

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP



Forord

Denne masteroppgava (30 studiepoeng) inngår i et toårig masterstudium i Miljø- og naturressurser, studieretning Jord og terrestrisk miljø ved institutt for plante- og miljøvitenskap (IPM) på Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB). Oppgaven er støttet av Statens vegvesen.

Elin Lovise Gjengedal var hovedveileder. Tore Krogstad og Sondre Meland var medveiledere. Tusen takk for god tålmodighet, hjelp og veiledning!

Takk til Alemayehu Masresha, Marit Nandrup Pettersen og Åsgeir R. Almås for å dele deres kunnskap om sekvensiell ekstraksjon.

Takk til Karl Andreas Jensen og Solfrid Lohne for laboratoriearbeid. Takk til Leif Vidar Jakobsen for røngtendiffraksjon. Takk til Irene E. Eriksen Dahl og Johnny Kristiansen for tips på laboratoriet.

Takk til foreldre og besteforeldre for god støtte og hjelp gjennom fem raske, men harde år som student. Å være student uten deres hjelp ville ikke fungert. Takk til alle på lesesalen for alle oppløftende kaffepauser og en klapp på skulderen i ny og ne!

Som en del av undersøkelsene i denne oppgaven var det planlagt å bestemme platina-grunnstoffene palladium, platina og rhodium i sedimentene dersom det var tilstrekkelig med tid. Dette krevde mer tid og metodeutvikling enn hva som kunne utføres i denne oppgaven, men vil bli utført ved et senere tidspunkt, og er derfor ikke en del av denne oppgaven. Det var også planlagt å utføre fraksjonering av porevannsprøver på størrelse og ladning i felt og uttak av prøver fra Årungs-elva, men dette lot seg ikke utføre på det tidspunktet prøvene ble tatt. Derfor ble en annen metode for analyse på porevann utført. I tillegg ble det utført røngtendiffraksjon på leirfraksjonen i sedimentene for å si noe om bindingsegenskapene.

Tusen takk til Statens vegvesen for finansiering av min masteroppgave!

Malin Torp

Gjøvik, 1. August 2011

Sammendrag

På sedimentsøyler tatt ut i oktober 2010 fra et sedimentasjonsbasseng for vegavrenning og tunnelvaskevann (langs E6 utenfor Oslo) ble det utført sekvensiell ekstraksjon, røngtendiffraksjon på leirfraksjonen ($<2 \mu\text{m}$) og bestemmelse av totalinnhold av grunnstoff i sediment og porevann dekomponert i HF. Bestemmelse av grunnstoff ble utført med ICPMS og ICPOES. Redokspotensial ble undersøkt *in situ* i april 2011. Principal component analysis (PCA) ble brukt til å undersøke ekstraksjonsmønstre for metallene bestemt fra sekvensiell ekstraksjon. Formålet var å vurdere potensialet for remobilisering og biotilgjengelighet av Cu, Cd, Zn, Pb og Sb, samt å undersøke ulikheter i metallkonsentrasjoner i dybdeprofilen. Ut ifra Klif sitt klassifiseringssystem for forurensede sediment, er sedimentene ubetydelig forurenset med Cd og Pb, og moderat til markert forurenset med Zn og Cu. Det var signifikante forskjeller mellom alle sjikt (0-10, 10-20 og 20-30 cm) med hensyn på totalkonsentrasjoner av metallene ($p < 0,05$). Dette kan indikere vertikal metalltransport i sedimentet eller ulik vannkvalitet inn i bassenget over tid. Kadmium og Zn dominerte i fraksjon for lett reduserbart materiale med 51% ekstrahert for begge metallene. Kobber dominerte i lett oksiderbart materiale med 72% ekstrahert. Bly dominerte i restfraksjon med 41% ekstrahert, men mye er også ekstrahert i lett reduserbart materiale (27%). Kobber, Pb, Zn og Cd er derfor utsatt for remobilisering ved endringer i pH og redokspotensial, noe som kan forårsakes ved fluktuerende vannstand i bassenget eller vannkvalitetsendringer. Metallene er dermed utsatt for å gå over til mer labile fraksjoner, og potensialet for biotilgjengelighet kan derfor øke. Måling av redokspotensial *in situ* tyder på reduserende forhold i sedimentene. Dette kan ha forårsaket en feilidentifisering av noen metall i ulike fraksjoner som følge av oksidasjon ved prøvepreparering og under ekstraksjonsprosedyren. Antimon dominerte i de tre første fraksjonene (vannløselig, elektrostatisk og reversibelt bundet materiale) med henholdsvis 13, 23 og 28 % ekstrahert. Salpetersyre som ekstraksjonsmiddel i restfraksjonen er ikke tilstrekkelig for ekstraksjon av Sb, da andelen sammenlignet med totalkonsentrasjon kun utgjorde 12%. Ekstrahert prosent Sb i alle fraksjonene, unntatt restfraksjon, skulle derfor vært mindre. Statistikk på resultater fra PCA gir ikke signifikante forskjeller mellom sjiktene med hensyn på ekstraksjonsmønster ($p > 0,05$), men viser signifikante forskjeller mellom noen fraksjoner i ekstraksjonsmønster ($p < 0,05$). Ingen forskjell i ekstraksjonsmønster mellom sjiktene kan tyde på like forhold i pH og redokspotensial i sedimentene. Resultatene fra totalanalyse av porevann bekrefter innhold av Cr, Ni, Rh, Pd og Sb i porevannet, og viser at disse metallene er labile og potensielt biotilgjengelige.

Abstract

Sediment columns from a sedimentation pond (located along highway E6, west of Oslo) receiving road runoff and tunnel wash water were taken out (October 2010) to perform a sequential extraction procedure, x-ray diffraction (investigating the clay fraction ($<2\mu\text{m}$)) and determination of the total concentrations of elements (extracted with HF) in sediment and pore water (using ICPMS and ICPOES). The redox potential was measured *in situ* April 2011. Principal component analysis (PCA) was used to examine the pattern of extracted metals in sequential extraction. The aim was to assess the potential for remobilization and bioavailability of metals typically found in road runoff (mainly Cu, Cd, Zn, Pb and Sb) in the sediments and to investigate the depth profile. According to the classification system for polluted sediments provided by the Climate and Pollution Agency, the sediments were slightly polluted with Cd and Pb, and moderately to markedly polluted with Zn and Cu. There were significant differences ($p<0,05$) between all the layers (0-10, 10-20 and 20-30 cm) with respect to the total concentrations of metals. This may indicate transportation of metals downwards in the sediment or changes in water quality into the basin. Cadmium and Zn were predominant in the fraction of easily reduced material, where 51% of both metals were extracted. Copper was predominant in the easily oxidized material, where 72% was extracted. Pb was dominant in the residual fraction (metals extracted with HNO_3), with 41% extracted. Copper, Pb, Zn and Cd are therefore susceptible to remobilization (not included the residual fraction) by changes in pH and redox potential, which can be caused by fluctuating water levels in the pond or changes in water quality. The metals are thus likely to switch to more labile fractions, and are thereby more likely to be bioavailable. The redox potential measured in sediments *in situ* suggests reducing conditions, and this may have caused an incorrect identification of some of the metals as a result of oxidation during the preparation and sequential extraction procedure. Antimony was dominant in the labile fractions, but HNO_3 as an extractant is not sufficient to extract all Sb in the residual fraction, and the percentage of extracted Sb should be smaller in all other fractions. Statistical analysis of results from the PCA showed no significant differences between sediment layers with respect to the pattern of extracted metals ($p>0,05$), but significant differences can be seen between some of the metal fractions ($p<0,05$). No differences among layers may indicate the conditions downward the sediments are similar with respect to pH and redox potentials. Results from pore water analysis confirmed the content of several metals in the pore water typical for road runoff (Cr, Ni, Rh, Pd and Sb), indicating that these metals are potentially bioavailable.

Ordliste

Bioturbasjon: Uthulinger i jord eller sediment som følge av organismer, for eksempel bunndyr som graver i sedimentene. Dette skaper hulrom som skal inneholde for eksempel oksygen.

Diagenese: alle prosesser som fører til at løste sedimenter omdannes til faste bergarter. Dette kan føre til en mineralisering ved at nye mineraler dannes og går ut i porevannet, ved bakteriell nedbrytning eller andre partikler kan sedimentere med nydannede mineraler.

Høst- og vårsirkulasjon: En omrøring av vann i dam eller innsjø som fører til at vann fra bunn blandes med vann i øvre masser. Omrøringen kommer som følge av temperaturendringer som bryter sjiktinndelingen hvor vann med 4° C ligger på bunn. På våren skjer sirkulasjon som følge av at overflatevannet varmes opp og hele profilet får en jevn temperatur på ca 4° C. På høsten skjer en omrøring ved at varmt vann blir kjøligere og synker ned, mens varmere vann kommer opp. Omrøringer påvirkes av vind, som kan forsterke varigheten.

Kationbyttekapasitet: Summen av utbyttbare kation som jord kan adsorbere, og som kan utveksles med jordløsningen.

Littoral sone: område i vann som ligger tett på land og gjerne har grunne sedimenter. Endringer i vannstand vil være større her enn lenger ut hvor vannet er dypere.

Innholdsfortegnelse

Forord	I
Sammendrag	II
Abstract	III
Ordliste	IV
1. Innledning	1
2. Effekter på miljø og undersøkelse av sediment som mottar vegavrenning	4
2.1. Avrenning og forurensning fra veg	4
2.2. Økologiske effekter fra vegavrenning	5
2.3. Metaller og deres spesiering	6
2.4. Mobilitet og biotilgjengelighet	8
2.5. Sekvensiell ekstraksjon på sediment	10
3. Områdebeskrivelse og metode	12
3.1. Vassum rensebasseng	12
3.2. Metode	14
3.2.1. Uttak av sedimentprøver og porevannsprøver	14
3.2.2. Søyale 3 - Sjiktning, homogenisering og glødetap	14
3.2.3. Søyale 2 - Sjiktning, homogenisering, glødetap og forbehandling til sekvensiell ekstraksjon av sediment	15
3.2.4. Forbehandling til røngtendiffraksjon	15
3.2.5. Sekvensiell ekstraksjon på sediment	16
3.2.6. Fullstendig elementanalyse i sediment oppsluttet i hydrogenfluorid	19
3.2.7. Bestemmelse av totale grunnstoffkonsentrasjoner i porevann	20
3.2.8. Mål av redokspotensial (Eh) <i>in situ</i>	21
3.2.9. Univariat og multivariat statistikk	22
4. Resultater	24
4.1. Beskrivelse av sedimentene	24
4.2. Redokspotensial i sediment <i>in situ</i>	25
4.3. Fullstendig elementanalyse i sediment oppsluttet i hydrogenfluorid	26
4.4. Røngtendiffraksjon på sediment	26
4.5. Sekvensiell ekstraksjon på sediment	29
4.5.1. Fraksjonering etter ekstraksjonsmiddel	29
4.5.2. Fraksjonering etter metall	31
4.6. Bestemmelse av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i porevann	33
4.7. Statistikk	33
4.7.1. Multippel korrelasjonsanalyse på resultater fra sekvensiell ekstraksjon	33
4.7.2. Variansanalyse på resultater fra PCA for sekvensiell ekstraksjon	36
4.7.3. Variansanalyse på resultater fra fullstendig elementanalyse i sediment	37
5. Diskusjon: metode og resultater	39
5.1. Metodens ytelse	39
5.1.1. Fullstendig elementanalyse på sediment	39
5.1.2. Sekvensiell ekstraksjon på sediment	40
5.1.3. Utdfordringer i sekvensiell ekstraksjon	42
5.1.4. Bestemmelse av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i porevann	42
5.1.5. Statistisk behandling av analyseresultater lavere enn deteksjonsgrensene	45
5.2. Diskusjon av resultater	46
5.2.1. Undersøkelser på sediment og innhold av totale metallkonsentrasjoner i sediment	46
5.2.2. Variasjon i metallinnhold i sedimentprofilen	48
5.2.3. Sekvensiell ekstraksjon av tungmetall i sediment og deres fraksjonsmønster	54

5.2.4. Kontraster mellom sekvensiell ekstraksjon og totalkonsentrasjoner av metall	57
5.2.5. Biotilgjengelighet av metaller i sedimentene	58
5.2.6. Valg av metode	60
6. Konklusjon	62
7. Litteraturliste	64
Vedlegg I	i
Vedlegg II	ii
Vedlegg III	iii
Vedlegg IV	iv
Vedlegg V	viii
Vedlegg VI	ix
Vedlegg VII	x
Vedlegg VIII	xi
Vedlegg IX	xiii
Vedlegg X	xv

1. Innledning

Undersøkelser i Norden så vel som internasjonalt viser til at vegavrenning fra trafikkerte områder skaper et miljøproblem ved at miljøgifter spres til jord og vann (Bækken et al. 2005; Davis et al. 2001; Kamalakkannan et al. 2004; Kimaszewska et al. 2007; Schipper et al. 2007). Statens vegvesen har gjennom planlegging, bygging og drift av alle Europa- og riksveger i Norge et sektoransvar for miljøet. Nasjonale føringer for miljøarbeid beskrives i stortingsmeldinger og Nasjonal transportplan (*Statens vegvesen 2011*). Fra 1.1.2007 ble EUs rammedirektiv for vann tatt opp i norsk lov, og gjennom vannforvaltningsforskriften setter dette krav til Statens vegvesen om kontroll over utslipp til ulike vannforekomster slik at norsk lov overholdes og for at miljø ikke belastes mer enn høyst nødvendig. Vanddirektivet ble gjort gjeldende for medlemslandene 22. desember 2000, og ble innlemmet i EØS-avtalen i 2008 (St.prp. nr. 75 (2007-2008) ; Vannportalen 2009)

Tungmetaller er en viktig bestanddel av vegavrenning (Davis et al. 2001). Metallene er enten oppløst i overvannet eller bundet til partikler med varierende størrelser, og mange metaller øker i masse med minkende partikkelstørrelse (Sansalone & Buchberger 1997). Dette er fordi partikler mindre i størrelse slik som leirer har flere overflateladninger og i tillegg stor spesifikk overflate (Brady & Weil 2004). Innhold av metall i avrenning fra urbane områder og vegavrenning har generelle konsentrasjoner i følgende rekkefølge: sink (Zn) (20-5000µg/l) > kobber (Cu) og bly (Pb) (5-200 µg/l) > kadmium (Cd) (< 12 µg/l (Davis et al. 2001). I de siste årene har det i Norge blitt bygget flere basseng for å rense vegavrenning og holde igjen avrennings- og forurensningsstopper fra overvann, og dette er i dag nærmest en standard for behandling av overvann på nye motorveger (Amundsen et al. 2008; Åstebøl & Roseth 2006), og det er utarbeidet retningslinjer vedrørende det er nødvendig eller ikke på den angitte strekningen (Meland 2010; NPRA 2008). Formålet med bassengene er å holde tilbake forurensninger bundet til partikler, fortynne første konsentrasjonstopp av vannløselige og suspenderte forurensninger i en avrenningsperiode, og for å jevne ut vannføringsstopper etter kraftig regnvær (Bækken et al. 2005). Sedimentering av tungmetall assosiert med partikler reduserer mengde tungmetaller i avrenningsvannet ved at et vannvolum holdes tilbake i et sedimentbasseng og forurensningene separeres ut fra vannkolonnen før vannet slippes ut igjen til en lokal vannkilde. I litteraturen er det forskjeller i hvor effektive rensebassengene er til å filtrere ut forurensninger, og det vil være avhengig av miljøet, nedbørsfeltet og vedlikehold

(Clozel et al. 2006; Karlsson et al. 2010; Opher & Friedler 2010; Starzec et al. 2005). Rensegraden oppgis ofte i følgende størrelsesorden: 70-80% for Pb, 60-70% for Cu og 40-50% for Zn (Bækken et al. 2005), men variasjonene er store (Marchand et al. 2010). Viktige egenskaper for bassengets sedimenteringseffekt er størrelsen på bassenget i forhold til vanngjennomstrømming, vannets oppholdstid og bassengets utforming (Mungasavalli & Viraraghavan 2006). Undersøkelser på flere rensebasseng i Sverige har vist at det er stor sammenheng mellom metallinnhold i sedimentene og størrelsen på bassenget (Starzec et al. 2005). Det er viktig oppholdstiden for vannet i bassenget er tilstrekkelig for at partiklene vil sedimentere, og at vannmengden under flom reduseres (Bækken et al. 2005). Analyser av kornstørrelsefordeling fra oppsamlet overvann har avslørt at store prosentandeler av sedimentene er egnet til suspendert transport (Jartun et al. 2008), og det kan skje at finpartikler transporteres gjennom sedimentbassengene og ikke sedimenterer før de når utløpet (McKenzie et al. 2008; Scholes et al. 1999; Starzec et al. 2005).

Rensegraden for metallene vil variere i ulike tider på året (Semadeni-Davies 2006; Westerlund et al. 2003). Sesongvariasjoner og kaldt klima er en utfordring angående effektiviteten til rensebasseng og deres evne til å holde igjen forurensninger (Helmreich et al. 2010). Etter hvert som et sedimentbasseng samler opp sediment med forurensninger vil det kunne være et potensial for utslipp av forurensninger ved at forurensninger remobiliseres som følge av endringer i miljøet (Clozel et al. 2006; Durand et al. 2004; Kamalakkannan et al. 2004). Metall bundet til ulike geokjemiske faser vil ha forskjellig potensial for å remobiliseres avhengig av ulike endringer i miljøet. For å vurdere potensial for remobilisering er det viktig å kjenne til de ulike geokjemiske faser i sedimentet, og en vurdering av ulike metall bundet til ulike geokjemiske faser kan gjøres ved å utføre sekvensiell ekstraksjon av metallene i sedimentet (Tessier et al. 1979).

I denne undersøkelsen skal det utføres sekvensiell ekstraksjon på sedimentsøyler fra Vassum rensebasseng som ligger langs E6 utenfor Oslo. Hensikten er å vurdere potensialet for remobilisering og biotilgjengelighet av metall (Zn, Cu, Pb, Cd og antimon (Sb)) under endringer i kjemiske forhold, og dermed et utslipp til Årungselva som er resipienten til dette bassenget. For å undersøke ekstraksjonsmønstre i sekvensiell ekstraksjon skal det utføres en multippel korrelasjonsanalyse, type "Principal Component Analysis" (PCA). Dette er for å se på likheter og ulikheter blant metallenes fraksjoneringsmønster nedover i sedimentprofilen og blant de ulike fraksjonene. Det skal også gjøres undersøkelser på totalt metallinnhold i sedimentene for å kunne si noe om en akkumulering av metall over tid og eventuelle

endringer i metallkonsentrasjoner, og en røngtendiffraksjon på leirfraksjonen i sedimentene for å kunne si noe om bindingsegenskapene til sedimentene i rensebassenget. I tillegg skal det utføres en analyse på porevann for å bestemme totalkonsentrasjoner av metall i porevannet. Dette er fordi biotilgjengelighet av metall i porevannet er relatert til metallinnholdet i sedimentene (Black et al. 2008; Du Laing et al. 2007), og er utsatt for samme miljø som sedimentene sammenlignet med de frie vannmassene (Hammond 2001). En undersøkelse på porevann vil gi et bedre estimat for biotilgjengelighet ved å avdekke labile metaller som er potensielt biotilgjengelige, men det må understrekes at for en grundig undersøkelse av biotilgjengelighet i porevannet bør man også se på metallspesiering samt størrelse- og ladning-fraksjonering, og ikke kun totalkonsentrasjoner (Chapman et al. 1998; Chapman et al. 2002).

