100 - 2000 |
| pH | 10 - 12 |

I undersøkelsen utført av SINTEF og Rogalandsforskning (Rustad et al. 2000) ble utlekking av cyanid fra katodeavfall studert ved hjelp av ulike utlekkingssteder. Mobilitetsstudiene viste at cyanid lakk ut relativt lett og hurtig. Laboratorietestene for samfengt og 1. cut katodeavfall viste at mesteparten av cyanidinnholdet var utlekket ved et forhold mellom katodeavfall og utlekkingsvæske tilsvarende L/S = 10. Utlekking av cyanid fra nedknust materiale synes å være den samme i ferskvann og sjøvann. Derimot ble det ikke observert noen målbar utlekking av lett tilgjengelig cyanid fra monolitisk katodeavfall (1. cut og 2. cut) hverken i ferskvann eller i sjøvann.

2.2.7 Prosesser som påvirker cyanids oppførsel i vann og jord

Den kjemiske oppførsel av cyanid i jord og vann er ekstremt kompleks, fordi cyanid har mulighet til å gjennomgå mange kjemiske prosesser. Generelt er cyanid lite persistent i overflatevann og jord grunnet kompleksering, sedimentering, mikrobiell metabolisme og tap pga. flyktighet. Det er antatt at cyanid ikke bioakkumuleres i levende organismer, sannsynligvis pga. hurtig detoksifisering (Irwin et al. 1997).

I *vann* vil cyanid være tilstede i form av:

- fri hydrogencyanid syre (blåsyre),
- som enkle cyanider,
- som lett degraderbare komplekser av cyanid med eksempelvis sink og
- som komplekser av jern og kobolt som vanskeligere lar seg degradere.

Cyanider har relativt lav persistens i *overflatevann* under normale betingelser. Tap av fri cyanid pga. flyktighet vil være en dominerende mekanisme for å fjerne cyanid fra konsentrerte løsninger. Denne mekanismen vil være mest effektiv ved betingelser som høy temperatur og høyt innhold av løst oksygen. Tap av *enkle* cyanider i en *vannsøyle* vil primært kunne skje ved sedimentering, mikrobiell degradering og som følge av flyktighet. Vannløselige sterke komplekser, slik som ferric- og ferrocyanider, vil ikke frigi fri cyanid, dersom de ikke eksponeres av ultrafiolett lys. I sollys derimot vil jerncyanidkomplekser kunne degradere og frigi fri cyanid.

I *jord* vil cyanid sjelden være biologisk tilgjengelig grunnet kompleksdannelse med tilgjengelige spormetaller, metabolisme med forskjellige mikroorganismer og tap som følge av flyktighet. Cyanidioner adsorberes ikke sterkt til jord og kan således lekkes ut til omgivelsene.

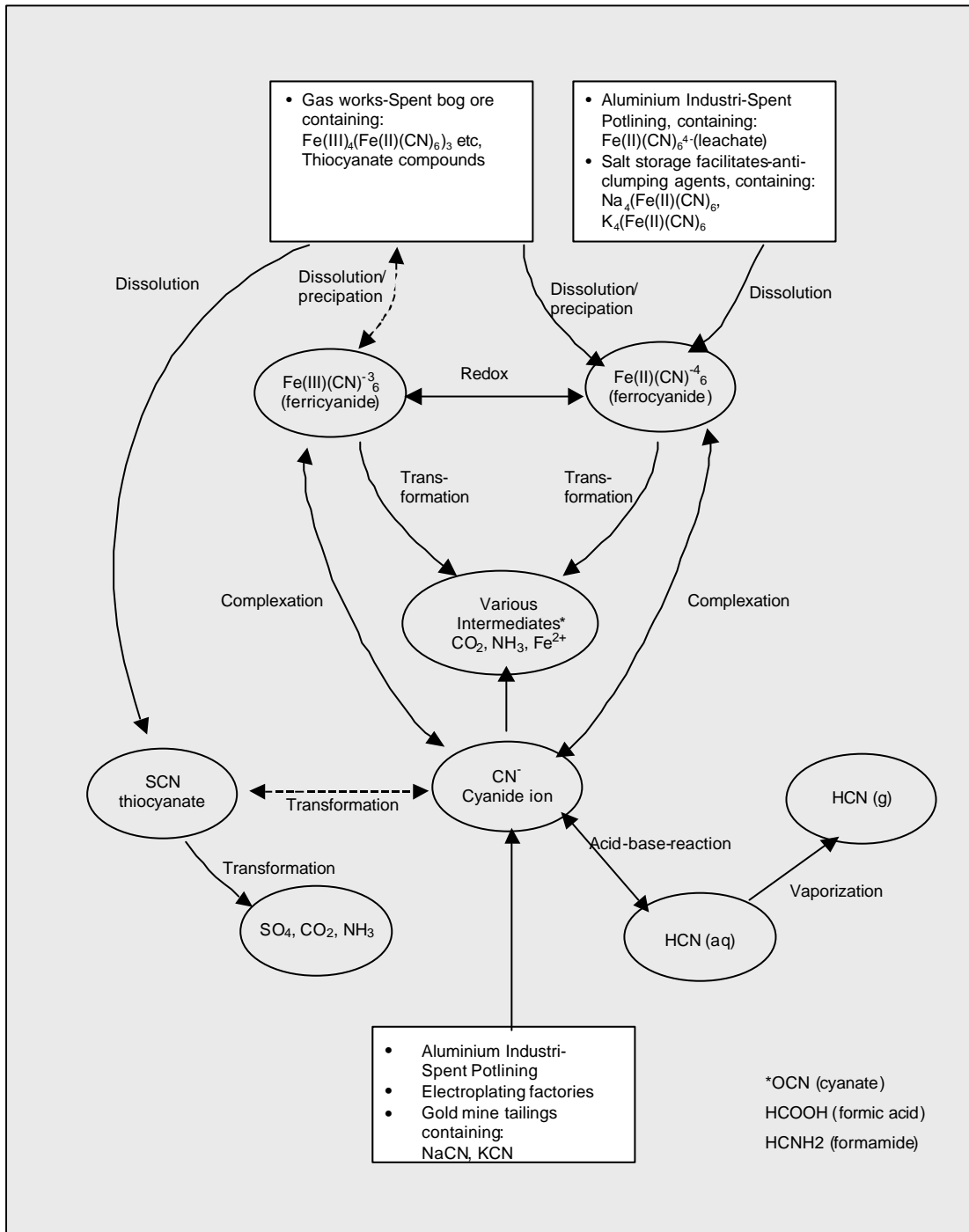
2.2.8 Kilder til cyanid i miljøet

Cyanid kan forefinnes mange steder i miljøet. En typisk bakgrunnsverdi for fri cyanid i jord er 1 mg/kg tørrvekt og typisk bakgrunnsverdi for komplekser av cyanid i jord er 5 mg/kg tørrvekt (Irwin et al. 1997). Naturlige kilder som inneholder cyanid er forskjellige spesier av bakterier, alger, sopp og høyerestående planter som danner og skiller ut cyanider. Nivået av cyanid er imidlertid høyere i industriområder hvor cyanid inngår eller dannes i industrielle prosesser. Ved produksjon av aluminium dannes cyanid i katoden som benyttes i elektrolyseprosessen. Ellers benyttes cyanid i galvanisk industri, i produksjon av olje, syntetiske fibre, plast, maling, farmasøytiske og kosmetiske produkter, fotokjemikalier, i forskjellige pesticider og insektmidler og dessuten til utvinning av gull.

Industriavløpsvann og avrenning (sivevann) av et avfall fra disse ulike industrielle aktivitetene vil inneholde cyanid. Veisalt kan inneholde cyanid i form av natrium hexacyanoferrat, for å hindre at saltet klumper seg. Avrenning fra veien kan føre til økt cyanidnivå i tilstøtende overflatevann. Fig. 2 viser ulike cyanidfraksjoner og potensielle reaksjonsveier som styrer skjebnen til cyanid i sjiktet under jordoverflaten. Figuren viser også de viktigste cyanidforbindelsene og reaksjonsproduktene. Typiske prosesser vil være løselighets- og fellingsreaksjoner, red/oks-reaksjoner, kompleksering og degradering. I figuren inngår de vanligste kilder til cyanidforurensning som:

- tidligere gassverk,
- galvanisk industri,
- utvinning av gull og
- deponier for veisalt
- spent potlining

I figur 2 har vi lagt til spent potlining fra aluminiumsindustri. Spent potlining inneholder opprinnelig cyanid på formen NaCN, som ved aldring reagerer med f.eks. jern og danner jerncyanidkomplekser, da vesentlig toverdige (se Tabell 2, over). De viktigste reaksjonsveiene er oppsummert i Tabell 5 som viser eksempler på cyanidlikevekter (Meeussen et al. 1992; Meeussen et al. 1994).



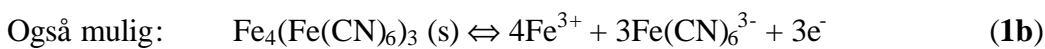
Figur 2. Oversikt over de viktigste cyanid spesier og prosessene som styrer deres oppførsel i jord og vann.

Tabell 5. Eksempler på cyanidlikevekter (Meeussen et al. 1992; Meeussen et al. 1994).

| Reaksjon |
|--|
| Løselighet og fellingsreaksjoner: $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \Leftrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ |
| Redoksreaksjoner: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ |
| Kompleksdannelse: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Ca}^{2+} \Leftrightarrow \text{CaFe}(\text{CN})_6^-$ |
| Dekomponering av komplekser: $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ |
| Dissosiasjon: $\text{H}^+ + \text{CN}^- \Leftrightarrow \text{HCN} (\text{aq})$ |
| Flyktighet: $\text{HCN} (\text{aq}) \Leftrightarrow \text{HCN} (\text{g})$ |

2.2.9 Løselighet og fellingsreaksjoner

Cyanid som lekker ut fra fersk katodeavfall foreligger vesentlig på formen NaCN, mens utlekking fra eldet katodeavfall i vesentlig grad vil inneholde ferrocyanid, $\text{Fe}(\text{II})\text{CN}_6^{4-}$. Kalium- og natrium- ferrocyanider er lett løselige, men kan felles igjen ved nærvær av jern (III). Løselighetsreaksjonen er beskrevet i likning (1a), under antagelse av at cyanid opprinnelig er tilstede i form av Berlinerblått, $\text{Fe}(\text{III})_4(\text{Fe}(\text{II})\text{CN}_6)_3$ (Meeussen et al. 1992). I likning 1b skjer det samtidig i en oksidasjon til $\text{Fe}(\text{III})$ cyanid.



Det øvre sjiktet av jorda inneholder jernhydroksid i varierende mengder, som løses i henhold til følgende reaksjon (antatt at jern er på formen $\text{Fe}(\text{OH})_3$):



Likningen over viser at konsentrasjonen av Fe^{3+} er avhengig av pH (siden H^+ er involvert i likningen). En økning i pH (H^+ avtar) betyr at Fe^{3+} konsentrasjonen avtar. Da vil aktiviteten av ferrocyanid ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) øke, som følge av at saltet "Berlinerblått" går i løsning (likning 1a). Denne sterke pH-avhengighet er bekreftet i pH-statiske laborietester på jord fra gassverkstomter i Nederland (Meeussen et al. 1990) og Danmark (Hommelgaard and Munch 1997) og i et amerikansk eksperiment som benyttet "spent bog iron ore" (Theis et al. 1994). Eksperimentene viste at jord som er cyanidkontaminert, oppfører seg svært likt i ulike land mhp. løselighet, til tross for at det har vært benyttet forskjellige jernoksidmaterialer og kull av ulik opprinnelse.

(Meeussen et al. 1994) målte jerncyanid i sigevann fra gassverk lokalisert på leirholdig jord som har høy pH, og fra gassverk lokalisert på sandjord som har lav pH, og fant en klar effekt av pH på konsentrasjonen av jerncyanid. Den høyeste konsentrasjonen ble observert i leirjorden hvor pH er høy. Eksperimenter viste at løseligheten av jerncyanid i jord var avhengig av pH (Meeussen et al. 1994). Således kan en refelling av cyanid finne sted hvis betingelsene endres (pH og redox potensial). Refelling av ferrocyanid fra saltdeponier, hvor jern er tilstede i jorda, er sannsynligvis grunnen til at det observeres lavere konsentrasjoner av total cyanid enn den beregnede maksimums konsentrasjonen basert på det totale cyanidinnholdet av rent veisalt (Ohno 1990).

Løsning- og fellingsprosesser finner ikke sted momentant. Ekstraksjonseksperimenter med prøver fra gassverkstomter viste at fullstendig likevekt ikke var oppnådd etter eksperimenttid på 5 dager (Meeussen et al. 1994). Den ufullstendige ekstraksjonen kan forklares utfra at: (1) den kjemiske løselighetsprosessen foregår langsomt; (2) løselighetsprosessen er diffusjonskontrollert i partiklene fra ”bog iron ore”. I utlekkingsforsøk hvor ”spent bog iron” ble vasket med vann med varierende pH, økte den totale cyanidkonsentrasjonen i vaskevannet proporsjonalt med kvadratroten av tiden (Theis et al. 1994). Dette indikerte at løseligheten er diffusjonskontrollert. Det ble utført eksperimenter ved pH-verdier i området 7-11 og med forsøksperioder opp til 190 timer. Eksperimentene viste at løselighetsreaksjonen foregikk hurtigere ved høye pH-verdier, men likevekt ble ikke oppnådd i den tiden eksperimentet foregikk.

Hvis løselighet av Berlinerblått og andre relevante cyanidforbindelser (styrt av likning (1)) finner sted i kombinasjon med reaksjon 2, vil protoner produseres. I jord med lav bufferkapasitet vil dette føre til at pH avtar. At pH avtar er observert i det øverste jordsjiktet, hvor det var høye konsentrasjoner av cyanid (Meeussen et al. 1994). Basert på likevektsberegninger, vil det forventes at under disse forhold vil alle faste cyanidforbindelser løses relativt hurtig. At observasjoner i felt ikke stemmer overens med likevektsberegninger kan skyldes (1) at løselighetsreaksjonen er langsom eller at (2) transport av reaksjonsprodukter er diffusjonsstyrt. En langsom diffusjon resulterer i lokale sure betingelser hvor Berlinerblått er mindre løselig. Løselighetshastigheten er derfor påvirket av (1) jordas bufferkapasitet, av (2) vanntransport og (3) alkaliniteten av vannet (Meeussen et al. 1994).

2.2.10 Kompleksdannelse og redox

Jernkomplekser av cyanid foreligger i en toverdig og en treverdig form. En transformasjon fra den ene typen til den andre vil bare finne sted under gunstige redoks betingelser. Jern(III)cyanid reduseres til jern(II)cyanid under reduserende betingelser. Oksidasjon-reduksjon reaksjoner som involverer jern(II) og jern(III) kan danne mer labile komplekser med f.eks. H^+ og Ca^{2+} (se Tabell 5).

Jernkomplekser i perkolat fra spent potlining foreligger vesentlig som jern(II) cyanidkomplekser. Svært lave konsentrasjoner av Fe(III) cyanid er påvist (<10 ppm). Beregninger basert på teoretiske modeller viser at reaksjoner gitt i Tabell 6 kan finne sted under varierende pH- og redoks forhold.

Tabell 6 Dissosiasjonsreaksjoner under forskjellige pH- og redoks-betingelser. Gjengitt fra (Meeussen et al. 1994).

| |
|--|
| Likning 1: Svakt reduserende og oksiderende jord (pH + pe = 11-18): |
| $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{3(\text{s})} + 12 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 12\text{H}^+$ |
| Likning 2: Reduserende betingelser (pe<7): |
| $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3(\text{s}) + 3\text{Ca}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3\text{CaFe}(\text{CN})_6^{2-} + 12\text{H}^+$ |
| Likning 3: Reduserende betingelser og lav pH (pH + pe ≤ 7-8): |
| $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3(\text{s}) + 3\text{Ca}^{2+} + 4\text{e}^- \Rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 3\text{CaFe}(\text{CN})_6^{2-}$ |

Reaksjonene gjengitt i tabell 6 viser at:

- 1) Under oksiderende betingelser vil løselighet av Berlinerblått være styrt av Likning 1, hvor likevektkonsentrasjonen av jern(II)cyanid er proporsjonal med pH + pe.
- 2) Under mer reduserende betingelser er løselighet av Berlinerblått uavhengig av pe (Likning 2).
- 3) Når både pH og pe er lav, øker løseligheten av jernhydroksid og ingen felling vil finne sted. Løseligheten er uavhengig av pH (Likning 3).

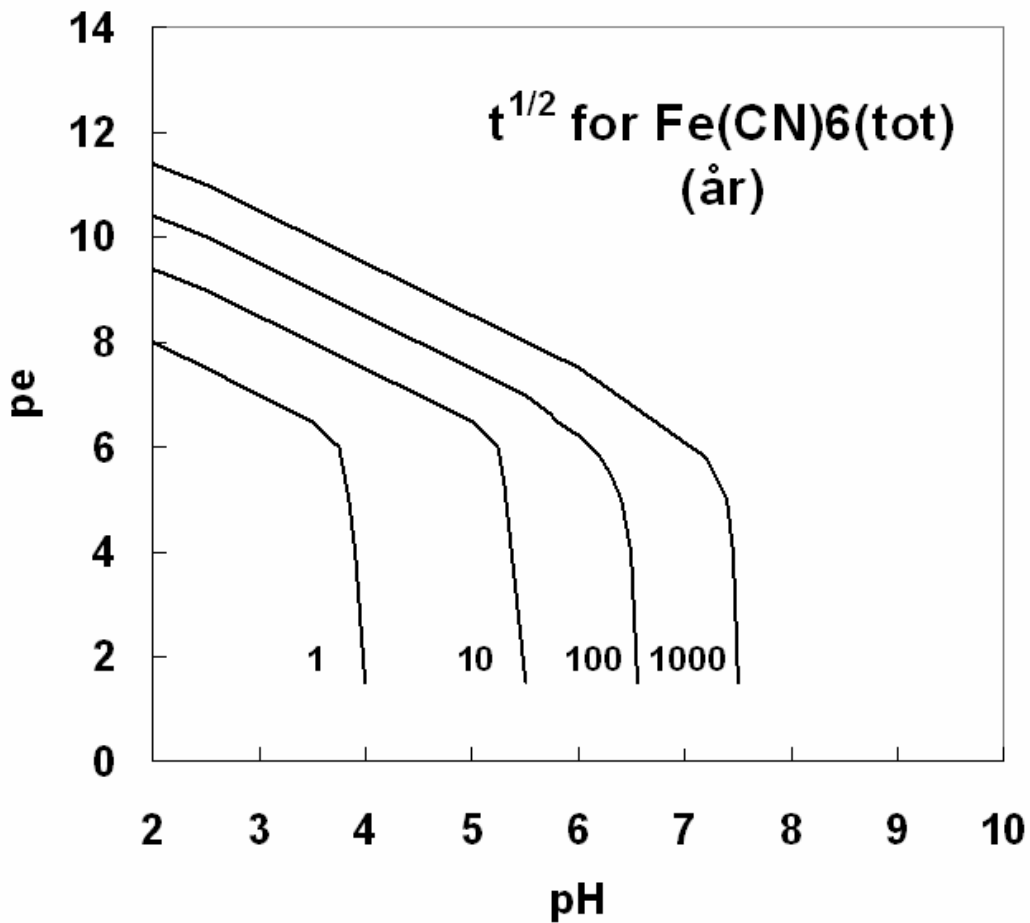
Dette viser at effekten av kompleksdannelse og redoks-prosesser vil gi et annet bilde av løseligheten av Berlinerblått, enn om man bare tar hensyn til effekten av pH. De reelle redoks-betingelser, bestemt av naturlige faktorer, eller ved kontaminering av forbindelser som forbruker oksygen (ammonium, tjære etc.) vil ha en signifikant effekt.

2.2.11 Kjemisk dekomponering av komplekser

Selv om jernkomplekser ikke er veldig toksiske kan degradering resultere i frigivelse av fri cyanid i pore- og grunnvann. Det er derfor viktig å kjenne stabiliteten av disse forbindelsene under relevante miljømessige omgivelser. Likevektsberegninger for disse forbindelsene viste at, under normale pH og redoks betingelser, vil jerncyanidkomplekser løses og deretter frigi fri cyanid (Meeussen et al. 1992). Dette er imidlertid ikke i overensstemmelse med observasjoner av cyanidkonsentrasjon i grunnvannsprøver fra forskjellige nederlandske gassverkstomter, hvor konsentrasjonen av fri cyanid generelt utgjorde mindre enn 1% av det totale cyanidinnhold. Basert på forholdet cyanid – jern, var tilnærmet all cyanid tilstede i form av jerncyanidkomplekser. Likeledes viste et utlekkingeksperiment med ”spent bog iron ore” ingen tegn på utlekking av fri cyanid i eluatet (Theis et al. 1994).

En forklaring på forskjellen mellom *målt* og *beregnet* fri cyanid kan være at cyanidkompleksene dekomponerer ekstremt sakte. Eksperimenter og kinetiske modellberegninger som støtter de eksperimentelle resultatene indikerer at halveringstiden for jerncyanidkomplekser er avhengig av pH, redoks-betingelser (pe) og temperatur (Lagas et al. 1981; Meeussen et al. 1992). Figur 3 viser et estimat av halveringstiden ved 15°C som en funksjon av pH og pe. Under sure og reduserende betingelser er halveringstiden i størrelsesorden 1 år. Under forhold som kan betraktes som mer normale for ”nær overflate jord” (pH>6, aerobe betingelser) er halveringstiden i størrelsesorden 100-1000 år. Disse beregningene er basert på at dekomponeringen

skyldes kjemiske reaksjoner, men degradering av jerncyanidkomplekser vil også kunne skje ved mikrobiologisk nedbrytning.

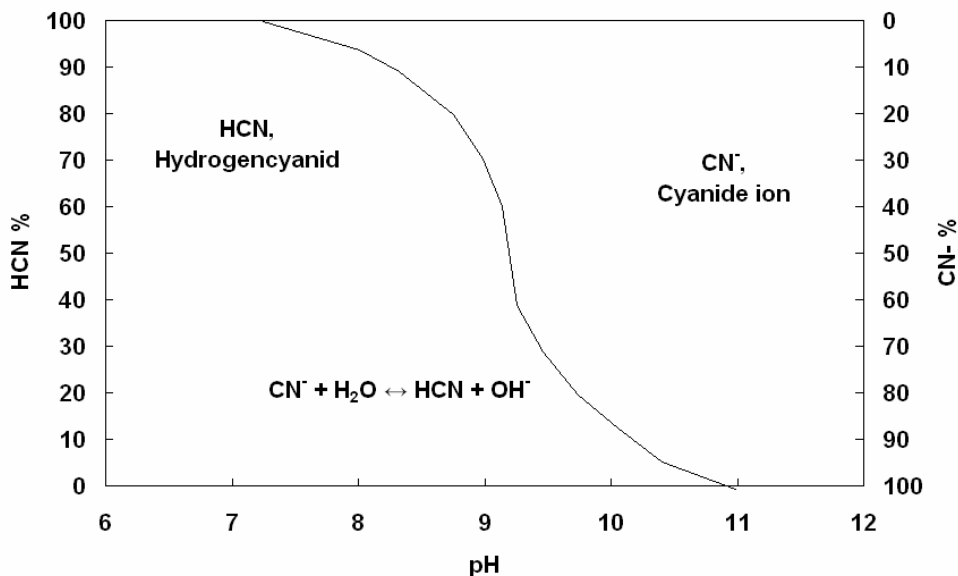


Figur 3. Beregnet halveringstid for dekomponering av jerncyanid-komplekser som funksjon av pH og pe i en kalium jerncyanid-løsning ved 15°C, Meeussen et al. (1992a).

Lys vil også innvirke på cyanidkomplekser. Halveringstidseksperimentene nevnt over ble utført i mørke, men andre eksperimenter har vist at under eksponering for lys øker dekomponeringshastigheten. For eksempel viste et eksperiment hvor all cyanid opprinnelig forelå som jernkomplekser at eksponering med diffust dagslys førte til dannelse av fri cyanid (Meeussen et al. 1992). Dekomponering fant sted med en hastighet på 8%/time. Enda hurtigere foregikk dekomponeringen ved å eksponere grunnvann kontaminert med jerncyanid med UV-lys (Marsman and Appelman 1995). Dette betyr at hvis grunnvann som er kontaminert med jern(II)cyanid eksponeres for dagslys, vil jernkomplekser av cyanid kunne omdannes til fri cyanid.

2.2.12 Dissosiasjon og flyktighet

Fritt cyanid tilstede i vann og jord vil inngå i en dissosiasjonsprosess som er beskrevet i Tabell 5. Reaksjonen har en pKa-verdi lik 9,2 – 9,4 (avhengig av temperaturen). Dette betyr at fri cyanid primært vil være på den udisosiert formen HCN under miljømessige relevante pH-verdier (se Figur 4). Hydrogencyanid er svært flyktig (med et damptrykk lik 84 000 Pa ved 20°C), og den er nesten fullstendig blandbar med vann. Henry's konstant, K_H er gitt som $1,7 \times 10^{-3} \text{ (mg HCN (L air)}^{-1}/\text{(mg HCN (L vann)}^{-1})$ (Gmelius 1977). Hvis konsentrasjonen f.eks. er 100 mg HCN L⁻¹ i porevannet, og all cyanid er antatt å foreligge på udisosiert form, vil likevektskonsentrasjonen i gassfasen i porene være 0,17 mg HCN (L air)⁻¹. Fri cyanid i jorda vil således bli transportert ved diffusjon opp gjennom jordskorpa og avgitt til atmosfæren.



Figur 4. Dissosiasjon av hydrogencyanid som funksjon av pH

2.2.13 Sorpsjon

Cyanidforbindelser foreligger enten som uladet eller som negativt ladede ioner. Sorpsjon av cyanid vil derfor være begrenset, fordi de fleste jordpartiklene også er negativt ladet. At sorpsjonen er begrenset har blitt bekreftet ved kolonneeksperiment med forskjellige cyanidkomplekser (Alesii and Fuller 1976; Zhang and Hendrix 1991).

I kolonneeksperiment, med 5 ulike jordtyper (sand, finfordelt jord, jord, finfordelt leire og leire), ble det observert en relativt lav løselighetshastighet for jern(III)cyanid (hastigheten var lavest i jord med lave pH-verdier). Dette kan skyldes sorpsjon av anioner til eksempelvis jernhydroksid i jorden, som ved lave pH-verdier er positivt ladet, og kan binde de negative jern(III)cyanid ionene (Alesii and Fuller 1976). Retardasjonen kan også skyldes fellingsreaksjoner som normalt vil dominere ved lave pH-verdier. Den relativt høye porevannshastigheten kan også bety at det ikke vil

oppnåes likevekt i jordsøylen. Retardasjon av KCN var i samme størrelsesorden som av jern(III)cyanid.

(Theis and West 1986) studerte absorpsjonen av cyanider til jernoksid (goethite). Ved lave pH-verdier, hvor goethite er positivt ladet, ble det observert høy adsorpsjon av jern(III)cyanid. Tilsvarende adsorpsjonsstudier ble gjort med aluminiumoksid (Cheng and Huang 1996). Løseligheten av jerncyanidkomplekser er imidlertid lav ved lave pH-verdier. Retardasjon av cyanid som følge av sorpsjonsprosesser er generelt av mindre betydning i de fleste jordtyper. Den eneste signifikante sorpsjon av cyanid som ble observert var for jerncyanider ved lave pH-verdier, hvor den totale cyanid konsentrasjonen i vannfasen er lav og således ikke signifikant.

2.2.14 Biotransformasjon og mineralisering

Den biologiske nedbrytningen, spesielt av enkle cyanider, men også av thiocyanat og jerncyanider, har vært gjenstand for mange undersøkelser. De fleste undersøkelsene har vært utført under aerobe betingelser, skjønt noen få eksperimenter har også vært gjort under anaerobiske betingelser.