Da Vassum sedimentasjonsbasseng og avrenning før og etter utløp tidligere har blitt undersøkt i flere studier, vil også tidligere funn som er interessant for denne oppgaven diskuteres sammen med resultatene under diskusjon av resultater.

2. Effekter på miljø og undersøkelse av sediment som mottar vegavrenning

2.1. Avrenning og forurensning fra veg

Tabell 1. Oversikt over metaller fra vegavrenning og deres kilder . Modifisert av Meland (2010)

	Kilde	Forurensningstoff	Referanser
Kjøretøy	Bremser	Ba, Cu, Fe, Mo, Na, Ni, Pb, Sb	Dongarra et al. 2009; McKenzie et al. 2009; Sternbeck et al. 2002; Thorpe & Harrison 2008
	Dekk (inkludert piggedekk)	Al, Zn, Ca, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, W, Hydrokarboner, PAH	Glaser et al. 2005; Lindgren 1998; McKenzie et al. 2009; Ravindra et al. 200; Sternbeck et al. 2002; Thorpe & Harrison 2008
	Katalysatorer	Pt, Pd, Rh	Ek et al. 2004; Whiteley & Murray 2005
	Karosseri	Cr, Fe, Zn (stål)	Taylor & Robertson 2009
	Forbrenning	Ag, Ba, Cd, Cr, Co, Mo, Ni, V, Sb, Sr, Zn, PAH (naphthalene), MTBE, BTEX	Brown & Peake 2006; Desta et al. 2007; Glaser et al. 2005; Lin et al. 2005; Marr et al. 1999; Ravindra et al. 2008; Wang et al. 2003; Weckwerth 2001
	Olje- og petroleumsøl, drypping, brukt smøremiddelolje	PAH (LMM)	Ravindra et al. 2008; Wang et al. 2000
Annet	Veioverflate (asfalt)	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Pb, Si, Sr, Ti, PAH, MTBE, BTEX	Brandt & de Groot 2001; Brown & Peake 2006; Sternbeck et al. 2002; Thorpe & Harrison 2008
	Avisende og støvdempende kjemikalier	Ca, Mg, Na, Cl, ferrocyanide	Aldrin et al. 2008; Novotny et al. 2008; Ramakrishna & Viraraghavan 2005; Viklander et al. 2003
	Veitstyr (for eksempel trafikkskilt, midtrabatter og lignende)	Zn	Thorpe & Harrison 2008
	Vaskemidler i tunnelvask	Tensider	Meland et al. 2010

Overvann kommer fra nedbør som ikke filtrerer til grunnen, men som istedenfor renner av på harde overflater som for eksempel vegdekker. Dette vannet kan inneholde høye konsentrasjoner av organiske miljøgifter, tungmetaller, suspendert materiale, plantenæringsstoffer og salter (Ramakrishna & Viraraghavan 2005; Roseth & Mæhlum 2009). De typiske metallene det har vært fokusert på i litteraturen i sammenheng med vegavrenning er hovedsakelig Pb, Cu, Cd, Zn, Fe (jern) og nikkel (Ni) (Opher & Friedler 2010), men fokus på andre metaller har økt i senere tid (tabell 1.). Antimon har i senere tid fått mer oppmerksomhet som en del av vegavrenning på grunn av toksikologiske effekter (Weckwerth 2001). En studie i Polen på en veg med høy trafikkintensitet viste høyere konsentrasjoner av tungmetaller i vegavrenning dagtid og dette var koblet med trafikkintensitet (Kimaszewska et al. 2007). Flere undersøkelser har vist økte forurensninger i vegavrenning koblet til økt ÅDT

(årsdøgnetrafikk) (Hares & Ward 1999; Opher & Friedler 2010). Ulike kilder for metallene er for eksempel bremsesystem, frostvæske, katalysatorer, drivstoff og slitasjeprodukt fra dekk og asfalt (tabell 1.). Dette samles opp i overvann og transporteres til bekker og grunnvann (Schipper et al. 2007).

I smelteperioder og med tidlig regnvær på senvinteren, ved maksimal tykkelse på isen og høy vannføring, blir oppholdstiden for vannet kort i anlagte rensebasseng langs vegene. Samtidig vil det ofte være avrenningsvann med høye konsentrasjoner av vegforurensninger fordi de har blitt oppkonsentrert i snøkantene i løpet av vinteren, og det er observert høyere andel konsentrasjoner av suspenderte metaller i vegavrenning under smelteperioden (Westerlund et al. 2003). Dette gjør sedimentbassengene mindre effektive i områder med vinterforhold hovedsakelig på grunn av økte vannmengder i smelteperioden (German 2003).

De fleste land som salter vinterstid bruker natriumklorid (NaCl) (Statens vegvesen 2010), og salt er dermed en viktig bestanddel av vegavrenning. Den største massetransporten av metaller fra vegavrenning skjer vinterstid, og konsentrasjonene øker når avisningskjemikalier brukes, men avisningskjemikalierne er ikke en kvantitativt viktig kilde i seg selv. Piggdekk sammen med vegsalt fører til en merkbar økning av spormetaller (kobolt (Co), wolfram (W), Pb, Cd, Zn) til vegavrenning på grunn av vegslitasje og slitasje på piggene (Bäckström et al. 2003; Helmreich et al. 2010). I tillegg vil en økning av salt føre til mer korrosjon av kjøretøy (Corvo et al. 2005; NRC et al. 1991).

2.2. Økologiske effekter fra vegavrenning

Metaller er ikke biologisk nedbrytbare (Walker 2001), men de kan transporteres og remobiliseres i ulike miljø, og akkumuleres i sediment (Wik et al. 2008). Det har blitt observert toksiske effekter på fauna i sediment som følge av metaller fra vegavrenning og en nedgang i populasjoner hos bunndyr som følge av høyt saltinnhold (Grapentine et al. 2008; Karlsson 2009; Maltby et al. 1995). Saltholdig vegavrenning kan forårsake en endring i tetthetsgradienter i vann fordi saltholdig vann har en høyere tetthet enn ikke-saltholdig vann, og legger seg derfor på bunnen (Bäckström, Mattis et al. 2004). På denne måten kan oksygentilførselen til bunndyr stoppe opp ved at det salte vannet på bunnen ikke inkluderes i innsjøens naturlige vannsirkulasjon (høst- og vårsirkulasjon) som tilfører mer oksygenrikt vann fra topp til bunn. I noen tilfeller vil også saltkonsentrasjonen i vannet over sedimentene være høy nok til at salt vann trenger inn til porevannet (Mayer et al. 2008; Novotny et al.

2008). I en undersøkelse på små dammer som mottar vegavrenning med høye saltkonsentrasjoner ble det funnet at toksisitet hos bunndyr i sedimentene oppsto som følge av økte konsentrasjoner av metaller i porevannet, men at økt biotilgjengelighet av noen metaller kom som følge av høye saltkonsentrasjoner i porevannet (Mayer et al. 2008). Også hos organismer som lever i de frie vannmassene er det rapportert om akutt toksisk effekt fra vegavrenning (Marsalek et al. 1999), men kroniske effekter vil også oppstå som følge av vegavrenning. Det ble i en undersøkelse funnet at fisk nedstrøms mottak for vegavrenning og tunnelvaskevann fra et sedimentbasseng hadde redusert vekst sammenlignet med fisk oppstrøms utløpet fra sedimentbassenget (Meland et al. 2010a). I en annen undersøkelse på sedimentbasseng som mottar vegavrenning og tunnelvaskevann, ble det observert en tydelig reduksjon på toksisiteten til utløpsvannet til bassenget, men det var fortsatt bevis på fysiologiske forstyrrelser på fisk plassert i eksponeringstanker selv der utslippet til sedimentbassenget var blandet med springvann. Dette var sannsynligvis forårsaket av ”multiple stressors”, det vil si at flere forurensninger i sammen gir effekter (Meland et al. 2010c). Tunnelvaskevann representerer en stor forurensning som en del av vegavrenning. Ved å bruke fisk som indikatormodell for undersøkelse av toksikologiske effekter fra tunnelvaskevann ble det funnet at Zn, Ni og Cu akkumulert i gjellene var korrespondert til mengde vegsalt (Meland et al. 2010c). De høye saltkonsentrasjonene i vannet (som var overført til eksponeringstanker) førte til en mobilisering av spormetallene i vannet. Vegavrenning og tunnelvaskevann i områder som saltes vinterstid representerer en blanding av forurensninger som i sammen gir negative effekter på dyr og miljø.

2.3. Metaller og deres spesiering

Tungmetall og spormetall er betegnelser som ofte brukes om hverandre, også i denne oppgaven, men det er ulike betydninger. Tungmetall er betegnelsen på metaller med tetthet på mer enn 5 g/cm³, men brukes også ofte for å betegne giftige metaller. Et eksempel på hvor metall som ofte betegnes tungmetall uten å være det, er aluminium (Al) og arsen (As). Spormetall spiller en viktig rolle for liv ved at noen av de er essensielle i små mengder som en del av ulike enzymatiske og metaboliske prosesser, men de kan være giftige ved høyere doser for ulike livsformer (Walker 2001). Mange av disse (toksikologiske) effektene avhenger sterkt av hvilken tilstandsform metallet befinner seg i. De kjemiske formene til metallene varierer stort i toksisitet, evne til transformasjon og biotilgjengelighet (Jonnalagadda & Rao 1993). De ulike formene et metall kan opptre i betegnes spesier (Templeton et al. 2000) eller

Kapittel 2. Effekter på miljø og undersøkelse av sediment som mottar vegavrenning

tilstandformer. Kjemiske spesier er en spesifikk form av et grunnstoff definert etter isotopisk sammensetning, elektronisk nivå eller oksidasjonsnivå, og sammensetning eller molekylær struktur (Templeton et al. 2000). Metallets fordeling blant de ulike tilstandsformene har stor påvirkning på hvordan metallet opptrer i ulike miljø, for eksempel i akvatisk miljø (tabell. 2). En transformasjon av spesie skjer når grunnstoffet endrer tilstandsform og på denne måten transporteres inn i et nytt miljø, som en del av kretsløpet til grunnstoffene (Templeton et al. 2000). Spesieringen til metallene i fangdamsedimentene resulterer fra en rekke parametere. Mobilisering av tungmetaller er sterkt påvirket av to hovedvariabler: pH og redokspotensialet (Eh). Prosesser som kontrollerer disse parameterne kontrollerer også den partikulære bindingsformen til metallet, og deres transformasjoner ved endrede forhold (Black et al. 2008; Calmano 2005). Dette virker inn på mobilitet, løselighet og transport av metall i et sedimentasjonsbasseng (Karlsson 2009).

Tabell 2. Oversikt over teoretiske tilstandsformer av metall i vannsystemet. Kun uorganiske spesier er inkludert og koordinasjon med vannmolekyler er ikke inkludert. Betegnelsen sw viser til tilstandsformen også er tilstede sjøvann (sjøvann pH er tilnærmet 8). Noen nøytrale tilstandsformer som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ og MnO_2 er uløselige og vil være tilstede som kolloider selv når metallkonsentrasjonen er veldig liten. Tabellen er modifisert av VanLoon et al. (2005).

	pH = 4		pH = 7		pH = 10	
	Oksiderende miljø	Reduserende miljø	Oksiderende miljø	Reduserende miljø	Oksiderende miljø	Reduserende miljø
Natrium	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+
Magnesium	Mg^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+} , MgSO_4^0 (sw)	Mg^{2+} , MgSO_4^0 (sw)	Mg^{2+}	Mg^{2+}
Kalsium	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+} , CaSO_4^0 (sw)	Ca^{2+} , CaSO_4^0 (sw)	Ca^{2+}	Ca^{2+}
Krom	HCrO_4^-	CrOH^{2+}	HCrO_4^- , CrO_4^{2-}	CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Mangan	Mn^{2+}	Mn^{2+}	MnO_2^0 , MnCl^+ (sw)	Mn^{2+} , MnCl^+ (sw), MnSO_4 (sw)	MnO_2^0	MnCO_3^0
Jern	FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	Fe^{2+} , FeCO_3^0	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$
Kobolt	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{2+} , CoCO_3^0	CoCO_3	Co_3O_4	CoCO_3
Nikkel	Ni^{2+} , NiSO_4^0	Ni^{2+}	Ni^{2+} , NiHCO_3^+ , NiCl^+ (sw)	Ni^{2+} , NiHCO_3^+ , NiCl^+ (sw)	NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$, NiCO_3	NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$, NiCO_3
Kobber	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+} , CuOH^+ , CuHCO_3^+ , CuCl^+	Cu^{2+} , CuOH^+ , CuHCO_3^+ , CuCl^+	$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
Sink	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, ZnCl^+ (sw)	Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, ZnCl^+ (sw)	$\text{Zn}(\text{OH})_2^0$	$\text{Zn}(\text{OH})_2^0$
Bly	Pb^{2+} , PbSO_4^0	Pb^{2+}	Pb^{2+} , PbOH^+ , PbHCO_3^+ , PbCl^+ (sw), PbSO_4^0 (sw)	Pb^{2+} , PbOH^+ , PbHCO_3^+ , PbCl^+ (sw)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$

2.4. Mobilitet og biotilgjengelighet

Oppløste eller svakt adsorberte metaller kan være lett tilgjengelige for planter og akvatiske organismer, mens metaller bundet krystallinsk til primære eller sekundære mineraler ikke er tilgjengelig for biota, om ikke mineralene gjennomgår geokjemisk forvitring. Mellom disse to ytterpunktene finnes varierende amorfe (struktureløse), faste materialer som endres gjennom diagenese, og kolloider som dannes eller aggregeres. En god del av metallene er bundet til disse reaktive partiklene og er potensielt mobile og biotilgjengelige, siden metallene endrer egenskaper under ulike forhold i miljøet (Calmano 2005). Naturlige og menneskelagde kompleksdannende ligandere, for eksempel humus og fulvus-syrer, nitrilotriacetate (NTA) eller ethylenediaminetetraacetate syre (EDTA), kan også holde metaller i løsning (Nowack et al. 2001). Det skilles mellom tilstandsformer med lavmolekylær masse (LMM-spesier) ($<0,45\mu\text{m}$) som ioner, molekyler og komplekser, og tilstandsformer med høymolekylær masse (HMM-spesier). HMM-spesier kan være kolloider, polymerer, pseudokolloider og partikler. LMM-spesier er mer mobile og potensielt biotilgjengelige enn HMM-spesier (Salbu 2009).

De mest tydelige effektene av diagenese kan observeres i porevannet til sedimentene (Calmano 2005; Chapelle et al. 2009; Hammond 2001). En av de viktigste reaksjonene som bestemmer metallenes tilstandsformer i sediment, er mineralisering av organisk materiale ved nedbygning av sediment, og dette er hovedsakelig biologisk kontrollert. Organisk materiale oksideres av den elektronakseptoren som gir den største endring i fri-energi per mol av organisk karbon. Når denne oksidanten er oppbrukt, vil oksidering fortsette ved å bruke nest mest effektive oksidant (Calmano 2005). Oksygeninnholdet i dybden avhenger av oksygenets diffusjon nedover i vannet, og grad av konsumert organisk materiale av aerobiske nedbrytere. Det vil være et forbruk av oksygen så lenge det er nok tilgjengelig for oksidasjonsprosessen. I det sub-oksiske laget forgår det reduksjon av mangan(IV)oksid (MnO_2) og nitrat (NO_3^-) samtidig. Etter konsumering av NO_3^- og reaktiv MnO_2 blir oksideringen drevet av jernoksid-reduksjon og sulfat-reduksjon i det anoksiske laget, og til slutt av metan(CH_4)-fermentering (Calmano 2005).

Endring i fast materiale i forhold til porevannssammensetninger (diagenese) og fysiske-kjemiske parametre (pH, konduktivitet, oksygeninnhold, redokspotensial) kan påvirke mobiliteten, og dermed fordelingen av tungmetaller mellom den løste og faste fase (Calmano 2005). De fysiske og geokjemiske forhold er derfor viktig angående metallenes tilstandsformer, og derfor er porevann og de geokjemiske faser meget viktig for studie av biologiske og kjemiske transformasjonsprosesser i akvatiske system.

Biotilgjengelighet kan defineres som en forbindelse som har potensial for opptak i en organisme (Hare 1992) eller forbindelser som kan absorberes i en organisme ved å krysse biologiske membraner (Fairbrother et al. 2007). Siden kjemisk opptak varierer blant ulike organismer ved at ulike organismer har ulike morfologiske, fysiologiske og biogeokjemiske egenskaper trengs det en mer omfangsrik definisjon som inkluderer variasjonene blant ulike organismer og miljø (Erickson et al. 2008). Derfor har Erickson et al (2008) beskrevet flere punkter som må inkluderes ved definisjon av biotilgjengelighet som innebærer at det må refereres til en spesifikk total kjemisk konsentrasjon i den aktuelle organismen (enten hele organismen eller i et organ/vev eller en kjemisk konsentrasjon assosiert med en spesifikk reseptor i organismen), eksponeringsveger må spesifiseres, og i tillegg må det refereres til en spesifikk konsentrasjon i det angitte miljøet (totalkonsentrasjon eller bakgrunnskonsentrasjon). Det vil også være ulike stadier i året der en gruppe organismer er mer sårbare for forurensninger, for eksempel i klekkerifasen (Kater et al. 2000). En økning i biotilgjengelighet under en slik sårbar periode vil forverre situasjonen.

Ved tolkning av biotilgjengelighet er det diskusjon rundt om kvantitet (lageret av metall i fast fase) eller intensitet (aktiviteten av metallene i jordløsningen) er best å måle på for å gi den beste indikasjonen på potensialet for biologisk opptak i organismer. Ved opptak av metallioner fra væskefasen forventes intensiteten å korrelere best med opptakspotensialet (Niyogi & Wood 2004). Dette kompliseres av situasjoner hvor betydelig desorpsjon fra fast fase i jord eller sediment fører til biotilgjengelighet (Degryse et al. 2005). Dessuten kan reaktive metaller i fast fase være meget kritisk i organismer som fordøyer partikler. Etter de første ekstraksjonsstegene i sekvensiell ekstraksjon (metall i vannløselig fase og elektrokjemisk utbyttbar fase) er sekvensiell ekstraksjon hovedsakelig en undersøkelse av metall i den faste fase som foreksempel i karbonater, oksider, organisk materiale og restfraksjon (ikke-tilgjengelig) (Young et al. 2005). Det har blitt utført forsøk der resultater fra sekvensielle ekstraksjonsprosedyrer har blitt undersøkt med multippel regresjon sammen med målt biotilgjengelighet hos planter, og det ble funnet at de løselige fraksjoner i sekvensiell ekstraksjon med Tessiers metode forklarte hovedandelen av metallopptaket (Qian et al. 1996; Young et al. 2005).

2.5. Sekvensiell ekstraksjon på sediment

I en undersøkelse hvor man skal finne et grunnstoff sitt potensial for påvirkning på miljøet er det ikke tilstrekkelig å kun bestemme totalinnholdet i prøven (Salbu 1991). Ofte er det vanskelig eller ikke mulig å bestemme konsentrasjonene av ulike kjemiske spesier som summerer opp hele totalkonsentrasjonen av et grunnstoff i for eksempel sediment, jord eller vann (Templeton et al. 2000). Dette skyldes ofte at tilstandsformene i en prøve ikke er stabile nok fordi grunnstoffets fordeling blant ulike tilstandsformer kan endres under måleprosessen (Tessier et al. 1979). Som følge av et stort antall individuelle spesier (som i sammensetninger mellom metall og humus) kan det være umulig å bestemme spesiering (Templeton et al. 2000). Derfor kan man i stedet identifisere ulike klasser av tilstandsformer av et grunnstoff og bestemme grunnstoffets sum i hver klasse. Dette kalles fraksjonering. Fraksjonering er en prosess med klassifisering av en analytt eller gruppe med analytter fra en prøve etter fysiske egenskaper (størrelse, løselighet) eller kjemiske egenskaper (bindinger, reaktivitet). Det er fordelaktig å måle totalkonsentrasjon av et grunnstoff for å kunne verifisere massebalansen man oppnår med fraksjoneringen (Templeton et al. 2000). Det er mange ulike metoder for å oppnå fraksjonering av metaller. Noen metoder benytter seg av svake løsninger for å kun gi en simulering av jordløsning eller porevann, mens andre metoder benytter seg av reagenser for ekstraksjon med økende kapasitet for remobilisering av metaller (syreløsninger, kompleksdannende reagenser og sekvensielle ekstraksjonsprosedyrer). Kongevann (miks av salpetersyre (HNO_3) og hydrogenklorid (HCl)), HNO_3 og andre syreløsninger brukes til ekstraksjon av totalt metallinnhold i sediment eller jordprøver (Sahuquillo et al. 2003). De fleste slike metoder er basert på ulikheter i grunnstoffenes tilstandsformer ved å skille dem ut fra elektrokjemiske og/eller kinetiske egenskaper (Templeton et al. 2000). Diskrimineringen kan være mer eller mindre selektiv, men er ikke absolutt (Templeton et al. 2000). En vurdering av grunnstoffets potensial for påvirkning fra miljøet (som ved økt ionestyrke eller flom) kan utføres uten å bestemme tilstandsform og selv om metodene er operasjonelt definerte (Bäckström, M. et al. 2004). Det er utarbeidet flere skjema for sekvensiell oppløsning av metall bundet til spesifikke substrater i sediment i elv eller sjø, og som blir påvirket av variasjoner gjennom året (Templeton et al. 2000). Typiske substrater er som følger:

- Karbonater av kalsium, magnesium eller jern, som løses opp ved en nedgang i pH

- Jern eller mangansubstrater tilstede i sedimentene som endrer adsorpsjonskapasitet som følge av endring i redoksforhold, og danner enten jernsulfider eller jernoksyhydrater som frigir metall som er utfelt eller adsorbent.

- Organisk materiale tilstede i sedimentene som sakte brytes ned, og dermed frigir inkorporerte metaller

- Silikater og andre ildfaste mineraler (betegnes restfraksjon). Disse kan inneholde en stor andel metallkonsentrasjoner, men vil ikke frigis til det akvatiske miljøet.

Hvordan metallene ligger bundet i sedimentene bør gjenspeiles i fraksjonsmønstre for metallene under sekvensiell ekstraksjon. Selv om ikke sekvensiell ekstraksjon kan gi spesifikk informasjon om geologiske faser, så gir det en indikasjon på hvordan metallene ligger bundet, og hvilke som påvirkes av samme endringer i ionestyrke, pH og redoksforhold. Dermed kan man si noe om hvilke metaller som potensielt er utsatt med hensyn på biotilgjengelighet (Tessier & Campbell 1987).

Gjennomførelse av sekvensiell ekstraksjon er prosedyreavhengig og det er derfor lagt mye arbeid i standardisering og verifisering av metoder for dette (Young et al. 2005). De seneste publikasjoner som forsøker å bruke sekvensiell ekstraksjon til å bestemme metaller bundet til spesifikke faser i jord eller sediment har tatt i bruk variasjoner fra grunnleggende protokoller; ”The schemes of Tessier et al” (1979) og ”The standards measurements and testing programme (tidligere BCR) (Quevauviller 1998; Young et al. 2005). Uansett forskjeller, har begge skjemaene essensielt de samme metallfraksjoner. BCR-metoden er opprinnelig laget for sedimenter og er presentert i et system med 3-4 steg hvor den utbyttbare fraksjonen og karbonatfraksjonen er kombinert, og restfraksjonen er satt til som et ekstra steg. Tessier-skjemaet var opprinnelig utviklet for fluviale sedimenter, men har også blitt mye brukt på jord (Young et al. 2005). BCR-metoden bygger på Tessiers metode.

3. Områdebeskrivelse og metode

3.1. Vassum rensedbasseng

Vassum rensedbasseng ligger langs E6, sør for Oslo i Ås kommune. Bassenget ble bygd i år 2000. Bassenget er et overvannsbasseng og består av et separat sedimentasjonsbasseng og et hovedbasseng (figur 1). Bunnen i sedimentasjonsbassenget er støpt i betong. Hovedbassengets bunn er bygd opp av et lag sand over pukk som igjen ligger over masse bestående av leire. Bassenget mottar vaskevann fra tre tunneler; Nordy- (3,8 km, to løp), Smihagen- (0,95 km, ett løp) og Vassumtunnelen (0,85 km, to løp), samt avrenning fra vegareal (tabell 3). Anlegget er dimensjonert for å gi en teoretisk oppholdstid på 5 døgn. Hensikten er å rense overvann og vaskevann før det renner ut i Årungselta og Årungen (Amundsen et al. 2002). Årungselta har en levedyktig bestand av laks og sjøørret og er sårbar for forurensningstilførsler (Meland et al. 2010a)



Figur 1. Oversikt-bilde fra Vassum rensedbasseng (Google earth) med kartbilde (Nasjonal Vegdatabank (NVDB)) som viser forstørret bilde av bassenget. Rødfargede tall angir prøvepunkt for sedimentsøyler 1-3. Blå bokstav angir prøvepunkt for sedimentsøyler A-F brukt til porevannsprøver.

Tabell 3. Oversikt over ÅDT og avrenningsareal på veg som drenerer til Vassum rensebasseng sammen med dybde, volum og overflateareal av bassenget (Amundsen et al. 2002).

	Sedimentasjonsbasseng	Hovedbasseng	Totalt
ÅDT			26.000
Avrenningsareal (daa)			17
Dybde (m)	0,2-1,2	0,6-1,2	
Overflateareal (m ²)	50	500	550
Volum ved tørrvær (m ³)	40	500	440



Figur 2. Bilde av Vassum rensebasseng i april 2011 med Norby-tunnelen i bakgrunnen (Foto: Malin Torp).

3.2. Metode

3.2.1. Uttak av sedimentprøver og porevannsprøver

Sedimentsøyler 1-3 og sedimentsøyler A-F til porevannsprøver ble hentet ut fra Vassum sedimentasjonsbasseng 22. oktober 2010 av Elin Lovise Gjengedal og Tore Krogstad. Prøvepunkter er illustrert i figur 1. Til uttak av sedimentsøylene 1-3 ble det brukt pleksiglassrør (indre diameter: 4,5 cm, lengde: 50 cm) som ble slått ned i sedimentene. For sedimentsøylene A-F ble det brukt et sylindrisk prøvebor med plass til to avkuttete plastsylindere (diameter: 5 cm, lengde: 9,5 cm) som ble fylt med sediment når slått ned i sedimentene.

Porevann ble sentrifugert ut fra plastsylindrene med sedimentprøvene A-F. Porevannprøvene ble sentrifugert ut i bunnen på sentrifugerørene hvor vannet samles opp (merket 3 i figur 3). Fire blankprøver ble fylt opp i bunnen på samme type sentrifugerør som prøvene, og i samme mengde som sentrifugert porevann (ca 50 ml) uten å være i kontakt med andre deler av sentrifugerøret. Sentrifugerørene var syrevasket på forhånd.



Figur 3. Bildeserie som viser sentrifugerør brukt til å sentrifugere ut porevann fra sedimentprøver. Første bilde til venstre viser røret sammensatt med nummerering fra 1-3 på ulike deler. Bildet i midten viser alle delene hver for seg. Bildet til høyre viser den perforerte platen (merket 3) som befinner seg nederst i røret merket med tallet 2. (Foto: Malin Torp).

3.2.2. Søyle 3 - Sjikting, homogenisering og glødetap

Søyle 3 ble tatt ut for sjikting, tørking og bestemmelse av glødetap. Søylene ble satt i et stativ etter optining. Proppen under ble fjernet først, deretter ble det satt inn en annen propp med skaft underifra før proppen som sitter på toppen fjernes. Deretter ble sedimentlaget dyttet oppover i søylene og kuttet av for hver 2,5 cm med en stålskive. Metallskiven ble skylt med de-ionisert vann mellom hvert sjikt for å unngå krysskontaminering. Hvert sjikt ble lagt i plastkopper med skrulokk (Boks Polypropylen 125 ml). Prøvene av sediment ble rørt om med en glasstav for å hindre at en tykk skorpe skulle dannes ved tørking. Glasstaven ble skylt med

de-ionisert vann og tørket av med papir mellom hver prøve. Sedimentprøvene ble deretter satt til tork i tørkeskap (Memmet Modell U30) på 105 °C til neste dag. Sedimentprøvene ble tatt ut av plastkoppene og overført til plastposer med zip-lås. De ble deretter knust ved bruk av en rulle (figur 4) for å få de homogenisert. Deretter ble det innveid 2 gram sediment på analysevekt (Sartorius, 110-0,1 mg. Typ:1801) i tarerte digler, og prøvene ble satt i glødeskap (Carbolite ESF3) på 550 °C i 3 timer, før de ble veid på nytt og glødetap utregnet. Glødetap er korrigert for leirinnhold ved bruk av data fra tidligere undersøkelser (Leistad 2007) som angir et leirinnhold på 8%.



Figur 4. Bilde av rulle brukt til knusing og homogenisering av sediment. (Foto: Malin Torp).

3.2.3. Søyle 2 - Sjikting, homogenisering, glødetap og forbehandling til sekvensiell ekstraksjon av sediment

Søyle 2 ble også tatt ut for sjikting, tørking og bestemmelse av glødetap slik som beskrevet for søyle 3, men er i tillegg brukt i sekvensiell ekstraksjon og røngtendiffraksjon. Denne søylen var mer bløt enn søyle 3. Derfor ble søylen ble etter opptining inndelt i tre lag på 10 cm hver ved å skyve sedimentsøylen ut av røret med en propp langs en flate og kutte av med en stålskive slik som for søyle 3. Sedimentprøvene ble lagt i begre med sølvfolie, og ble satt i tørkeskap (Fermud tørkegrader) på 40 °C i 3 døgn. De ble deretter tatt ut, knust og homogenisert med en rulle før bestemmelse av glødetap slik som beskrevet med søyle 3. Resten av de homogeniserte prøvene ble siktet med 2 mm sikt. Deretter ble 2 gram av de siktede prøvene inneveid i 50 ml sentrifugerør med propp (Nalgalene Centrifuge Ware, Nalge) for sekvensiell ekstraksjon. For innvekter, se vedlegg 1, tabell 1.

3.2.4. Forbehandling til røngtendiffraksjon

Det ble utført røngtendiffraksjon på leirfraksjonen (<2 µm) fra søyle 2 etter metode av Øgaard og Krogstad (2005). Det ble veid opp 10 gram prøve (Sartorius modell BP2100S) fra hvert sjikt (0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm) fra søyle 2 i 800 ml begerglass. For å fjerne organisk materiale ble det tilsatt 50 ml 10% H₂O₂ (ultrapure), og dette ble stående et døgn for å reagere

før oppvarming på 60 °C på varmeplate til ingen reaksjon lenger kunne observeres. Deretter ble det tilsatt 100 ml de-ionisert vann og Calgon-løsning ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) for å dispergere prøven med bruk av en motor-rører. Separasjon av leirfraksjonen ble utført med sedimentering. Suspensjonen ble overført til separasjonsflaske og fylt opp med vann til et punkt som er beregnet slik at det som ligger i løsning mellom dette punkt og et avtappingsrør på et lavere punkt i flasken er leirfraksjonen (2 μm) etter 6 timer. Flaskene ble ristet opp og tappet av etter 6 timer. Dette ble samlet opp i begerglass og tilsatt 5 ml magnesiumacetat ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) for å felle ut leirpartiklene. Det samme ble repetert en gang til. Væsken over de utfelte leirpartiklene ble deretter helt av, og de utfelte leirfraksjonene til hver prøve ble overført til telleglass klar for analyse av leirfraksjonens mineralogiske sammensetning med bruk av røngtendiffraksjon med diffraktometer (Philips PW 1710 diffraktometer med Cu-stråling, grafittmonokromator og spalte med 1 ° divergens). Røngtendiffraksjonen ble utført av Leif Vidar Jacobsen ved IPM, UMB. Prøvene tørkes ved romtemperatur, behandles med ethylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) og varmes på 300 og 500 ° C i 1 time. Semi-kvantitativ bestemmelse av leirmineraler ble utført med identifikaasjonsskjema for leirmineraler (vedlegg V).

3.2.5. Sekvensiell ekstraksjon på sediment

Sekvensiell ekstraksjon etter metode av Oughton et al (1992), som er en modifisert metode av Tessier et al (1979), ble utført på sedimentene fra søyle 2. Forskjellen fra Tessier sin metode ligger i type ekstraktanter. I Tessier sin metode er ikke fraksjon I med vann inkludert, og i andre trinn brukes magnesiumklorid (MgCl_2) og natriumacetat (NaOAc) pH 5 istedenfor henholdsvis ammoniumacetat (NH_4OAc) pH 7 i trinn II (lett ekstraherbare metaller) og NH_4OAc pH 5 i trinn III (reversibelt bundne metaller) noe som er ugunstig med tanke på saltkonsentrasjoner ved måling på ICPMS. I restfraksjon i Tessiers metode brukes hydrogenfluorid (HF) og perklorisyre (HClO_4), mens det i denne undersøkelsen brukes HNO_3 noe som er nødvendig på grunn av sikkerhetsmessige årsaker. Det er også ulikheter i innvekt av sediment ved at jord:væske-forholdet er lavere i Tessiers metode, men Tessier et al (1979) anbefaler et høyere jord:væske-forhold for å senke deteksjonsgrensene (LOD). Metoden skal representere følgende fraksjoner av metaller:

I: Vannløselige metaller.

II: Elektrostatisk bundet eller lett ekstraherbare metaller.

III: Metall reversibelt bundet i sedimentet.

IV: Metall bundet til lett reduserbare komponenter (Fe-, Mn-oksider).

V: Metall bundet til oksiderbare komponenter som organisk materiale og sulfider.

VI: Metall som er oppløselig i sterkt oksiderende syre (restfraksjon).

Ekstraksjonen ble utført i følgende trinn beskrevet i tabell 4.



Figur 5. Bilde som viser oppsett under sekvensiell ekstraksjon. Filtrene er dekket med laboratoriepapir for å hindre kontaminering når de ikke er i bruk (Foto: Malin Torp).

Sekvensiell ekstraksjon ble utført til og med steg V. Her skjedde en eksoterm reaksjon da prøvene ble varmet opp for raskt etter tilsetning med H_2O_2 . Prøvene var blitt overført til Erlenmeyer-kolber (150 ml) slik prosedyren tilsier, men mange av prøvene steg over kanten av kolbene. De ble tatt ut av sandbadet og satt på ur-glass. Etter reaksjonen avtok ble det forsøkt å skrape tilbake tapt sediment til E-kolbene.

Sedimentløsningen ble vasket over igjen slik metoden tilsier, men det ble liggende mye igjen i E-kolbene. Dette ble vasket over igjen under vaskesteget med 10 ml vann. Prøvene ble deretter sentrifugert og filtrert som vanlig, men steg VI ble da ikke utført fordi usikkerheten i steg V stiger på grunn av tapt væske og sediment, noe som gjør jord:væske-forholdet feil.

Ekstraksjonen er derfor utført på nytt. I steg V (forsøk 2) ble prøvene denne gang stående med H_2O_2 over natta for å reagere slik at en eksoterm reaksjon unngås når prøvene varmes opp. Alle sedimentprøvene (sentrifugerørene) ble satt i tørkeskap (Termaks, type TS8136) på $60^\circ C$ i to dager for deretter å veies (Sartorius A 200 S, analysevekt).

Tabell 4. Sekvensiell ekstraksjonsprosedyre brukt i denne undersøkelsen.