2.2.14.1 Ved aerobe betingelser

De viktigste reaksjonsveier for cyaniddegradering, funnet ved mikrobielle laboratorieforsøk med enten isolerte bakterie "strains" eller blandede kulturer, er presentert i Tabell 7. Generelt fungerer cyanid som en nitrogen- eller karbonkilde for bakterier, i noen tilfeller kun som nitrogenkilde. Tabellen viser at mange av reaksjonene katalyseres av ekstracellulære enzymer, og at reaksjonene har varierende organiske intermediære produkter.

Cyanid kan også transformeres til thiocyanat (SCN), som kan mineraliseres til karbondioksid, ammonium og sulfat. I de fleste tilfeller vil nedbrytning av cyanid skje ved en fullstendig mineralisering til karbondioksid og ammonium. Forsøk med bakterien, *Pseudomonas* sp., som ble isolert fra cyanid kontaminert jord, viste at enkle cyanider ble nedbrutt svært effektivt ((Babu et al. 1992; Babu et al. 1993; Wang et al. 1996). 70-80% av utgangskonsentrasjonen ble i løpet av 120 timer omdannet til karbondioksid og ammonium. *Pseudomonas* bakterien, som ble isolert fra avfallsvann fra gullutvinning, var også i stand til å nedbryte både cyanid og thiocyanat (Mudder and Whitlock 1960). Et eksperiment med en laboratiemodell av et aktivert slambehandlingsanlegg, viste en effektiv mineralisering av KCN (98%) til karbondioksid og ammonium. Mesteparten av ammonium som ble produsert ble omdannet til nitrat (Nesbitt et al. 1960). Sopp, spesielt av typen *Fusarium*, har også vist seg effektive i konvertering av enkle cyanider (Pereira et al. 1996; Dumestre et al. 1997).

Muligheten for biologisk nedbrytning av jerncyanidkomplekser er av betydning mhp. remediering av cyanidforurenset grunn, eksempelvis gassverktomter og veisaltdeponier. Det er imidlertid kun få publiserte studier som omhandler degradering av jerncyanidkomplekser. Flere eksperimenter viser imidlertid at jerncyanider kan nedbrytes. Konverteringshastigheten av komplekse cyanider er typisk ti ganger lavere

enn konverteringshastigheten for enkle cyanider. Dette ble blant annet vist av (Babu et al. 1996) som fant at ekstracellulær enzymer fra en *Pseudomonas* kultur er i stand til å konvertere både ferri- og ferro-cyanider til ammonium ved pH 7,5 og 9,5. I et tidlig eksperiment, hvor en vandig løsning av kaliumhexacyanoferrat, ble tilsatt bakterier, kunne fri cyanid påvises (Cherryholmes et al. 1985). I et annet eksperiment, hvor det ble benyttet en sopp av type "rot fungus", ble det observert mineralisering av cyanid, som var tilsatt som av ^{14}C -merket kaliumferrocyanid (Shah and Aust 1993).

Tabell 7. De viktigste aerobe nedbrytningsreaksjoner av CN observert i eksperimenter med forskjellige bakteriekulturer.

| Utgangsforbindelser | Intermediater | Produkt | Enzymer | Referanser |
|---|--|---|-------------------------------|--------------------------------------|
| KCN, H ₂ O, O ₂ | HCNOH ₂ , H ₂ O | KOH, 2NH ₃ , 2CO ₂ | Cyanidehydrastase | (Warer and Painter 1955) |
| HCN, H ₂ O | | HCOOH, NH ₃ , CO ₂ | Cyanidehydrastase | (Knowles 1976; Dumestre et al. 1997) |
| HCN, H ₂ O | | HCNOH ₂ , H ₂ O | Formamidehydrolyase | (Pereira et al. 1996) |
| HCN, H ₂ O | | HCOOH, NH ₃ | ikke nevnt | (Knowles and Wyatt 1992) |
| HCN | HOCN | CO ₂ , NH ₃ | ulike ekstracellulære enzymer | (Harris et al. 1987) |
| HCN | | CO ₂ , NH ₃ | dioxygenase | (Figueira et al. 1996) |
| CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ | | SCN ⁻ , SO ₃ ²⁻ | rhodanase | (Ecke et al. 1993) |
| SCN ⁻ | | SO ₄ ²⁻ , NH ₄ , CO ₂ | ukjent | (Boucabeille et al. 1994) |

HCNOH₂ = formamide, HCOOH = formic acid (maursyre), HOCN, = cyanat, SCN⁻ = thiocyanat.

Effektiv fjerning av jerncyanidkomplekser, enkle cyanider og av thiocyanider ble observert i et fullskala behandlingsanlegg for avfall fra gullutvinning (Mudder and Whitlock 1960). Det samme resultatet ble observert i et eksperiment med kontaminert jord fra et annet gullutvinningsanlegg (Thompson and Gerties 1990; Boucabeille et al. 1994). Nyere studier viser lovende resultater for spesifikke mikrobiologiske kulturers evne til å nedbryte forskjellige metallcyanidkomplekser (Silva-Avalos et al. 1990; Finnigan et al. 1991; Barclay et al. 1997; Tett et al. 1997). De eksperimentelle betingelsene for hvordan lys påvirker omdannelse av cyanidkomplekser er ikke kjent.

I andre relativt nye studier har man studert nedbrytning av jerncyanider i jordsystemer, og unngått innvirkning av lys ved å utføre alle forsøk i mørke beholdere. Nedbrytning av ferro- og ferricyanid ble målt ved å benytte ^{14}C -merket kaliumferrocyanid tilsatt til store luftfylte beholdere som inneholdt en jordslurry (Hommelgaard and Munch 1997; Hommelgaard et al. 1998).

2.2.14.2 Ved anaerobe betingelser

Undersøkelser av biologisk nedbrytning av cyanid under anaerobe betingelser er relativt få. Eksperimenter viser imidlertid at cyanid kan hindre metanproduksjon i anaerobe systemer. I mange tilfeller er imidlertid denne hindringen temporær, slik at metandannelsen vil starte igjen etter en viss akklimatiseringsperiode (Yang et al. 1980; Fedorak and Hrudey 1989; Fallon et al. 1991). Batch eller chemostat eksperimenter (Fedorak and Hrudey 1989; Noel et al. 1991), eller eksperimenter i aktiverte karbonfiltre (Fallon et al. 1991), har vist at enkle cyanider med utgangskonsentrasjoner på opptil 300 mg/l kan omdannes. I et tilfelle var endeproduktet et ukjent intermediært produkt, mens i eksperimenter med aktiverte karbonfiltre, ble cyanid mineralisert til karbondioksid og ammonium. Filteret var imidlertid ikke i stand til å degradere cyanidkonsentrasjonen lavere enn til 1 mg/CN/L i avløpsvannet, selv etter oppholdstider på 24 timer.

Skjebnen til enkle cyanider (i form av $\text{Ba}(\text{CN})_2$) i et anaerobt landdeponi ble simulert i et kolonneforsøk som inneholdt husholdningsavfall og et lag av bariumcyanid på et lag av sand (Lagas et al. 1981; Lagas et al. 1982). 60-85% av cyanidet (avhengig av metningsgraden i kolonnen) ble transformert til nitrogenforbindelser som eksempelvis ammonium. Så langt har man ikke en klar forståelse av mekanismene for nedbrytning av cyanid under anaerobe forhold. Noen forskere har observert at abiotiske prosesser spiller en viktig rolle i den biologiske degraderingsprosessen (Hope and Knowles 1991). Nedbrytning av jerncyanidkomplekser under anaerobe betingelser har ikke blitt undersøkt.

Kjemisk/abiotisk degradering av cyanid har også blitt observert. Spesielt vil enkle cyanider nedbrytes relativt lett, særlig under aerobe betingelser. Degradering av jerncyanider under aerobe betingelser kan også skje, men med en lavere hastighet enn ved nedbrytning av enkle cyanider. Få undersøkelser har vært utført under realistiske jord-/grunnavvansforhold, eller ved lavere cyanidkonsentrasjoner enn de som ble brukt i mange av de mikrobielle og avfallsvannsrelaterte undersøkelsene. Tilstedeværelsen av andre substrater (eks. organisk innhold), eller næringsstoffer så vel som tilgjengelighet av cyanid for bakteriene, kan variere svært i jord og grunnvann. Det er derfor ikke tilrådelig å ekstrapolere resultatene av nedbrytningsforsøk i laboratoriet til situasjonen i felt.

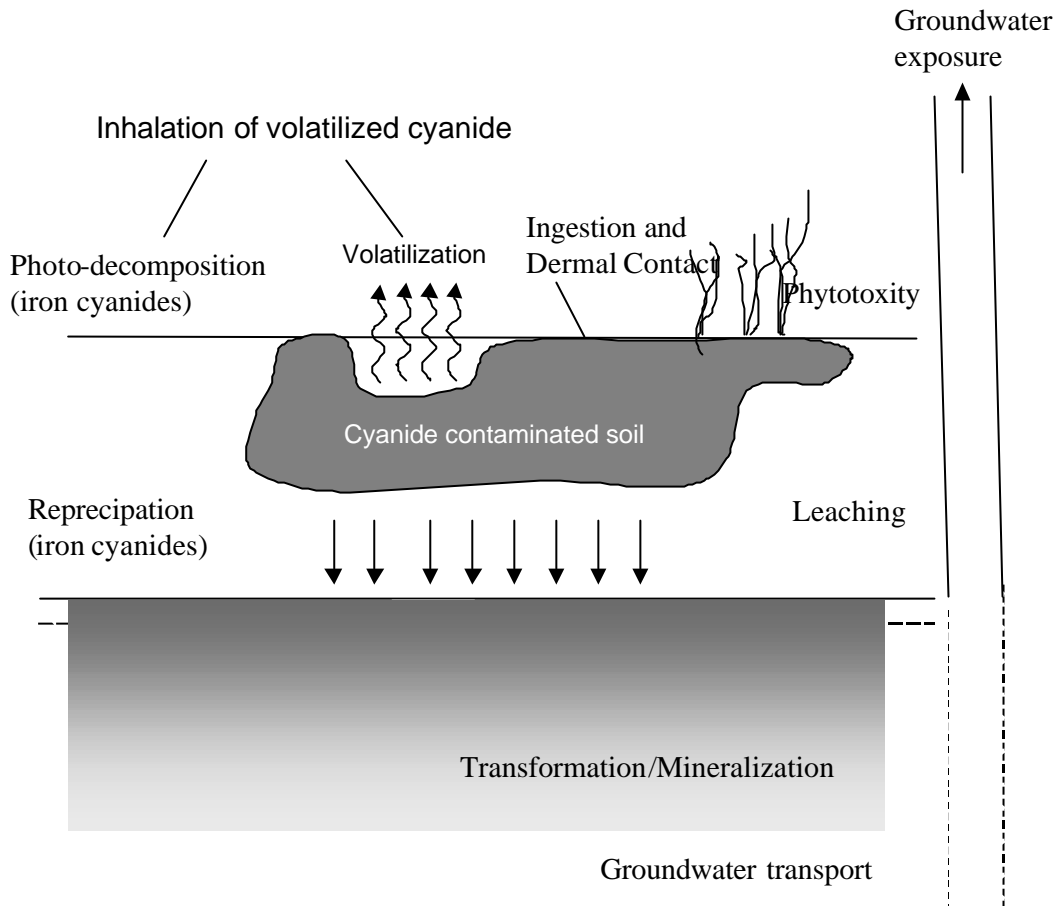
2.2.15 Risikovurdering av et cyanidkontaminert område

Ved en risikovurdering av et forurenset område, er det viktig å kjenne til og forstå prosessene som fører til at omgivelsene utsettes for eksponering fra en forureningskilde. Figur 5 viser de ulike prosessene som styrer oppførsel av cyanid i jordoverflatesjiktet og de potensielle eksponeringsveiene av cyanid til mennesker og omgivelser. De viktigste eksponeringsveiene er:

- Gjennom fordøyelsen og ved hudkontakt
- Inhalering av flyktige cyanider
- Grunnavvansforurensning

Andre potensielle effekter er:

- Effekter på terrestriske spesier (planter og dyr)
- Effekter på overflatevann-spesier (ved utveksling av cyanidholdig grunnvann til overflatevann)



Figur 5. De ulike prosessene som styrer oppførselen av cyanid i jordskorpa og potensielle eksponeringsveier av cyanid til mennesker og til omgivelsene.

2.2.16 Katodeavfall

I Norge har katodeavfall vært deponert i landdeponier og sjøkantdeponier. Undersøkelser har vist at cyanid vesentlig er tilstede som jern(II)cyanidkomplekser, som fri cyanid og som thiocyanat. I ferskt katodeavfall foreligger cyanid tilnærmet som 100% fri cyanid, mens jern(II)cyanid er hovedkomponent i aldret katodeavfall. Det er forventet at tilnærmet all fri cyanid over tid konverteres til stabile metallcyanidkomplekser, da vesentlig som jern(II)cyanid.

Jerncyanid foreligger sannsynligvis som natriumferrocyanidkomplekser, som er svært løselige og mobile. Dersom kompleksene lekker ut til jernrik eller manganrik jord, vil kompleksene kunne felles ut som lite løselige jern- eller mangankomplekser. Dette synes imidlertid å være en svært kinetisk langsom prosess. Jernkomplekser av cyanid er ikke særlig toksiske, men nedbrytning av kompleksene kan i følge likevektsberegninger resultere i dannelse av fri cyanid. Undersøkelser av gamle gassverktomter har imidlertid vist at <1% av det totale cyanidinnholdet foreligger som fri cyanid. Dette er også

understøttet av utlekkingsforsøk av ”spent bogjern”. Forklaringen på uoverensstemmelse mellom målt og beregnet konsentrasjon av fri cyanid kan være at kompleksene dekomponerer ekstremt langsomt. Dekomponeringshastigheten er også avhengig av pH, redoks-betingelse (pe) og temperatur. Ved høye pH har beregninger vist at halveringstiden for nedbrytning er svært lang, i størrelsesorden 1000 år. pH i avrenning fra katodeavfall er svært høy, dvs. >10. Imidlertid har en i disse beregningene kun tatt i betraktning nedbrytning av rent kjemisk karakter. Nedbrytning av jerncyanidkomplekser kan også skje ved mikrobiell innvirkning og lyseksposering vil også øke nedbrytningshastigheten betraktelig. Hvis ikke jerncyanidkomplekser nedbrytes ved naturlige prosesser, vil de være svært mobile og resistente i det underliggende grunnvann. En naturlig nedbrytning av jerncyanidkomplekser kan imidlertid finne sted under oksygenrike forhold, da aerobe nedbrytning av jerncyanidkomplekser er dokumentert.

Et perkolat fra ”ferskt” katodeavfall er svært basisk og innholdet av cyanid vil vesentlig foreligge som fri cyanid, CN^- . Når det alkaliske perkolatet renner ut til jord eller til sjø, vil løsningen potensielt bufres til lavere pH av forbindelser i henholdsvis jorda og i sjøvannet. Dette fører til at likevekten $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ forskyves mot høyre under dannelse av det potensielt mer flyktige hydrogencyanid. Ved $\text{pH} < 9,2$ vil mesteparten av fri cyanid foreligge som HCN med mulighet for fordampning. På grunn av den høye mobiliteten av fri cyanid, vil den fraksjonen som ikke fordamper lekke ut til omgivelsene, til sjø ved sjøkantdeponering eller til grunnvann ved landdeponering. Undersøkelser har vist at fri cyanid blir brutt ned av mange ulike mikrober. I avrenning fra gullgruver har man for eksempel observert nedbrytning av cyanid til ammoniakk med videre omdanning til nitrat. Som nevnt tidligere vil perkolat fra katodeavfall gjerne også inneholde en del thiocyanat. Toksisiteten av thiocyanat er svært lav i forhold til HCN.

Som en oppsummering av forhold rundt deponering av katodeavfall, vil det være en viss risiko forbundet med at løselige jerncyanidsalter og fri cyanid lekker ut til jord, grunnvann og til sjø. Litteraturstudier har vist at oppførselen av cyanid i jord og grunnvann er svært forskjellig avhengig av hvilken form cyanid foreligger på. Mange ulike prosesser er medvirkende og gjør at konsekvenser fra cyanidavrenning vil variere for ulike deponiscenarier. De fleste undersøkelser mhp. cyanids skjebne (løselighetsprosesser, dekomponering og nedbrytning) har vært gjort på ulike avfallsstrømmer. Kun få studier har vært gjort mhp. prosesser i jord og grunnvann. Mer forskning mhp. skjebnen til ulike cyanidforbindelser i ulike naturlige miljøer vil være av viktighet. Det vil også være nødvendig med kostnadseffektive analysemetoder som kan differensiere det totale cyanidinnholdet i de ulike cyanidforbindelsene. Spesielt vil det være av interesse å undersøke den naturlige minskingen av cyanidkonsentrasjonen, da vesentlig ved nedbrytning av cyanidkomplekser i jord, grunnvann og sjøvann i forbindelse med relevante deponier som inneholder cyanidforbindelser.

2.3 Fluorid

2.3.1 Kjemiske former av fluorid – Forekomster i naturen

Fluor er et halogen og halogenene er alle meget reaktive elementer som normalt ikke forekommer i fri tilstand i naturen. Fluor er det mest elektronegative av alle elementer og således svært reaktivt. Fluor er også det vanligste halogenet og forekommer naturlig i mineraler, i vann, i biologisk materiale og i atmosfæren. I jordskorpen øvre sjikt forekommer fluor typisk i konsentrasjoner fra 0,06 - 0,1 vektprosent. De vanligste fluorholdige mineralene er apatitt $\text{Ca}_5(\text{OH}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$, hvor ionene OH^- og F^- kan substituere hverandre, flusspat (fluorid) CaF_2 og kryolitt Na_3AlF_6 . Fluor forekommer også bundet i biotitt, turmalin og topas, samt i fossilt brensel så som steinkull og brunntull (Eagers 1969; Farrel 1974; Borg 1976).

I jord kan totalinnholdet av fluor variere fra svært lave verdier opp til mer enn 7 g/kg. (Kabata-Pendias and Pendias 1984) anslår middelverdien for fluorinnhold i jord fra hele verden til 320 mg fluor/kg. Lavest fluorinnhold er antatt å finnes i sandjord i fuktig klima, mens høyere konsentrasjoner finnes i jord med høyt leirinnhold og i jord som stammer fra basiske bergarter. Verdier for de fleste normale jordtyper synes å ligge i området 150- 400 mg/kg.

2.3.2 Forekomster av fluor i ferskvann

Ved erosjon av fluorholdig fjell- og jordarter transporteres fluor via elvene til havet. Ved transport i ferskvann synes mesteparten av fluoridmengden å foreligge i partikulært bundet form, eksempelvis til leirpartikler og til humus, mens bare en mindre del foreligger i løst form. En stor del av den transporterte mengden sedimenterer allerede i ferskvann (Carpenter 1969). Disse forhold er årsaken til at sjøer og vassdrag i gjennomsnitt har relativt lave konsentrasjoner av løst fluor, i størrelsesorden 0,1 – 0,2 mg/l, selv om store lokale variasjoner forekommer (Vallin 1968; Carpenter 1969; Sigler and Neuhold 1972; Dobbs 1974; Borg 1976). Grunnvann og kildevann kan av naturlige grunner ha betydelig høyere konsentrasjoner avhengig av den geologiske bakgrunnen.

2.3.3 Forekomster av fluor i havet

Fluorinnholdet i havet (oseanisk vann) ligger relativt jevnt på 1,2 – 1,4 mg/l (Vallin 1968; Carpenter 1969; Wright and Davidson 1975), hvorav omtrent halvparten av den løste fraksjonen synes å foreligge som MgF^+ - ionepar. I kystvann vil fluorinnholdet kunne være noe lavere på grunn av lavere saltholdighet i forhold til oseanisk vann. Vektforholdet mellom fluor og klorid F/Cl i havet ligger i gjennomsnitt på $6,7 \times 10^{-5}$ med relativt små variasjoner. Innholdet av fluor i marine sediment har vist seg å variere mellom 400 – 1100 ppm med et tyngdepunkt rundt 500 ppm. Verdier av samme størrelsesorden er også påvist i sedimenter fra ferskvann til tross for den lave konsentrasjonen av fluor i vannet, hvilket trolig kan forklares med at fluor forefinnes vesentlig som bundet i partikulær form (Carpenter 1969).

Konsentrasjonen av fluor løst i sjøvann reguleres vesentlig gjennom utfelling og inklusjon i mineraler som CaCO_3 og CaPO_4 og således etter hvert som deponert i

sedimentene. Inkorporering av fluor i disse mineralene synes framfor alt å skje ved tilvekst av organismer med kalkholdig skall (Carpenter 1969). Oppholdstiden av fluor i havet er beregnet til $2-3 \times 10^6$ år, hvilket er i overensstemmelse med oppholdstiden for kalsium. Dette innebærer at fluor deponeres i sedimentene ca 100 ganger hurtigere enn klor.

Beregninger har vist at tilførselen av fluor til havet er 5 – 8 ganger hurtigere enn deponeringen i sedimentene. Dette skulle innebære en fordobling av fluoridkonsentrasjonen i havet i løpet av ca en million år. Det er imidlertid trolig at konsentrasjonen av løst fluor i havet reguleres gjennom en kontinuerlig avgang til atmosfæren ved havoverflaten. Dette støttes også av sammenlignende beregninger over tilskuddet til atmosfæren fra andre kilder og ved bestemmelse av F/Cl forholdet i regn og snø, hvilket er 10 – 1000 ganger høyere enn i sjøvann. De alternative kildene for fluorutslipp til atmosfæren er vulkansk og industriell aktivitet som framfor alt kan forårsake store lokale forurensningsproblemer, men som synes av mindre betydning når det gjelder det totale tilskuddet av fluor til atmosfæren (Carpenter 1969).

Størstedelen av fluor i nedbøren synes således opprinnelig å komme fra havet. Ettersom erosjon av fluorholdig fjell- og jordarter bidrar med kun en mindre del av den totale tilførselen til ferskvann, kommer også her størstedelen av fluor opprinnelig fra havet via nedbøren. Fluor kan således betraktes som et syklisk salt og havene befinner seg sannsynlig meget nær en "steady state", til tross for den store forskjellen mellom tilførsels- og sedimenteringshastighet (Carpenter 1969).

2.3.4 Giftighet av fluorid

Fluor er en cellegift og vil, avhengig av den lokale fluorkonsentrasjonen, hemme cellefunksjonen eller føre til celledød. Fluor har både hemmende og stimulerende effekt på ulike enzym som tar del i normale cellefunksjoner (Vikøren et al. 1994).

Fluor er imidlertid ikke bare skadelig for organismen. Hos mennesker er fluor regnet som et essensielt sporstoff. Dette skyldes at inntak av fluorid er gunstig ved konsentrasjoner fra 0,8- 1,0 mg/l på grunn av dannelse av sterkere emaljeflater, spesielt for barn og ungdom (Hertsch and Maddox 1971; Haaug 1974). Inntak av fluorid fører til "dental fluorosis" ved konsentrasjoner over 1,5 mg/l og "skeletal fluorosis" hvis inntaket har konsentrasjoner høyere enn 3,0 mg/l (Hodge and Smith 1965). Fluoridenes gunstig hemmende effekt på karies (tannrøte) ble oppdaget for ca. 70 år siden og det har siden pågått en debatt for og imot tilførsel av fluor. Den mineralholdige delen av skjelettet består framfor alt av hydroksylapatitt (Ca , OH , HCO_3 , PO_4) og det effektive opptaket av fluor i skjelettet og i tannemaljen styres av en ionebytteprosess mellom fluoridioner og hydroksyl- eller bikarbonationer.

Dødelig dose av fluorid for mennesket er ca 70 –140 mg NaF/kg kroppsvekt. Akutt fluorforgiftning hos mennesker har som regel vært forårsaket enten av en forveksling mellom eksempelvis NaF og ingredienser som benyttes i matlaging eller av ulykker med HF i industriell sammenheng (Hodge and Smith 1965). Kroniske skader som følger av langtidseksposering for fluorider i luft har oftest oppstått hos arbeidere innen berørte industrigrener.

Det primære skadepotensiale av fluorid skyldes at fluorid danner sterke komplekser med metaller av vital betydning for funksjonene til ulike enzymer, bl.a. i celleåndingen. Ved *in-vitro* forsøk med høye fluoridkonsentrasjoner (20 – 200 mg/l) er det påvist 50 – 100% inhibering av følgende enzymer: enolase, cytokrom c, succinat dehydrogenase, ATPase, adenosin deaminase, nukleotidase, cholinesterase, fettsyre-oksidase og ulike enzymer aktive i arginin- og glutaminsyntesen (Hodge and Smith 1965; Bennett and Frieden 1969; Eagers 1969). Dette innebærer at fluor angriper en rekke metabolske prosesser som eksempelvis karbohydratmetabolismen, kalsium- og fosfatmetabolismen, nukleinsyre- og aminosyremetabolismen, fettsyremetabolismen, samt cellenes oksygenopptak. Årsaken til enzyminhiberingen er at fluor gjennom sin sterke reaktivitet i forhold til metallioner danner sterke komplekser med enzymenes kofaktorer (som ofte er ioner av metaller som Mg, Mn, Fe, Co, Ca med flere). Kompleksene som dannes er ulike metall-fluor-fosfat komplekser, og metallionene blir således utilgjengelige som katalytiske aktivatorer for enzymene.

2.3.5 Analysemetoder for fluorid

2.3.5.1 Analyse av total fluorid

Til analyse av total fluorid benyttes som oftest fluorselektiv ione-elektrode (SIE). Forbehandling av prøven består gjerne av en smelteoppslutning med f.eks. NaOH ved 550°C. Prøven lutes ut med vann, tilsettes en egnet buffer og analyseres mhp. fluorid med en ioneselektiv elektrode (Otey and Pulley 1973; Sutter 1973).

2.3.5.2 Analyse av vannløselig fluorid

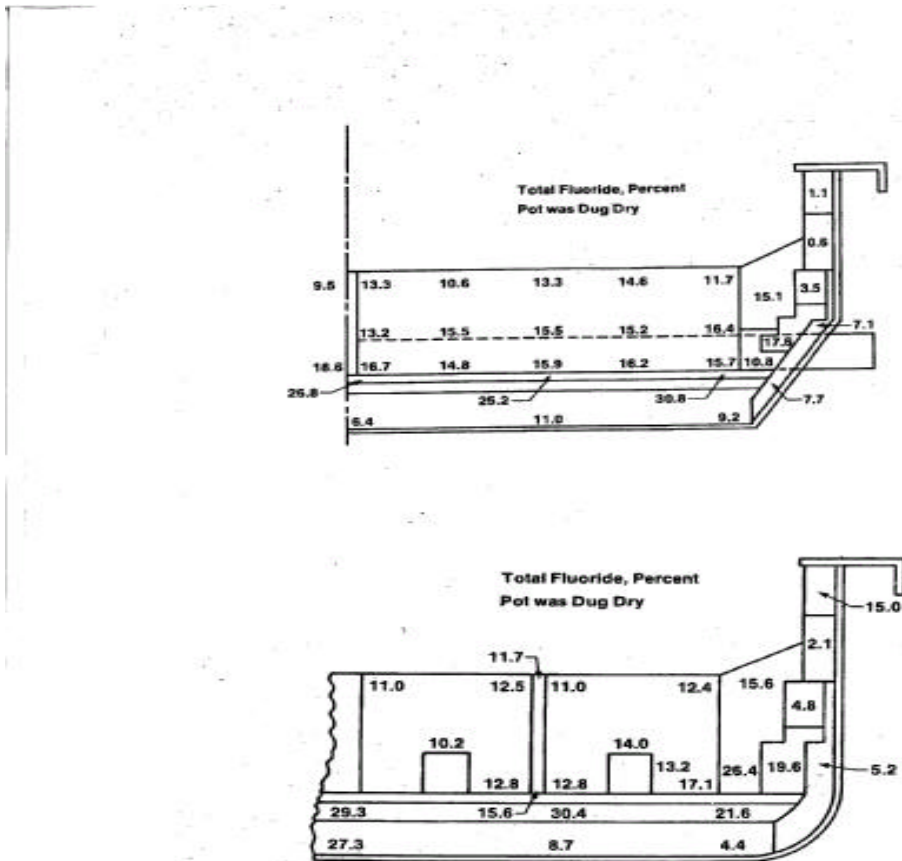
Til å bestemme konsentrasjonen av utlekket fluor i vann benyttes i dag oftest fluorselektive ione-elektrode (SIE). Fordelen med denne metoden er at man slipper å destillere prøven før analyse. Interfererende ioner elimineres i stedet ved hjelp av selektive bufferløsninger. Metoden gir relativt sikkert resultat ved fluoridkonsentrasjoner ned til 0,02 mg/l og kan anvendes med god presisjon selv ved høye aluminium- og jernkonsentrasjoner. Vannløselig fluorid kan også måles ved hjelp av kolorimetriske metoder. Disse metodene utnytter fluoridionenes fargereaksjon med eksempelvis lantan – alizarin komplekset, men disse metodene krever destillasjon som forbehandling for å unngå interferens av Al^{3+} og PO_4^{3-} (Hellwig and Hempel 1971; Wood 1973; St-Jean and Kasatiya 1974).