Steg	Metodebeskrivelse og reagenser
1.	(I) 3 paralleller med 2 gram tørket og siktet (2 mm) prøve sediment fra hvert av de tre sjiktene fra søyle 2 ble veid inn i 50 ml sentrifugerør (Polypropylene Nalgalene) og ble tilsatt 20 ml vann (deionisert). Prøvene ble deretter satt på horisontalt rullebord (RM5 Assistent 348) i romtemperatur i 1 time.
2.	Prøvene ble sentrifugert (Beckman, Modell J2-21M Induction drive centrifuge) i 25 minutter på 11 000 G, og sentrifugatet ble filtrert gjennom filtertrakt med blått-bånd filter (Schleicher & Schuell foldefilter, diameter 12,5 cm) og samlet i telleglass på 20 ml (Super polyetylen vials, Packard Canberra Comp) med skukork.
3.	Prøvene ble vasket med 10 ml vann, sentrifugert på nytt og sentrifugatet ble filtrert gjennom samme filter som de foregående prøvene. Vaskevannet samles sammen med væsken med ekstrahert prøve i det tilhørende steget under inndamping senere i metoden.
4.	(II) Prøvene ble tilsatt 20 ml 1M NH ₄ OAc, pH 7. Prøvene ble deretter ristet opp og satt på rullebord i romtemperatur i 2 timer.
5.	Steg 2 og 3
6.	(III) Prøvene ble tilsatt 20 ml 1M NH ₄ OAc, pH 5. Prøvene ble ristet opp og satt på rullebord i romtemperatur i 2 timer.
7.	Steg 2 og 3
8.	(IV) Prøvene ble tilsatt 20 ml 0,04 M hydroksylaminhydroklorid (NH ₂ OH·HCl) i 25% (v/v) eddiksyre (HAc). Prøvene ble ristet opp og satt i vannbad (Grant SUB28) på 80 °C i 6 timer
9.	Steg 2 og 3
10.	(V) Prøvene ble helt over i Erlenmeyerkolber og porsjonsvis og forsiktig tilsatt (5*3) 15 ml 30% (v/v) hydrogenperoksid (H ₂ O ₂) ved pH 2 (justert med HNO ₃). Prøvene ble deretter satt i sandbad i totalt 5,5 timer med sakte oppvarming til 80 °C etter å ha reagert litt på forhånd.
11.	Deretter i samme steg ble prøvene vasket tilbake til sentrifugerørene med 5 ml 3.2 M NH ₄ OAc i 20% HNO ₃ . Det ble brukt 2 ml vann ekstra for å overføre mer. Prøven ble deretter satt på rullebord i romtemperatur i 0,5 time.
12.	Steg 2 og 3. Her ble vaskevannet brukt til å vaske tilbake resten av prøven fra E-kolbene.
13.	(VI) Prøvene ble tilsatt 20 ml 7M HNO ₃ og satt i vannbad på 80 °C i 6 timer
14.	Steg 2 og 3
	Det gjenstående er restfraksjon

Ekstraksjonsprøvene ble dampet til tørrhet på sandbad, tilsatt 2 ml HNO₃ og dampet til tørrhet (på ca 100 °C) i 3 omganger. Alle prøvene unntatt prøvene fra siste steg (VI) i forsøk 2, ble tilsatt 5 ml HNO₃ og 250 µl internstandard (Rh (Rhodium), In (Indium), Te (Tellurium) og Tl (Thallium)), og dekomponert med UltraCLAVE® (MILESTONE UltraCLAVE® Mod. Act. 33) og fortynnet til 50 ml. Grafisk framstilling av program for UltraCLAVE® ligger som

vedlegg II. Prøvene fra fraksjon VI er tilsatt 1,25 ml internstandard og 5 ml HNO₃ og fortynnet til 50 ml. Prøvene tilsettes internstandard for å korrigere for tap av analytt under prøvepreparering til UltraCLAVE®. Ved analyse på ICPMS kan det oppstå drift i instrumentet, det vil si midlertidige variasjoner i intensiteten, slik at internstandard brukes til å normalisere alle data mot en isotop som enten ikke finnes eller kun er i neglisjerbar konsentrasjon i prøven. For å korrigere for drift brukes forholdet mellom analytt og internstandard. Hvilke isotoper som skal brukes i interstandarden velges ut ifra likhet i masseområdet og ionisasjonspotensial sammenlignet med analyttene. Det velges flere isotoper for å dekke størst mulig spekter av masseområdene. Erfaringsmessig fungerer Rh best på jord og sediment da de (jord eller sediment) kan inneholde litt Tl og tinn (Sn) som har overlapp med In (Jensen 2011, pers med). Prøvene ble målt på ICPMS (Perkin Elmer Sciex Elan 6000) og analysert for følgende grunnstoff: Zn, Cu, Cd, Sb, og Pb.

Alt glassutstyr er syrevasket og syre-kvalitet er ultrapure. I alle løsningene brukt i ekstraksjonen er det brukt de-ionisert vann (produsert ved omvendt osmose og ionebyttekolonne). Dette er også brukt i vaskestegene, og dette vil derfor representere en systematisk feil om vannet er forurenset. For HNO₃ brukes konsentrert (65 % (v/v)), Sub-boiled ultrapure syre, destillert ved IPM, UMB.

Til forkastning av uteliggere i en målerekke ble metoden til Dean & Dixon, Dixon's Q test brukt på verdier for blankprøver i sekvensiell ekstraksjon (det var få tilfeller av uteliggere). For analyseresultater hvor blankprøver har verdi over LOQ (Standardavvik * 10), er blankverdiene trukket fra verdiene til prøveresultatene der hvor variasjonene representert ved standardavviket er liten (det var få tilfeller hvor det måtte trekkes fra). For verdier av metallkonsentrasjoner under LOD (standardavvik * 3) og LOQ fra sekvensiell ekstraksjon er verdiene ved videre bruk av statistikk erstattet med henholdsvis LOD/2 og LOQ/2. Dette er en vanlig metode som er brukt av mange ved statistikk på data med verdier under LOD og LOQ (Helsel 1990), men dette kan ha sine begrensninger, og vil omtales under diskusjon.

3.2.6. Fullstendig elementanalyse i sediment oppsluttet i hydrogenfluorid

Det ble veid inn 0,2-0,3 gram sediment (Sartorius A 200 S, analysevekt) fra søyle 2.

Referansemateriale som ble benyttet var "San Joaquin Soil" (National Institute of Standards and Technology 2003), "1646 Eustarine Sediment" (National Bureau of Standards 1982) og "soil NCS DC 73325" (China National Analysis Center for Iron and Steel 2004). For

innvekter, se vedlegg 1, tabell 2. Det er også brukt 0,230 mg/l internstandard (Rh, In, Te og Tl). Det ble tatt ut 3 paralleller fra hvert sjikt i søylen og 5 blanke er inkludert. Alle ble tilsatt 5 ml HNO₃, 250 µl internstandard og 1 ml HF. Alle løsningene er fortynt til 50 ml. Det ble tilsatt 6 ml borsyre (H₃BO₃) etter dekomponering på UltraCLAVE® for å nøytralisere hydrogenfluoriden. Prøvene ble analysert på ICPMS for bestemmelse av følgende grunnstoff: Zn, Cu, Cd, Sb og Pb. Prøvene ble analysert på ICPOES (Perkin Elmer Optima 5300 DV) for bestemmelse av følgende grunnstoff: Cu og Zn. Resultatene fra total elementanalyse på sediment brukes som referanse for sekvensiell ekstraksjon ved at mengde metall ekstrahert med hydrogenfluorid representerer den totale mengde av metaller som kan ekstraheres ut fra sedimentet under sekvensiell ekstraksjon. Bestemmelse av metaller (Cd, Sb, Pb, Cu, og Zn) fra fullstendig elementanalyse på sediment ble utført på ICPMS samtidig med bestemmelse av metaller i prøver fra sekvensiell ekstraksjon. Den instrumentelle analysen ble utført av Karl Andreas Jensen på ICPMS og Solfrid Lodne på ICPOES.

3.2.7. Bestemmelse av totale grunnstoffkonsentrasjoner i porevann

Porevannsprøvene ble tatt ut av frysen for å tines. Det viste seg at blankprøvene hadde sprekker i rørene, og for at de skulle kunne sentrifugeres, måtte disse helles over i nye rør. Prøvene ble deretter satt til sentrifugering (Heraeus) i 10 minutter med rotasjon 3000 rpm. Det ble deretter overført ca 10 ml til 15 ml plastrør (PP) ved bruk av plastpipetter (Pasteur pipet 7 ml). Det ble brukt én pipette per rør for å unngå krysskontaminering. Det ble deretter tilsatt 5% HNO₃.

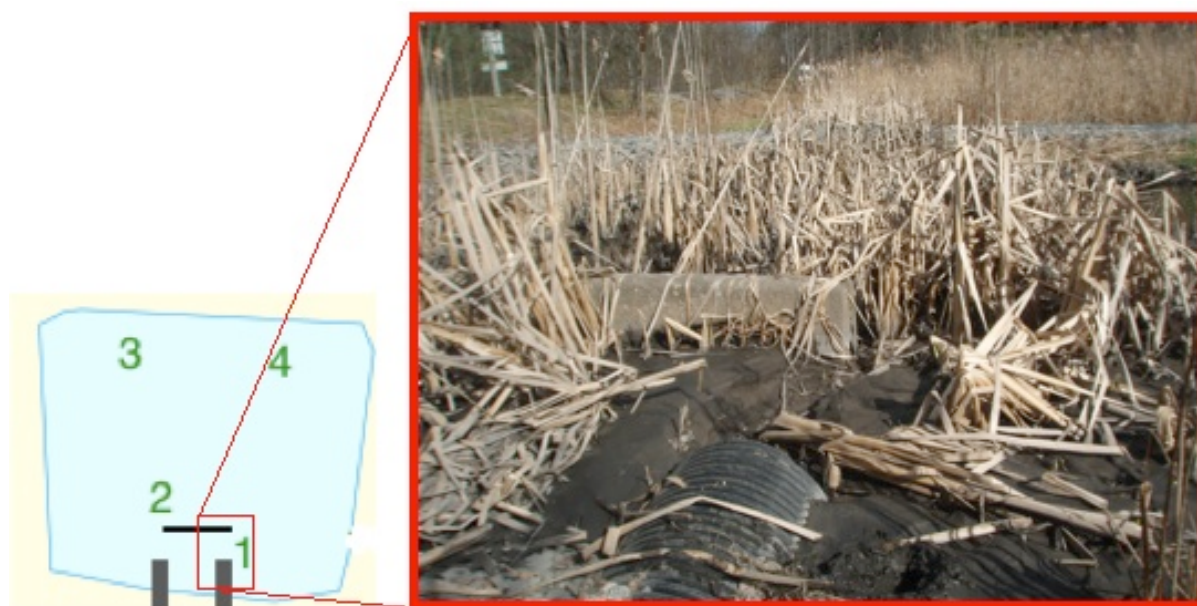
Prøvene ble analysert på ICPMS og ICPOES for bestemmelse av en rekke grunnstoff, se vedlegg IV, tabell 1-8. På grunn av samtidig bestemmelse av platinagrunnstoffene (Rh, platina (Pt) og palladium (Pd)) kunne ikke tidligere benyttet internstandard brukes fordi denne inneholder analytt (Rh). Derfor måtte en annen internstandard brukes, som består av Ir (irridium), Au (gull), Te, In, Sr (strontium) og Ru (rubidium). Som kontrollprøve ble det brukt en standard 1643h som er kontrollert opp mot standard referansemateriale 1643, Trace Elements in Water (National Institute of Standards and Technology 2004). Den instrumentelle analysen ble utført av Karl Andreas Jensen på ICPMS og Solfrid Lodne på ICPOES ved IPM, UMB.

Porevannsprøvene var ikke syrekonservert ved lagring i fryserom, og kunne derfor analyseres på nytt uten å inkludere Rh, Pt og Pd. Prøvene ble tilsatt internstandard (Rh, In, Te og Tl) og

det ble i tillegg til standard 1634h og SRM 1643e utført analyse på standard referansemateriale 1640, Trace Elements in Natural Water (National Institute of Standards and Technology 2006). Prøvene ble deretter tilsatt 5% HNO₃.

3.2.8. Mål av redokspotensial (Eh) *in situ*

Til mål av redokspotensial i Vassum rensbasseng ble det brukt et Orion pH-instrument (mod SA720) med pH og ORP elektroder (Hanna instruments). Prøvepunkt er angitt i figur 6. Det ble brukt fire elektroder, og hver elektrode ble først brukt til å måle redokspotensial i godt luftet de-ionisert vann. Deretter ble samme elektroder brukt til å måle redokspotensial *in situ*, og resultater ble oppgitt med redokspotensial målt av samme elektrode i godt luftet vann sammenlignet med sediment *in situ*.



Figur 6. viser kart med opptegnet sedimentbasseng (NVDB) med grønne tall som viser prøvepunkter for mål av redokspotensial. To tykke loddrette streker angir innløpsrørene og svart horisontal strek angir plasseringen til en betongblokk som fremmer sedimentering av partikler. Til høyre er et bilde som viser høyre innløpsrør og betongblokken. Røret er nesten blokkert av sediment. Bildet er tatt i april 2011 (Foto: Malin Torp).

3.2.9. Univariat og multivariat statistikk

Univariat og multivariat statistikk ble utført ved bruk av JMP 9.0.2, statistisk programvare for mac.

For å vurdere de overordnede trendene i datamaterialet ble det benyttet multivariat statistikk av typen PCA. Analysen ble utført på log-transformerte data fra bestemmelse av ekstrahert grunnstoff (Cd, Pb, Sb, Cu og Zn) i sekvensiell ekstraksjon fordelt på sjikt (0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm), fraksjonssteg (I - VI) og forsøk (1 og 2). Dataene logfordelles fordi det er store sprik med hensyn på totalkonsentrasjoner mellom ulike grunnstoff og for å normalfordele dataen. PCA summerer data med mange uavhengige variabler (i dette tilfellet metallene) til et mindre sett av variabler (akser). Ved å utføre dette på datasett for sekvensiell ekstraksjon kan man finne korrelasjoner mellom metaller med hensyn på ekstraksjonsmønstre. Multiple korrelasjoner er representert med en matrise av korrelasjonskoeffisienter (Pearson produkt-moment) som summerer styrken til de lineære sammenhengene mellom metallene. Eigenvektorene reflekterer den beste måten å se variasjonen til dataen på, og de danner aksene i datasettet. Tungmetallene plottes som piler i hva som kalles et loading plot. Piler som er nær hverandre er positivt korrelerte, mens piler i motsatt retning er negativt korrelerte. Piler tilnærmet vinkelrett på hverandre er ukorrelert. Ordinasjonscores er den beste måten å se dataen på (med hensyn på hvor dataen viser mest variasjon) og for å generere n prinsipielle akser (Shaw 2003). Ordinasjonsscores vises som koordinater i hva som kalles score plot. Første prinsipielle komponent er akse som går gjennom dataen hvor den største variasjonen i dataen ligger. Andre komponent er antikorrelert med første komponent og viser derfor en helt annen variasjon som ligger innen dataene. Det samme gjelder for tredje komponent i forhold til første og andre komponent.

Man kan sette sammen loading plot og score plot til hva som kalles biplot. Eigenvektorene vises som piler fra origo til den designerte koordinaten. Man kan se på mønsteret i dataen ved å se på begge disse plottene i sammen. Biplot viser det overordnede mønsteret eller variasjonen i det underliggende datamaterialet (Shaw 2003). For å bestemme hvor mange prinsipielle komponenter (PC) som skal vurderes ble Kaiser-Guttman kriterie brukt, som går ut på å forkaste akser med eigenverdi mindre enn 1 (fordi dens prosent varians er mindre enn $100/N$ hvor N er antall variabler) (Shaw 2003).

For å se om det var signifikante forskjeller i det overordnede mønsteret i ekstraherte metall fra sekvensielle ekstraksjon ble det gjennomført enveis-ANOVA på resultatene (ordinasjonsscorene) fra akse 1 og akse 2 fra PCA. Data ble sjekket for normalfordeling og lik

variens forut for testen. Data som ikke var normalfordelt ble videre analysert med den ikke-parametriske testen Kruskal Wallis. Ved signifikante resultater ble det utført post-hoc tester (Tukey All Pairs for ANOVA og Steel-Dwass for Kruskal Wallis) for finne ut hvilke grupper som var signifikante forskjellig fra hverandre. ANOVA og Kruskal Wallis-test (ikke-parametrisk test) er enveis variansanalyser som undersøker om det finnes signifikante forskjeller mellom ulike gruppesett basert på gruppesettens gjennomsnitt (Lehman 2005), i disse tilfellene ulikheter i ekstraksjonsmønstre med hensyn på fordeling av grunnstoff ekstrahert fordelt på sjikt i sedimentprofilet og fraksjonssteg (I - VI). Dette gjøres ved å teste nullhypotesen om at det ikke er signifikante forskjeller (Shaw 2003). Tukeys All Pairs og Steel-Dwass (ikke-parametrisk test) er metoder som tester forskjeller mellom alle gjennomsnittene til gruppene.

Variansanalyse ble utført på følgende datasett:

- Fullstendig elementanalyse (Cd, Cu, Zn, Pb og Sb) av sediment (oppløst med hydrogensulfid) fordelt på sjikt i sedimentet (0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm).
- Prinsipielle komponenter fra PCA på resultater fra sekvensiell ekstraksjon på sediment fordelt på fraksjonssteg (I - VI).
- Prinsipielle komponenter fra PCA på resultater fra sekvensiell ekstraksjon fordelt på sjikt i sedimentet (0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm).

4. Resultater

4.1. Beskrivelse av sedimentene

Beskrivelser av søyle 2 (figur 7) og søyle 3 er gitt i tabell 5. Glødetap med dybde for søyle 2 og 3 er gitt i tabell 6.

Tabell 5. Beskrivelse (lengde, farge, lukt, innhold av organisk materiale og konsistens) av søyle 2 og 3 tatt fra Vassum rensbasseng.

Søyle	Lengde (cm)	Farge	Lukt	Organisk materiale og konsistens
2	30	Sedimentene hadde en homogen mørk grå farge	Sedimentene hadde en lukt av asfalt og veistøv.	Sedimentene inneholdt små rester dårlig nedbrutt organisk materiale. De øverste 10 cm av søyla var mer porøs enn lenger ned i dybden.
3	22,5	Sedimentene hadde en mørk svart/grå farge. sedimentene ble i en svak grad mørkere i farge med økende dybde.	Sedimentene hadde en lukt av asfalt og veistøv.	Sedimentene inneholdt små rester dårlig nedbrutt organisk materiale. Organisk materiale så ut til å være mer omdannet lenger nede i søylen.



Figur 7. Søyle 2 etter opptining og tatt ut fra beholderen (Foto: Malin Torp).

Kapittel 4. Resultater

Tabell 6. Glødetap (%) med dybde for søyle 2 og 3. Glødetapet er korrigert for leirinnhold (8%) basert på kornfordelingsanalyse utført av Leistad (2007). Søyle 2 merket * er delt opp i sjikt 0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm. Antall paralleller per sjiktinndeling er 1.