2.3.5.3 Analyse av fluorinnhold i sjøvann

Til bestemmelse av fluorid i sjøvann kan n-aktiveringsanalyse anvendes. Kjernereaksjonen $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ har vært benyttet, og har vist seg å ha relativt god reproducerbarhet (Bressau et al. 1974). Analyse vha. ioneselektiv elektrode er imidlertid metoden som vanligvis benyttes i dag.

2.3.6 Fordeling av fluorid i SPL

Alcoa (Peterson et al. 1985) har undersøkt fordelingen av total fluorid og vannløselig fluorid innen brukte katodeceller. De fant at fluorid var relativt jevnt fordelt i det ”indre” av katodecellen. Nær ende og sidevegger av cellen var derimot konsentrasjonen lavere, sannsynligvis på grunn av lavere temperatur der. Isolasjonen under katodeblokkene hadde også absorbert store mengder fluorid i løpet av den 2400 dager lange produksjonstiden. Fordelingen av fluorid i cellen er vist i Fig. 6. Typisk ble totalt fluoridinnhold i cellen funnet å variere fra 1% til 36%, men var i snitt ca 10- 15%.



Figur 6. Fluorid fordeling i en katodecelle (Peterson et al. 1985).

Tilsvarende som for cyanid ble også fluorid analysert mhp. hvilken form den foreligger. Finknust katodeavfall (1 g) ble lekket ut i 250 ml vann ved 80°C i 30 minutter (Peterson et al. 1985). Fluorid ble analysert som vannløselig fluorid. Til forsøket ble det benyttet 15 individuelle delprøver av SPL, samt to sammensatte prøver fra to ulike katoder som representerte et gjennomsnitt av katodene. Resultatet av analysene er oppsummert i Tabell 8 og viser at tilnærmet 40% av det totale fluoridinnholdet i SPL er vannløselig.

Den ekstreme variasjonen som de individuelle prøvene representerer viser nødvendigheten av å benytte sammensatte prøver som er representative for et gjennomsnitt av katodecellen.

Tabell 8. Vannløselig fluorid i SPL. Data gjengitt fra (Peterson et al. 1985).

| SPL prøve | Vann løselig F (% av total) |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1 | 85 |
| 2 | 27 |
| 3 | 87 |
| 4 | 27 |
| 5 | 65 |
| 6 | 23 |
| 7 | 72 |
| 8 | 18 |
| 9 | 91 |
| 10 | 17 |
| 11 | 99 |
| 12 | 41 |
| 13 | 15 |
| 14 | 90 |
| 15 | 18 |
| Gjennomsnitt ± std. avik | 50 ± 34 |
| Sammensattprøve SPL-1 | 37 |
| Sammensattprøve SPL-2 | 38 |

2.3.7 Utlekking av fluorid

Fluorid og fluoro-komplekser er svært vannløselige og lekker svært lett ut av deponert katodeavfall. Undersøkelsene utført av ALCOA på katodeavfall viste at ~ 40% av det totale fluoridinnhold i katoden var vannløselig (Peterson et al. 1985). Undersøkelsene foretatt av SINTEF og Rogalandsforskning (Rustad et al. 2000) viste at den utlekkbare mengden av fluorid vaskes ut relativt lett og hurtig. Ved et forhold mellom katodemasse og vann lik 10 (L/S = 10) vil tilnærmet all tilgjengelig fluorid lekke ut som tilsvarer ca. 16% av total fluorid. Utlekking av fluorid i ferskvann og i sjøvann er tilnærmet den samme for L/S forhold ~2, dvs. så lenge materialets ”egen” pH dominerer (pH = 10-12). Ved høyere L/S forhold nærmer pH i eluatet seg sjøvannets pH og utlekking av fluorid avtar sterkt. Dette kan i følge likevektsberegninger forklares med stabilisering av fluorid som CaF₂. Det er tilsvarende også observert mindre utlekking av fluorid i sjøvann enn i syntetisk regnvann (pH 4 vann) i diffusjonsforsøk utført på monolittisk materiale. Et enkelt 2 trinns utvaskingsforsøk av granulert samfengt og 1. cut katodeavfall viste at fluorid og natrium vaskes ut i samsvar med maksimal tilgjengelig utlekking. (henholdsvis ca. 30% og ca. 15%). Kontinuerlig vasketest av monolittisk materiale viste at kun små mengder av fluorid og natrium ble vasket ut (Rustad et al. 2000).

2.3.8 Fluorids skjebne i miljøet

2.3.8.1 Mobilitet og persistens i jord

Undersøkelse av jordvæske og overflatevann tyder på at mye fluorid bindes i jorda (Abrahamsen et al. 1994). Mengden fluor som bindes varierer med jordtype, pH og

konsentrasjonen av fluorid som tilføres. Den dominerende mekanismen for å holde tilbake fluor/fluorid i jord, antas å være utbytting mellom fluorid og hydroksyl (OH) som finnes i amorfe hydroksider av aluminium og jern, og utfelling av kalsiumfluorid (CaF_2) i karbonatholdig jord. Ferskt utfelt aluminium – ($\text{Al}(\text{OH})_3$) og jernhydroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) adsorberer mer fluorid enn leirer og krystallinske forbindelser av aluminium og jern. Også organisk materiale i jord kan binde fluor, men i vesentlig mindre grad, og fluor er derfor lettere utvaskbar i organisk jord enn i mineraljord. Laboratorieundersøkelser har vist at jordsmonnets egenskaper betyr mye for binding og utvasking av fluor. Jordas bindingskapasitet er størst ved pH 4,2 – 5,5, den øker med innholdet av aluminiumoksider/hydroksider og avtar med innholdet av organisk materiale. Overflatejord har derfor vanligvis mindre bindingskapasitet enn det underliggende jordsjikt. Tykkelsen på mineraljorda er således av stor betydning for hvor mye fluor som bindes i jord og for hvor mye som lekker ut til nærliggende vassdrag.

I alkalisk jord vil fluorid vanligvis felles ut som kalsiumfluorid eller danne løselige forbindelser med kationene i Gruppe I og med magnesium, (Mg), kalsium (Ca), strontium (Sr) eller barium (Ba) (Murrmann and Koutz 1972). Løselige fluoridforbindelser er nesten fullstendig bundet i jord ved \geq pH 6,5, hvis tilstrekkelig med kalsiumsalter er tilgjengelig (Brewer 1966). Hvis ikke tilstrekkelig innhold med kalsium er tilstede, vil fluorid være bundet i jorden som aluminiumsilisiumfluorid (MacIntire and associates 1949). Sur sandjord vil favorisere dannelsen av løselige forbindelser av fluorid (Shacklette et al. 1974).

Fluorid har en tendens til å være persistent i jord, da den absorberes sterkt til jordkolloider og ikke vil kunne byttes ut med andre vanlige anioner, som klorid og sulfat (Murrmann and Koutz 1972). (MacIntire et al. 1955) studerte retensjonen av fluorid i fire sure jordtyper over en fireårs periode. De fant at retensjonen av fluorid var proporsjonal med innholdet av aluminium i jorden og forelå bundet som aluminiumsilisiumfluorid. Forsøk med tilsetning av 2237 kg CaF_2 til fosfatrik jord over en tiårsperiode resulterte i en utlekking av bare 2,5% av tilsatt fluorid (årlig nedbør på 125 cm). Etter syv år inneholdt sigevannet 1 ppm fluorid.

I 1990 årene ble det gjort en rekke forsøk rundt aluminiumsverk i Norge for å undersøke faktorer som påvirket opptak og utvasking av fluor i jord (Abrahamsen et al. 1990; Abrahamsen 1991; Asheim et al. 1991; Abrahamsen et al. 1992; Abrahamsen et al. 1993; Arnesen and Krogstad 1993; Abrahamsen et al. 1994). Målet med disse laboratoriebaserte og feltbaserte undersøkelsene var å studere fluorinnholdet i jord i ulik avstand fra aluminiumsverk, samt å få en bedre forståelse av hvordan fluor oppfører seg i jord både med hensyn på binding og utvasking. Delmålene i laboratorieundersøkelsene var å undersøke hvordan frigjøringen av fluorid i jord påvirkes av pH, temperatur og ionestyrke i jordvæsken og av hvordan pH påvirker løseligheten av fluor i støv fra aluminiumsverk. I feltundersøkelsene var delmålene å undersøke fluorinnholdet og løseligheten i jord i ulik avstand fra verkene i Sunndal og Årdal, samt fluorinnholdet i ulik avstand fra verkene i Husnes, Lista og Mosjøen. Dessuten å undersøke utvasking av fluorid fra jord i ulik avstand fra Sunndal verk og å studere vannkjemien i bekker i ulik avstand fra verkene i Sunndal og Årdal. En utførte også budsjettberegninger av tilførsel og avrenning av fluor i Sunndal og i ikke-forurenset jord utplassert i Årdal.

Til laboratorieundersøkelsene ble det benyttet jord av ulike typer der pH varierte mellom 4,2 til 7,6. I tillegg inneholdt jorden varierende mengder av ikke-krystallinsk jern og aluminium og av jern og aluminium i oksid- eller hydroksidform. Løseligheten av fluor og aluminium i støv ble undersøkt ved de ulike pH nivåer, og forsøkene viste at løseligheten av fluor og aluminium var avhengig av pH. Løseligheten av fluor avtok med stigende pH fra pH 2 til ca. pH 6,5. Fra pH 6,5 til 9 var løseligheten tilnærmet konstant. Løseligheten av aluminium avtok med stigende pH til ca. pH 8. Det meste av fluoret foreligger trolig som ulike løste aluminiumfluoridforbindelser (AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_4^- , AlF_5^{2-}).

Løseligheten av fluor og aluminium i jord ble undersøkt på en tilsvarende måte som i støv, men med et jord/væske forhold på 1/10. Den maksimale bindingen av fluor var ved pH 5-5,5 for mineraljord og ved pH 4,2-5 i jord med høyt organisk innhold. Løseligheten av aluminium var lavest ved pH 4,5 – 6,5. Også her foreligger det meste av fluoret som løste aluminiumfluoridforbindelser. Betydningen av ionestyrke på løseligheten av fluor ble undersøkt ved å riste jord i vann, 0,001 M CaCl_2 eller 0,01 M CaCl_2 i forholdet 1/10 i 1 døgn. Dette tilsvarte henholdsvis ionestyrke 0, 0,003 og 0,03. Løseligheten av fluor økte med ionestyrken, men effekten varierte mye for de ulike jordtypene. Gjennomsnittlig 2,7 ganger mer fluor var løselig med 0,001 M CaCl_2 enn med vann, mens 4,4 ganger mer var løselig med 0,01 M CaCl_2 enn med vann. Effekten av ionestyrke avtok med innholdet av organisk materiale i jorda og økte med innholdet av aluminiumsoksider/hydroksider.

Virkingen av temperatur på løselighet ble undersøkt ved 5, 10, 15 og 20°C. Jord og væske i forhold 1/10 ble ristet ved ulike temperaturer i 1 døgn. Forsøket ble utført både med vann, 0,001 M CaCl_2 og 0,01 M CaCl_2 . Temperaturen i intervallet 5-20°C hadde ingen signifikant virkning på løseligheten av fluor.

For å undersøke fluorbindingsevne i ulike sjikt i jorda, ble jordprøver fra nærområdene til de ulike aluminiumsverkene, samt en uforurenset jordprøve, tilført 100 og 500 mg fluor/kg. Fluor ble tilført som natriumfluorid (NaF). Det ble målt hvor mye av dette som ble bundet i løpet av et døgn og hvor mye av dette som kunne frigjøres igjen med 0,01 M CaCl_2 i løpet av neste døgnet. Adsorbent mengde av tilført fluor varierte fra 57% til 96% for 100 mg F/kg jord og fra 76% til 92% for 500 mg F/kg jord. Desorbent mengde svarte til 273% til 22% av det som nylig var bundet for 100 mg F/kg jord og 62% til 28% for 500 mg F/kg jord. Ved tilførsel av 500 mg F/kg jord var det relativt mindre som ble adsorbent og desorbent. Konklusjonene som kunne trekkes av laboratorieundersøkelsene var at både jordas og jordvæskens egenskaper og sammensetning er av stor betydning for transporten av fluor i jord/vann-systemet.

Feltundersøkelsene ble vesentlig utført på morenejord, men også skredjord og fluviale/glacifluviale avsetninger inngikk i forsøket. Samtlige prøver ble analysert mhp. vannløselig fluorid og kalsiumkloridløselig fluorid ($\text{F}-(\text{CaCl}_2)$). I tillegg ble den totale mengden av fluor analysert på et utvalg av prøvene. Rundt aluminiumsverkene i Sunndal, Årdal og Mosjøen varierte totalinnholdet av fluor i jord fra mindre enn 50 til nesten 500 mg/kg. Høyest konsentrasjon ble funnet i humussjiktet på Sunndalsøra (480 mg/kg). Relativt lite forurensede områder ved Mosjøen og i Sunndal hadde nesten like høye konsentrasjoner i mineraljord (320-420 mg F/kg). Dette viser at fluorinnholdet

varierer betydelig fra naturens side, og det stemmer med tidligere undersøkelser der det er vist at totalinnholdet av fluor i mineraljord kan variere fra nesten null til 7 g/kg med en gjennomsnittsverdi nær 300 mg/kg (Asheim et al. 1991). Naturlig fluor i jord er i første rekke bundet i mineralmaterialet. Mengden av fluor som kan løses i kalsiumklorid varierer fra mindre enn 1% til 15% av totalinnholdet av fluor i jord. Den vannløselige delen utgjør maksimalt 5% av konsentrasjonene av totalfluor. Disse lettløselige formene for fluor har sin sammenheng med at fluor avsettes i form av hydrogenfluorid (HF) og støv. Støvet vil etter hvert bli løst opp og fluoridioner vil bli frigjort. Fluoridioner bindes ikke inne i mineralpartiklene slik som naturlig fluor er bundet, men på en løsere måte på overflaten av jordpartiklene.

Laboratorieundersøkelsene av binding og frigjøring av fluor fra jord bekreftet i store trekk resultater fra tidligere undersøkelser, bl.a. at fluorid bindes vesentlig bedre i mineraljord enn i organisk jord. Ved lav pH i jord vil særlig hydroksider av jern og aluminium adsorbere fluorid ved ionebytte med hydroksylioner. Ionebytte fører derfor til en økning av pH i jorda. Ved høyere pH og i jord med kalsiumkarbonat kan fluorid felles ut som kalsiumfluorid (CaF₂). Forsøk har vist at bindingen av fluorid er størst ved en pH mellom 4 og 5,5 i jord med høyt innhold av humus og mellom 5 og 5,5 i mineraljord. I surere jord må en regne med at mer av fluoret foreligger i form av ioner av aluminiumfluorid og i mindre sur jord er det ventet at fluor i jordvæsken i hovedsak finnes som frie fluoridioner.

2.3.8.2 *Mobilitet og persistens i vann*

I vann foreligger fluorid både på løst og uløst form. Den uløste fraksjonen av fluorid transporteres i eller på leireminerale som er suspendert i vannet og som etter hvert vil bli fjernet ved sedimentering (Hamilton 1974). Løst fluorid er vanligvis til stede som fluoridion, F⁻, særlig i løsninger med lave fluoridkonsentrasjoner og ved nøytral pH (Largent 1970). Øker pH vil fraksjonen av F⁻ avta, mens fluor på formen HF₂⁻ og udissoisert HF vil øke. Løste fluorider vil lett felles og sedimenteres i vann med høyt innhold av kalsium. Inkorporering i kalsiumkarbonater og kalsiumfosfater er de viktigste naturlige mekanismene for å fjerne fluorid. Det er beregnet at i marint vann vil ca. 4x10¹¹ til 6x10¹¹ g fluorid fjernes pr. år ved inkorporering i kalsiumkarbonater og kalsiumfosfater. Utrekningen er basert på et totalt ocean volum på 1,37 x 10²¹ l og et gjennomsnittlig fluoridinnhold på 1,3 mg fluorid pr. liter sjøvann. Oppholdstiden av fluorid i havet kan på basis av dette beregnes til 2 til 3 millioner år (Carpenter 1969).

2.3.8.3 *Mobilitet og persistens i luft*

De fleste flyktige uorganiske fluoridkomponentene hydrolyserer i kontakt med vanddamp i luften og konverteres til mindre flyktige komponenter. Fluorider på partikulær form av industriell opprinnelse hydrolyseres ikke lett. Blant disse er kryolitt, kalsiumfluorid, aluminiumfluorid, natriumfluorsilikat og natriumfluorid. Alle disse forbindelsene, med unntak av natriumfluorid, har lav løselighet, og vil returnere til land i form av støvpartikler (Sciences 1971).

2.3.9 Fluorids skjebne i sjøvann

Fluorkonsentrasjonen i havet er i området 1,2 – 1,4 mg/l, hvorav ca. halvparten av den løste fraksjonen foreligger som MgF^+ ionepar. Fluorkonsentrasjonen i marine sediment synes i snitt å være ca. 500 ppm. Fluor tilført eller lekket ut i sjøvann fra katodeavfall vil sannsynligvis foreligge som NaF, (Na^+ og F^- ioner). Konsentrasjonen av fluor løst i sjøvann vil reguleres ved utfellinger (inkorporering) i mineraler av $CaCO_3$ og $CaPO_4$ som etter hvert vil sedimenteres. Oppholdstiden av fluor i havet er beregnet til $2 - 3 \times 10^6$ år, hvilket er i overensstemmelse med oppholdstiden for kalsium.

Måling av fluorid og pH ble nylig (oktober 2001) utført av SØRAL. Målingene viste en fluoridkonsentrasjon og en pH-verdi i sjøvannsdammen på henholdsvis 98,4 mgF/l og pH 9,0, mens målinger av sjøvann tatt på utsiden av steinvollen viste verdier henholdsvis 1,32 mgF/l og pH 8,0. Dette viser at sjøvannet i deponidammen er mer eller mindre mettet med fluorid, men at dette fluoridnivået raskt fortynnes ned mot normalverdien i sjøvann på utsiden av steinvollen.

2.3.10 Økologiske effekter av fluorid i vandig miljø

Indikasjoner på økologiske effekter av fluor i vandig miljø er relativt lite studert. Resultater som er publisert synes imidlertid å peke på at en økt akkumulering av fluor i organismer kan registreres ved en eksponering for konsentrasjoner av fluor i størrelsesorden 1 – 4 mg/l og at selv akutte giftvirkninger (dødelig) hos fisk er registrert ved fluorkonsentrasjoner i nivå 3 – 5 mg/l. Variasjonen i følsomhet mellom ulike akvatiske arter har vist seg å være meget stor. Organismenes følsomhet for fluorider beror i stor utstrekning på fysikalsk/kjemiske faktorer så som vannets hardhetsgrad, temperatur, kloridinnhold osv. Eksponering av fluor i kombinasjon med andre elementer kan medføre en forsterket giftvirkning. Synergistiske effekter er således påvist mellom fluor og kobber i vandig miljø (Borg 1976).

2.3.10.1 Ferskvann

Ferskvann inneholder betydelig lavere fluoridkonsentrasjoner enn saltvann. Det er derfor forventet at det limnologiske miljø vil være mer sårbart enn det marine miljø, selv ved lav økning av fluorinnholdet i vannet. De fleste studier av biologiske effekter av fluor i ferskvann berører først og fremst akutteffekter på fisk. Et fåtal studier av effekter på bakterier, alger og evertebrater er imidlertid også publisert.

(Bringmann and Kühn 1959) utførte toksisitetstester med en rekke organiske og uorganiske fluorforbindelser hvor de benyttet bakterier, grønnalger og skalldyr. De fant at natriumfluorid hadde en akutt giftvirkning på bakterier ved 180 mg/l, på grønnalger ved 45 mg/l og på skalldyr ved 270 mg/l. Disse kortidsforsøkene gir imidlertid ingen informasjon om de subletale effekter som kan opptre ved lengre tids eksponering ved lavere fluoridkonsentrasjoner.

Ved eksponering av ferskvannsalgen *Chlorella* med 2 mg F/l i 2 dager ble det observert en vekstrate som var bare 37% av den normale (Groth 1975). Videre er det vist at fluor kan ha en synergistisk virkning sammen med kobber, idet opptak av oksygen ble

hemmet hos algen *Chlorella*. Denne effekten ble ikke observert under påvirkning av eksponering av fluor og kobber hver for seg (Sargent and Taylor 1972).

Den overveiende delen av akutttester som utføres på vertebrater studerer ulike fiskearters respons. Et fåtalls undersøkelser omfatter også effekter på fiskeembryo. Resultatene kan variere vesentlig mellom arter. Eksempelvis fant (Vallin 1968) ved forsøk med laks at 200 mg F/l drepte disse i løpet av ca 40 timer i ferskvann. Ved forsøk i brakkvann (salinitet ca. 5 ‰) minsket effekten på grunn av utfelling av CaF_2 , og en tilsetning av fluor på 300 mg F/l var nødvendig for å oppnå samme grad av dødelighet. Forsøk med andre typer fisk (Neuhold and Sigler 1960; Angelovic et al. 1961) resulterte i en LC_{50} i intervallet 2,7 – 4,7 mg/l for regnbueørret og LC_{50} i intervallet 75 – 91 for karpe. Forsøk har også vist at dess høyere innholdet er av Ca, og således utfelling av CaF_2 , øker overlevelsessevnen for fisk. Fluor synes å ha en sterkere giftvirkning i bløtt vann kontra hårdt vann, selv om en også ser bort fra konsentrasjonsnedsetting gjennom utfelling.

Sammenfattes undersøkelsene kan det konstateres at variasjonen i følsomhet for fluor er relativ stor mellom ulike fiskearter og at dette gjelder såvel ved bruk av embryotester som ved testing med utvokste individer. Laks synes å vise størst følsomhet. Temperaturen er også en faktor som er av betydning for akutteffekten. Høyere temperatur medfører økt følsomhet hos eksempelvis regnbueørret, hvilket kan forklares ved høyere metabolismehastighet ved høyere temperatur (Angelovic et al. 1961; Sigler and Neuhold 1972).

2.3.10.2 Sjøvann

De relativt høye naturlig fluorkonsentrasjonene i sjøvann, kombinert med fluors evne til å bli tatt opp i organismer, medfører at de naturlig fluoridkonsentrasjonene i marine organismer er noe høyere enn i ferskvannsorganismer. Toleransegrensene for tilsynekomst av skadelige effekter kan således forventes å være høyere enn for ferskvann. Giftvirkningen av fluor på marine organismer har kun vært studert i et fåtalls arbeider (Knutzen 1987). De fleste undersøkelser som har vært utført har vært på muslinger og skalldyr. Eksempelvis fant (Wright and Davidson 1975) at blåskjell fra Englands østkyst døde etter 30-36 dager ved en fluorkonsentrasjon på 10 mg/l. Ved 30 mg/l ble tilsvarende effekt oppnådd etter 14 – 21 dager. Forsøket ble utført ved 15°C og ved et saltinnhold på 34,4‰.

Marine skalldyr har ved akutttester vist seg å være relativt ufølsomme overfor fluoreksponering. Wright og Davidson (1975) eksponerte tre vanlige krabbearter for fluorkonsentrasjoner på 1-30 mg/l. Ingen dødelighet kunne påvises etter 20 døgn. Forsøket ble utført ved 15°C og ved et saltinnhold på 34,4‰. (Hemens and Warvic 1972) studerte effekten av fluoridkonsentrasjoner opp til 100 mg/l på estuarine rekerarter i familien Pandalidae. Disse overlevde hele forsøksperioden på 96 timer ved 20°C og tre ulike saltkonsentrasjoner, henholdsvis 10, 20 og 28‰. (Moore 1971) fant ved langtidsstudier av fluoropptak hos blåkrabbe fra den amerikanske østkyst, at denne overlevde opp til 400 mg F/l ved 25°C og 10‰ salinitet og en forsøksperiode på 70 dager. Dette til tross for en anselig anrikning av fluor i flere organer. Amerikansk hummer overlevde i samtlige tilfeller eksponering av fluorkonsentrasjoner 0, 9 – 4,5 mg/l i saltvann (ca. 30‰) i 10 døgn ved 2°C (Steward and Cornic 1964). Hvorvidt

temperaturen har noen innvirkning på effekten av fluor, ble studert av (Wright and Davidson 1975) som påviste redusert giftvirkning på blåskjell ved lavere temperaturer.

Undersøkelser av marine fiskearters respons er også svært få. Enkeltstående forsøk med fisk har vist en terskelverdi på 5-6 mg F/l for innvirke på veksten. Sistnevnte observasjon var imidlertid usikker (Knutzen 1987), idet det forelå motstridende observasjoner i samme studium. Ingen sikre konklusjoner kan trekkes mhp. hvilket nivå ulike effekter gjør seg gjeldene. Undersøkelsene gir imidlertid indikasjon om at opptak av fluor finner sted i ulike organer, eksempelvis i muskulatur (allerede ved konsentrasjoner på 10 mg F/l), og i skjelett, skall og fiskeskinn ved havets naturlige konsentrasjon (~ 1,5 mg F/l). Tålegrensene for observerbare skadelige effekter synes å være svært variable, men er som ventet mye høyere enn for ferskvann.

Fluorinnholdet i oseanisk vann er stabilt på omkring 1,3 mg/l, mens kystvann gjerne kan ha noe lavere konsentrasjon. De konsentrasjoner det kan være snakk om av fluor ved f.eks. sjøkantdeponiet på Husnes er over 100 mg F/l i sjøvannsdammen inne i selve deponiet (se tabell 9, kapittel 3), mens konsentrasjonen i sjøen på utsiden av vollen raskt nærmer seg normalnivået. Utslipp i nærheten av sjøvannsvasker ved norske aluminiumsverk har i de senere år sjelden overskredet 10 – 15 mg F/l. Basert på disse forhold er det derfor liten grunn til å vente giftvirkninger utenfor primærfortynningssonen.

3 Feltundersøkelser i sjøen ved SPL deponiet til Sør-Norge Aluminium (SØRAL) på Husnes

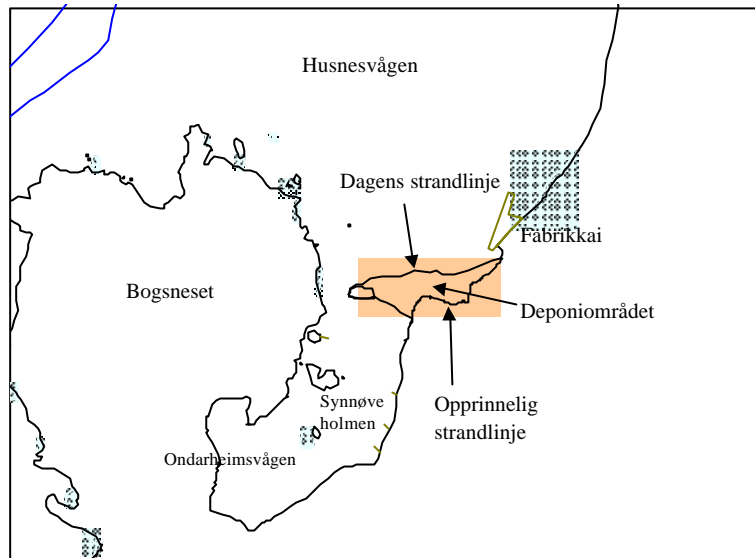
3.1 Beskrivelse av deponiet og resipienten

Deponiet for katodeavfall ved Sør-Norge Aluminium ligger tilgrensende til Husnesvågen og sør for fabrikkaien til aluminiumsverket (Figur 7 og Figur 8). Deponiet ligger på gammel sjøbunn og har vært i bruk siden oppstarten av verket i 1965. Deponiområdet dekker nå et flatemål på 80.000 kvadratmeter, der 55.000 kvadratmeter er blitt dekket til og beplantet. Deponiet inneholder for det meste katodeavfall og anodestøv. I fireårsperioden 1997-2000 mottok deponiet 7660 tonn katodeavfall og 4520 tonn anodestøv (SØRAL 2000).

Deponiet er atskilt fra sjøen (Husnesvågen) av en voll bygd av større steinblokker. Steinvollen er således ikke tett og ved tidevannsbevegelsene går sjøvann gjennom og gir opphav til en sjøvannsdam på innsiden av vollen (Figur 9). Steinvollen har likevel en klar miljøgunstig funksjon ettersom den hindrer direkte bølgepåvirkning på deponiet, noe som ellers ville ha medført en økt utvasking av komponenter fra den deponerte massen. Ved deponering av katodeavfall tippes massen ved bredden av sjøvannsdammen og dammen blir derfor gradvis mindre etter hvert som mer masse blir deponert. I dammen kommer den deponerte SPL massen er i direkte kontakt med sjøvann. Komponenter som eventuelt lekker fra massen og ut i sjøvannsdammen vil dreneres videre til sjøen utenfor med tidevannet. Anodestøvet, på sin side, blir deponert i storekker over flomålet (Figur 9) og denne massen vil derfor normalt ikke komme i fysisk kontakt med sjøvannet i dammen, såfremt storekkene ikke går i stykker under deponeringen.

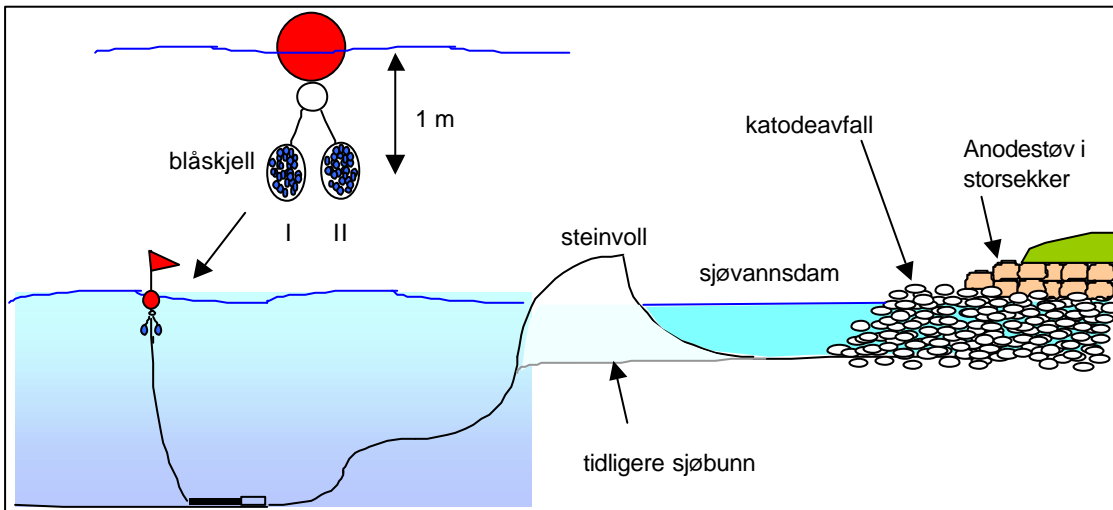


Figur 7. Oversiktsbilde over Husnes i sørlig retning. Bildet viser A: Verkshallene ved Sør-Norge Aluminium, B: sjøkantdeponiet for katodeavfall og anodestøv, C: sjøvannsdammen i SPL deponiet, D: fabrikkaien til SØRAL. (Foto: SØRAL).



Figur 8. Kartskisse over sjøkantdeponiet for katodeavfall og anodestøv ved Sør-Norge Aluminium med omtrentlig plassering av den opprinnelige strandlinjen. Det meste av deponiområdet er nå dekket til og beplantet.

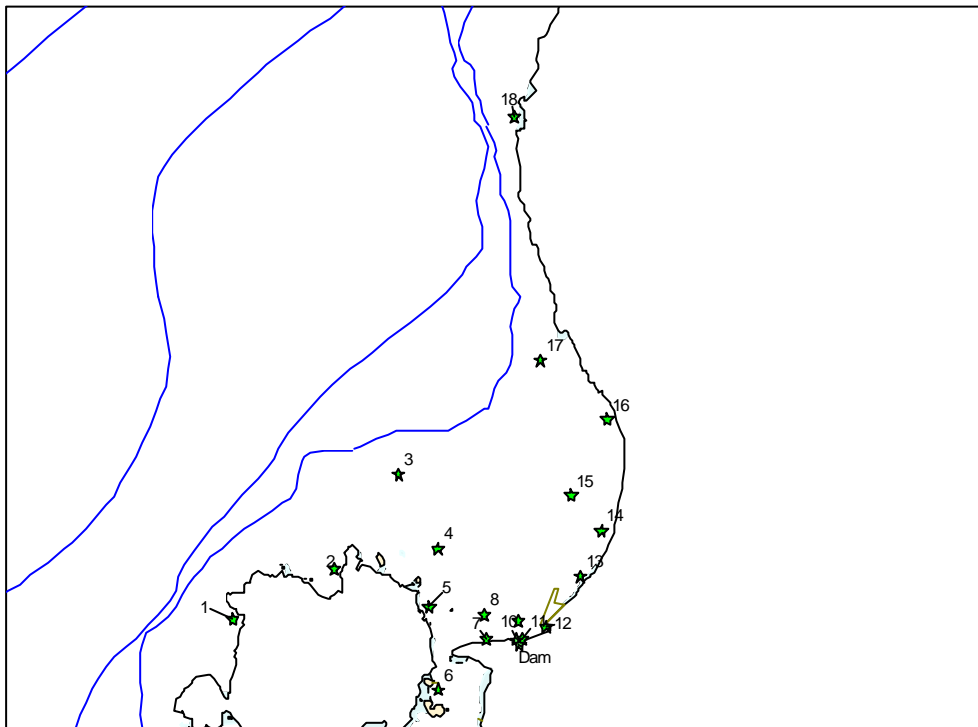
Husnesvågen blir som resipient for et større aluminiumsverk tilført ulike typer avløp og belastninger av miljømessig betydning. Dette må også komme i betraktning ved miljøvurderinger i sjøen ved katodeavfallsdeponiet. For eksempel slippes scrubbervannet fra SØRALs gassvaskeanlegg ut i sjøen utenfor deponiet. Også fabrikkaien til Al-verket ligger like ved og skipstrafikken som anløper her utgjør i tillegg til aktiviteten ved småbåthavnen i Ondarheimsvågen mulige kilder til miljøbelastning i resipienten. Avrenning av overflatevann fra fabrikkområdet kan også spille inn. Disse forhold tas opp i diskusjonen senere i rapporten.



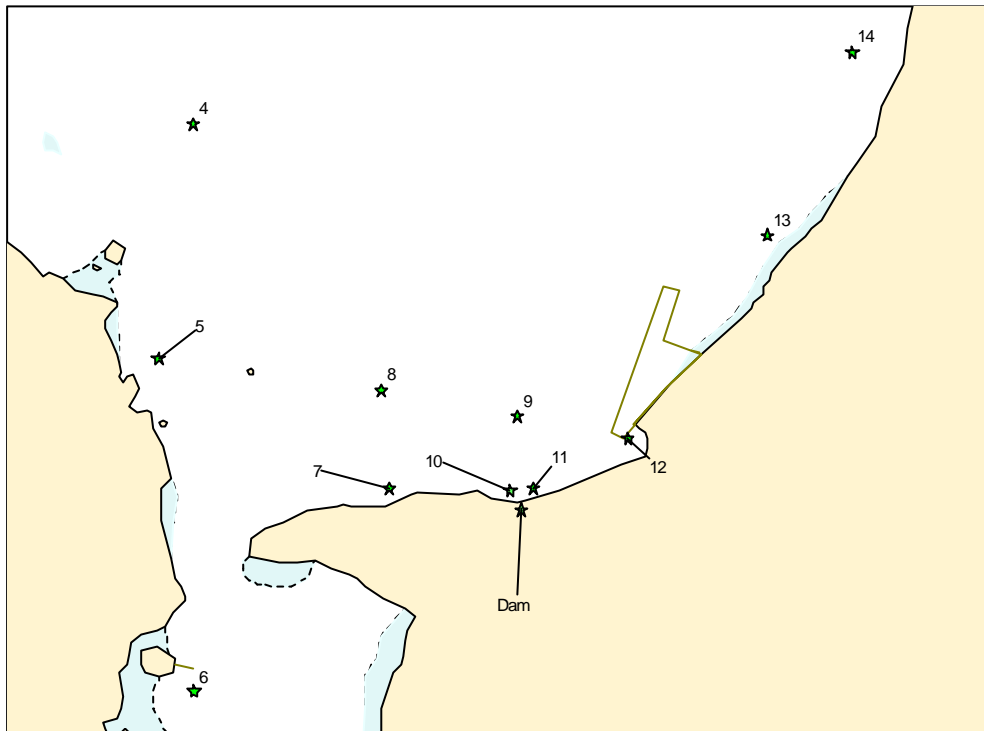
Figur 9. Prinsippskisse over sjøkantdeponiet ved SØRAL med den nærmeste blåskjellstasjonen i sjøen rett utenfor steinvollen. Katodeavfallet er i kontakt med sjøvann i motsetning til anodestøvet som deponeres i storekker over flomålet

3.2 Feltforsøk med utsetting av blåskjell i Husnesvågen

Blåskjell for feltforsøket ble sendt på is fra en produsent i Rissa (Sør-Trøndelag) til Akvamiljø forskningsstasjon (Stavanger) hvor de ble holdt i rent sjøvann i en uke før feltforsøket startet. Dagen før forsøkstart ble skjellene tilfeldig inndelt i grupper a 25 stk og puttet i små poser som var laget av ikke-impregnert not. Denne notkvaliteten ble benyttet i posene for å unngå at begroingshindrende stoffer skulle påvirke resultatene av undersøkelsen. Den 15.02.2001 ble så skjellposene fraktet på is til SØRAL (Husnes) og utplassert ved 18 stasjoner i Husnesvågen (Figur 10). Ved hver av de 18 stasjonene ble to blåskjellposer utplassert. Posene ble hengt på en blåse som var forankret til bunnen. Posene ble plassert en meter under overflaten (Figur 9). De stasjonene som lå utsatt til i forhold til skipstrafikk ble merket med flagg. Stasjonene ble plassert slik at SPL deponiet lå i midten av undersøkelsesområdet. To stasjoner var plassert kun 20-30 m fra steinvollen som skiller deponiet fra sjøen (Figur 10). Distansen fra deponiet til den stasjonen som lå lengst unna var ca 3 km i luftlinje. I tillegg til de 18 stasjonene ute i Husnesvågen ble det plassert to blåskjellposer i sjøvannsdammen i selve deponiet.



Figur 10A. Oversikt over alle stasjonene som ble benyttet for utsetting av blåskjell i Husnesvågen i perioden feb-sept 2001.



Figur 10B. Detaljbilde over nærområdet ved sjøkantdeponiet til SØRAL med plassering av stasjonene for utsetting av blåskjell i perioden februar-september 2001.

3.3 Prøvetaking av blåskjell etter 2 og 8 mnd

Det ble tatt prøver av blåskjell etter 2 og 8 måneders utsetting (henholdsvis 03.04. og 05.09.2001). Ved hver prøvetakingsdag ble en blåskjellpose tatt opp ved hver stasjon. Blåskjellposene ble straks fraktet på is til Akvamiljø forskningssenter i Stavanger for videre analyser. Ved den første prøvetakingsdagen 03.04.2001 var stasjon 3 forsvunnet. Denne lå relativt langt ut i Husnesvågen og lå derfor utsatt til for skipstrafikken til fabrikkaien. En pose med blåskjell ble tatt fra hver av de gjenværende 17 stasjonene i Husnesvågen. I tillegg ble det tatt en blåskjellpose fra sjøvannsdammen (i deponiet), ettersom en relativt stor andel av disse fortsatt var i live på dette tidspunkt. Det ble også tatt prøver av stedegne blåskjell på fabrikkaien (samme sted som utsettingsstasjon 12), dette for å kunne sammenligne utsatte mot stedegne skjell. Fra hver pose ble det notert hvor mange av de 25 blåskjellene som var i live. Ved den andre prøvetakingsdagen 05.09.2001 ble prosedyren fra første runde gjentatt. Nå var 14 av de opprinnelige 18 stasjonene intakte, mens stasjon 4, 9 og 18 var borte. Det ble følgelig tatt prøver av 14 stasjoner fra Husnesvågen ved denne prøvetakingen. Det var ved dette tidspunktet ingen levende skjell i den gjenværende posen i deponidammen. Det ble ikke tatt prøver av stedegne skjell fra kaien. Referanseprøver ble tatt av blåskjell holdt i filtrert sjøvann på Akvamiljø.

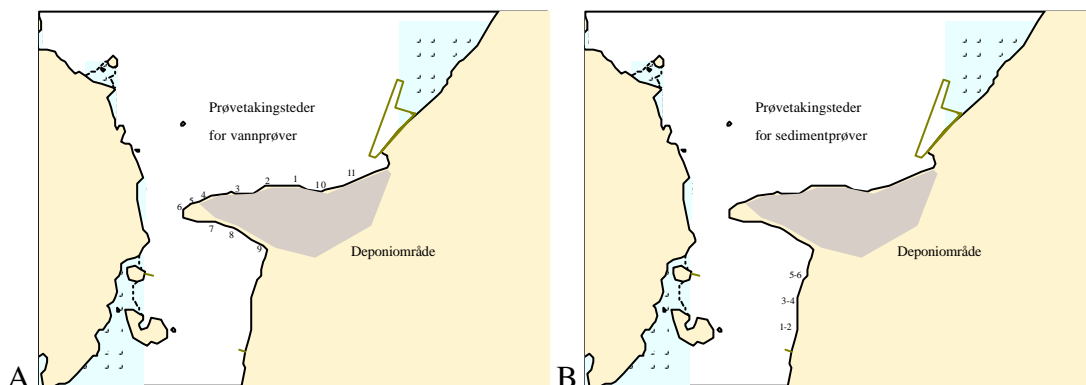
3.4 Metodebeskrivelser

3.4.1 Kjemiske analyser

3.4.1.1 Fluorid i sjøvann og PAH i sediment

Tidligere upubliserte resultatdata om fluorid i sjøvann og PAH i sediment ved SPL deponiet er gjort tilgjengelig av SØRAL. Fluoridmålingene er utført av laboratoriet ved SØRAL. Vannprøvene ble tatt med 1 liters PE flasker på 1 m vanddyp ved faste prøvetakingspunkter (Figur 11). Vannprøvene ble bufret til kraftig sur løsning og analysert med en Sintalyzer utstyrt ioneselektiv fluor elektrode (metode akkrediteringsnummer IBNR 21-S-AP-501).

PAH analysen av sedimentprøver ble utført av laboratoriet til Hydro Aluminium Karmøy. Prøvene ble hentet mars 1999 fra Ondarheimsvågen rett sør for deponiet (Figur 11). Prøvene ble tatt som en blandprøve 0-15 cm ned i sedimentet 1-2 m ut fra laveste vannstand ved fjære sjø. Prøvene ble ekstrahert med cyclohexan, oppkonsentrert, rensert med dimetylformamid, tilbakeekstrahert i cyclohexan, tørket med natriumsulfat, oppkonsentrert under redusert trykk og deretter analysert med gasskromatografi i henhold til prosedyre NS 9815.



Figur 11: Posisjoner for prøvetaking av (A) vannprøver for fluorid analyser og (B) sedimentprøver for PAH analyser ved SØRAL.

3.4.1.2 Fluorid og cyanid i blåskjell

Innholdet av fluorid og cyanid i bløtvev i et utvalg av de utsatte blåskjell ble analysert ved SINTEF kjemi (Trondheim). Totalt 21 prøver (individuelle blåskjell) ble analysert. Prøvene ble tatt fra stasjon 1, 11 og 13 etter 8 mnd utsetting (5 blåskjell fra hver stasjon) og fra deponidammen etter 2 mnd utsetting (6 individer). All innmaten fra blåskjellene ble separert fra skallet og tørket til stabil vekt ved 50°C. Prøvene ble deretter finmalt i morter. For fluor analysen ble prøvene smelteoppløst i NaOH-matriks ved 550°C, og deretter løst i vann. Prøvene ble tilsatt buffer, og F ble bestemt ved bruk av ioneselektiv elektrode og standard addisjonsteknikk. For cyanidanalysen ble de finmalte prøvene tilsatt NaOH, kokt med tilbakeløp i et par timer og analysert for cyanid etter prosedyre NS 4796. Prinsippet for metoden er at prøvene kokes i nærvær av HCl. Frigjort HCN

fanges da opp i lutfelle og mengde cyanid i løsningen fra lutfella bestemmes fotometrisk.

3.4.1.3 Metaller i blåskjell

Innholdet av metaller og andre elementer i bløtvev i et utvalg av de utsatte blåskjell ble målt ved hjelp av en ICP analyse. Analysen ble utført ved SINTEF kjemi (Oslo). Totalt 21 prøver (individuelle blåskjell) ble analysert. Prøvene ble tatt fra stasjon 1, 11 og 13 etter 8 mnd utsetting (5 blåskjell fra hver stasjon) og fra deponidammen etter 2 mnd utsetting (6 individer). Alt bløtvev ble skrapet ut av hvert skjell. Prøvene ble deretter oppsluttet under høy temperatur og høyt trykk ved bruk av mikrobølgeteknikk med HNO₃ og H₂O₂. Etter oppslutning ble prøvene fortynnet til 100 ml og analysert mhp. elementer med ICP. Bestemmelse av tørrstoff ble gjort ved tørking av prøven i mikrobølgebombe ved 105°C før oppslutning.

3.4.1.4 PAH i blåskjell

Analysen ble utført ved SINTEF kjemi (Oslo) etter protokoll NS9815. Prøvene ble oppbevart i dypfryser til analysene ble utført. Prøvene ble rensset og homogenisert etter oppkutting med en ultra-turax. En del av prøvene ble veid ut til analyse, og en del til tørrstoffbestemmelse. Det ble tilsatt en intern standard blanding og prøvene ble forsåpet med metanolisk lut. PAH-forbindelsene ble ekstrahert ut av lutfasen med sykloheksan. Ekstraktene ble rensset opp med væske/væske ekstraksjon (DMF:vann), og PAH-forbindelsene ble tilbakeekstrahert i sykloheksan som så ble dampet forsiktig inn, tørket med natriumsulfat og analysert på en GC/MS. De enkelte PAH-forbindelsene ble identifisert ved å registrere forbindelsenes molekyl ion (SIM) innenfor et bestemt tidsintervall. De enkelte PAH-forbindelsene ble kvantifisert ved hjelp av en PAH-standard og de tilsatte indre standarder.

3.4.2 Biologisk effektmål: lysosomal membranstabilitet i blåskjell

Det ble målt lysosomal membranstabilitet i 12 blåskjell fra hver prøvestasjon i Husnesvågen (figur 10a og 10b). Skjell som var holdt 2 mnd i deponidammen ble også analysert. Alle individuelle prøver ble kodet slik at analysen kunne utføres blindt. Analyseprosedyren som ble benyttet er tidligere beskrevet av (Lowe et al. 1992; Lowe et al. 1995). Prosedyren ble utført ved at et lite volum haemolymfe ble tatt med en sprøyte fra skjelllets store lukkemuskel. Haemolymfen ble så blandet 1:1 med fysiologisk saltløsning (pH 7,4) og holdt kjølig på is inntil analysen. Prøveløsningen ble så overført til objektglass hvor haemocytene fester seg. Under analysen holdes objektglassene fuktige i en lystett inkuberingsboks. Det toksiske fargestoffet Nøytral Rødt (NR) ble deretter tilsatt på hvert objektglass. Etter inkubering i hhv. 15, 30, 60, 90, 120, 150 og 180 minutter, ble så objektglassene eksaminert under mikroskop for telling av celler med og uten intakte lysosomer. Dette ble beregnet ved hvert måletidspunkt. Stabiliteten i lysosomene beregnes mhp. tiden det tar (etter NR tilsats) før 50% av cellene endrer form og farge, noe som inntreffer når lysosomene sprekker og innholdet lekker ut i cellenes cytoplasma.

3.4.3 Statistikk

Statistikkprogramvaren JMP (versjon 3.2.6, SAS Institute Inc.) ble benyttet for statistisk testing av resultatdata fra feltforsøket. Måleresultatene fra alle stasjonene ble sammenlignet mot målingene fra stasjon 1 som utgjorde kontrollstasjonen. Dunnet's test av gjennomsnittsverdi ble benyttet til dette. Grensen for vurdering av statistisk signifikans ble i alle sammenhenger satt til $p < 0.05$.

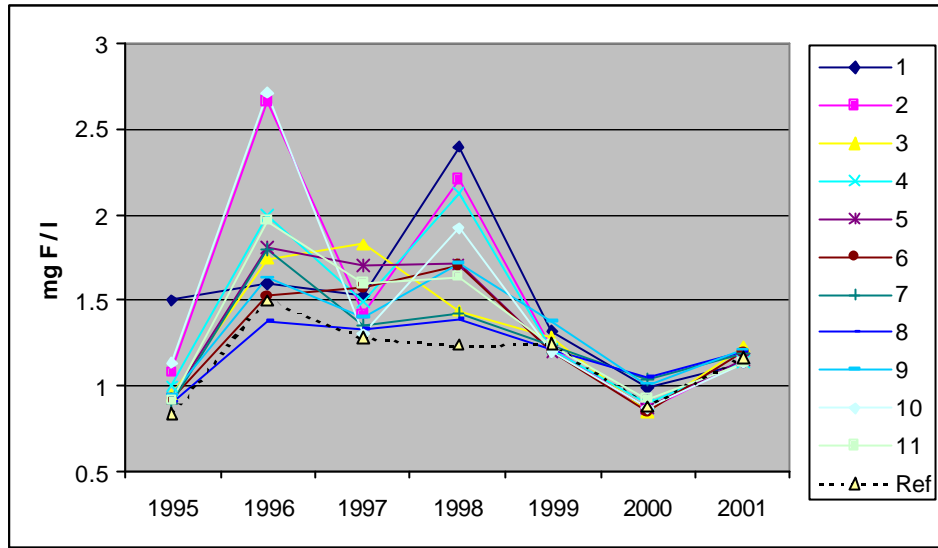
3.5 Resultater feltundersøkelse SØRAL

3.5.1 Kjemidata / fate

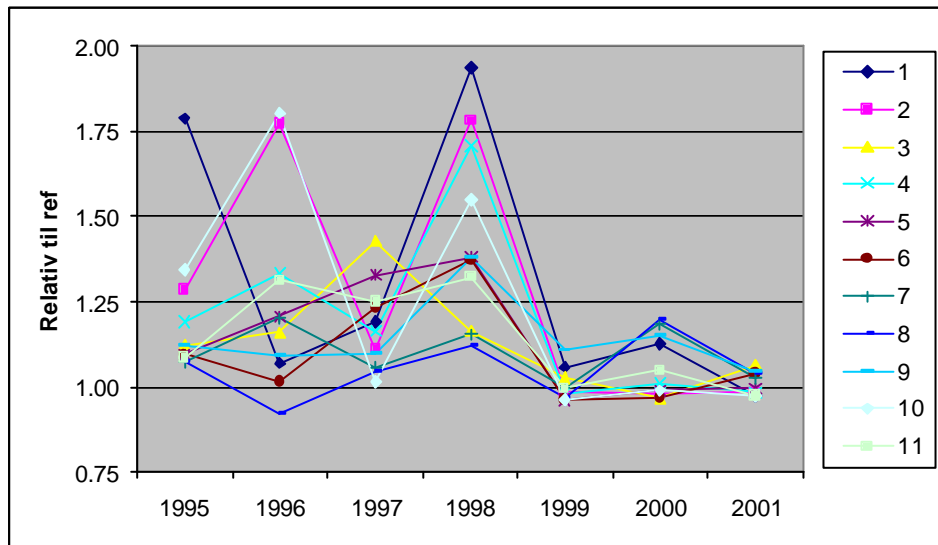
3.5.1.1 Fluorid i sjøvann ved deponiet

SØRAL har utført årvisse målinger i juli måned av fluorid og pH fra en rekke prøvetakingspunkter i sjøen ved deponiet (Figur 11). Resultatet av fluoridmålingene viser at nivået i sjøen kloss opptil deponiet jevnt over ligger litt høyere enn nivået målt samtidig ved referanselokaliteten Langolt som ligger lengre nord i Husnesvågen (Figur 12A). Ved å relatere disse måleresultatene til nivået på referansestasjonen (relativ fluoridkonsentrasjon ved Langolt = 1) ser en at nivået ved deponiet noen ganger ligger opptil det doble i forhold til normalen (Figur 12B). Målingene er utført på vannprøver tatt i rolig vær, men det er ikke tatt hensyn til tidevannssyklusen, noe som kan forklare mye av variasjonen en ser fra år til år.

Fluorid og pH i deponidammen ble målt nylig (oktober 2001). Målingene viste 98.4 mg F/l og pH 9.0 i sjøvannsdammen, mens sjøen på utsiden av steinvollen viste 1.32 mg F/l og pH 8.0 (pers. Medl. T. Sandvik, SØRAL). For å undersøke effekten av flo og fjære ble fluorid og pH på nytt målt i deponidammen og i sjøen utenfor, men denne gangen ved ulike tidspunkter i forhold til flo og fjære syklusen. Resultatene viser at fluoridnivået i deponidammen er lavest ved høyvann og høyest ved lavvann (Tabell 9). Denne variasjonen viser at tidevannet sørger for at komponenter som lekker ut fra den deponerte SPL massen transporteres gjennom steinvollen. Resultatene viser imidlertid også at det høye fluoridnivået i deponidammen, opptil 200 høyere enn referanseverdien målt 1 km fra deponiet, raskt blir fortennet ned mot normalen når vannet når sjøen på yttersiden av steinvollen. Fluoridnivået umiddelbart på yttersiden av vollen var 2-6 ganger referanseverdien avhengig av tidevannssyklusen, og 20 m ut i sjøen fra vollen var den høyeste målte konsentrasjonen om lag 2 ganger referanseverdien (Tabell 9). Vannet i deponidammen hadde markert høyere pH enn sjøen utenfor vollen, nærmere bestemt 1-1.3 pH enheter (Tabell 9).