Dybde (cm)	Glødetap (%)	
	Søyle 3	Søyle 2*
0-2,5	15	10
2,5-5	14	
5-7,5	14	
7,5-10	13	
10-12,5	15	14
12,5-15	14	
15-17,5	13	
17,5-20	15	
20-22,5	17	14
22,5-30		

4.2. Redokspotensial i sediment *in situ*

Verdier (mV) fra målinger på redokspotensial med elektrode i godt luftet destillert vann er sammenlignet med porevann cirka 10 cm ned i sedimentene *in situ* (tabell 7). Prøvepunktene er vist i figur 6 (kapittel 3.2.8.).

Tabell 7. Redokspotensial (mV) målt i godt luftet vann og i porevann målt *in situ* i Vassum sedimentasjonsbasseng 27. april 2011. Prøvenummer angir hvor i sedimentasjonsbassenget prøvene er tatt (se figur 6). Verdier på samme rad betyr at samme elektrode er brukt til sammenligning av redokspotensial.

Prøvenummer	Godt luftet vann	Porevann
	(mV)	(mV)
1	199	-430
2	178	-443
3	194	-427
4	163	-430

Målingene i destillert vann sammenlignet med porevann i sedimentene viser en stor forskjell i redokspotensial, og tyder på sterkt reduserende forhold i sedimentene.

4.3. Fullstendig elementanalyse i sediment oppsluttet i hydrogenfluorid

Bestemmelse av grunnstoff er utført på sediment fra søyle 2 på metallene Cd, Sb, Cu, Zn og Pb, altså de samme sediment og metaller som bestemmes fra sekvensiell ekstraksjon.

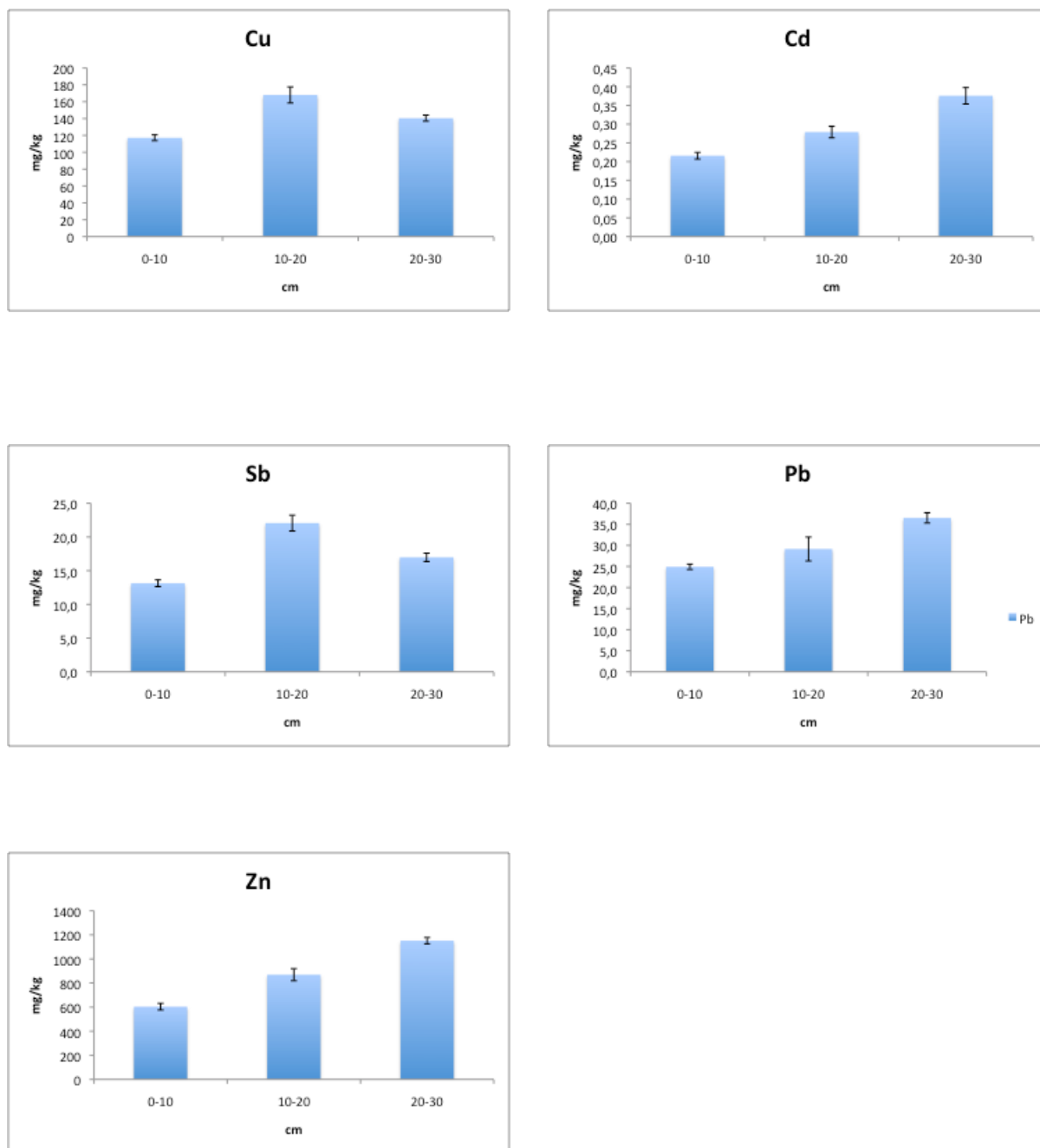
Resultatene brukes som totalt innhold av grunnstoff i sedimentene, og representerer hva som totalt bør være ekstrahert ut under sekvensiell ekstraksjon (sum av alle fraksjoner) ved å regnes som 100%.

Metallkonsentrasjonene fordelt på sjikt er vist i figur 8. Målte konsentrasjoner av metallene Zn, Cd og Pb i sedimentet fra søyle 2 viser en økende trend med dybde i sedimentsøyla, mens Cu og Sb har høyere målt konsentrasjon i midterste sjikt (10-20 cm) i sedimentsøyla sammenlignet med bunnsjikt (20-30 cm) og toppsjikt (0-10 cm).

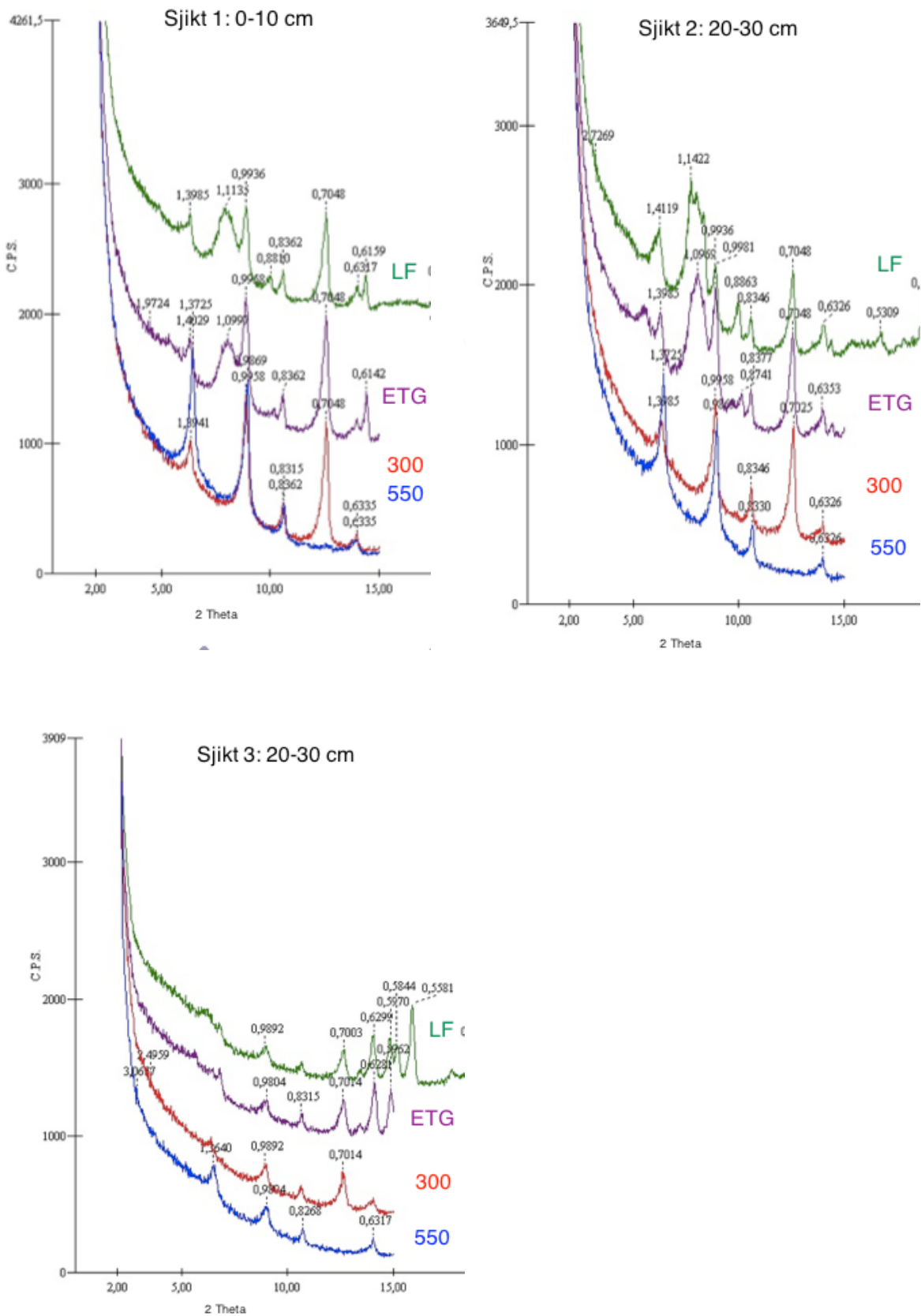
Ifølge Klima og forurensningsdirektoratet (Klif) sitt klassifiseringssystem (Andersen 1997) (vedlegg VI, tabell 1.) er sedimentsøyla ubetydelig til markert forurenset med hensyn på de undersøkte grunnstoffene. De øverste 10 centimeterne er moderat forurenset med Cu og Zn. Hele søyla er ubetydelig forurenset av både Cd og Pb. Fra 10-20 cm nedover er sedimentet markert forurenset med Cu og Zn. 20-30 cm ned i søyla er også markert forurenset med Zn, men moderat forurenset med Cu. Dette er illustrert i vedlegg VI, tabell 2.

4.4. Røngtendiffraksjon på sediment

Det ble utført røngtendiffraksjon på søyle 2 inndelt i sjikt 1 (0-10 cm), 2 (10-20 cm) og 3 (20-30 cm). Diffraktogram fra røngtendiffraksjonen ligger som vedlegg X, figur 1-3. Utsnitt av figurene er vist for hvert av de tre sjiktene i figur 9.



Figur 8. Diagrammer som viser ekstraherte konsentrasjoner av metall (Cu, Cd, Sb, Pb og Zn) ved fullstendig elementanalyse i sediment fordelt på sjikt (0-10, 10-20 og 20-30 cm). n = 3 per sjikt. Svarte lodrette streker angir standardavvik. Zn og Cu er målt på ICPOES, resten på ICPMS.



Figur 9. XRD-analyse av leifraksjon for sjikt 1-3 i søyle 2. L: Lufttørket. EG = behandling i ethylen-glycol. 300: Tørket i 300 °C. 550: Glødet i 550 °C.

Tolkning av resultatene ved bruk av identifikasjonsskjema for leirmineraler viser at ved å sammenligne grafene mellom lufttørket, glykolbehandlet og varmethandlet på 300 og 550 ° C kan man se at toppene som ligger på rundt 14, 10 og 8 Å ikke endres verken etter glykolbehandling eller gløding på 550 ° C, og er derfor en indikasjon på leirmineralene kloritt, illitt og amfibolitt (figur 9). I tillegg viser grafene karakteristiske topper for kalifeltspat, kvarts og plagioklas målt som henholdsvis 33, 18 og 32 Å (vedlegg X). Hvis man sammenligner sjiktene, ser man at innholdet av mineralene kloritt, illitt og amfibolitt er mindre i sjikt 3 (20-30 cm ned i søylen) sammenlignet med sjikt 1 og 2 (henholdsvis 0-10 og 10-20 cm ned i søyla).

4.5. Sekvensiell ekstraksjon på sediment

Med resultatene fra fullstendig elementanalyse på sedimentene beregnet som 100%, er det i sekvensiell ekstraksjon følgende prosentandeler som er ekstrahert ut fra sedimentene: Cu: 85%, Zn: 94%, Cd: 96%, Sb: 12% og Pb: 79%. Disse tallene er basert på gjennomsnitt fra alle tre sjiktinndelinger av sedimentsøyla.

Konsentrasjon av metall (Cu, Pb, Cd, Zn og Sb) fordelt på sjikt (0-10, 10-20 og 20-30 cm) ekstrahert i for sekvensiell ekstraksjon, er presentert i vedlegg III. Prosentandel ekstraherte metall (Cu, Pb, Cd, Zn og Sb) fordelt på fraksjonssteg (I - VI) regnet ut med gjennomsnitt fra alle sjikt er vist i figur 10.

4.5.1 Fraksjonering etter ekstraksjonsmiddel

1. I: H₂O (de-ionisert)

I denne fraksjonen er andel ekstraherte metall i følgende rekkefølge: Sb > Cd > Cu > Pb > Zn. Høyeste konsentrasjon er av Sb som ble målt til 0,28 mg/kg, mens Cu og Zn er målt til henholdsvis 0,21 og 0,16 mg/kg. Konsentrasjonene til Cd og Pb ligger under LOQ for målemetoden.

2. II: 1 M NH₄Ac, pH 7

I denne fraksjonen er andel ekstraherte metall i følgende rekkefølge: Sb > Cd > Zn > Cu > Pb. Igjen er det Sb som har sin største prosentandel i denne fraksjonen. Sink har en ekstrahert konsentrasjon på i gjennomsnitt 30 mg/kg, mens Cu og Sb er målt til henholdsvis 0,2 og 0,5 mg/kg. Kadmium og Pb har konsentrasjoner under kvantifiseringsgrensa for målemetoden.

3. III: 1 M NH₄Ac, pH 5 justert med HNO₃

I denne fraksjonen er andel ekstraherte metall i følgende rekkefølge: Sb > Zn > Cd ≥ Pb > Cu. Kobber har en relativt lav prosentandel i denne fraksjonen (2%), mens Zn, Cd, Sb og Pb er ekstrahert ut med henholdsvis 26, 22, 28 og 22%. I konsentrasjon er Cd og Sb i gjennomsnitt på henholdsvis 0,06 og 0,6 mg/kg, mens Zn har en målt konsentrasjon på i gjennomsnitt 210 mg/kg. Bly har i gjennomsnitt 5 mg/kg.

4. IV: 0.04 M NH₂OH•HCl i 25% (v/v) HAc

I denne fraksjonen er andel ekstraherte metall i følgende rekkefølge: Zn ≥ Cd > Pb > Sb > Cu. I denne fraksjonen finnes den høyeste ekstraherte mengde av både Zn og Cd på 51%, mens Pb er ekstrahert ut i sin nest største prosentandel på 27%. Antimon har 11% ekstrahert mengde, mens Cu er ekstrahert ut med kun 3%. Sink har en ekstrahert konsentrasjon på i gjennomsnitt 400 mg/kg. Kadmium og Sb har ekstraherte gjennomsnittlige konsentrasjoner på henholdsvis 0,14 og 0,23 mg/kg, mens Cu og Pb har gjennomsnittlige konsentrasjoner på henholdsvis 3,4 og 6 mg/kg.

5. V: 3.2 M NH₄Ac i 20% (v/v) HNO₃

I denne fraksjonen er andel ekstraherte metall i følgende rekkefølge: Cu >> Sb > Cd > Pb > Zn. Kobber har sin største prosentandel ekstrahert mengde i denne fraksjonen med 72%, og skiller seg betydelig ut fra resten av metallene. Antimon, Cd, Pb og Zn er ekstrahert ut med henholdsvis 19, 13, 10 og 9 %. Med målte konsentrasjoner er det Cu som dominerer i denne fraksjonen med i gjennomsnitt 87 mg/kg, men Zn ligger tett på med gjennomsnitt på 70 mg/kg. Bly er ekstrahert ut med gjennomsnittlig konsentrasjon på henholdsvis 2,3 mg/kg, mens Cd og Sb har gjennomsnitt på henholdsvis 0,04 og 0,4 mg/kg.

6. VI: 7 M HNO₃

I denne fraksjonen er andel ekstraherte metall i følgende rekkefølge: Pb > Cu > Zn > Cd > Sb. Bly har størst prosentandel ekstrahert i denne fraksjonen med 41% . 23% Cu er ekstrahert i denne fraksjonen, mens Cd og Sb har ekstraherte prosentandeler på henholdsvis 10 og 9%. Sink har en konsentrasjon med gjennomsnitt på 80 mg/kg. Kobber og Pb er ekstrahert ut med gjennomsnittlig konsentrasjon på henholdsvis 27 og 10 mg/kg, mens Cd og Sb har ekstraherte konsentrasjoner på henholdsvis 0,024 og 0,13 mg/kg.

4.5.2. Fraksjonering etter metall

Kobber er ekstrahert ut i følgende rekkefølge: V > VI > IV > III > II > I (figur 10). Kobber er altså lite løselig med de tre første ekstraktantene. Hovedandelen ekstrahert Cu (72%) ligger i fraksjon med hydrogenperoksid som ekstraktant. De fleste sjiktene viser trender hvor metallkonsentrasjonene enten har en minkende eller økende konsentrasjon nedover i dybden av sedimentet, men dette er mer varierende for Cu (vedlegg III). I sediment fra nederste sjikt i sedimentsøyla (20-30 cm) ligger konsentrasjonen til Cu under LOQ for målemetoden i både fraksjon II og III.

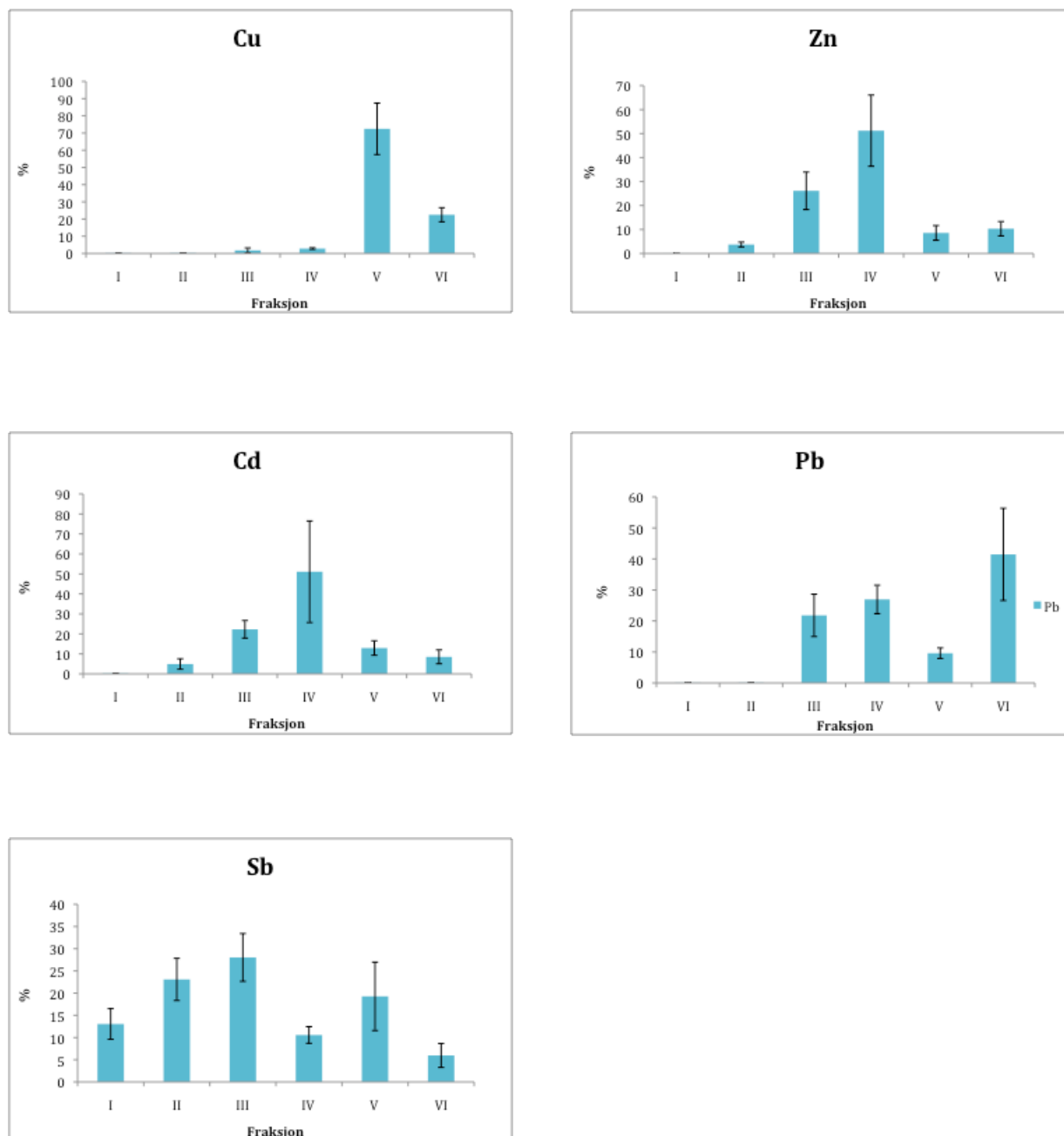
Sink er ekstrahert ut i følgende rekkefølge: IV > III > VI > V > II > I. Halvparten (51%) av ekstrahert Zn er ekstrahert ut i fraksjon IV, og 26% er ekstrahert fraksjon III. I fraksjon II til III skjer en forholdsvis stor økning av Zn (fra 4% i fraksjon II til 26% i fraksjon III). Sink viser en trend med å øke i konsentrasjon med dybde for de fleste fraksjoner.

Kadmium er ekstrahert ut i følgende rekkefølge: IV > III > V > VI > II > I. Halvparten (51%) av ekstrahert Cd er ekstrahert ut i fraksjon IV, mens 22% er ekstrahert i fraksjon III. På samme måte som Zn, øker Cd forholdsvis mye fra fraksjon II til III (fra å ligge under deteksjonsgrensa i fraksjon II til 22% ekstrahert i fraksjon III). Kadmium viser en trend med å øke i konsentrasjon med dybde for de fleste fraksjoner. Det er verdt å merke seg at Cd og Zn har veldig like prosentandeler i alle trinnene med hensyn på ekstrahert mengde metall.

Antimon er ekstrahert ut i følgende rekkefølge: III > II > V > I > IV > VI. Antimon er også den som har minst prosentandel i restfraksjonen (6%) og som har mest jevn fordeling blant alle trinnene i sekvensiell ekstraksjon sammenlignet med de andre metallene. Antimon er det metallet som har størst prosentandel ekstrahert mengde i alle de tre første fraksjonene (I, II og III med henholdsvis 13, 23 og 28%), og er metallet med nest størst prosentandel ekstrahert mengde i fraksjon V (hvor 19% er ekstrahert). Antimon er derimot den som er ekstrahert ut i minst grad med HNO₃ i forhold til ekstraksjon med HF (se ovenfor). Antimon viser ingen konkrete trender i metallgradient i sjiktene, i likhet med Cu.

Bly er ekstrahert ut i følgende rekkefølge: VI > IV > III > V > II > I. Bly er den med størst prosentandel ekstrahert mengde liggende i restfraksjonen, fraksjon VI (40%). I likhet med Cd og Zn, øker Pb forholdsvis mye fra fraksjon II til III (fra å ligge under deteksjonsgrensa for metoden til 22% ekstrahert i fraksjon III). I tillegg til dette viser også Pb en trend med økende konsentrasjonsgradient med dybde i sedimentet for de fleste fraksjoner.

Kapittel 4. Resultater



Figur 10. Prosentfordeling for hvert enkelt grunnstoff (Pb, Cd, Cu, Sb og Zn) målt med ICPMS fra sekvensiell ekstraksjon på sediment fra søyle 2. Prosentfordelingen er basert på sum av hvert enkelt ekstraherte metall fra hele søyleprofilen fordelt på trinn I - VI i sekvensiell ekstraksjon forsøk 1 og 2. For trinn I-V er antall paralleller 18, mens det for steg VI er 9 paralleller. Sjøtinnndeling i søylene er ikke tatt hensyn til i figuren, og dette vil gjenspeiles i standardavvikene (svarte loddrette streker).

4.6. Bestemmelse av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i porevann

Det ble målt metaller i porevann fra seks søyler (A - F) tatt fra ulike lokaliteter i Vassum sedimenteringsbasseng (figur 1). Søylene er inndelt i sjikt hvor øvre og nedre toppsjikt er henholdsvis 0-10 cm og 10-20 fra sedimentoverflate og ned, mens øvre og nedre bunnsjikt er henholdsvis 10-20 cm og 0-10 cm fra sedimentbunn og opp. Resultater fra analysen vises i tabell 8.

Tabell 8. Totalkonsentrasjoner av metall i porevann fra sedimentsøyler A - F målt med ICPMS. Sedimentsjikt er inndelt i øvre og nedre bunnsjikt og toppsjikt, hvor hvert sjikt er 10 cm dypt. Antall paralleller (n) per sjiktinndeling er 2.

Dybde		Cr (µg/l)	Ni (µg/l)	Rh (ng/l)	Pd (µg/l)	Sb (µg/l)
Toppsjikt	Øvre	9 ± 3	15 ± 5	1,0 ± 0,2	0,22 ± 0,09	1,0 ± 0,3
	Nedre	9 ± 3	10 ± 10	0,9 ± 0,2	0,18 ± 0,05	2 ± 1
Bunnsjikt	Øvre	7 ± 2	9 ± 4	1,0 ± 0,3	0,18 ± 0,09	0,8 ± 0,3
	Nedre	9 ± 3	8 ± 2	1,0 ± 0,3	0,15 ± 0,04	1,0 ± 0,2

4.7. Statistikk

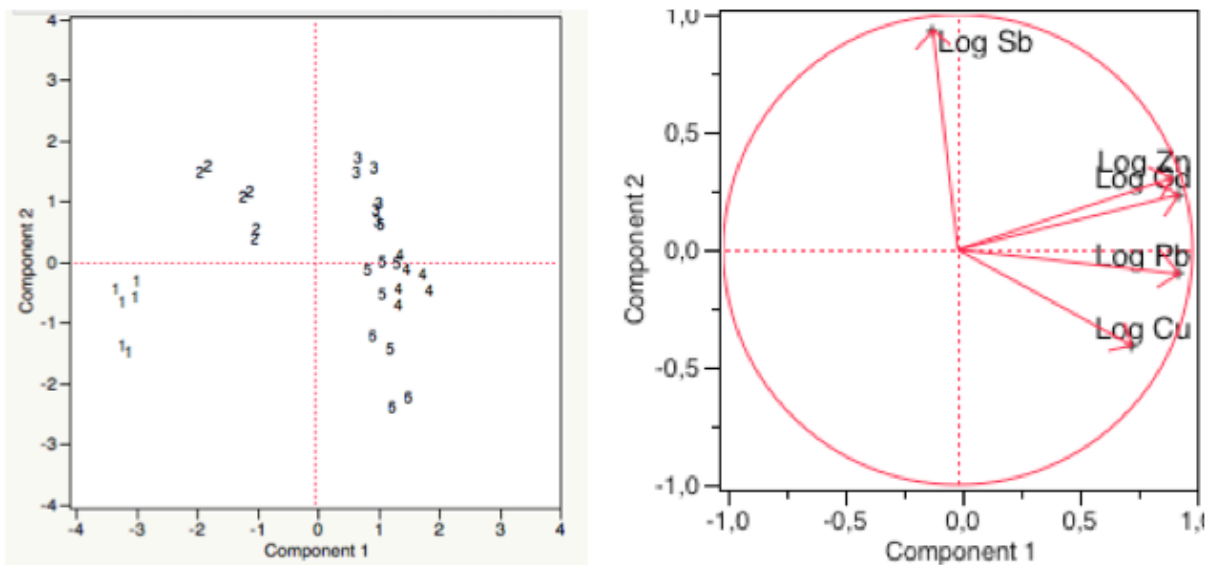
4.7.1. Multippel korrelasjonsanalyse på resultater fra sekvensiell ekstraksjon

Tabell 9 viser eigenverdi og deres tilhørende forklaringsprosjenter. Kun PC1 og PC2 blir vurdert i denne analysen. PC3 forkastes med bruk av Kaiser-Guttman kriterie. PC1 og PC2 forklarer tilsammen 87% av variasjonene og vil derfor brukes videre til å kunne si noe om variasjonene i den helhetlige dataen.

Kapittel 4. Resultater

Tabell 9. Resultater fra PCA på resultater fra sekvensiell ekstraksjon. Tabellen viser resultater for flere prinsipielle akser i analysen (nr. 1-5). P-verdier merket * er statistisk signifikante ($p < 0,05$).

Nummer	Eigenverdi	Prosent	Kumulativ prosent	ChiSquare	Frihetsgrader	p-verdi
1	3,1702	63,404	63,404	157,088	14,000	<0001*
2	1,1945	23,889	87,293	93,902	9,000	<0001*
3	0,4632	9,265	96,558	50,683	5,000	<0001*
4	0,1426	2,852	99,410	18,087	2,000	0,0001*
5	0,0295	0,590	100,000	0,000	0,000	.



Figur 11. Til venstre: Score plot av resultater fra PCA på ekstrahert metall (Cd, Cu, Sb, Pb og Zn) i sekvensiell ekstraksjon på sediment, søyle 2 fordelt på sjikt (0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm) og forsøk 1 og 2. Koordinatene til ordinasjon scores i score plot for fraksjonene (I - VI) angis med tall: 1 = I, 2 = II, 3 = III, 4 = IV, 5 = V og VI = 6. Da trinn VI kun er utført i én omgang er det kun 3 paralleller per sjikt, mens det er 6 paralleller per sjikt for steg I-V som man kan se av figuren. Til høyre: Loading plot fra PCA på samme resultater fra sekvensiell ekstraksjon.

Score plot og loading plot er vist som figur 11. Korrelasjoner ligger som i vedlegg VII. Ut ifra korrelasjonene kan man se at Cd og Zn er de som korrelerer best (0,96), deretter Cd og Pb (0,82), og Pb og Zn (0,80). De som korrelerer minst med hverandre er Sb og Cu (-0,29), mens Sb er den som har størst grad av negative korrelasjoner med de andre metallene. Dette betyr at Pb, Zn og Cd påvirkes noe av de samme faktorer (med Zn og Cd med mest til felles), mens det er omvendt for Cu og Sb. Kobber og Sb er de som korrelerer dårligst med de andre

metallene helhetlig sett, og er derfor de som styres mer av andre faktorer i forhold til de andre metallene.

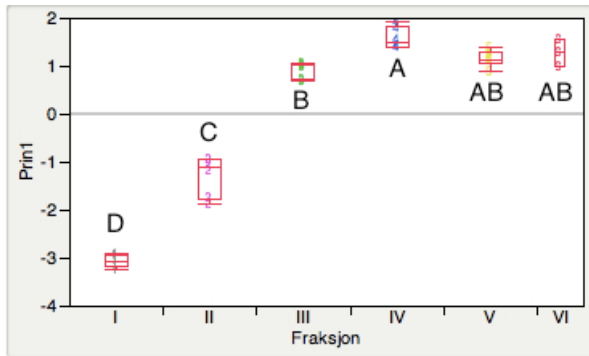
Variasjonen i datasettet er størst langs 1. akse og resultatene viser at Cd, Zn, Pb og Cu er positivt korrelert med 1. akse (figur 11). Antimon er sterkt korrelert med 2. akse. Pilene antyder en økning i konsentrasjonen til de ulike metallene fra venstre mot høyre og gjenspeiler utlekkingsgraden for de enkelte sekvensielle trinnene. Piler som sitter sammen viser lik oppførsel mellom variablene. Bly viser også noe av de samme trendene som Zn og Cd. Kobber skiller seg litt ut i forhold til de andre metallene ved å øke mot en annen retning, men har samtidig likheter med Pb ved at de befinner seg i samme område og peker i samme retning.

Fraksjoner som er spredt fra hverandre har variasjon i utlekkingsmønster. På førstekomponent ligger II og I på den negative siden mot V, IV, III og VI på den positive siden. Jo tettere de ligger på denne akse, jo mer variasjon er forklart gjennom den tilhørende komponenten (PC1). Man kan med andre ord si at det i fraksjonene II og I er andre trender i variasjoner, og det samme gjelder for III, IV, V og VI, bare at deres trender er annerledes enn de førstenevntes trender. Fraksjonene V, IV og I ser ut til å være best forklart med første komponent, mens fraksjoner II, III og VI ligger på et mellomstadium mellom første og andre komponent. På andre komponent er I, IV, V og VI på den negative siden mot II og III på den positive siden.

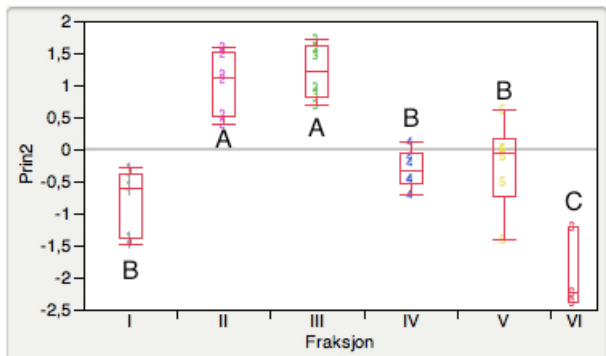
Ut ifra denne analysen kan man se følgende: Cd og Zn korrelerer sterkt i fraksjonsmønstre og er vektlagt i fraksjoner III, IV og V. Også Pb er viktig i fraksjon IV og V, men påvirkes ikke like mye til felles med Zn og Cd. Kadmium, Zn og Pb øker i negativ retning fra fraksjon II og korrelerer (i varierende grad) i endret fraksjonsmønstre fra II, III, IV og V. Kobber er viktig i fraksjon V, og er styrt av andre mekanismer enn de andre metallene. Fraksjonene I, II og III er vektlagt annerledes enn fraksjonene IV, V og VI ved at de to gruppene viser kontraster i utlekkingsmønstre med hensyn på økning. Kobber vektlegges mer i de tre siste fraksjonene (IV, V og VI). Det samme gjelder for Sb i de tre første fraksjonene (I, II og III). Pb er mest vektlagt i fraksjonene IV, V og VI sammenlignet med Cd og Zn (som er mer vektlagt i fraksjonene III, IV og V).

4.7.2. Variansanalyse på resultater fra PCA for sekvensiell ekstraksjon

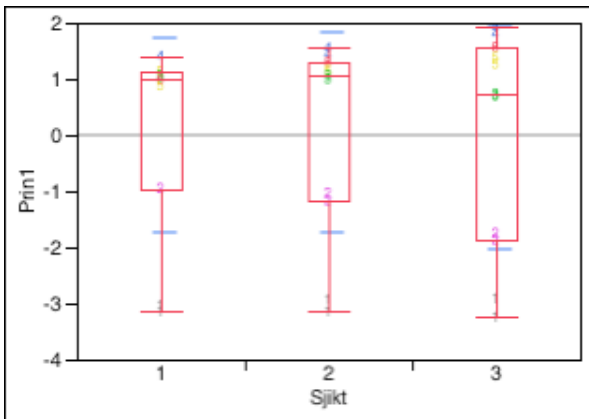
ANOVA på første og andre komponent fra PCA på ekstraherte grunnstoff i sekvensiell ekstraksjon viser at det ikke er noen signifikant forskjell mellom sjiktene ($p > 0,05$). Imidlertid ble det påvist signifikante forskjeller mellom fraksjonene ($p < 0,05$) (figur 12). Signifikant ulike fraksjoner er testet med Tukey All Pairs test og vises med ulike bokstaver.



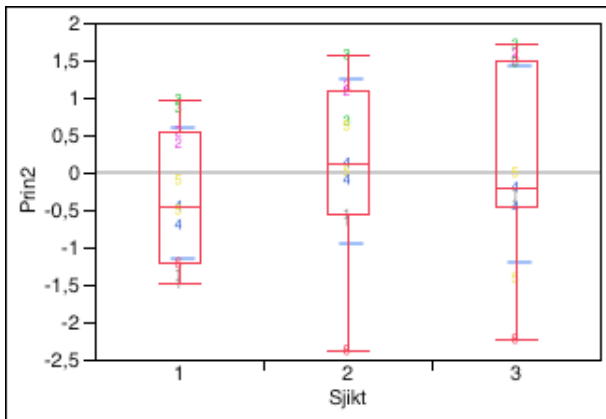
1)



2)



3)



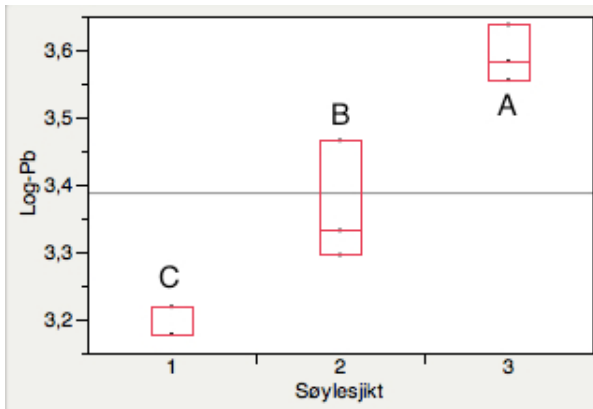
4)

Figur 12. ANOVA på PC1 og PC2 fra PCA på resultater fra sekvensiell ekstraksjon fordelt på fraksjon og sjikt. Boksplottene viser grafisk framstilling av minste og største observasjon, median, nedre og øvre kvartil (henholdsvis 25% og 75%). Figur 1) Prin1 mot fraksjon. 2) prin2 mot fraksjon. 3) Prin1 mot sjikt. 4) prin2 mot sjikt. Signifikant forskjellige fraksjoner er testet med Tukey All Pairs, og er merket med ulike bokstaver. Benevnning for y-aksen er i utgangspunktet mg/kg. Antall paralleller per sjikt er 3, dermed er det 6 tellinger for fraksjon I-V, 3 tellinger for trinn VI og 11 tellinger for sjikt 1-3 (0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm).