Figur 12A: Målinger av fluoridkonsentrasjon i vannprøver fra sjøen utenfor sjøkantdeponiet ved SØRAL og fra en referanselokalitet (Langolt). Målingene er utført i juli måned. For angivelse av posisjoner (1-11) se Figur 11. Data fra T. Sandvik, SØRAL.



Figur 12B: Relative fluoridnivåer i vannprøver fra sjøen utenfor sjøkantdeponiet ved SØRAL sett i forhold til nivået målt ved referanselokaliteten (Langolt). For angivelse av posisjoner (1-11) se Figur 11. Data fra T. Sandvik, SØRAL.

Tabell 9. Fluorid og pH-verdier målt i vannprøver fra sjøvannsdammen i deponiet, fra sjøen rett utenfor deponivollen og fra 20 meter ut i sjøen. Undersøkelsen ble gjort 12/12 2001 og prøvene ble tatt på ulike tidspunkt i forhold til tidevannet. For sammenligning ble tilsvarende analyser gjort av sjøvann tatt ved Langolt, som ligger ca 1 km nord for deponiet.

| | | |
|-------------------------|---|---|
| Måledato: 12/12 2001 | Flo sjø 09:05 Sjøtemp 6°C Vind: 0-1 m/sek | Fjære sjø 15:00 Luft temp 0 ± 1°C Klarvær |
|-------------------------|---|---|

| Måletidspunkt | Fluorinnhold (mg F/l) i vannprøver | | |
|---------------|------------------------------------|-----------------|---------------------|
| | Dam | Sjøside av voll | I sjø 20 m fra voll |
| 9:25 | 145 | 6,1 | 1,22 |
| 10:10 | 161 | 1,86 | 1,28 |
| 11:10 | 171 | 1,54 | 2,16 |
| 12:10 | 172 | 2,2 | 1,86 |
| 13:10 | 182 | 4,18 | 1,24 |
| 14:10 | 194 | 2,96 | 1,92 |
| 15:10 | 230 | 3,84 | 1,62 |
| Gjennomsnitt | 179 | 3,24 | 1,61 |

| Måletidspunkt | pH verdi i vannprøver | | |
|---------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| | Dam | Sjøside av voll | I sjø 20 m fra voll |
| 9:25 | 9,0 | 8,0 | 8,0 |
| 10:10 | 9,0 | 8,0 | 8,0 |
| 11:10 | 9,1 | 8,0 | 8,0 |
| 12:10 | 9,1 | 8,0 | 8,0 |
| 13:10 | 9,1 | 8,0 | 8,0 |
| 14:10 | 9,2 | 8,0 | 8,0 |
| 15:05 | 9,3 | 8,0 | 8,0 |
| Gjennomsnitt | 9,1 | 8,0 | 8,0 |

| Måletidspunkt | Fluoridnivå i forhold til referanseverdien (1.09 mg F/l) på Langolt | | |
|---------------|---|-----------------|---------------------|
| | Dam | Sjøside av voll | I sjø 20 m fra voll |
| 9:25 | 133 | 5,6 | 1,1 |
| 10:10 | 148 | 1,7 | 1,2 |
| 11:10 | 157 | 1,4 | 2,0 |
| 12:10 | 158 | 2,0 | 1,7 |
| 13:10 | 167 | 3,8 | 1,1 |
| 14:10 | 178 | 2,7 | 1,8 |
| 15:10 | 211 | 3,5 | 1,5 |
| Gjennomsnitt | 164 | 3,0 | 1,5 |

PAH i sediment i Ondarheimsvågen

Analysen av PAH i de seks sedimentprøvene som ble tatt i Ondarheimsvågen (rett sør for deponiområdet) viste et sum PAH nivå (på tørrvektsbasis, dw) i området 1300-4200 ng/g (Tabell 10). Et typisk bakgrunnsnivå av sum PAH i leirholdig sediment fjernt fra typiske punktkilder regnes av NIVA for å ligge rundt 500 ng/g (Knutzen et al. 1989). Vurdert utfra denne sum PAH skala, lå derfor det målte PAH nivået i prøvene ved sjøkantdeponiet til SØRAL om lag 3-8 ganger høyere enn et typisk bakgrunnsnivå. Dersom kontamineringsnivået vurderes mht. PAH enkeltkomponenter ligger gjennomsnittsnivået av pyren (en fire rings PAH) i de seks prøvene på 266 ng/g på våtvektsbasis, eller om lag 350 ng/g dw. Til sammenligning ble konsentrasjonen av pyren i sedimenterende materiale i deler av Karmsundet i 1999 målt til 4000-13000 ng/g dw (Grøsvik et al. 1999), mao. 11-37 ganger høyere enn ved SØRAL. De mest kontaminerte delene av Karmsundet regnes imidlertid for å være relativt sterkt PAH forurenset.

Tabell 10: Måling av 16 PAH i seks sedimentprøver fra Ondarheimsvågen ved SPL deponiet.

| PAH i sediment (ng/g) | Sed-1 | Sed-2 | Sed-3 | Sed-4 | Sed-5 | Sed-6 | Gj.snitt |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Phenanthrene | 291 | 295 | 293 | 362 | 638 | 424 | 384 |
| Anthracene | 28 | 43 | 39 | 34 | 87 | 48 | 47 |
| Fluoranthene | 199 | 253 | 281 | 477 | 562 | 417 | 365 |
| Pyrene | 120 | 149 | 187 | 381 | 371 | 389 | 266 |
| Benzo(a)fluorene | 35 | 54 | 71 | 112 | 103 | 107 | 80 |
| Benzo(b)fluorene | | 12 | 39 | 78 | 22 | 80 | 46 |
| Benzo(a)anthracene | 68 | 98 | 141 | 232 | 175 | 178 | 149 |
| Chrysene/Triphenylene | 87 | 138 | 206 | 337 | 238 | 281 | 215 |
| Benzo(bjk)fluoranthene | 146 | 243 | 317 | 445 | 346 | 391 | 315 |
| Benzo(e)pyrene | 53 | 94 | 123 | 166 | 137 | 142 | 119 |
| Benzo(a)pyrene | 65 | 115 | 153 | 230 | 167 | 189 | 153 |
| Indeno(1,2,3,-c,d)pyrene | 25 | 74 | 92 | 127 | 86 | 116 | 87 |
| Dibenzo(a,h/a,c)anthracene | | 33 | 36 | 54 | 22 | 58 | 41 |
| Benzo(g,h,i)perylene | 24 | 51 | 101 | 111 | 92 | 129 | 85 |
| Sum PAH-ww | 1139 | 1650 | 2081 | 3147 | 3047 | 2949 | 2336 |
| Sum PAH-dw | 1384 | 2138 | 2781 | 4168 | 4287 | 4038 | 3133 |

3.5.1.2 Fluorid og cyanid i blåskjell

Analysene av fluorid og total cyanid som ble utført på totalt 21 individuelle blåskjell fra fire utvalgte stasjoner viste at fluoridnivået varierte mellom 28-423 mg/kg dw mens cyanidnivået varierte fra deteksjonsgrensen (0.1 mg/kg) og opp til 4.5 mg/kg dw (Tabell 11). Den høyeste målte enkeltverdien for cyanid ble funnet i skjell fra deponidammen. Imidlertid bekreftet ikke resultatene de funn som ble påvist i vannanalysene fra deponidammen. For eksempel var fluoridnivået i skjell fra deponidammen gjennomgående lavere enn ved de andre stasjonene. Gjennomsnitt fluoridkonsentrasjon var 86, 126, 173 og 117 mg/kg henholdsvis for stasjonene dam, 11.2, 13.2 og 1.2 (referanse). Vann fra deponidammen hadde som tidligere vist en overkonsentrasjon av fluorid på opptil 200x bakgrunn (Tabell 9).

3.5.1.3 *Metaller og elementer i blåskjell*

Analysen av metaller og elementer i blåskjell fra stasjon 1, 11 og 13 (etter 8 mnd utsetting) og skjell fra deponidammen (etter 2 mnd utsetting) viste forhøyede nivåer av aluminium, nikkel og en del andre metaller i skjell fra deponidammen i forhold til verdiene målt i skjell fra stasjon 1 (Tabell 12). Ved å vise resultatene med relative verdier i forhold til den sørligste stasjon 1, ser en at spesielt prøvene fra deponidammen skiller seg ut (Figur 13). I skjell fra stasjon 11 og 13 var nivåene for de fleste metaller (bortsett fra aluminium) omtrent som på stasjon 1 eller noe lavere. Skjellene i deponidammen hadde klart lavere kondisjonsverdier (våttvekt og tørrvekt) enn skjellene ved de andre stasjonene. Dette viser at skjellene i deponidammen hadde klart dårligere basisbetingelser enn ved de tre andre stasjonene.

3.5.1.4 *PAH i blåskjell*

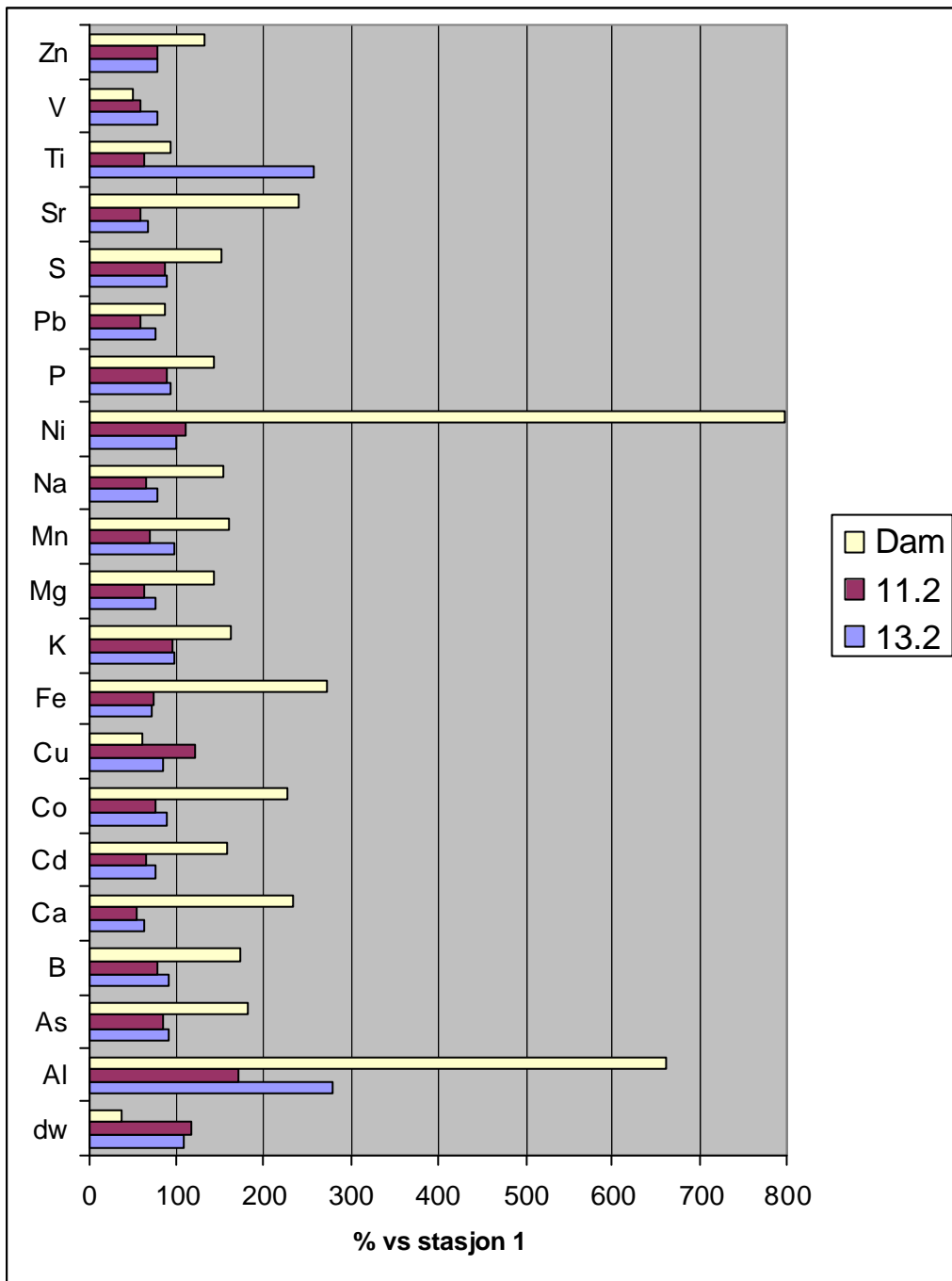
PAH analysen av mykvev fra blåskjell (samleprøver) viste at de stedegne skjell som ble samlet fra fabrikkaien fremviste den høyeste verdien på drøye 1 mg/kg sum PAH (Tabell 13). De utsatte skjellene viste en svakt forøket konsentrasjon av PAH ved de sentrale stasjonene som lå rett utenfor deponiet (stasjon 10, 11 og 12) i forhold til skjell fra stasjonene fra de sørlige og nordlige flankene av undersøkelsesområdet (stasjon 1 og stasjon 18) og inn mot. Høyest verdi ble målt i skjell fra stasjon 10 med sum PAH nivå på 0.8 mg/kg. Alle de målte PAH nivåer var imidlertid relativt lave i forhold til PAH nivåer som er målt i blåskjell fra kjente PAH belastede lokaliteter andre steder. For eksempel, i stedegne skjell fra det mest PAH belastede området i Karmsundet ble det i 1999 målt sum PAH nivåer på mellom 35-40 mg/kg (Grøsvik et al. 1999). I det samme området av Karmsundet ble det dessuten i utsatte blåskjell påvist et sum PAH nivå på 7-15 mg/kg sum PAH etter tre ukers utsetting (Grøsvik et al. 1999).

Tabell 11: Måling av fluorid og cyanid nivåer i et utvalg av blåskjell utsatt i Husnesvågen ved deponiet til SØRAL og i selve deponidammen.

| Stasjon | Individ | F mg/kg TS | CN mg/kg TS |
|---------|---------|------------|-------------|
| Dam | 1 | 37,6 | <0.1 |
| Dam | 2 | 148 | 1,1 |
| Dam | 3 | 31,7 | <0.1 |
| Dam | 4 | 27,5 | <0.1 |
| Dam | 5 | 108 | <0.1 |
| Dam | 6 | 165 | 4,5 |
| 11,2 | 1 | 68,4 | <0.1 |
| 11,2 | 2 | 287 | 1,1 |
| 11,2 | 3 | 125 | <0.1 |
| 11,2 | 4 | 46,5 | <0.1 |
| 11,2 | 5 | 103 | <0.1 |
| 13,2 | 1 | 98,7 | <0.1 |
| 13,2 | 2 | 96,6 | <0.1 |
| 13,2 | 3 | 423 | <0.1 |
| 13,2 | 4 | 191 | <0.1 |
| 13,2 | 5 | 53,5 | 0,3 |
| 1,2 | 1 | 136 | 0,1 |
| 1,2 | 2 | 81,3 | <0.1 |
| 1,2 | 3 | 174 | <0.1 |
| 1,2 | 4 | 108 | <0.1 |
| 1,2 | 5 | 87,1 | <0.1 |

Tabell 12: Konsentrasjoner av metaller og elementer på tørrvektbasis (resultat vist som gjennomsnitt mg/kg tørrvekt og standardavvik) i blåskjell etter 8 mnd utsetting fra utvalgte stasjoner i Husnesvågen. Mengdene av elementene K, Na, P, S er angitt i prosent.

| Stasjon | 1 (kontroll) | | 11 | | 13 | | Dam | |
|-------------|--------------|--------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|
| (n) | 5 | | 5 | | 5 | | 6 | |
| | Average | STDV | Average | STDV | Average | STDV | Average | STDV |
| Vekt (g dw) | 0,97 | ± 0,21 | 1,16 | ± 0,28 | 1,05 | ± 0,38 | 0,37 | ± 0,08 |
| Al | 10,7 | ± 5,25 | 18,3 | ± 12,55 | 29,8 | ± 40,3 | 70,7 | ± 32,4 |
| As | 13,3 | ± 1,44 | 11,4 | ± 1,52 | 12,1 | ± 2,54 | 24,2 | ± 4,82 |
| B | 29,3 | ± 5,29 | 23,2 | ± 3,37 | 26,4 | ± 5,26 | 50,6 | ± 9,28 |
| Ca | 4344 | ± 1855 | 2351 | ± 732 | 2780 | ± 1010 | 10106 | ± 6844 |
| Cd | 1,61 | ± 0,47 | 1,06 | ± 0,12 | 1,21 | ± 0,37 | 2,57 | ± 0,97 |
| Co | 0,71 | ± 0,15 | 0,54 | ± 0,11 | 0,64 | ± 0,29 | 1,62 | ± 0,38 |
| Cu | 7,18 | ± 0,99 | 8,74 | ± 2,51 | 6,20 | ± 1,41 | 4,50 | ± 1,05 |
| Fe | 132 | ± 33,8 | 97,8 | ± 53,0 | 96,2 | ± 74,0 | 362 | ± 87,1 |
| K (%) | 1,08 | ± 0,13 | 1,03 | ± 0,04 | 1,07 | ± 0,05 | 1,76 | ± 0,36 |
| Mg | 4083 | ± 1073 | 2603 | ± 665 | 3093 | ± 984 | 5845 | ± 1176 |
| Mn | 4,12 | ± 0,60 | 2,90 | ± 0,48 | 4,00 | ± 1,80 | 6,67 | ± 1,42 |
| Na (%) | 3,76 | ± 1,00 | 2,46 | ± 0,63 | 2,98 | ± 1,00 | 5,77 | ± 1,12 |
| Ni | 0,91 | ± 0,17 | 1,01 | ± 0,36 | 0,91 | ± 0,41 | 7,30 | ± 3,57 |
| P (%) | 0,88 | ± 0,12 | 0,80 | ± 0,12 | 0,82 | ± 0,13 | 1,27 | ± 0,36 |
| Pb | 1,94 | ± 1,07 | 1,13 | ± 0,67 | 1,48 | ± 1,05 | 1,68 | ± 0,78 |
| S (%) | 1,95 | ± 0,20 | 1,688 | ± 0,16 | 1,754 | ± 0,14 | 3,0 | ± 0,61 |
| Sr | 48,0 | ± 12,6 | 29,2 | ± 6,76 | 32,6 | ± 8,3 | 116 | ± 65,1 |
| Ti | 1,09 | ± 0,35 | 0,70 | ± 0,50 | 2,82 | ± 4,14 | 1,01 | ± 0,16 |
| V | 5,34 | ± 1,53 | 3,06 | ± 0,58 | 4,10 | ± 0,86 | 2,66 | ± 1,72 |
| Zn | 120 | ± 45,4 | 95,2 | ± 39,4 | 95,6 | ± 23,6 | 158 | ± 72,1 |



Figur 13: Relative konsentrasjoner (på tørrvektbasis) av metaller og elementer i blåskjell fra de deponinære stasjonene i forhold til i blåskjell fra den sørligste stasjon 1. Alle mengder er angitt som prosent av gjennomsnittsverdien i skjell fra stasjon 1 (stasjon 1 = 100%).

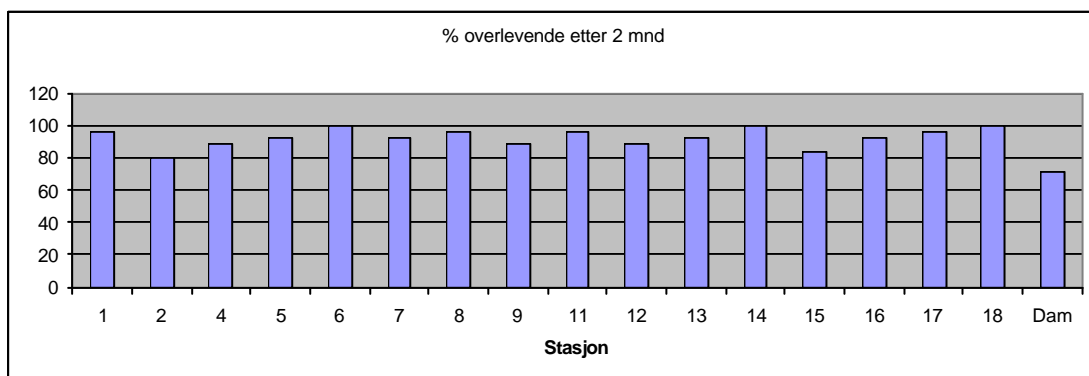
Tabell 13: Sum PAH nivå i blåskjell samleprøver etter 2 mnd utsetting i Husnesvågen og i deponidammen. Se tabell i vedlegg for nivå av PAH enkeltforbindelser.

| Stasjon | Tørrestoff % | Sum PAH mg/kg dw |
|----------------|--------------|------------------|
| 1.1 | 17 | 0.31 |
| 2.1 | 15 | 0.26 |
| 4.1 | 15 | 0.38 |
| 5.1 | 15 | 0.44 |
| 6.1 | 17 | 0.52 |
| 7.1 | 16 | 0.56 |
| 8.1 | 15 | 0.49 |
| 9.1 | 16 | 0.74 |
| 10.1 | 15 | 0.80 |
| 11.1 | 14 | 0.66 |
| 12.1 | 13 | 0.77 |
| 13.1 | 17 | 0.52 |
| 14.1 | 14 | 0.38 |
| 15.1 | 16 | 0.36 |
| 16.1 | 14 | 0.37 |
| 17.1 | 16 | 0.31 |
| 18.1 | 16 | 0.27 |
| Dam | 9 | 0.78 |
| Kai (stedegne) | 16 | 1.35 |
| Akvamiljø ref. | 13 | 0.10 |

3.5.2 Biologiske effektmål i blåskjell

3.5.2.1 Overlevelse under utsetting

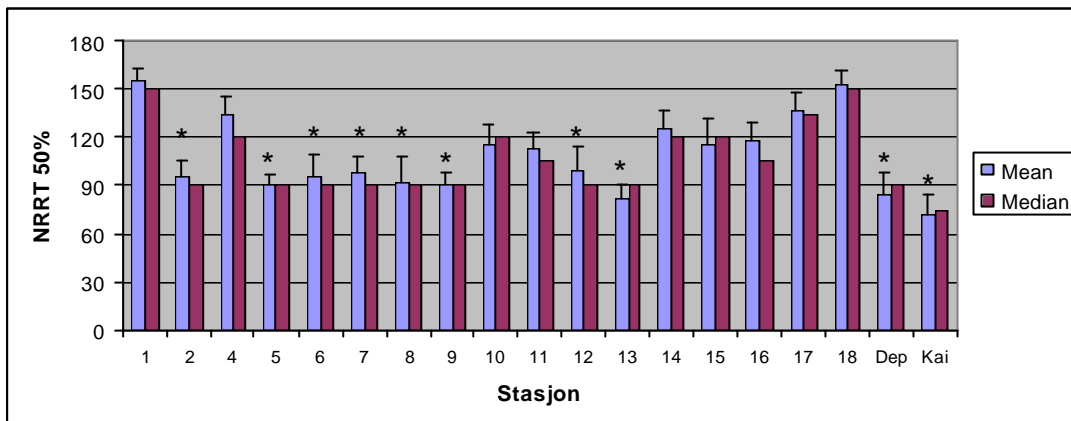
Overlevelse/dødelighet av de utsatte skjellene var i utgangspunktet ikke et prioritert effektmål i feltforsøket. Dette fordi en statistisk holdbar undersøkelse av overlevelse/dødelighet ville ha krevd et større antall forsøksdyr og også et noe annet design av forsøket (flere parallelle skjellposer). Likevel ble det ved første prøvetaking notert antallet døde blåskjell i den blåskjellposen som ble hentet inn. Om lag 70% av blåskjellene i deponidammen hadde overlevd de første to månedene av forsøket (Figur 14). Faktisk var overlevelsen i sjøvannsdammen bare marginalt dårligere enn ved flere av stasjonene ute i Husnesvågen. Etter 8 måneder derimot var alle de gjenværende skjell i sjøvannsdammen døde.



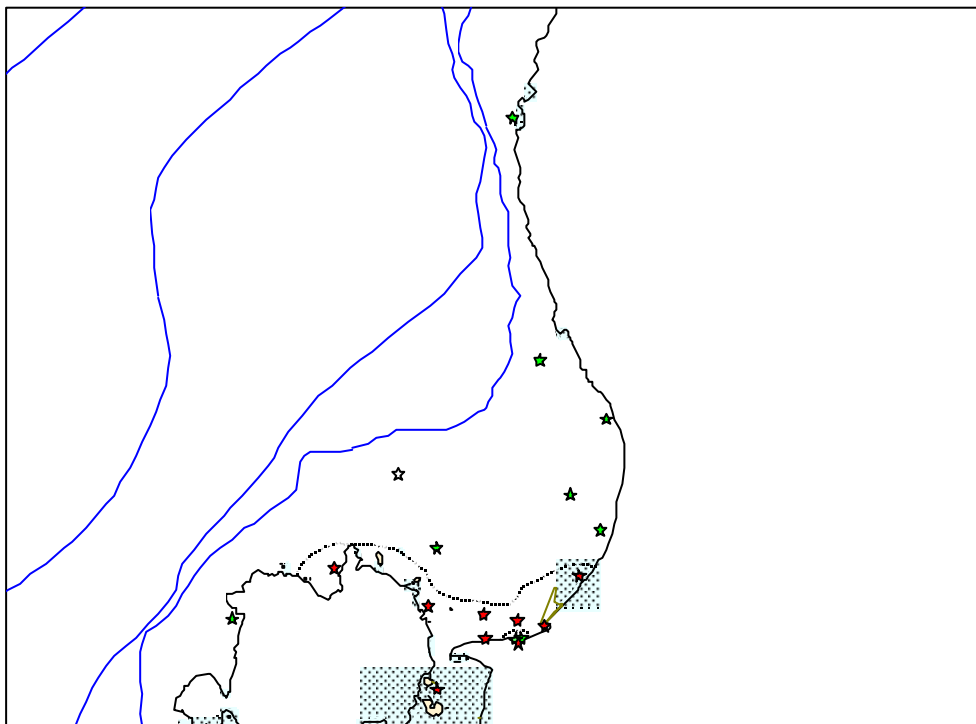
Figur 14: Overlevelse (% av antallet ved start) hos utsatte blåskjell etter 2 mnd.

3.5.2.2 Lysosomal destabilisering i blodceller (haemocytter)

Målingene i blåskjell etter 2 måneder viste en signifikant lavere lysosomal stabilitet ved stasjon 2, 5, 6, 7, 8, 12 og 13 i forhold til stasjon 1 (Figur 15). Stasjonene 4, 10, 11, 14, 15 og 16 syntes også lavere enn stasjon 1, men forskjellen her var ikke statistisk signifikant. Stasjon 10 og 11 var de nærmest deponiet. Skjell utsatt i selve deponidammen, og stedeagne blåskjell fra fabrikkaien (samme sted som stasjon 12) hadde signifikant lavere stabilitet enn skjell fra stasjon 1. Figur 16 viser en kartfremstilling over området hvor blåskjell viste signifikante effekter etter 2 måneder utsetning. En ser at influensområdet dekker den indre del av Husnesvågen.

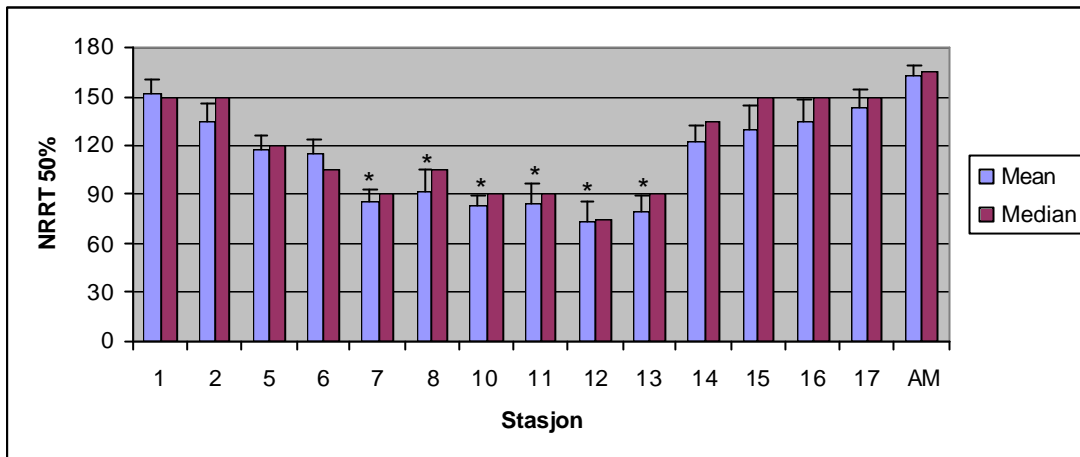


Figur 15. Lysosomal stabilitet i blåskjell etter 2mnd utsetning. Data vist som gjennomsnitt (+StErr) og median av målingene per stasjon (n=12). *signifikant forskjellig fra stasjon 1. Dep= deponidam, Kai= stedeagne skjell fra fabrikkaien.

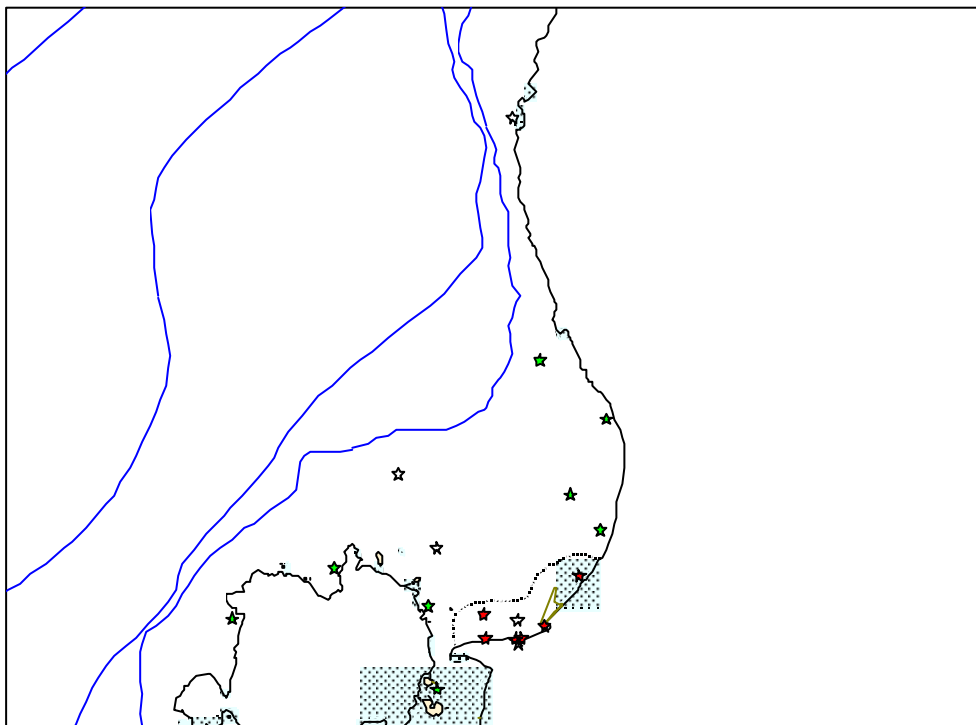


Figur 16. Fremstilling av området i Husnesvågen hvor blåskjell viste signifikante effekter (reduisert lysosomal stabilitet) etter 2 måneder utsetning (stiplede linje).

Målingene i blåskjell etter 8 måneder utsetting viste en signifikant lavere lysosomal stabilitet ved stasjonene 7, 8, 10, 11, 12 og 13 i forhold til stasjon 1 (Figur 17). En tendens til lavere stabilitet ses også ved stasjonene 5, 6 og 14, men forskjellen her var ikke statistisk signifikant. En kartfremstilling av området hvor blåskjell etter 8 måneders utsetting hadde signifikant lavere lysosomal stabilitet enn ved stasjon 1 er vist i Figur 18. Influensområdet med signifikante effektmål synes nå å være avgrenset til sjøen ved SPL deponiet og ved fabrikkaien.



Figur 17. Lysosomal stabilitet i blåskjell etter 8 mnd utsetting i Husnesvågen. Resultatene er vist som gjennomsnitt (+StErr) og median av målingene per stasjon (n=12). * signifikant forskjellig fra stasjon 1 ($p < 0.05$, dunnett's test). AM= referanse prøver fra akvamiljø.



Figur 18. Fremstilling av området i Husnesvågen hvor blåskjell viste signifikante effekter (reduert lysosomal stabilitet) etter 8 måneder utsetting (stiplete linje).

4 Diskusjon

4.1 Katodeavfall og fluorids og cyanids skjebne i sjøvann

Et av hovedmålene i dette prosjektet har vært å redegjøre for hvilken skjebne ("fate") fluorid- og cyanidforbindelser kan ha i en marin resipient etter utlekking fra et SPL sjøkantdeponi. Denne delen av prosjektet har vært basert på litteraturstudier for om mulig å samle kunnskap om skjebnen til cyanid og fluorid i naturlige omgivelser. Litteraturstudien viste at oppførsel av cyanid er svært forskjellig avhengig av hvilken form cyanid foreligger på. Ved sjøkantdeponering av katodeavfall vil det være en risiko for at løselige jerncyanidsalter og fri cyanid lekker ut i sjøen.

Cyanid dannes i katodeavfall under smelteprosessen ved reaksjon mellom atmosfærisk nitrogen og karbon i katoden. Cyanid kan forefinnes i konsentrasjoner 0,002% - ca. 1%. Katoden som ble benyttet i prosjektet "*Deponering av katodeavfall*" (Rustad et al. 2000) inneholdt 500 – 1000 ppm CN. Høyest konsentrasjoner av cyanid finner man i randsonen av katoden. Cyanidet foreligger da vesentlig som natriumcyanid, NaCN. Utlekkingsstudier av katodeavfall har vist at cyanid i perkolatet vil kunne foreligge som løst NaCN og som toverdige og treverdige jerncyanidkomplekser. Jernkompleksene dannes ved at svært løselig natriumcyanid i vandig miljø reagerer med jern i katodeavfallet. Mesteparten av cyanid lar seg ekstrahere ut med vann. I "fersk" SPL foreligger cyanid vesentlig som fri cyanid, mens ferrocyanid er hovedkomponenten av cyanid i "gammel" SPL. Dannelsen av Fe(II) kompleks og ikke Fe(III) kompleks skyldes SPLs reduserende miljø. Det er fri cyanid som er den primære toksiske komponent i akvatisk miljø. Fri cyanid refererer seg til summen av HCN på den molekylære formen og cyanid på anion form. I vann vil NaCN dissosiere fullstendig og danne frie cyanidioner som, avhengig av pH, vil kunne danne hydrogencyanid:



Ved en høy pH vil cyanid foreligge vesentlig som CN^- , mens en surgjøring vil favorisere dannelse av HCN. Således vil 99% foreligge som HCN ved pH 7, mens ved pH 9,3 vil fri cyanid foreligge som 50% HCN og 50% CN^- . Perkolatet fra katodeavfall er svært basisk og innholdet av cyanid vil vesentlig foreligge som CN^- . Når det alkaliske perkolatet renner ut i sjø vil løsningen potensielt "buffres" til sjøvannets pH. Sjøvann representerer et svært stabilt, godt buffret system med relativt konstant pH 8,1 – 8,3. Ved denne pH vil mesteparten av fritt cyanid foreligge som HCN. Cyanid er lite stabilt i overflatevann, vesentlig grunnet tap ved fordampning, kompleksdannelse, sedimentering og mikrobiell nedbrytning. Ved mikrobiell nedbrytning av cyanid under aerobe forhold dannes karbonmonoksid og NH_3 , mens sluttproduktet er flyktige nitrogenforbindelser under anaerobe betingelser.

I "gammel" SPL foreligger cyanid vesentlig som jern(II) komplekser. Jernkomplekser av cyanid er primært svært lite toksiske, men ifølge likevektsberegninger vil jerncyanidkomplekser kunne løses og friggi fri cyanid. Dette er imidlertid ikke observert i praksis. En forklaring kan være at kompleksene dekomponerer svært langsomt. Dekomponeringshastigheten er også avhengig av pH, redoks-betingelser (pe) og

temperatur. Ved høye pH har beregninger vist at halveringstiden for nedbrytning er svært lang, i størrelsesorden 1000 år. pH i avrenning fra katodeavfall er svært høy, dvs. $\text{pH} > 10$. Jernkomplekser kan imidlertid påvirkes ved eksponering av sollys og frigir fri cyanid. Nedbrytning av jerncyanidkomplekser i sjøvann vil vesentlig kunne skje i overflatesjiktet. Jerncyanidkomplekser som ikke nedbrytes ved naturlige prosesser vil være svært mobile og resistente.

Katodeavfall inneholder høye konsentrasjoner av fluorid, i området 7 til 22%. Fluorid og fluorkomplekser er svært vannløselig og vil kunne lekke ut av deponert katodeavfall. Utlekkingsforsøk i prosjektet "*Deponering av katodeavfall*" viste at tilnærmet 30% av det totale fluoridinnholdet i SPL er vannløselig. Forsøkene viste også at utlekking av fluorid i ferskvann og sjøvann er tilnærmet den samme så lenge materialets egen pH dominerer ($\text{pH} = 10-12$). Fluor lekker vesentlig mindre ut i sjøvann enn i syntetisk regnvann ved forhold der pH i eluatet nærmer seg sjøvannets pH. Dette kan forklares ved at fluorid stabiliseres gjennom dannelse av tungtløselige forbindelser med kalsiumioner i sjøvann.

Det naturlige fluorinnholdet i havet er 1,2-1,4 mg/l. Innholdet av fluor i marine sediment varierer mellom 400-1100 ppm, med en middelvei rundt 500 ppm. Konsentrasjonen av fluor løst i sjøvann reguleres vesentlig gjennom utfelling og inklusjon i mineraler som kalsiumkarbonat og fosfat. Beregninger har vist at tilførselen av fluor til havet er 5-8 ganger hurtigere enn deponering i sedimentene. Konsentrasjonen av løst fluor i havet reguleres imidlertid gjennom en kontinuerlig avgang til atmosfæren ved havoverflaten.

Fluorid kan være giftige for akvatiske organismer idet fluor angriper en rekke metabolske prosesser. I vann foreligger fluorid både på løst og uløst form. Den uløste fraksjonen av fluorid transporteres på mineraler som er suspendert i vannet og vil etter hvert fjernes ved sedimentering. Løste fluorider vil lett felles og sedimenteres i vann med høyt innhold av kalsium. Sjøvann inneholder ~ 0,4 g/l kalsiumioner.

Måling av fluorid og pH ble i 2001 utført ved sjøkantdeponiet til SØRAL. Målingene viste en fluoridkonsentrasjon i sjøvannsdammen som var 100-200 ganger høyere enn normalverdien for sjøvann (Tabell 9), mens pH-verdien i sjøvannsdammen var 9,0 – 9,3. Målingene av sjøvann tatt på utsiden av steinvollen viste imidlertid fluoridverdier bare tre ganger høyere enn normalen, og på samme sted men tjue meter fra land var fluoridnivået sunket til 1,5 ganger normalen. Dette viser at sjøvannet i deponidammen er mer eller mindre mettet med fluorid, men at dette fluoridnivået relativt raskt når normalverdien i sjøvann på utsiden av steinvollen. Sannsynligvis skyldes dette i størst grad en naturlig fortykning, men også utfelling, sedimenteringsprosesser og avdamping til luft kan ha bidratt (se også seksjon 4.2.2.1, under).

Tilsvarende målinger foreligger ikke for cyanidinnholdet ved SØRALs sjøkantdeponi. Utlekking av cyanid fra nedknust katodeavfall synes å skje relativt raskt. Katodeavfall som ikke er på nedknust form, dvs. store blokker, viste ingen observerbar utlekking av cyanid. Lysimetertestene som ble gjennomført på HYDRO Aluminium, Karmøy viste typiske konsentrasjoner av cyanid i perkolatet ~ 100- 700 mg/l for utlekking i den første fasen og ~0,05-6 mg/l etter et år for forsøk utført på finknust og grovknust katodeavfall.

Cyanid som lekker ut fra sjøkantdeponiet vil vaskes ut og fortynnes avhengig av tidevannssyklusen. Legger vi til grunn den samme fortynningsfaktoren som for fluor, til utsiden av steinvollen (~ 100), er det naturlig å tenke seg at cyanidkonsentrasjoner vil være svært lav i relativt kort avstand fra deponiet. I tillegg kommer de naturlige mekanismene som vil regulere cyanidinnholdet i sjøvannet og i sedimentene.

I prosjektet "*Deponering av katodeavfall*" ble det foretatt en analyse av cyanid i et begrenset antall prøver av sjøvann fra deponidammen og fra ytterside av deponivoll. Konsentrasjonen av fri cyanid ble funnet å være 0,2 mg/l og 1,6 mg/l i henholdsvis to ulike vannprøver fra deponidammen, mens sjøvann fra ytterside av deponivoll ble funnet å inneholde <0,1 mg/l. Det bør bemerkes at dette er et begrenset datagrunnlag. Cyanid og fluorid ble også forsøkt målt i blåskjell i inneværende prosjekt (Tabell 11, men det viste seg her vanskelig å fremskaffe gode måleresultater (se også seksjon 4.2.2.1, under). På bakgrunn av de naturlige prosesser som fører til enten nedbrytning eller fjerning av cyanid og fluorid i vannsøylen, samt den raske fortynningen som perkolatet fra et sjøkantdeponi vil utsettes for, vil miljøpåvirkningen fra cyanid og fluorid sannsynligvis være minimal i sjøvannsresipienten selv i relativt kort avstand fra deponiet.

4.2 Vurdering av sjøresipienten ved SØRAL

4.2.1 Tidligere miljøundersøkelser i Husnesvågen

Siden oppstarten av SØRAL i 1965 har flere miljøundersøkelser blitt utført i Husnesvågen. Sjøkantdeponiet for katodeavfall ligger, som vist tidligere i denne rapporten, ned mot de indre deler av vågen. I det samme området slippes det også ut scrubbevann fra gassvaskeanlegget til SØRAL. Også fabrikkaien til Al-verket er lokalisert til dette begrensede området og denne utgjør sammen med småbåthavnen i Ondarheimsvågen mulige kilder til ulike typer forurensning i resipienten.

Den første rapporterte undersøkelsen i Husnesvågen ble utført av NIVA i 1980 (Rygg and Green 1981). Det ble da blant annet målt fluor, kadmium og sink i tang på fire steder i nærområdet ved deponiet (avfallstippen). De påviste nivåene av sink og kadmium kloss opptil deponiområdet ble karakterisert som relativt betydelige. PAH i blåskjell ble målt på to steder, begge i nærområdet til deponiet. Høyest PAH nivå ble påvist innerst i Ondarheimsvågen (ved Synnøveholmen) og var ca 15 mg/kg dw (Sum PAH) (Rygg and Green 1981). Dette er en god del høyere enn de høyeste verdiene (1.35 mg/kg dw Sum PAH) som ble funnet i stedege blåskjell på sørenden av fabrikkaien i den inneværende undersøkelsen (Tabell 13). I 1983 ble det utført en ny resipientundersøkelse ved SØRAL denne gangen med sedimentprøver fra tre stasjoner i Husnesvågen (Johannesen and Aabel 1983). I undersøkelsen ble det påvist høye nivåer av aluminium (52-130 mg/g) og sink (121-184 µg/g), spesielt i sedimentprøven tatt lengst inn i vågen. I prøven med høyest metallinnhold ble det dessuten notert at både sedimentet og organismer som fantes i det hadde en sølvglinsende farge (Johannesen and Aabel 1983). I 1986 analyserte NIVA PAH og metaller i to sedimentprøver som var tatt utenfor sjøkantdeponiet. Resultatene viste moderat forhøyede metallnivåer (Al 78 mg/g dw, Zn 231 µg/g, Pb 81 µg/g, Cu 29 µg/g, Hg 0.14 µg/g, Cd 0.85 µg/g) og

en omlag 100 gangers overkonsentrasjon av PAH (Sum PAH 46 mg/kg dw) ved prøvetakingstasjonen utenfor deponiet (Næs 1986). En resipientundersøkelse i Husnesvågen av A/S Miljøplan i 1988 (Hasle et al. 1988) meldte at konsentrasjonen av fluorid i tang og PAH i blåskjell var noe redusert i forhold til de tidligere undersøkelser. PAH nivåer i blåskjell tilsvarende 0.5 mg/kg dw (Sum PAH) ble funnet et stykke ute i vågen. Dette PAH nivået er i samsvar med de observasjoner som er gjort i den inneværende undersøkelsen (Tabell 13). Rapporten til Hasle et al. konkluderte også med at bløtbunnsfaunaen var noe redusert innenfor en avstand av 400 m fra deponiet, men det ble ikke klarlagt om dette kunne skyldes utlekking og forurensning fra deponiet (Hasle et al. 1988). I forbindelse med en resipientundersøkelse for Kvinnherad Kommune i 1990 ble tre sedimentprøver fra Husnesvågen analysert (Bakke et al. 1991). Prøvetakingsstasjonene var da om lag de samme som i undersøkelsen til Johannesen & Aabel i 1983. I sediment fra de to stasjonene innerst i vågen (den innerste ca 250 m fra deponiet) ble det målt fortsatt høye nivåer av aluminium (8-80 mg/g), sink (160-198 µg/g), bly (25-84 µg/g) og kobber (30-35 µg/g), mens nivået av kadmium var lavere enn tidligere. Det ble også i denne undersøkelsen notert at sedimentet nær deponiet hadde en sterkt sølvglinsende farge. Bakke et al. fant dessuten at sedimentprøven tatt ytterst ute i vågen hadde et PAH nivå som er relativt normalt for typiske kystsedimenter (Sum PAH <0.2-0.5 mg /kg dw) og ved den innerste stasjonen ble det funnet et PAH nivå (Sum PAH 40 mg/kg dw) som harmonerte med undersøkelsen til Næs i 1986. Dette PAH nivået er imidlertid ca 10 ganger høyere enn de PAH nivåer i strandsediment som blir rapportert i den inneværende undersøkelsen (Tabell 10), noe som mest sannsynlig skyldes at sedimentprøvene er tatt fra ulike steder i resipienten og fra ulike vanddyp. At PAH tilførsel til resipienten er blitt mindre skal likevel ikke utelukkes. Miljøforholdene i sjøen ved SØRAL deponiet er også beskrevet i samlerapporten over katodeavfallsdeponier ved de norske aluminiumsverk (Næs and Iversen 1993). Den rapporten inneholder en oppsummering av tidligere undersøkelser ved SØRAL, men ikke nye data fra området. En tilsvarende oppsummering gis også i rapporten "Effekter av utslipp fra aluminiumsindustri i det marine miljø" (Knutzen and Næs 1994). Denne er en del av hovedrapporten "Norsk aluminiumsindustri og miljø" som i 1994 ble utgitt av Aluminiumsindustriens Miljøsekretariat (Ongstad et al. 1994).

I prosjektet "*Deponering av katodeavfall*" (Rustad et al. 2000) ble det benyttet biologiske effektmål i blåskjell (stedegne og utsatte) i sjøen utenfor deponiet. Hensikten var å undersøke om skjell utenfor deponiet viste effekter som kunne være forårsaket av utlekkingskomponenter fra katodeavfall. Undersøkelsen tok i bruk effektmål i blåskjell som i laboratorieforsøk forut var vist å respondere relativt sensitivt mot sjøvannsekstrakter av katodeavfall (Beyer et al. 2000). Feltstudien fant at blåskjell kloss opptil deponiet fremviste en tilsvarende effekt (lysosomal destabilisering) som var blitt fremkalt i blåskjell etter eksponering for SPL-ekstrakt i laboratoriet. I dette feltforsøket ble det imidlertid ikke undersøkt om effekten isolerte seg til det absolutte nærområdet til deponiet eller om tilsvarende effekter kunne finnes også i større deler av Husnesvågen. Det var også uklart om disse effekter kunne knyttes entydig til utlekking fra SPL deponiet, eller om også andre forurensningskilder i dette området kunne ha bidratt til de observerte effektene. Dette var spørsmål som dannet grunnlag for de oppfølgende undersøkelser i det inneværende prosjektet.

4.2.2 Feltstudien i Husnesvågen: forurensningsstoffer og mulige kilder

Selv om den indre delen av Husnesvågen har flere kilder til miljøutslipp (sjøkantdeponiet, skrubbevannutslippet, fabrikkai, skipsanløp, småbåthavnen), har de tidligere resipientundersøkelser rent generelt vurdert miljøforholdene i resipienten som akseptable. Ikke minst er disse vurderingene basert på sammenligninger av miljøforholdene i resipientene til andre smelteverk.

4.2.2.1 Fluorid og cyanid

Markerte overkonsentrasjoner av fluor i tang i indre Husnesvågen ble tidlig rapportert av (Rygg and Green 1981). Disse overkonsentrasjonene vil mye kunne tilskrives tilførsel fra katodetippen. I denne perioden var den deponerte katodemassen mindre beskyttet mot sjøen. Tendensen til utvasking og utlekking av komponenter var sannsynligvis langt høyere enn i dagens situasjon hvor deponiet er beskyttet bak en solid voll av steinblokker. Hasle et al. rapporterte i 1988 at fluoridnivået i tang var redusert i forhold til tidligere, men det er uklart om dette hang sammen med forbedret beskyttelse av deponiet mot sjøen utenfor.

Etter at steinvollen kom på plass har SØRAL utført årvisse målinger av fluorid og pH i sjøen kloss ved SPL deponiet (Figur 12A og 12B). Disse målingene er, på tross av visse svakheter, f.eks. manglende standardisering mot tidevannssyklusen og ingen data fra deponidammen, likevel ganske interessante ettersom de gir et inntrykk av variasjonsbredden for fluoridkonsentrasjonen i sjøen nær deponiet over en årrekke. De nylig utførte målingene av vannprøver fra deponidammen og sjøen utenfor gjennom deler av en tidevannssyklus (Tabell 9) utfyller dette bildet. Her kommer det frem at vannprøver tatt i deponidammen ikke uventet har svært høye overkonsentrasjoner (opptil 200x) av løst fluorid, men at prøver tatt på sjøsiden av vollen har fluoridkonsentrasjoner som allerede er nær nivået som er normalt for sjøvann.

Fluorid er den komponent i deponert katodeavfall som lekker ut i størst mengde fra et sjøkantdeponi. Resultatdataene om fluorid i deponidammen i forhold til i sjøen utenfor gir et inntrykk av hvordan komponenter som lekker ut vil fortynnes i resipienten når vannet i deponidammen går gjennom vollen og ut i resipienten. Denne raske fortynningen vil selvfølgelig også gjelde for komponenter som lekker ut i mindre mengder enn fluorid. Blant disse utgjør cyanidforbindelsene de som tiltrekker mest miljømessig oppmerksomhet. Analysen av ulike cyanidforbindelser i sjøvann er langt mer komplisert enn for fluorid, og det er ikke utført faktiske målinger av cyanider i vannprøver fra SØRAL i tilknytning til dette prosjektet.

Målingene av fluorid og cyanid i bløtvev hos blåskjell i inneværende studie (Tabell 11) ga uventede resultater. Skjellene ved de fire stasjonene som ble målt hadde gjennomgående høye fluoridnivåer i forhold til hva som kunne forventes, og det forelå ingen konsistente eller logiske forskjeller mellom stasjonene. Skjellene i deponidammen hadde utfra de rapporterte måleresultatene faktisk et lavere innhold av fluorid enn skjellene fra sjøen. For total cyanid ble det for de fleste prøvene ikke påvist nivåer over deteksjonsgrensen. Den høyeste cyanidkonsentrasjonen ble dog påvist i et skjell fra deponidammen, men datasettet er mangelfullt og danner ikke et tilstrekkelig grunnlag for bastante konklusjoner om nivået av cyanid i de undersøkte skjellene.

4.2.2.2 PAH

Miljøproblematikken knyttet til PAH generelt har vært ansett som mindre ved SØRAL enn ved flere av de andre Al-verk i Norge, ettersom SØRAL verket er det eneste hittil som kun benytter Prebake teknologi i smelteprosessen. PAH nivået i scrubbervannutslippet i Husnesvågen er således relativt lavt, noe som PAH verdiene i blåskjell fra den inneværende studie også indikerer (se Tabell 13). Resultatene viser en svak gradient fra flankene av undersøkelsesområdet og inn mot den indre delen av Husnesvågen. Skjellene fra deponidammen inneholdt ikke høyere PAH nivåer enn skjellene i den indre delen av vågen. På basis av dette er det derfor lite sannsynlig at sjøkantdeponiet bidrar nevneverdig til PAH tilførsel til SØRAL resipienten.

I noen av de tidligere resipientundersøkelsene er det påvist til dels markerte overkonsentrasjoner av PAH i Husnesvågen, det gjelder både for blåskjell (Rygg and Green 1981) og i sedimentprøver (Næs 1986; Bakke et al. 1991). Spørsmålet er likevel i hvilken grad disse verdiene er representative for dagens PAH tilførsel til resipienten. Resultatene i den inneværende feltstudien indikerer at PAH kontamineringen av Husnesvågen er lav, spesielt sett i forhold til situasjonen i resipienter for verk som benytter Søderbergteknologi. Dette kan kanskje best illustreres ved å vurdere kontamineringsgraden med basis i måleverdiene for en utvalgt PAH enkeltkomponent (f.eks. fluoranthene) istedenfor sum PAH verdier. I blåskjell som ble satt ut ved 6 forskjellige steder i den PAH kontaminerte delen av Karmsundet ble det etter tre uker målt et PAH nivå på 50-150 mg/kg dw (Sum PAH) med et underliggende nivå av fluoranthene på 6-22 mg/kg dw (Grøsvik et al. 1999). Tilsvarende konsentrasjon av fluoranthene i de utsatte blåskjell fra den inneværende undersøkelsen i Husnesvågen var 0.11-0.37 mg/kg dw (se resultattabell i vedlegg), altså ca 50-60x lavere enn i skjell fra Karmsundet selv om skjellene ved SØRAL sto nesten tre ganger så lenge i sjøen.

4.2.2.3 Metaller

Overkonsentrasjoner av metaller (Al, Zn, Pb, Cu) fra indre deler av Husnesvågen er tidligere rapportert av flere (Rygg and Green 1981; Johannesen and Aabel 1983; Næs 1986; Bakke et al. 1991). Bortsett fra undersøkelsen til Rygg & Green (1981) hvor metaller ble målt i grisetang og blæretang, har vurderingene basert seg på analyser av sedimentprøver. Ingen av undersøkelsene har målt metaller i blåskjell. Som vist i Tabell 12 og Figur 13 var nivåene av aluminium og nikkeltidlig høyere i skjell fra deponidammen enn i skjell fra stasjon 1. For eksempel var nikkelnivået i skjell fra deponidammen i gjennomsnitt 8 ganger høyere enn i skjell ved stasjon 1. I skjell fra de to andre stasjonene som ble målt (stasjon 11 rett utenfor deponiet og stasjon 13 nord for fabrikkaien) var det få konsistente forskjeller i metallverdier i forhold til stasjon 1, kanskje med unntak av aluminium som lå noe høyere. Også for en rekke av de andre metallene var nivået i skjell fra deponidammen svakt forhøyet.