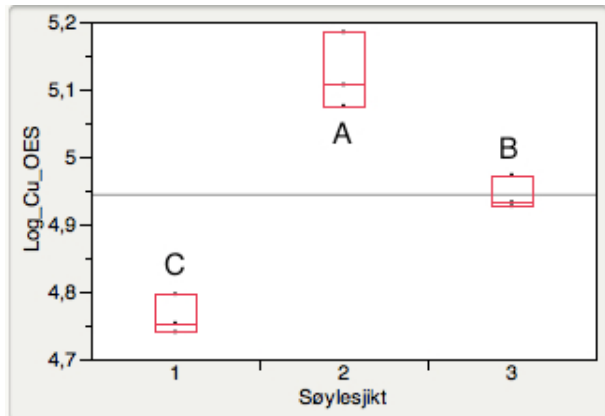
4.7.3. Variansanalyse på resultater fra fullstendig elementanalyse i sediment

ANOVA enveis-test viser at det er signifikante forskjeller ($p < 0,05$) mellom alle sjikt med hensyn på totalinnhold av grunnstoffene Cd, Sb, Pb, Cu og Zn målt i sediment fra søyle 2.

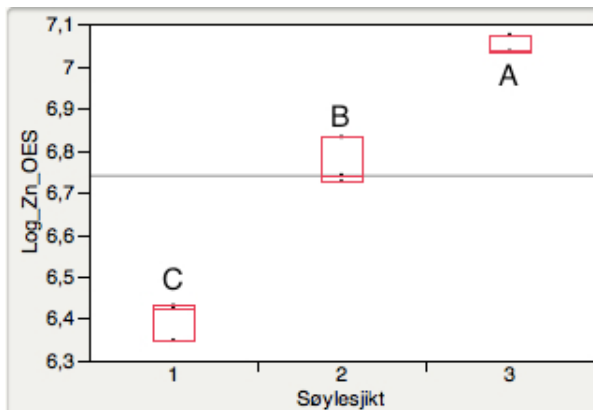
Tukey All Pairs viser at alle sjiktene er signifikante ulike hverandre med hensyn på grunnstoffene det er analysert for ($p < 0,05$) (figur 13).



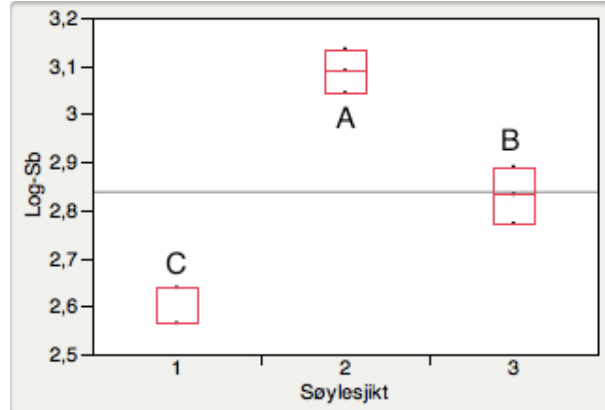
1)



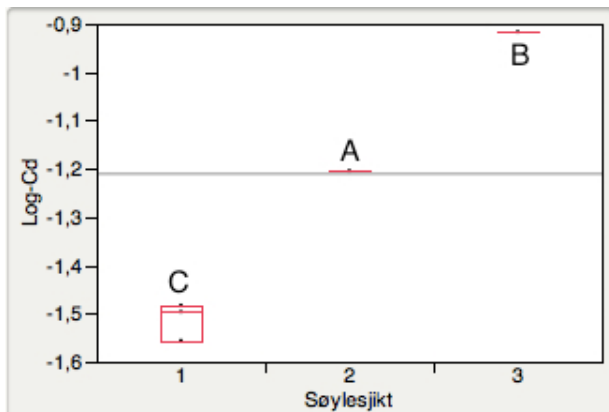
2)



3)



4)



5)

Figur 13. ANOVA på resultater fra fullstendig elementanalyse av metall fordelt på sjikt i sediment fra søyle 2. Boksplottene viser grafisk framstilling av minste og største observasjon, median, nedre og øvre kvartil (henholdsvis 25% og 75%). Sjikt 1 = 0-10 cm, sjikt 2 = 10-20 cm og sjikt 3 = 20-30 cm. 1) Pb fordelt på sjikt. 2) Cu fordelt på sjikt. 3) Zn fordelt på sjikt. 4) Sb fordelt på sjikt. 5) Cd fordelt på sjikt. Signifikant forskjellige sjikt er testet mer Tukey All Pairs, og er merket med ulike bokstaver. Benevnning for y-aksen er i utgangspunktet mg/kg. n = 3 per sjikt.

5. Diskusjon: metode og resultater

5.1. Metodens ytelse

5.1.1. Fullstendig elementanalyse på sediment

Referansemateriale som kontroll på nøyaktighet

Metode for å bestemme totalinnhold av metaller i sediment er beskrevet i kapittel 4. Som kontroll på nøyaktighet i metoden ble følgende sertifiserte referansematerialer (CRM) brukt: ”San Joaquin Soil” (National Institute of Standards and Technology 2003), ”1646 Eustarine Sediment” (National Bureau of Standards 1982) og ”Soil NCS DC73325” (China National Analysis Center for Iron and Steel 2004). Sertifiserte områder for hvert CRM er oppgitt i tabell 1, vedlegg VIII. I fullstendig elementanalyse på sediment er det brukt HF ved dekomponering på UltraCLAVE® før bestemmelse av grunnstoff på ICPMS. For oppløsning av ”San Joaquin Soil” ved utregning av sertifiserte referanseverdier av produsenten er det brukt blandet syre som blant annet inneholder HF. Som følge av forskjeller mellom metode brukt for sertifiserte referanseområder i sertifikatet og metode for bestemmelse av grunnstoff i denne undersøkelsen, kan det oppstå ulikheter som skaper skjevheter ved sammenligning av konsentrasjonene av grunnstoffene med sertifiserte referanseområder. I dette tilfellet kan det oppstå ulikheter som følge av ulike syrer og dermed ulike egenskaper i å ekstrahere metaller fra sedimentet eller jord det skal analyseres på.

Antimon, Cu, Pb og Zn har hovedsakelig målte verdier på referansemateriale innenfor 1 eller 2 standardavvik til sertifisert referansemateriale, mens Cd ligger utenfor standardavviket * 3. Dette er illustrert i tabell 2, vedlegg VIII. Standardavviket for sertifisert måleområde for Cd er imidlertid såpass lavt at man for dette arbeidet kan regne det som tilstrekkelig nøyaktig, da det bare er kun 0,03 µg/l i forskjell mellom målt verdi og sertifisert verdi. Dermed er nøyaktigheten til målemetoden tilfredsstillende med hensyn på bestemmelse av totalinnhold av grunnstoffene Pb, Cu, Cd og Zn i sediment.

Deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser

En oversikt over metodenes LOD og LOQ er vist i tabell 10. LOQ er tilfredsstillende for bestemmelse av grunnstoff i sedimentene ved at LOQ er lavere enn laveste konsentrasjon av de respektive grunnstoffene i sedimentprøvene.

Tabell 10. LOD og LOQ regnet ut fra oppluttede blankprøver målt med ICPMS eller ICPOES (merket stjerne). Verdiene er oppgitt i mg/kg. Antall replikater er 5.

	Cd	Sb	Pb	Cu*	Zn*
LOD	0,007	0,004	0,015	0,11	1,4
LOQ	0,024	0,013	0,051	0,37	4,8

5.1.2. Sekvensiell ekstraksjon på sediment

Referansemateriale som kvalitetsparameter.

Det finnes ingen CRM for ekstraktene som er benyttet i sekvensielle ekstraksjonen med metoden brukt i denne oppgaven. Prøver fra sekvensiell ekstraksjon ble tilsatt internstandard før opplutning (kapittel 3.2.4.).

Deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser

Verdier for LOD og LOQ for ekstraherte metall fra sekvensiell ekstraksjon på sedimentene er vist i tabell 11.

Tabell 11. Tabeller som viser LOD og LOQ målt med ICPMS på blankprøver. Verdiene er oppgitt som µg/l. Antall replikater av blankprøvene er oppgitt under rad merket "n".

Fraksjonssteg		Cu	Zn	Cd	Sb	Pb	n
I	LOD	0,3	0,8	0,10	0,007	1,2	6
	LOQ	1,0	2,8	0,33	0,023	4,1	
II	LOD	1,7	10	2,2	0,015	1,7	6
	LOQ	5,8	32	7,2	0,049	5,6	
III	LOD	8	57	0,012	0,024	1,2	6
	LOQ	27	190	0,041	0,081	3,9	
IV	LOD	2,7	16	0,03	0,008	0,5	6
	LOQ	9,1	54	0,11	0,027	1,7	
V	LOD	8	77	0,04	0,04	17	6
	LOQ	26	257	0,13	0,12	56	
VI	LOD	2,4	8	0,03	0,08	0,6	3
	LOQ	8,0	25	0,10	0,26	2,0	

Analyse av blanke prøver viser at det har skjedd kontaminering under håndtering av prøver. Grunnet stor variasjon (uttrykt ved stort standardavvik) blir beregnet LOQ relativt høy for alle grunnstoffene (Cd, Cu, Pb, Sb og Zn) hovedsakelig i alle sekvensielle trinn (I - VI). Man kan ikke anta systematiske feil fordi variasjonene i blankprøvene er store. Det kan være mange forklaringer som er årsaken til dette.

Prøvene ble satt i sandbad for å fordampe væske, deretter ble alle prøvene (unntatt prøver fra restfraksjonen, steg VI) tilsatt salpetersyresyre (HNO_3) og satt i sandbad for å fordampes (repetert 3 ganger), før oppslutning med UltraCLAVE® og analyse på ICPMS. Siden beholderne står med åpne lokk når ekstraksjonsvæsken skal fordampe og når syretilsetningene skal fordampe, vil det være fare for kontaminering, og dessuten medfølger sekvensiell ekstraksjon mange overføringer. Hvert eneste steg i prosedyren vil representere en fare for forurensning. Prøvene står i flere dager med tilsatt syre i avtrekkskap. Krysskontaminering så vel som kontaminering fra omgivelsene kan skje. Det antas at krysskontaminering under fordampning av væske på sandbad sammen med overføringene som en del av sekvensiell ekstraksjon, er hovedårsakene til variasjoner i forurensninger målt i blankprøvene.

Vurdering av ekstraksjonsmidlene brukt i sekvensiell ekstraksjon

Av Sb er det kun 12% som er ekstrahert ut fra sekvensiell ekstraksjon sammenlignet med totalprøver. Det er brukt ulik syre i restfraksjon i sekvensiell ekstraksjon enn i totaloppslutningen av sedimentene. Hydrogenfluorid er langt mer effektiv i å løse opp Sb fra sedimentet, og sekvensiell ekstraksjon med HNO_3 som ekstraksjonsmiddel i restfraksjon er derfor et dårlig ekstraksjonsmiddel for Sb. Prosentandel ekstrahert Sb i sekvensiell ekstraksjonssteg I - V ville derfor vært mindre om andel i restfraksjon (steg VI) var større.

Diskusjon rundt ekstraksjonsmidlene brukt i hver fraksjon medfølger under diskusjon av ekstraherte metaller i hvert sekvensielle steg (I - VI) (kapittel 5.2.3).

Presisjon for sekvensiell ekstraksjon

Sekvensiell ekstraksjon utført med 3 paralleller fra hvert sjikt og med forsøk gjentatt to ganger fra steg I-V, viser at metoden gir resultater med liten variasjon i ekstrahert metall basert på standardavvik av til sammen 6 paralleller per sjikt (med unntak for fraksjon VI, som

har 3 paralleller per sjikt) (vedlegg III), og metoden viser en god reproduserbarhet.

Sekvensiell ekstraksjon er derfor en presis metode, men dette ville vært lettere å stadfeste om forsøket ble gjentatt tre ganger og ikke to. Det var derimot tatt som utgangspunkt å utføre forsøket en gang og årsaken til forsøk nummer to var som nevnt grunnet et feiltrinn under trinn V.

5.1.3. Utfordringer i sekvensiell ekstraksjon

Hovedproblemene ved bruken av ekstraksjonsskjemaer som nevnes i litteraturen inkluderer ekstraktantenes selektivitet for metallene, redistribuering av metaller under ekstraksjon og følsomhet til små endringer i prosedyren. Nesten alle operasjonelle deler av ekstraksjonsskjemaer representerer potensielle kilder for variasjon, for eksempel jordpreparering og lagring, jord:væske-forhold, ekstraksjonstid og temperatur, konsentrasjonen til ekstraktantene, styrke på risting og varighet (Young et al. 2005). Et tidlig oppdaget problem er ufullstendig oppløsning av målfasen ved ekstraksjonen av de syreløslige, reduserbare og oksiderbare fraksjonene. Dette resulterer i at metallene fra forrige steg blir med i neste steg og fører til en overestimering av de påfølgende metallfraksjonene. Den motsatte effekt forekommer også (Young et al. 2005). Et eksempel er en for tidlig oppløsning av MnO_2 under ekstraksjon med syre og utslipp av spesifikt bundne metaller i den utbyttbare fraksjonen, som for eksempel at Cd går ut fra fast fase og bindes i klorkompleks som $MgCl_2$ som trolig går mot utbyttbart. I tillegg har redistribuering av metall blitt bevist av mange forfattere (Young et al. 2005). Redistribusjon skjer av minst to årsaker: 1) oppløst rest fra en metallfase kan frigjøres i det etterfølgende ekstraksjonssteget og dermed bli "feilregistrert", og 2) en hver metallekstraksjon som øker ioneaktiviteten av metallene i løsningen eller endrer pH representerer en ny adsorpsjonsfase som kan forårsake en redistribuering av metall på de adsorbentene som gjenstår. Noen forfattere har konkludert med at grad av redistribuering invaliderer bruken av sekvensiell ekstraksjon (Young et al. 2005), mens andre forfattere konkluderer med det motsatte, det vil si grad av redistribuering er ikke tilstrekkelig nok til invalidere metoden (Ajayi & Vanloon 1989).

5.1.4. Bestemmelse av totalkonsentrasjoner av grunnstoff i porevann

Referansemateriale som kvalitetsparameter

Den syntetiske standardløsningen 1643h ble analysert som en kontroll på kalibreringskurven. Standarden 1643h ble brukt for kontroll av grunnstoffene Cr (krom), Ni, Cu, Zn, Cd, Sb og Pb. 1643h er kontrollert opp mot standard ”1643e - Trace Elements in Water” (National Institute of Standards and Technology 2004) (for sertifiserte verdier, se tabell 1, vedlegg IX). Resten av metallene (Pd, Rh og W) er ikke dekket i 1643e. 1643h skal bli en husstandard med sporbarhet til 1643e. 1643h ble derfor foreløpig analysert som en kontroll på kalibreringskurven og vurdert opp i mot sertifisert område for 1643e. Kun Sb og Cu av de målte grunnstoffene oppgitt i 1643e ligger innenfor 1*standardavvik eller 2*standardavvik til sertifisert referanseverdi. Kadmium, Cr, Ni, Pb og Zn har målte verdier som ligger utenfor 3 standardavvik. Basert på den syntetiske standarden er bestemmelse av grunnstoffene Cd, Cr, Ni, Pb og Zn noe usikker, mens bestemmelse av Sb og Cu var tilfredsstillende. Resultatene fra analyse av 1643h kan brukes som indikative resultater, men ikke som et fullverdig mål på nøyaktighet i metoden.

Det ble gjennomført en ny bestemmelse av grunnstoff i porevannsprøvene på ICPMS. Konsentrasjonene av alle metallene ligger lavere enn forrige måling, og dette kommer som en følge av at de nedfryste prøvene ikke var konservert med syre, og dermed har det skjedd en adsorpsjon av metallene til veggene i prøverøret etter tining og ny nedfrysing. De ferske porevannsprøvene ble fryst ned og ikke syrekonservert før etter tining og sedimentering av partikler som forberedelse til første måling. Etter uttak av en prøve-aliquot i toppen av røret til nytt rør ble porevannet syrekonservert. Konservering av den opprinnelige prøven ville ført til at metall bundet til partikler ble løst ut i porevannet. Konsentrasjonene av metaller i blindprøvene ligger ved ny bestemmelse på omtrent det samme nivå som før, og det kan konkluderes med at disse er blitt forurenset.

Analyse på referansemateriale 1640 kontrollert opp mot sertifiserte referanseverdier (tabell 2, Vedlegg IX) viser at alle metaller målt på ny (Cr, Ni, Cu, Cd, Sb og Pb) ligger innenfor standardavviket*1 og standardavviket*2, men ikke Zn som er forurenset, det vil si referansematerialet er forurenset med Zn. 1634e har alle målte metallkonsentrasjoner innenfor 1 eller 2 standardavvik unntatt for C, Zn og Pb. 1643h (som kontrolleres opp mot 1643e) har alle metallene innenfor (1*standardavviket eller 2*standardavviket) med unntak for Cr og Zn som ligger utenfor standardavviket*3. Alt i alt har målingene av porevann som ble utført på ny en bedre nøyaktighet i metoden (tabell 3, vedlegg IX). Årsaken til bedre nøyaktighet ligger i at platinagrunnstoffene ikke er inkludert og dermed er det mindre drift.

Deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser

LOD og LOQ for målte grunnstoff (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, P, Pb, Pd, Rh, Sb, W og Zn) i porevann fra sedimentsøyler A-F tatt fra Vassum sedimentasjonsbasseng er gitt i tabell 12.