Resultatene indikerer at det foregår en moderat tilførsel av metaller fra katodeavfallsdeponiet og til resipienten via vannet i deponidammen. En kan imidlertid ikke på basis av disse resultatene trekke noen konklusjoner om at utlekking fra sjøkantdeponiet utgjør hovedkilden til de tidligere påviste overkonsentrasjoner av metaller i de indre deler av resipienten. I nærområdet til deponiet ligger også utløpet av

vann fra scrubberanlegget ved SØRAL. Mulige bidrag herfra er ikke undersøkt så langt. Muligheten av diffus tilførsel av ulike metaller til resipienten via lokalt atmosfærisk nedfall og via avrenning av overflatevann fra andre deler av fabrikkområdet bør også tas med i en totalvurdering.

4.2.2.4 Katodeavfall vs anodestøv

I likhet med alle andre SPL deponier ved norske verk inneholder SØRAL deponiet flere typer avfall. Etter SPL utgjør anodestøv den betydeligste mengden av deponert masse. En vesentlig forskjell er imidlertid at anodestøvet deponeres i storekker over flomålet. Det deponerte anodestøvet skal derfor normalt ikke komme i kontakt med sjøvann. Storekkene deponeres to i høyden og området med anodestøv dekkes etter hvert med masse. Det er likevel et spørsmål om utlekking av kjemiske komponenter fra deponert anodestøv kan utelukkes. En utlekking vil naturlig nok avhenge av om massen eksponeres for regnvann og vind og vær generelt (innen tildekking skjer). Det er således relevant om storekkene ofte går i stykker under deponeringen eller om de forblir intakte. Dersom sekkene ofte går i stykker, vil anodestøvet fysisk kunne spres i langt større grad og dermed også bli tilført både til sjøvannsdammen i deponiet og til sjøen utenfor deponiet. Det foreligger ikke informasjon som belyser dette.

4.2.2.5 Begroingshindrende biocider i scrubbevannutslippet

SØRAL tar kontinuerlig inn store mengder sjøvann (2200 m³/h) til driften av gassrensaneanlegget (scrubberen). I sjøvannsledningen er begroing med blåskjell et problem og bedriften tilsetter periodevis biocider for å holde dette under kontroll (Beyer 2001). I den senere tid har biocidproduktet IKM 50 (BAC 50, Benzalkonium Chloride) blitt benyttet, mens C-TREAT 6 ble benyttet tidligere. Doseringen foretas en gang ukentlig mellom uke 12 - uke 44, med 1ppm IKM 50 (1 liter IKM 50 per 1000 m³ sjøvann) kontinuerlig over 10 timer. Forbruket av konsentrert IKM 50 per ukentlig dosering er 22 liter og det årlige forbruket er ca 700 liter. Biocidet blir dosert ut i en konsentrasjon som skal være giftig for organismene som finnes i rørledningen slik at disse dør og/eller løsner fra rørveggen. Etter at sjøvannet er brukt i gassvaskeprosessen ledes det gjennom en avløpsledning ut i resipienten. Utslippet ligger på 20 m dyp ca 120 m rett ut for SPL deponiet (Tor Sandvik, SØRAL, pers. medl). Når scrubbevannet slippes ut vil dette vannet inneholde et nivå av biocid som er toksisk for blåskjell. Etter at første prøvetaking av de utsatte blåskjell var utført ble det klart at SØRAL i perioden rett før hadde brukt dobbel dose biocid i inntaksvannet i et forsøk på å bekjempe blåskjellvekst i sjøvannsledningen (Beyer 2001). Scrubbevannet vil raskt fortynnes i de omliggende vannmasser slik at biocidkonsentrasjonen kommer under det virksomme nivå. Under biociddoseringen vil det derfor finnes lave konsentrasjoner av IKM biocid i resipienten. Det er ikke kjent om IKM 50 i så lave konsentrasjoner vil kunne påvirke effektmål i blåskjell.

4.2.2.6 Andre mulige forurensningskilder i Husnesvågen

På grunn av manglende data er det i dette prosjektet ikke konkret vurdert i hvilken grad de hyppige skipanløp til fabrikkaien bidrar som en miljøbelastende faktor i den indre

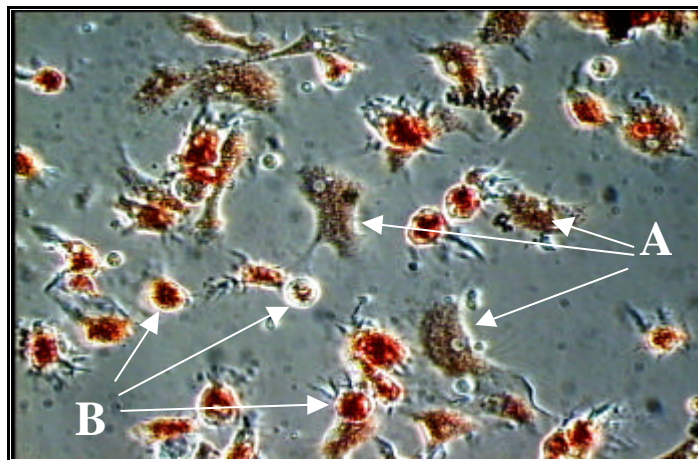
delen av Husnesvågen. Dette kan anses som en mangel ved den inneværende undersøkelsen siden fabrikkaien ligger sentralt i undersøkelsesområdet og dessuten kloss ved siden av sjøkantdeponiet til SØRAL. Både mindre utslipp av olje og en diffus belastning av området med biocidkomponenter fra skipsmaling fra disse båtene kan potensielt tenkes å bidra til effekter i blåskjell. Det bør dessuten anmerkes at det i perioden da dette feltforsøket pågikk ble utført en omfattende utvidelse og forsterking av kaianlegget ved SØRAL. Dessuten ble det i tillegg satt i gang en større utvidelse av hele fabrikkaien i det tidsrommet som feltforsøket varte. Det er ikke kjent om det under disse relativt omfattende konstruksjonsaktivitetene har forekommet signifikante utslipp til sjøen som kan ha influert på undersøkelsen.

4.2.3 Feltstudien i Husnesvågen: Effektmål i utsatte blåskjell

4.2.3.1 Vurdering av metoden

Blåskjell er blitt en mye brukt studieart i miljøundersøkelser av marine resipienter og flere biologiske effektmål i blåskjell benyttes i effektstudier av forurensning, en av disse er måling av lysosomal membranstabilitet i blodceller.

Blåskjell har ikke blod i vanlig forstand, men en transparent væske kalt haemolymfe. I haemolymfen finnes det celler som ligner våre hvite blodlegemer. Disse kalles Haemocytter og de har en rekke funksjoner innen næringsopptak, transport og forsvar mot fremmedstoffer og mikroorganismer. Fremmedstoffer som tas opp av haemocytterne oppkonsentreres i bestemte vesikler, såkalte lysosomer. Disse finnes i stort antall i haemocytterne. Lysosomene inneholder nedbrytende enzymer og det er derfor vesentlig at vesikkelmembranen er stabil. Visse miljøgifter gjør skade ved at de svekker denne stabiliteten. Stabiliteten av lysosomene måles ved hjelp av Neutral Red Retention (NRR) metoden (Moore 1990; Lowe et al. 1995; Grundy et al. 1996). Haemocytterne som tilføres det toksiske fargestoffet nøytralrødt (neutral red) vil ta opp fargestoffet og konsentrere det i lysosomene. Etter en viss tid (retention time) går lysosomene i stykker og fargestoffet flyter ut i cellens cytoplasma. Dette lar seg lett observere (se Figur 19).



Figur 19. Bildet viser den karakteristiske formendring (avrunding) som skjer hos blodceller (haemocytter) fra blåskjell når membranene i lysosomene sprekker. A: celler med normal irregulær form og intakte lysosomer, B: avrundede celler

hvor lysosomene er sprukket. Bildet viser et situasjonsbilde fra inkubering med nøytralrødt (NR) hvor >50% av cellene er avrundede. Foto: Anne Bjørnstad, RF.

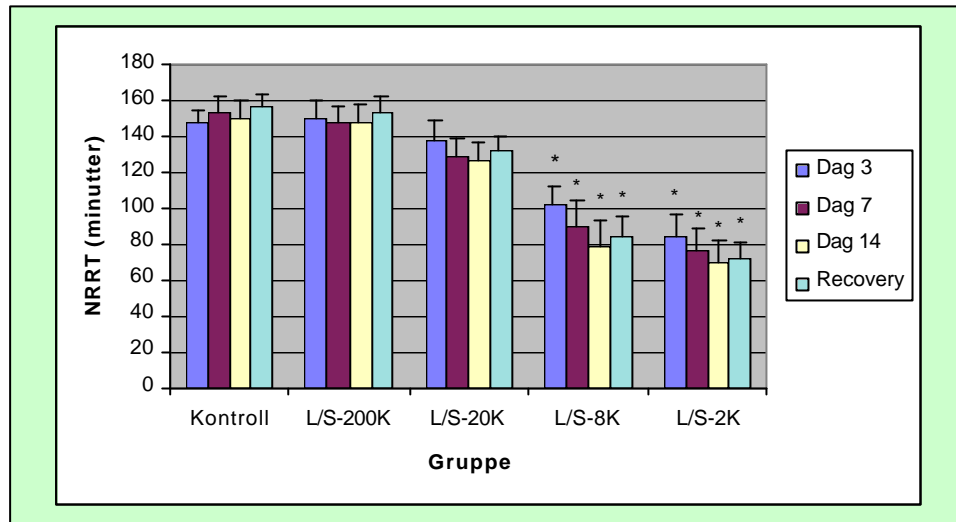
Hos haemocytter fra blåskjell er tilbakeholdelsestiden typisk mellom 150 og 180 minutter, mens skjell eksponert for miljøgifter ofte viser en vesentlig kortere tilbakeholdelsestid (Regoli 1992; Grundy et al. 1996; Krishnakumar et al. 1997; Regoli et al. 1998). En nedkortet tilbakeholdelsestid (retention time) viser altså at lysosom membranen er mindre stabil enn den normalt skal være. En slik svekking er vesentlig for blåskjellens generelle fysiologiske tilstand. NRR metoden benyttes nå som en måleparameter for å vurdere graden av miljøgifteksponering i en rekke arter av landlevende og vannlevende dyr, se for eksempel (Lowe et al. 1995; Grundy et al. 1996; Weeks and Svendsen 1996; Cheung et al. 1998; Okay et al. 2000; Snyman et al. 2000; Booth et al. 2001). Metoden er også omtalt i ”Norsk Aluminiumsindustri og miljø” som ble utgitt av Aluminiumsindustriens Miljøsekretariat (AMS) i 1994, se (Knutzen and Næs 1994).

4.2.3.2 Vurdering av påviste effekter i Husnesvågen

Det faktum at en stor andel av skjellene som ble satt ut i deponidammen var i live etter to måneder illustrerer at vannet i dammen ikke var 100% letalt for skjellene innenfor denne eksponeringsperioden. Selv om dødeligheten var 100% etter 8 måneder, illustrerer dette funnet hvordan dødelighet ofte er en lite sensitiv effektparameter i miljøstudier. Likevel var overlevelsen i dammen etter 2 måneder overraskende, særlig ettersom de kjemiske analysene av vann fra dammen viste et fluoridnivå mellom 100-200 mg/l (Tabell 9). Eksempelvis fant (Wright and Davidson 1975) at blåskjell fra Englands østkyst døde etter 30-36 dager ved en fluorkonsentrasjon på 10 mg/l, og ved 30 mg/l ble tilsvarende effekt oppnådd etter 14-21 dager.

I forhold til dødelighet/overlevelse vurderinger er effektmål på subletale miljøeffekter alltid mer sensitive. Lysosomal membranstabilitet i blåskjell er et effektmål som viser subletal skade og i det foregående prosjektet på katodeavfall (Rustad et al. 2000) ble metoden vist å respondere i forhold til utlekkingskomponenter fra katodeavfall. I dose/respons-forsøk ble det vist at dette effektmålet var relativt sensitivt og dessuten avhengig av eksponeringsdosen for SPL ekstrakt (Figur 20), for detaljer se (Beyer et al. 2000). Metoden ble i samme prosjekt benyttet i innledende feltstudier ved SPL deponiet ved SØRAL. Resultatene viste da en sammenheng mellom nærhet til SPL deponiet og tendensen til nedsatt lysosomal stabilitet i blåskjell. Dette gjaldt både i stedegne blåskjell og i blåskjell eksponert ved utsetting i resipienten (Beyer et al. 2000).

I likhet med den første feltstudien ved SØRAL viste den inneværende feltundersøkelsen at de utsatte blåskjell hadde svekket lysosomal stabilitet i området ved deponiet. Dette ble påvist både etter to måneder utsetting (Figur 15) og etter åtte måneder utsetting (Figur 17). Influensområdet var imidlertid relativt lite i utstrekning ved begge tidspunkt. Begge gangene utgjorde stasjon 13, rett nord for fabrikkaien, den nordlige grense for influensområdet. Ved den første prøvetakingen etter 2 mnd utgjorde stasjon 2 den sørlige grensen for influensområdet (Figur 15 og 16), mens ved den andre prøvetakingen etter 8 mnd var området avgrenset av stasjon 7 som lå nord for innløpet til Ondarheimsvågen (Figur 17 og 18).



Figur 20. Svekkning av lysosom stabilitet hos blåskjell etter eksponering for ulike doser av katodeavfall sjøvannsekstrakt. Dosegruppene er angitt ved den relative vekt av finknust 1.cut SPL benyttet ved preparering av et L/S 10 bulkekstraktet. Dette bulkekstraktet ble brukt for å lage de fire eksponeringsløsningene. I den høyeste dosegruppen (L/S-2K, dvs. L/S 2000) henspeler en liter eksponeringsløsning til 1/2000 g av 1.cut SPL, altså 0.5 mg SPL masse. For detaljer se (Rustad et al. 2000) og (Beyer et al. 2000).

Det at utbredelsesområdet for effekten i de utsatte blåskjell var noe større etter 2 mnd enn etter 8 måneders utsetting kan i utgangspunktet virke ulogisk. Men dette kan kanskje henge sammen med det forhold at bedriften i perioden rett forut for den første prøvetakingen brukte dobbel dose IKM 50 biocid i vanninntaket for scrubberer (se også seksjon 4.2.2.5, over). Etter bruk blir scrubbevannet sluppet ut ca 120 m fra deponivollen og spørsmålet er om den økte biociddoseringen i denne perioden kan ha påvirket de blåskjellene som var plassert nærmest dette utslippet, og således bidratt til et større influensområde. Forut for den andre prøvetakingen (etter 8 mnd utsetting) ble det sørget for at økt biociddosering i inntaksvann ble utsatt til etter at prøvetakingen av blåskjell var ferdig. Sannsynligheten for at biocidutslippet kan ha bidratt til effekten som ble observert etter 2 måneder utsetting er kanskje ikke veldig stor, men det er vanskelig å utelukke denne muligheten så lenge det ikke foreligger relevante lavdose effektdata av IKM 50. Samlet vurdert kan effektresultatene fra blåskjell etter 8 mnd utsetting uansett anses for å ha mest relevans. Jo lengre blåskjellene står i sjøen jo mer representative vil de bli i forhold til den faktiske miljøpåvirkningen de utsettes for. I miljøundersøkelser som den utført i Husnesvågen er det derfor ønskelig med en viss varighet av utsettingen. Det at prøvetaking likevel blir gjort ved flere tidspunkt i en utsettingsperiode henger blant annet sammen med at langtidsutsettinger er mer sårbare enn utsettinger av kortere varighet. Det at flere av utsettingsstasjonene gikk tapt før 8 mnd prøvetakingen illustrerer dette.

De kjemiske målingene i vannprøver og i biologisk materiale presentert i den innværende undersøkelsen peker ikke entydig ut noen spesifikke årsakskjemikalier som kan ha induisert de målte effektene. Dette var heller ikke et hovedmål med prosjektet. Hovedmålet i feltforsøket var å bestemme utbredelsen av influensområdet for effekter i blåskjell i resipienten ved SØRAL. I etterkant av forrige prosjekt ble det fremhevet at en kontrollert eksponeringsstudie med kjemiske fraksjoner av et SPL

sjøvannsekstrakt ville kunne gi en bedre innsikt i hvilke stoffgrupper som bidrar til slik respons hos blåskjell. Dette behovet eksisterer fortsatt. De kjemiske målingene av blåskjell indikerer for eksempel en relativt markant økning av aluminiumsnivået i skjell holdt i deponidammen, men også ute i sjøen. Dersom en skal vite om denne eksponeringen for aluminium i sjøvann kan gi opphav til lysosomal destabilisering, må eksponeringsforsøk med tilsvarende aluminiumspesier utføres i laboratoriet. Også visse andre metaller (eks. nikkel) vil kunne komme i betraktning. Tilsvarende betraktninger vil gjelde for fluorid og andre komponenter som er vist å kunne lekke ut av deponert katodeavfall. De analysedata av fluorid i vann som er presentert i denne rapporten viser at fluoridkonsentrasjonen i deponidammen er høy, men at denne imidlertid raskt fortynnes ned mot normalnivået for sjøvann når vannet når resipienten utenfor deponivollen (Tabell 9). Disse dataene indikerer derfor at det ikke er særlig sannsynlig at fluorid forårsaker den lysosomale effekten som for eksempel ble påvist ved stasjonen nord for fabrikkaien. Målingene av fluorid og cyanid i et lite utvalg av blåskjellprøver (fra deponidammen og tre stasjoner i Husnesvågen) ga ikke noen klarhet i om disse komponentene kan påvirke det aktuelle effektmålet i blåskjell. Det er imidlertid uklart om metodikken som ble benyttet i disse kjemiske analysene er tilstrekkelig god for biologisk materiale.

Målingene av PAH som ble utført med samleprøver av blåskjell fra alle stasjonene viste at den nåværende tilførselen av PAH i SØRAL resipienten generelt er lav. En svak økning av PAH nivået i blåskjell i den indre delen av vågen ble dog påvist i forhold til begge flankene av undersøkelsesområdet. Det er lite sannsynlig at denne svake økningen danner grunnlag for effekten som ble påvist i utsatte blåskjell i dette området. Målingene av skjell fra deponidammen viste dessuten om lag det samme PAH nivå som skjell utsatt i sjøen utenfor deponivollen, noe som indikerer at det ikke lekker PAH i nevneverdig grad ut fra sjøkantdeponiet til SØRAL.

4.3 Miljøregulering av katodeavfallsdeponering

I 1999 vedtok EU *landfilldirektivet* (EU-council 1999) som også blir en del av norsk lovgivning. Direktivet vedrører miljøbetingelser for all deponering av avfall på land. Direktivet vil også ha betydning for både nye og eksisterende deponier av katodeavfall (SPL) fra aluminiumsindustrien. I henhold til artikkel 14 i direktivet skal det for eksisterende SPL deponier fremlegges en plan overfor nasjonale myndigheter om oppgradering av deponier og med oversikt over tiltak som eventuelt må gjennomføres for å overholde direktivets krav. Basert på denne planen vil nasjonale myndigheter (SFT) ta stilling til om deponering av katodeavfall kan fortsette ved de ulike verk. Aluminiumsverkene i Høyanger og Årdal har fått pålegg om å avvikle SPL deponeringen henholdsvis på Sæbøneset og på Årdalstangen innen 30.06.01. Planer for oppgradering av eksisterende deponier ved SØRAL på Husnes, Hydro Karmøy og Hydro Sunndal skal ifølge SFT være lagt frem av disse bedriftene innen 31.03.01. Elkem Lista og Elkem Mosjøen på sin side skulle innen 30.07.00 fremlegge en driftsplan og plan for overvåking av sine deponier. Aluminiumsbransjen hadde dessuten pålegg om å fremlegge dokumentasjon av katodeavfallsproblematikk i forhold til deponering og miljø. Både denne inneværende undersøkelsen og det foregående

prosjektet om katodeavfall og miljøproblematikk som ble utført av SINTEF Kjemi og RF-Rogalandsforskning (Rustad et al. 2000) inngår i denne dokumentasjonen.

5 Sammenfatning og konklusjoner

Søket etter informasjon som belyser skjebnen ("fate") til cyanid og fluorid i det marine miljø viste totalt sett at lite litteratur foreligger der problemstillingen tas opp direkte. Fokus ble derfor satt på den grunnleggende kjemien til cyanider og fluor/fluorid forbindelser med vekt på de ulike former, forbindelser og komplekser som eksisterer, deres giftighet i ulike eksponeringssituasjoner, og deres forekomst/oppførsel i naturens ulike segmenter (jord, grunnvann, ferskvann, sjøvann) og i katodeavfall (ferskt og aldret SPL). Kjemien og skjebnen til cyanid og fluorid i sjøvann skiller seg vesentlig fra tilsvarende problematikk i ferskvann. Dette henger for en stor del sammen med forhold knyttet til sjøvannets iboende kjemiske egenskaper. For cyanider er sjøvannets sterke bufferegenskaper og innhold av kompleksende komponenter av stor viktighet. Sjøvannets normale pH-verdi ligger typisk rundt pH 8. Miljømessig betraktet er muligheten for giftighet av cyanidholdig materiale knyttet til tilstedeværelsen og muligheten for dannelse og persistens av HCN, som er den mest toksiske formen av cyanid. I ferskt katodeavfall foreligger cyanid tilnærmet som 100% fri cyanid, mens jern(II)cyanid er hovedkomponent i aldret katodeavfall. Perkolat fra "ferskt" katodeavfall er svært basisk og innholdet av fri cyanid vil vesentlig foreligge som CN⁻ ioner. Når dette perkolatet renner ut til sjø vil løsningen raskt fortynnes i sjøvannet og bufres til en pH-verdi nær pH 8. Dette fører til at mesteparten av CN⁻ ioner vil foreligge på HCN formen, som er langt mer flyktig. Dette gjør at dersom en toksisk påvirkning som følge av HCN kan påvises i sjølevende organismer vil denne effekten etter alt å dømme være isolert til den umiddelbare blandingssonen hvor perkolatet møter sjøvannet. Feltundersøkelsen ved SØRAL viste at fluorid (og også visse metaller) lekker ut fra sjøkantdeponiet til bedriften. Analyser av vann fra deponidammen ved SØRAL en markant overkonsentrasjon av fluorid (100-200 x normalen) noe som klart skyldes utlekking fra det deponerte katodeavfallet. Imidlertid viste analyseresultatene også at fluoridnivået allerede på utsiden av deponivollen og få meter ut fra sjøkanten er nær normalnivået av fluorid i sjøvann. Sjødyr generelt er tilpasset en normal fluoridkonsentrasjon på ca. 1-1,3 mg/l, og en rekke arter i sjøvann er vist å fungere godt også ved langt høyere fluoridkonsentrasjoner. En viss grad av variasjon mellom arter mhp. sensitivitet eksisterer, men samlet sett vurderes likevel sannsynligheten for vesentlig miljøskade på sjøorganismer som følge av utlekket fluorid fra katodeavfall som helt marginal. Effekter i utsatte blåskjell ble funnet i deponiets umiddelbare nærrområde, men området som var berørt er lite, avgrenset i nord av fabrikkaien og i sør av innløpet mot småbåthavnen i Ondarheimsvågen. Distansen omfatter i praksis fabrikkaien og randsonen mellom SPL deponiet og sjøen. Undersøkelsen viste at blåskjell som settes ut i dette avgrensede influensområdet blir miljømessig påvirket. Resultatene både fra de kjemiske og biologiske analysene indikerer at utlekkingskomponenter fra deponiområdet spiller inn. Likevel kan det på basis av de tilgjengelige resultatene ikke utelukkes bidrag fra andre kilder (skipsanløp og utslipp av scrubbervann) i det samme området. Utfra målinger av høye fluoridnivåer i

deponidammen og dessuten utfra rutinene for deponering av ulike massetyper i selve deponiet, synes likevel katodeavfall å utgjøre en hovedkilde til de komponenter som tilføres sjøen gjennom deponivollen. Målingene av fluorid i vann innenfor og utenfor deponivollen viser imidlertid klart at det skjer en svært rask fortykning i resipienten. Samlet sett indikerer således både den tilgjengelig litteratur og resultater fra kjemiske målinger og feltforsøk med blåskjell ved sjøkantdeponiet ved SØRAL at fluorid og cyanid (og evt. andre utlekkingskomponenter) fra katodeavfall bare øver en marginal miljøpåvirkning på en typisk marin resipient. For et SPL sjøkantdeponi som er beskyttet av en voll, tilsvarende som ved SØRAL, vil påvisbare miljøeffekter i blåskjell kunne finnes i den primære blandingssonen mellom sigevann fra deponiet og sjøvannet i resipienten. Imidlertid vil denne blandingssonen ha en begrenset utstrekning, mest sannsynlig kun noen titalls meter eller (maksimalt) noen få hundre meter fra deponivollen, avhengig av strømforhold og graden av omrøring i resipienten.

6 Referanser

- Abrahamsen, G. (1991). Jordundersøkelser i Sunndal. Forurensningsstudier i Årdal og Sunndal. Statusrapport pr. 1. mars 1991. Ås, Norway, Senter for forskningsoppdrag.
- Abrahamsen, G., A. K. Arnesen, T. Krogstad, G. Sandvik and B. L. Skjelvåg (1994). Undersøkelse av fluoridinnholdet i jord og overflatevann rundt aluminiumsverk i Norge. Prosjekt for effektstudier av industriutslipp fra primæraluminiumverk i Norge, Norsk Aluminiumindustri og Miljø. Oslo, Norge, Aluminiumsindustriens Miljøsekretariat (AMS).
- Abrahamsen, G., G. Sandvik and G. Block (1992). Fluorkonsentrasjon i jord rundt smelteverket til Hydro Aluminium i Sunndal. Effektstudier av industriutslipp fra aluminiumsverk i Norge. Virkning på vegetasjon, jord og ferskvann. Statusrapport pr. 1. mars 1992. Ås, Norway, Forskningsparken i Ås.
- Abrahamsen, G., G. Sandvik and G. Block (1993). Undersøkelse av fluor i jord i Mosjøen og i Årdal. Jordvannsundersøkelse i Sunndal. Effektstudier av industriutslipp fra primæraluminiumsverk i Norge. Virkning på vegetasjon, jord og ferskvann. Statusrapport pr. 1. mars 1992. Ås, Norway, Forskningsparken i Ås.
- Abrahamsen, G., B. Swensson and T. Krogstad (1990). Rapport om jordundersøkelserne i Sunndalen 1990. Forurensningsstudier i Årdal og Sunndal. Foreløpig rapport pr. 1. oktober 1990. Ås, Norway, Senter for forskningsoppdrag.
- Alesii, B. A. and W. H. Fuller (1976). The mobility of Three Cyanide Forms in Soils. Residual Management by Land Disposal Proceedings of the Hazardous Waste. W. H. Fuller. Cincinnati, Ohio, Research Symposium, U.S. Environmental Protection Agency: 213.
- Andelof, S. B. and K. M. Gawne (1986). Analyt. Chim. Acta 188, 275.(188, 275.).
- Angelovic, J. W., W. F. Sigler and J. M. Neuhold (1961). "Temperature and fluorosis in rainbow trout." J. Water Poll. Contr. Fed. 33(4): 371-381.
- Arnesen, A. K. and T. Krogstad (1993). Effekt av temperatur og ionestyrke i jordvæske på binding og frigjøring av fluor i jord. Effektstudier av industriutslipp fra aluminiumsverk i Norge. Virkning på vegetasjon, jord og ferskvann. Statusrapport pr. 1. mars 1993. Ås, Norway, Forskningsparken i Ås.
- Asheim, N., T. Krogstad and G. Abrahamsen (1991). Fluor i jord, planter og vann - med særlig vekt på bindingsmekanismer i jord. En litteraturgjennomgang., SEFO: pp 47.
- Babu, G. R. V., O. K. Vijaya, V. L. Ross, J. H. Wolfram and K. D. Chapatwala (1996). "Cell-free extract(s) of Pseudomonas putida catalyzes the conversion of cyanides, cyanates, thiocyanates, formamide, and cyanide-containing mine waters into ammonia." Applied Microbiology and Biotechnology 45(1-2): 273-277.
- Babu, G. R. V., J. H. Wolfram and K. D. Chapatwala (1992). "Conversion of Sodium-Cyanide to Carbon-Dioxide and Ammonia by Immobilized Cells of Pseudomonas-Putida." Journal of Industrial Microbiology 9(3-4): 235-238.
- Babu, G. R. V., J. H. Wolfram and K. D. Chapatwala (1993). Degradation of Inorganic Cyanides by Immobilized Pseudomonas Putida Cells. Biohydrometallurgical Technologies. C. L. Bierly. Warrendale, PA, The Minerals, Metals and Materials Society: 159.
- Bakke, H., E. Oug and L. G. Golmen (1991). Resipientundersøking i Kvinnherad 1990. Oslo, NIVA: 62.
- Barclay, M., V. A. Tette, C. J. Knowles, A. Hart and A. K. Sharman (1997). Biodegradation of Metal-Complexes Cyanides by Fusarium Solani". Columbus, OH, Batelle Press.
- Bennett, T. P. and E. Frieden (1969). Modern topics in biochemistry. Structure and function of biological molecules. New York and Toronto, The Macmillan Comp., New York. Collier - Macmillan Ltd., Toronto.
- Beyer, J. (2001). Vurdering av begroingshindrende tiltak for sjøvannsledningen ved SØRAL Husnes. Stavanger, RF-Rogalandsforskning: 26.

- Beyer, J., A. Bjørnstad, E. Aas, L. Camus and I. Rustad (2000). Effekter av katodeavfall fra aluminiumsindustrien på organismer i sjøvann. Stavanger, RF-Rogalandsforskning: 42.
- Blayden, L. C., C. S. Hohman and S. J. Robuck (1987). Spent potliner leaching and leachate treatment. Light Metals 1987. R. D. Zabreznik, TMS, Warrendale, PA: 663-667.
- Booth, L. H., V. J. Heppelthwaite, R. Webster and K. O'Halloran (2001). "Lysosomal neutral red retention time as a biomarker of organophosphate exposure in the earthworm *Aporrectodea caliginosa*: laboratory and semi-field experiments." BIOMARKERS 6(1): 77-82.
- Borg, H. (1976). Ekologiska effekter av fluorider - en litteraturoversikt, Statens Naturvårdsverk.
- Boucabeille, C., A. Bories, P. Ollivier and G. Michel (1994). "Microbial-Degradation of Metal Complexed Cyanides and Thiocyanate from Mining Wastewaters." Environmental Pollution 84(1): 59-67.
- Bressau, D. J., R. A. Carr, P. J. Hannan and P. E. Wilkniss (1974). "The determination of trace metals and fluoride in mineralogical and biological samples from the marine environment." J. Radioanal. Chem. 19: 373-381.
- Brewer, R. F. (1966). Fluorine. Diagnostic Criteria for Plants and Soils. H. D. Chapman, University of California, Division of Agricultural Science, Riverside.: 180-195.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1959). Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. Gesundheits - Ingenieur 4: 115 -120.
- Carpenter, R. (1969). "Factors Controlling the Marine Geochemistry of Fluorine." Geochim. Cosmochim. Acta 33: 1153-1167.
- Cheng, W. P. and C. Huang (1996). Journal of Colloid and Interface Science 181: 627.
- Cherryholmes, K. L., W. J. Cornils, D. B. McDonald and R. C. Splinter, Eds. (1985). Biological Degradation of Iron Cyanides in Natural Aquatic System. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, 7th symposium ASTM STP 854,. Philadelphia, PA, American Society for testing Materials.
- Cheung, V. V., R. J. Wedderburn and M. H. Depledge (1998). "Molluscan lysosomal responses as a diagnostic tool for the detection of a pollution gradient in Tolo Harbour, Hong Kong." Mar. Env. Res. 46(1-5): 237-241.
- Csikai, N. J. and A. J. Barnard Jr. (1983). Analyt. Chem. 55: 1677.
- Dobbs, C. G. (1974). "Fluoride and the environment." Fluoride 7(3): 123-135.
- Dumestre, A., T. Chone, J. M. Portal, M. Gerard and J. Berthelin (1997). "Cyanide degradation under alkaline conditions by a strain of *Fusarium solani* isolated from contaminated soils." Applied and Environmental Microbiology 63(7): 2729-2734.
- Eagers, R. Y. (1969). Toxic properties of inorganic fluoride compounds. Amsterdam, London and New York, Elsevier Publ. Comp. Ltd.
- Ecke, H., A. Bergman and A. Lagerkvist (1993). Behandling av cyanidhaltigt avfall på upplag - förstudie" (in Swedish). Malmö, Sweden, FoUni 90, Stiftelsen Reforsk.
- EU-council (1999). Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. 15.10.30.30 - Waste management and clean technology. 26 April 1999: Official Journal L 182 , 16/07/1999 p. 0001 - 0019.
- Fallon, R. D., D. A. Cooper, R. Speece and M. Henson (1991). "Anaerobic Biodegradation of Cyanide under Methanogenic Conditions." Applied and Environmental Microbiology 57(6): 1656-1662.
- Farrel, B. L. (1974). "Fluorine, a direct indicator of fluorite mineralization in local and regional soil geochemical surveys." J. of Geochemical Exploration 3: 227-244.
- Fedorak, P. M. and S. E. Hruddy (1989). "Cyanide Transformation in Anaerobic Phenol-Degrading Methanogenic Cultures." Water Science and Technology 21(4-5): 67-76.
- Figueira, M. M., V. S. T. Ciminelli, M. C. de Andrade and V. R. Linardi (1996). Can. J. Microbiol. 42: 519.

- Finnigan, I., S. Toerien, L. Abbot, F. Smith and H. G. Raubenheimer (1991). Appl. Microbiol. Biotechnol. 36: 142.
- Gmelius (1977). Gmelius Handbuch der anorganischen chemie. Weinheim, Germany, Verlag Chemie GmbH.
- Groth, E. (1975). "Fluoride pollution." Environment 17(3): 29-38.
- Grundy, M. M., M. N. Moore, S. M. Howell and N. A. Ratcliffe (1996). "Phagocytic reduction and effects on lysosomal membranes by polycyclic aromatic hydrocarbons, in haemocytes of *Mytilus edulis*." Aquatic Toxicology 34(4): 273-290.
- Grøsvik, B. E., E. Aas and J. F. Børseth (1999). Overvåking av miljøeffekter ifm. legging av gassrørledning over Karmsundet. Stavanger, Norway, Akvamiljø AS: !-42.
- Hamilton, E. I. (1974). "The Chemical Elements and Human Morbidity - Water, Air, and Places - A Study of Natural Variability." Sci. Total Environ. 3: 3-85.
- Harris, R. E., A. W. Bunch and C. J. Knowles (1987). Sci. Prog. (Oxford) 71,: 293.
- Hasle, J. R., F. Olsgard and T. Jensen (1988). Marin resipientundersøkelse ved avfallstipp fra aluminiumsproduksjon på Husnes i Kvinnherad. Oslo, A/S Miljøplan: 23.
- Hellwig, A. and D. Hempel (1971). "Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Emission von Fluorverbindungen und ihren Gehalt in der atmosphärischen Luft and ihren Gehalt in der atmosphärischen Luft und im Wasser." Z. GesHyg.: 651-655.
- Hemens, J. and R. J. Warvic (1972). "The effects of fluoride on estuarine organisms." Water Research 6(11): 1301-1308.
- Hertsch, F. F. and F. D. Maddox (1971). "Fluoridation practice in Wisconsin." Jour. AWWA dec.: 778-782.
- Hodge, H. C. and F. A. Smith (1965). Fluorine Chemistry. New York and London, Academic Press Inc.
- Hommelgaard, H. and S. K. Munch (1997). Behavior of Cyanides in Soil at Danish Gas Work Sites. Department of Environmental Science and Engineering. Lyngby, Denmark, Technical University of Denmark.
- Hommelgaard, H., S. K. Munch, H. Mosbæk and P. Kjeldsen (1998). Natural Attenuation of Iron-Complexed Cyanides in Soil and Groundwater at Former Gasworks Sites. Contaminated. Soil 98, Proc. 6th Int. FZK/TNO Conf.
- Hope, K. M. and C. J. Knowles (1991). "The Anaerobic Utilization of Cyanide in the Presence of Sugars by Microbial Cultures Can Involve an Abiotic Process." Fems Microbiology Letters 80(2-3): 217-220.
- Haug, C. P. (1974). "'Dental fluorosis and caries in high-fluoride districts in Sweden'." Com. Dent. Oral Epidemiol. 2: 132-148.
- Irwin, R. J., M. VanMouwerik, L. Stevens, M. D. Seese and W. Basham (1997). Environmental Contaminants Encyclopedia: Entry on cyanide(s) in general, National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado. 2000.
- Johannesen, P. J. and J. P. Aabel (1983). Resipientundersøkelse i Kvinnherad Kommune. Bergen, Inst. for Marinbiologi, UiB.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias, Eds. (1984). Elements of group VII (Chap. 12). Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.
- Kelada, N. P. (1989). "Automated Direct Measurements of Total Cyanide Species and Thiocyanate, and Their Distribution in Waste-Water and Sludge." Journal Water Pollution Control Federation 61(3): 350-356.
- Keller, R. and K. T. Larimer (1992). Experimental study on the reaction forming cyanide in potlining. Light metals. E. R. Cuthall. Warrendale PA, TMS: 465-467.
- Kimmerly, F. M., P. W. Girard, R. Roussel and J.-G. Tellier (1989). Cyanide destruction in spent potlining". Light Metals. P. G. Campell. Warrendale PA, TMS: 387-394.

- Kjeldsen, P. (1999). "Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review,." Water, Air and Soil Pollution 115(1-4): 279-307.
- Knowles, C. J. (1976). Bacteriol. Rev. 40: 652.
- Knowles, C. J. and J. M. Wyatt (1992). The Degradation of Cyanides and Nitriles. Microbial Control of Pollution. I. A. Watson-Craik. Cambridge, UK, Cambridge University Press: 113.
- Knutzen, J. (1987). Fluoride occurrence and toxicity in aquatic organisms. Oslo, NIVA: 23.
- Knutzen, J. and K. Næs (1994). Effekter av utslipp fra aluminiumindustri i det marine miljø. Norsk Aluminiumsindustri og Miljø. Prosjekt for effektstudier av industriutslipp fra primæraluminiumsverk i Norge. T. Aasland. Oslo, Aluminiumsindustriens Miljøsekretariat (AMS): 26 pp.
- Knutzen, J., K. Næs and B. Rygg (1989). Tiltaksorientert overvåking av Karmsundet. Undersøkelser av sedimenter, bløtbunnsfauna og miljøgifter i organismer. Oslo, Norway, NIVA: 75.
- Krishnakumar, P. K., E. Casillas and U. Varanasi (1997). "Cytochemical responses in the digestive tissue of *Mytilus edulis* complex exposed to microencapsulated PAHs or PCBs." Comparative Biochemistry And Physiology C-Pharmacology Toxicology & Endocrinology 118(1): 11-18.
- Lagas, P., C. M. Bomm, M. J. 't Hart, H. A. M. de Kruijf and J. P. G. Loch (1981). Studies in Environ. Sci. 17: 539.
- Lagas, P., J. P. G. Loch and K. Harmsen (1982). The behavior of Cyanide in a Landfill and the Soil Beneath It. Effects of Waste Disposal and Groundwater and Surface Water. Proceedings of the Exter Symposium, IAHS Publ. 139. Washington, D.C., IAHS Press: 169.
- Largent, E. J. (1970). Chemistry of Fluoride in Water. Fluorides and Human Health. Geneva, Switzerland, World Health Organization: 22-23.
- Lowe, D. M., V. U. Fossato and M. H. Depledge (1995). "Contaminant-induced lysosomal membrane damage in blood cells of mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Venice Lagoon: an in vitro study." Mar. Ecol. Progr. Ser. 129: 189-196.
- Lowe, D. M., M. N. Moore and B. M. Evans (1992). "Contaminant impact on interactions of molecular probes with lysosomes in living hepatocytes from dab *Limanda limanda*." Mar Ecol Progr Ser 91: 135-140.
- Lowe, D. M., C. Soverchia and M. N. Moore (1995). "Lysosomal membrane responses in the blood and digestive cells of mussels experimentally exposed to fluoranthene." Aquatic Toxicology 33: 105-112.
- MacIntire, W. H. and a. associates (1949). "Effects of Fluorine in Tennessee Soils and Crops." Ind. Eng. Chem. 41(11): 2466-2475.
- MacIntire, W. H., A. J. Sterges and W. M. Shaw (1955). "Fate and effects of Hydrofluoric Acid Added to Four Tennessee Soils in a 4-Year Lysimeter study." J. Agric. Food Chem. 3(9): 777-782.
- Marsman, E. H. and J. J. M. Appelman (1995). Removal of Complexed Cyanides by Means of UV-Irradiation and Biological Mineralization. Contaminated Soil 95. F. Arendt. Dordrecht, NL, Kluwer Academic Publishers: 1295.
- Meeussen, J. C. L., M. G. Keizer and F. A. M. Dehaan (1992). "Chemical-Stability and Decomposition Rate of Iron Cyanide Complexes in Soil Solutions." Environmental Science & Technology 26(3): 511-516.
- Meeussen, J. C. L., M. G. Keizer and W. H. Van Reimsdijk (1990). The Solubility of Iron-Cyanide in Soils. Cotaminated soil 90. W. J. van den Brink. Dordrecht, NL, Kluwer Academic Publishers: 367.
- Meeussen, J. C. L., M. G. Keizer, W. H. Vanriemsdijk and F. A. M. Dehaan (1992). "Dissolution Behavior of Iron Cyanide (Prussian Blue) in Contaminated Soils." Environmental Science & Technology 26(9): 1832-1838.
- Meeussen, J. C. L., M. G. Keizer, W. H. Vanriemsdijk and F. A. M. Dehaan (1994). "Solubility of Cyanide in Contaminated Soils." Journal of Environmental Quality 23(4): 785-792.

- Merkel, C. R. and E. F. Mariarz (1985). The treatment of iron complexed cyanides by ultraviolet light enhanced chemical oxidation. Workshop on "Cyanide Treatability in the Aluminium Industry", The Aluminium Association, paper XIV.
- Moore, D. J. (1971). "The uptake and concentration of fluoride by the blue crab, *Callinectes sapidus*." Cheasepeak Science 12(1): 1-13.
- Moore, M. N. (1990). "Lysosomal cytochemistry in marine environmental monitoring." Histochemical Journal 22(4): 187-191.
- Mudder, T. I. and J. L. Whitlock (1960). Miner. Metall. Process: 161.
- Murrmann, R. P. and F. R. Koutz (1972). Role of soil chemical processes in reclamation of wastewater applied to land. Wastewater management by disposal on the land. Special Report 171. S. C. Reed. Hanover, N. H., U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory: 48-76.
- Nesbitt, J. B., H. R. Kohl and E. L. Wagner Jr. (1960). J. Sanit. Engng. Div. Proc. ASCE 86: 1.
- Neuhold, J. M. and W. F. Sigler (1960). "Effects of sodium fluoride on carp and rainbow trout." Trans. Am. Fish. Soc. 89: 358-370.
- Nilsen, P., B. Dresow, R. Fischer and H. C. Heinrich (1990). Arch. Toxicol. 64: 420.
- Noel, D. N., M. C. Fuerstenau and J. L. Hendrix (1991). Degradation of Cyanide Utilizing Facultative Anaerobic Bacteria. Mineral Bioprocessing. M. Misra, The Mineral, Metals and materials Society: 355-366.
- Næs, K. (1986). Sedimentundersøkelse ved Husnes. Oslo, NIVA.
- Næs, K. and E. R. Iversen (1993). Akvatiske effekter av deponert katodeavfall. Oslo, NIVA: 38.
- Ohno, T. (1990). Environ. Pollut. 67: 123.
- Okay, O. S., P. Donkin, L. D. Peters and D. R. Livingstone (2000). "The role of algae (*Isochrysis galbana*) enrichment on the bioaccumulation of benzo[a]pyrene and its effects on the blue mussel *Mytilus edulis*." ENVIRONMENTAL POLLUTION 110(1): 103-113.
- Ongstad, L., C. I. Stoll, T. Aasland and (Eds) (1994). Norsk Aluminiumsindustri og Miljø. Oslo, Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS, Sør-Norge Aluminium A/S: 96.
- Otey, M. G. and H. Pulley (1973). "Determination of gaseous fluorine in air." Am. Ind. Hyg. Ass. Jour. Sept.: 418-420.
- Otu, E. O., J. J. Byerley and C. W. Robinson (1996). "Ion chromatography of cyanide and metal cyanide complexes: A review." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 63(1): 81-90.
- Pawlek, R. P. (1993). "Recent developments in the treatment of spent potlining." JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society 45(11): 48-52.
- Pawlek, R. P. (1993). Spent Potlining: Water soluble Components, Landfill and alternative Solutions. Light metals. Subodh K. Das, TMS Warrendale PA, 1992: 399-405.
- Pereira, P. T., J. D. Arrabaca and M. T. AmaralCollaco (1996). "Isolation, selection and characterization of a cyanide-degrading fungus from an industrial effluent." International Biodeterioration & Biodegradation 37(1-2): 45-52.
- Peterson, R. W., L. C. Blayden and E. S. Martin (1985). Formation and distribution of cyanide in the lining of aluminium reduction cells. Light Metals 1985. H. O. Bohner. Warrendale, PA, TMS: 1411-1425.
- Regoli, F. (1992). "Lysosomal responses as a sensitive stress index in biomonitoring heavy-metal pollution." Marine Ecology-Progress Series 84(1): 63-69.
- Regoli, F., M. Nigro and E. Orlando (1998). "Lysosomal and antioxidant responses to metals in the Antarctic scallop *Adamussium colbecki*." Aquatic Toxicology 40(4): 375-392.
- Rustad, I., K. H. Karstensen, K. Ødegård, Ø. Kvalvåg, J. Beyer, A. Bjørnstad, E. Aas and L. Camus (2000). Deponering av katodeavfall. Oslo, SINTEF Kjemi & RF-Rogalandsforskning: 63pp + 6 appendix.

- Rygg, B. and N. W. Green (1981). Resipientundersøkelse ved avfallstipp fra aluminiumproduksjon, Husnes i Kvinnherad. Oslo, NIVA, ;: 9.
- Sargent, D. F. and C. P. S. Taylor (1972). "The effect of cupric and fluoride ions on the respiration of *Chlorella*." Can. J. Bot. 50: 905 - 907.
- Sciences, N. A. o. (1971). Fluorides. Washington, D. C., National Academy of Sciences.
- Shacklette, H. T., J. G. Boemgen and J. R. Keith (1974). Selenium, Fluorine, and Arsenic in Surficial Materials of the Conterminous United States. Geological Survey Circular 692. Washington, D.C., U.S. Department of the Interior: 14 pp.
- Shah, M. M. and S. D. Aust (1993). "Degradation of Cyanides by the White Rot Fungus *Phanerochaete-Chrysosporium*." Acs Symposium Series 518: 191-202.
- Shifrin, N. S., B. D. Beck, T. D. Gauthier, S. D. Chapnick and G. Goodman (1996). "Chemistry, toxicology, and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites." Regulatory Toxicology and Pharmacology 23(2): 106-116.
- Sigler, W. F. and J. M. Neuhold (1972). "Fluoride intoxication in fish: a review." J. of Wildlife Diseases 8: 252-254.
- Silva-Avalos, J., M. G. Richmond, O. Nagappan and D. A. Kunz (1990). "Degradation of the Metal-Cyano Complex Tetracyanonickelate(Ii) by Cyanide-Utilizing Bacterial Isolates." Applied and Environmental Microbiology 56(12): 3664-3670.
- Snyman, R. G., S. A. Reinecke and A. J. Reinecke (2000). "Hemocytic lysosome response in the snail *Helix aspersa* after exposure to the fungicide copper oxychloride." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 39(4): 480-485.
- Steward, J. E. and J. W. Cornic (1964). "Lobster (*Homarus americanus*) tolerance for tris buffer, sodium fluoride and sea water extracts of various woods." Fish. Res. Board. Can. 21(6): 1549-1551.
- St-Jean, R. and S. S. Kasatiya (1974). "A preliminary evaluation of a discrete analyzer for chemical analysis of water." Environmental letters 6(3): 193-203.
- Sutter, E. (1973). "Fluoridmessungen in Aluminiumhütten." Staub - Reinhalt Luft 33(3): 114-117.
- SØRAL (2000). Miljørapport 2000. Husnes, Sør-Norge Aluminium.
- Tett, V. A., M. Barclay, C. J. Knowles, A. Hart and A. K. Sharman (1997). Biodegradation of Cyanide and its Metal Complexes from Former Gasworks. In Situ and On-Site Bioremediation. Columbus, OH, Batelle Press. 2: 533.
- Theis, T. L. and M. J. West (1986). Environ. Technol. Letters 7: 309.
- Theis, T. L., T. C. Young, M. Huang and K. C. Knutsen (1994). "Leachate Characteristics and Composition of Cyanide-Bearing Wastes from Manufactured-Gas Plants." Environmental Science & Technology 28(1): 99-106.
- Thompson, L. C. and R. L. Gerties (1990). New Technologies for Mining Waste Management. Biotreatment Processes for Cyanide, Nitrates and Heavy Metals. Mining and Mineral Proceeding Wastes, Proceedings of the western regional symposium on mining and mine, Golden, Colorado, U.S.A., Gold Fields Mining Corporation.
- Thorsen, L. E. (2000). Prøvebrenning av katodekarbon i merialullproduksjon. Oslo, SINTEF-Kjemi.
- Thorsen, L. E., I. Rustad, E. Gran and K. Ødegård (2001). Gjenbruk av katodeavfall i sement- og mineralullindustri. Oslo, SINTEF-Kjemi.
- Tokheim, L. A. (2001). Forsøk med ildfast stein (SPL) fr Al-industrien som alternatv tilslagsmateriale i råmelmsproduksjonen. Oslo, NORCEM-SINTEF.
- Vallin, S. (1968). "Giftverkan av fluor på fisk." Vatten 1: 51-52.
- Vikøren, T., G. Stuve and M. Aas Hansen (1994). Generelt om effekter av utslepp frå aluminiumsverk på vilt og husdyr. Prosjekt for effektstudier av industriutslipp fra primæraluminiumverk i Norge. Norsk Aluminiumindustri og Miljø. Oslo, Aluminiumsindustriens Miljøsekretariat (AMS).

- Wang, C. S., D. A. Kunz and B. J. Venables (1996). "Incorporation of molecular oxygen and water during enzymatic oxidation of cyanide by *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764." Applied and Environmental Microbiology 62(6): 2195-2197.
- Warer, G. C. and H. A. Painter (1955). Nature 175: 900.
- Weeks, J. M. and C. Svendsen (1996). "Neutral red retention by lysosomes from earthworm (*Lumbricus rubellus*) Coelomocytes: A simple biomarker of exposure to soil copper." Env. Toxicol. & Chem. 15(10): 1801-1805.
- Wood, R. (1973). "Fluorine as a pollutant." Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 72(1): 35-37.
- Wright, D. A. and A. W. Davidson (1975). "The accumulation of fluoride by marine and intertidal animals." Environ. Pollut. 8: 1-13.
- Yang, J., R. E. Speece, G. F. Parkin, J. Gosset and W. Kocher (1980). Prog. Water Technol. 12: 977.
- Zhang, J. and J. L. Hendrix (1991). Attenuation of Cyanide in Soils. EDP Congress Proc. Symp. Annual Meeting.

Vedlegg 1

Oversikt over nivåer av enkelt PAH forbindelser (mg/kg tørrvekt) målt i blåskjell (samleprøve) etter 2 måneder utsetting ved ulike posisjoner i Husnesvågen og i deponidammen ved SØRAL og i stedege skjell fra det sørlige punktet på fabrikkaien. AM ref er skjell holdt i filtrert sjøvann ved Akvamiljø (Stavanger).

| PAH type | Stasjoner i Husnesvågen | | | | | | | | | | | | | | | | | | Referanser | | |
|------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|--------|--|
| | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | Dam | Kai | AM ref | |
| Phenanthrene | 0,060 | 0,048 | 0,079 | 0,095 | 0,114 | 0,138 | 0,118 | 0,188 | 0,202 | 0,164 | 0,127 | 0,123 | 0,076 | 0,079 | 0,077 | 0,065 | 0,050 | 0,044 | 0,173 | 0,006 | |
| Anthracene | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,006 | 0,011 | | |
| Fluoranthene | 0,136 | 0,107 | 0,177 | 0,214 | 0,230 | 0,261 | 0,227 | 0,347 | 0,368 | 0,298 | 0,284 | 0,237 | 0,171 | 0,158 | 0,184 | 0,148 | 0,119 | 0,184 | 0,369 | 0,017 | |
| Pyrene | 0,028 | 0,016 | 0,025 | 0,030 | 0,036 | 0,036 | 0,040 | 0,049 | 0,051 | 0,044 | 0,084 | 0,032 | 0,025 | 0,024 | 0,021 | 0,021 | 0,015 | 0,133 | 0,182 | 0,013 | |
| Benzo(a)fluorene | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,006 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,007 | 0,010 | 0,008 | 0,013 | 0,009 | 0,006 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,021 | 0,035 | 0,002 | |
| Benzo(b)fluorene | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,004 | 0,007 | 0,007 | 0,006 | 0,011 | 0,006 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,002 | 0,014 | 0,026 | 0,000 | |
| Benz(a)anthracene | 0,007 | | 0,011 | 0,007 | 0,006 | 0,007 | 0,006 | 0,010 | 0,008 | 0,008 | 0,023 | 0,007 | 0,008 | 0,008 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,078 | 0,052 | 0,007 | |
| Chrysene | 0,028 | 0,032 | 0,041 | 0,035 | 0,047 | 0,051 | 0,041 | 0,066 | 0,065 | 0,059 | 0,078 | 0,048 | 0,043 | 0,034 | 0,035 | 0,027 | 0,025 | 0,118 | 0,159 | 0,011 | |
| Benzo(b)/(j)/(k)fluoranthene | 0,018 | 0,020 | 0,022 | 0,016 | 0,026 | 0,023 | 0,018 | 0,034 | 0,031 | 0,030 | 0,056 | 0,023 | 0,023 | 0,015 | 0,013 | 0,012 | 0,016 | 0,089 | 0,136 | 0,015 | |
| Benzo(e)pyrene | 0,027 | 0,024 | 0,022 | 0,035 | 0,049 | 0,029 | 0,031 | 0,038 | 0,055 | 0,043 | 0,094 | 0,038 | 0,029 | 0,032 | 0,028 | 0,026 | 0,031 | 0,083 | 0,179 | 0,029 | |
| Benzo(a)fluorene | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,012 | 0,026 | | |
| Sum | 0,310 | 0,256 | 0,384 | 0,442 | 0,518 | 0,557 | 0,491 | 0,744 | 0,796 | 0,661 | 0,769 | 0,524 | 0,385 | 0,357 | 0,370 | 0,312 | 0,265 | 0,783 | 1,348 | 0,099 | |

Enhet.: mg/kg tørt materiale

Kvantifiseringgrense for enkelt PAH forbindelse: 0,001 mg/kg

Chrysen/Triphenylene kromatograferer sammen.

Chrysen hører med blandt de 16 NS 9815 utvalgte forbindelsene.

Benzo(b)/(j)/(k)fluoranthene kromatograferer sammen.

Benzo(b)+(k)fluoranthene hører med blandt de 16 NS 9815 utvalgte forbindelsene.