Målte konsentrasjoner av metallene Cu, Zn og Pb har konsentrasjoner under LOD for hvert enkelt grunnstoff i målemetoden. Dette er fordi forurensninger i blankprøvene gir signal med varierende verdier, og denne variasjonen gjør at man ikke kan skille signaler fra prøvene fra signaler fra blankprøvene. Derfor kan man ikke si noe om metallene målt i analysen er tilstede i porevannsprøvene eller ikke. Kadmium har målte signaler over deteksjonsgrensa i målemetoden, men under kvantifiseringsgrensa i målemetoden. Dette betyr at Cd er tilstede, men fordi den ligger under kvantifiseringsgrensa i målemetoden, kan man ikke skille konsentrasjonene detektert i prøvene fra konsentrasjonene detektert i blankprøvene kvantitativt. Det kan altså konstateres at Cd er tilstede. Antimon derimot har målte verdier over LOQ og en kvantitativ bestemmelse er utført for dette grunnstoffet.

Tabell 12. Tabell som viser metodenes LOD og LOQ i porevannsprøver målt på ICPMS eller ICPOES. Verdiene er regnet ut fra blankprøver med 5 replikater. Grunnstoff merket * angir første måling, og grunnstoff merket ** er i tillegg målt med ICPOES. Andre måling er ikke merket og er kun målt med ICPMS.

Grunnstoff	LOD	LOQ
Ca** (mg/l)	0,3	1,0
Fe** (mg/l)	0,005	0,017
Na** (mg/l)	0,7	2,2
P** (mg/l)	0,03	0,10
Pd* (µg/l)	0,008	0,026
Rh* (µg/l)	0	0
Cr (µg/l)	0,3	1,1
Cr* (µg/l)	0,4	1,3
Mn (µg/l)	4	14
Mn* (µg/l)	4	12
Ni (µg/l)	0,7	2,3
Ni* (µg/l)	0,6	2,0
Cu (µg/l)	14	48
Cu** (µg/l)	14	47
Zn (µg/l)	26	86
Zn** (µg/l)	23	77
Cd (µg/l)	0,006	0,019
Cd* (µg/l)	0,006	0,020
Sb (µg/l)	0,04	0,14
Sb* (µg/l)	0,027	0,091
W (µg/l)	0,4	1,4
W* (µg/l)	1,0	3,4
Pb (µg/l)	0,07	0,23
Pb* (µg/l)	0,09	0,29

Standardavvikene er høye for porevannsprøvene for de fleste metallene, og dette tyder på tilfeldige feil. Som blankprøver ble det brukt de-ionisert vann som ble fylt i en ubrukt bunn av samme type beholder (sentrifugerør) med perforert plate og avtakbar bunn som ble benyttet til sentrifugering og filtrering av porevann (kapittel 3.2.1.). Forurensning kan komme som følge av forurensning fra sprekker i plastikken inne i de avtakbare bunnkoppene selv om de er syrevasket på forhånd, men det forklarer ikke de høye verdiene for Pb, Cu og Zn i blankprøvene sammenlignet med porevannsprøvene. Blankprøvene for porevann var tydelig forurenset av Cu, Pb og Zn ved at innholdet av disse grunnstoffene ble målt med langt større konsentrasjoner i blankprøvene enn i prøvene av porevann. Da det var sprekker i porevannsbekkerne som oppsto som følge av frysing, måtte blankprøvene overføres til nye rør. Det er mest sannsynlig forurensning har skjedd ved håndtering av blankprøvene når disse ble overført til nye rør, ved at forurensning på utsiden av rørene kommer i kontakt med blankprøvene som følge av lekkasje i rørene. Selv om blankverdiene er høyere enn prøveverdiene og variasjonen i blankverdiene er såpass stor at LOQ blir større enn mange av verdiene for prøvene, er det påvist flere metaller over LOQ, og mange av disse er typiske metall funnet i vegavrenning. Noen av disse er følgende grunnstoff: Cr, Ni, Rh, Pd og Sb. Wolfram ble også påvist, men ikke kvantitativt ved at de fleste verdiene ligger under LOQ, men over LOD

5.1.5. Statistisk behandling av analyseresultater lavere enn deteksjonsgrensene

Som beskrevet i kapittel 4 under vurdering av metoder, er konsentrasjoner under LOD og LOQ angitt med henholdsvis LOD/2 og LOQ/2, som er en vanlig praksis i miljøvitenskapelige studier, også ved bruk av statistikk på datasettene (Helsel 1990; Helsel 2006), men det er diskusjoner rundt hvor gyldig en slik substitusjon av resultater er ved bruk av statistikk som for eksempel på korrelasjoner mellom ulike grupper.

Ifølge Helse (2006) vil en substitusjon av verdier under LOD og LOQ med henholdsvis LOD/2 eller LOQ/2 endre estimer av standardavviket, og derfor alle parametriske hypotesetester ved bruk av statistikk. Ved å bytte verdiene introduseres et signal i datasettet som ikke var tilstede i prøven, og dataen blir ikke reproducerbar for andre fordi ulike metoder gir ulik LOD. Forfatteren opplyser at i medisinsk og industriell vitenskap er det vanlig å gjennomføre deskriptiv statistikk, teste hypoteser og gjennomføre korrelasjonsanalyser og regresjon uten å substituere vilkårlige verdier, og disse metodene kalles "survival analysis" og "reliability analysis". Ifølge forfatteren er det ingen grunn til at disse metoden ikke skal kunne brukes i miljøvitenskapelige studier, men det opplyses om at dette er sjeldent. Ytelse vil

også påvirkes av mengde data som sensureres (Helsel 2006), og forfatteren opplyser om at ”The Environmental Protection Agency” i USA har satt en grense for substitusjon av verdier under LOD med en brøkdel av LOD når antall verdier under LOD er 15% av alle verdiene i datasettet (Helsel 2006). En metode som representeres av forfatteren er MLE (Maximum Likelihood Estimation), som istedenfor å substituere verdier som ligger under LOD, finner en fordeling til dataene som passer verdiene for detekterte observasjoner og for andel observasjoner som faller under hver LOD. MLE kan brukes til å utføre hypotesetester mellom grupper av sensurerte data. MLE- rutiner behandler data kalt ”left-sensored data” og ”right-sensored data” (eller ”greater thans”) som mer vanlig i medisinske/industrielle fagfelt som de er designet for. Ikke-parametriske metoder i programvare er i dag laget til bruk kun på ”greater thans” (Helsel 2006). Forfatteren presenterer en transformasjon under navnet ”flipping” referert til i sine tidligere studier som tillater at ikke-parametriske metoder kan brukes på data under LOD i miljøvitenskap. Ingen av disse metodene er tilgjengelig i excel, selv om det finnes ”add-on”-pakker som beregner noen av dem (Helsel 2006). Et alternativ ville vært å sammenligne statistikk av usensurert data med sensurert data, og se på forskjellene mellom dem, men dette er ikke en del av denne undersøkelsen, og det antas at substitusjonen i denne undersøkelsen ikke fører til store endringer i de statistiske undersøkelser på sekvensiell ekstraksjon. I Helse (2006) sin undersøkelse var så mye som 60% av dataen under LOD, og dette vil følgelig være et problem ved statistiske analyser, og det opplyses om at en mindre andel verdier under LOD ville vært mindre betydelig, og at det også avhenger av hvor nøyaktige måleverdier man har som målsetting for metoden. Prosentandel verdier i sekvensiell ekstraksjon med verdier under LOD (hvor $n = 18$) er 15% .

5.2. Diskusjon av resultater

5.2.1. Undersøkelser på sediment og innhold av totale metallkonsentrasjoner i sediment
Resultater i denne undersøkelsen ligger på omtrent samme konsentrasjonsnivå med tidligere undersøkelser utført av Leistad (2007) og Damsgård (2011) med hensyn på glødetap (tabell 13) og innhold av totale metallkonsentrasjoner i sediment, med unntak for Sb og Zn (tabell 14). Den store forskjellen for Sb fra tidligere undersøkelser skyldes antakeligvis bruk av kongevann ved oppslutning av sedimentene i Damsgård (2011) sin undersøkelse, mens det i denne undersøkelsen kun ble brukt HF, og dermed ekstrahert mer Sb.

Tabell 13. Resultater fra tidligere undersøkelser på sediment fra Vassum sedimentasjonsbasseng utført av Leistad (2007) og Damsgård (2011) sammen med resultater fra denne undersøkelsen.

Undersøkelse	Dato for prøveuttakelse	Dybde i sedimentet (cm)	Leirinnhold (%)	Glødetap (%)
Leistad (2007)	6. november 2006	0-15	8*	7
Damsgård (2011)	11. og 12. Mai 2010	0-5	-	16
Denne undersøkelse	22. oktober 2010	0-10	-	10
Denne undersøkelse	22. oktober 2010	0-30	-	13 ± 2

Tabell 14. Viser resultater fra totalanalyse på metaller i sediment fra tidligere undersøkelser av Leistad (2007) og Damsgård (2011) i Vassum sedimentasjonsbasseng sammen med resultater fra denne undersøkelsen. Merk at resultatene fra denne undersøkelsen angir innholdet i toppsjiktet (0-10 cm), og deretter hele sedimentsøylen (0-30 cm). Alle analysene er utført på ICPMS eller ICPOES. Alle metall med unntak for Sb er klassifisert etter forurensningsgrad etter Klif sitt klassifiseringssystem for tungmetall i

Undersøkelse	Dato for prøveuttakelser	Dybde i sedimentene (cm)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Sb (mg/kg)
Leistad 2007	11. og 12. mai 2010	0-15	109	29	1070	0,24	*
Damsgård 2011	6. november 2006	0-5	148	26	1104	0,3	0,028
Denne undersøkelse	22. oktober 2010	0-10	117 ± 3	24,9 ± 0,6	600 ± 27	0,22 ± 0,01	13,1 ± 0,5
Denne undersøkelse	22. oktober 2010	0-30	142 ± 4	30 ± 5	900 ± 239	0,30 ± 0,07	17,0 ± 0,6

Tabell 15. Fargekoder fra Klif sitt klassifiseringssystem for tungmetall i vann og sediment (Andersen 1997)

Fargekoder
Ubetydelig forurenset
Moderat forurenset
Markert forurenset
Sterkt forurenset
Meget sterkt forurenset

Bestemmelse av totale metallkonsentrasjoner i sediment tatt ut i november 2006 ved innløpet til slambassenget (Leistad 2007) viste at sedimentene var ubetydelig forurenset med Cd, moderat forurenset med Cu og Pb og markert forurenset med Zn. Sedimentprøver tatt ut mai 2010 fra innløpet til slambassenget (Damsgård 2007) ble klassifisert som ubetydelig forurenset med Pb og Cd, moderat forurenset av Cu og markert forurenset med Zn (Damsgård 2011). Dette er illustrert i tabell 14. Det er relativt store variasjoner i datamaterialet for metallene (Cu, Zn, Cd, Sb og Pb). Det kan derfor ikke bestemmes hvorvidt det har skjedd en økning fra 2006 til 2010 eller ikke, basert på gjennomsnitt av totalkonsentrasjoner av metall i

hele sedimentprofilen. Om man kun ser på toppsjiktet i denne undersøkelsen, så er det imidlertid en reduksjon av Cu, Zn og Cd sammenlignet med prøver tatt i mai 2010. Dette gjelder spesielt for Zn. Tidspunktet for prøvetaking i sediment kan gi forskjeller i metallkonsentrasjoner (Bäckström et al. 2003; Koretsky et al. 2006). Det er sannsynlig denne forskjellen også kommer som følge av en inhomogen fordeling av metallene i sedimentet, og henger sammen med ulike steder for prøvetaking samt metode. Glødetapet har økt fra 2006 til 2010, og det kan gi en økning i metallinnhold da metaller kan være sterkt relatert til organisk materiale i sedimentene, men det kan altså ikke konkluderes rundt dette ut ifra usikkerhet i tallene. Gjengroing i dammen har økt fra 2006 til 2010. Prøvene er tatt på ulike tider i ulike sesonger, og dette vil resultere i ulikheter, siden det produseres mer organisk materiale i mai enn i november. Sesongvariasjoner i vannivå og kjemiske forhold i dammen samt kvaliteten til vegavrenningen vil også variere gjennom året. Det vil være en større tilførsel av metall fra vegavrenning og asfalt vintertid som følge av salttilførsel som fører til mer korrosjon av kjøretøy, vegslitasje på grunn av våtere vegdekke og bruk av piggdekk samt slitasje av piggdekkene.

5.2.2 Variasjon i metallinnhold i sedimentprofilen

Det er signifikante forskjeller ($p < 0,05$) mellom alle sjiktene i sedimentsøylen med hensyn på totalinnhold av Cu, Cd, Zn, Sb og Pb. Totalkonsentrasjonen øker nedover profilen for Zn, Cd og Pb. For Sb og Cu skjer en generell økning i totalkonsentrasjonene nedover i sedimentprofilen, men det er målt større konsentrasjoner i midten av profilen (10-20 cm) sammenlignet med sjiktet under (20-30 cm). Trafikkmengden, basert på ÅDT, har økt på vegen som drenerer til denne fangdammen (Meland 2010a), og man kunne ut ifra dette forvente høyere konsentrasjoner i toppsjiktet enn i nedre sjikt på grunn av økt forurensningsbidrag som følge av økning i vegslitasje og utslipp fra kjøretøyene. Dette er ikke tilfellet her hvor det er et større metallinnhold i nedre sjikt. Man kan ut ifra dette diskutere endringer som følge av sesongvariasjoner. Forskjeller i metallinnhold med dybdeprofilen kan forekomme som følge av ulikt innhold av organisk materiale og leire, og dermed evnen til å holde igjen metaller, men også som følge av fluktuerende vannivå, og dermed variasjoner i redoksforhold. I tillegg er det en periodisk tilførsel av vegsalt, som også vil skape variasjon i kjemiske forhold i sedimentene. Det er altså ulike parametere som varierer over tid, og som vil ha ulik effekt på ulike metaller avhengig av deres tilstandsformer. Det vil i dette delkapittelet diskuteres rundt ett sett av påstander eller problemstillinger.

1. Reduserende forhold kan føre til stabile utfellinger av metaller sammen med karbonater og sulfider. Dette kan resultere i en mindre mobilisering av metallene. Lavt redokspotensial (Eh) er en indikasjon på at det er sterkt reduserende forhold i disse sedimentene. Målingen i denne undersøkelsen er utført ca 10 cm ned i sedimentet og, det kan være større grad av reduserende forhold nedover i sedimentet (Koretsky et al. 2006), og dermed et større potensial for immobilisering av metaller.

Det er observert oksygensvinn i denne dammen i tidligere undersøkelser, og funnet metanbakterier (Amundsen et al. 2002; Corneliussen 2007; Meland et al. 2010a).

Metanbakteriene ble funnet i sediment tatt ut april 2006 ved innløpet til sedimentasjonsbassenget, og det var en minkende gradient mot utløpet (Corneliussen 2007). Det er derfor mulig at det i bassenget er oppnådd et reduserende nivå forbi sulfidproduserende nivå, siden metanproduksjon forekommer etter sulfatreduksjon (Berner 1981). Det var heller ingen lukt av sulfid av sedimentkjernene under bearbeiding av sedimentene (kapittel. 4.1). Vassum rensebasseng har blitt gjengrodd av makrophytter og periphyton, og nedbrytning av plantemateriale kan forklare høye mengder av organisk materiale og delvis oksygensvinn i denne dammen. Det er også potensial for indirekte oksygensvinn som følge av vegsaltying (Meland et al. 2010a). Vegsaltying kan forårsake bunnstagnerende vann (Bäckström et al. 2003; Ramakrishna & Viraraghavan 2005). For å konstatere reduserende forhold og for å skille mellom ulike stadier av reduserende forhold må det undersøkes på flere parametere, som konsentrasjoner av oppløst Fe^{2+} og H_2S -tilstandsformer (sum av H_2S , HS^- og S^{2-}) (Berner 1981; McMahon 2008), men dette er ikke en del av denne undersøkelsen. Hvilke nivå av reduserende forhold sedimentene eventuelt befinner seg i er ikke bekreftet. I og med variansanalyse på resultater fra PCA viser til at det ikke er signifikante variasjoner i fraksjonsmønstre nedover i profilet, antas det at en merkbar reduksjon i redokspotensial med dybden ikke var tilfellet da prøvene ble tatt ut for undersøkelse, og forklarer derfor ikke årsaken til en større andel totale metallkonsentrasjoner i bunn-sedimentene Cd, Zn og Pb.

2. Årsaken til økte totalkonsentrasjoner nedover i sedimentet kan også være fordi eldre sediment har akkumulert mer metall, og som følge av endring i redoksforholdene i toppsjiktet som følge av senket vannivå, og dermed en remobilisering og transport nedover av partikler og metall til nedre sjikt (Norrström & Jacks 1998).

Ulik hastighet og varighet av vannstrømning inn i sedimentasjonsdammen påvirker sedimentmengden inn i dammen (Sansalone & Buchberger 1997). Som følge av denne variasjonen vil det kunne oppstå erosjon, resuspensjon og transport av sedimentene tidvis i bassenget (Pontier et al. 2004). Sedimentet i sedimenteringsbassenget ligger forholdsvis tett mot vannoverflaten og man kan betrakte området rundt innløpet av bassenget som en littoral sone hvor vannivået varierer avhengig av sesongen. Sediment som ligger tett på vannoverflaten vil påvirkes av endrede redoksforhold som følge av fluktuerende vann og forskjeller i vegetasjonsmengde gjennom året (Koretsky et al. 2006). Da prøvene ble tatt i oktober var alle sedimentene under vann. I april, da redoksforhold ble undersøkt i sedimentasjonsbassenget, var deler av sedimentene ved innløpet over vannoverflaten (der søyle 2 er tatt ut var sedimentene fortsatt under vann i april, men veldig tett på vannoverflaten). Ulike redoksforhold tidvis i bassenget kan forklare forskjellene nedover i søyleprofilen ved at de øverste sedimentene vil utsettes for større endringer i redoksforhold gjennom året. Generelt fører oksidasjon av anoksiske sediment til en remobilisering av tungmetaller (Caille et al. 2003). Kobber og Sb hadde som nevnt større konsentrasjoner totalkonsentrasjoner i midterste sjikt sammenlignet med over- og underliggende sjikt, men mer i bunn- sammenlignet med toppsjiktet. Det kan ikke utelukkes at dette kan komme som følge av remobiliserte metall fra topplaget ned i midterste lag som følge av fluktuerende vannivå, og kan komme som følge av at vannspeilet ikke senkes helt ned til 20-30, men heller fluktuerer i de to øverste sedimentlagene. Dette er ikke undersøkt i denne oppgaven. Forklaringen på hvorfor dette (størst konsentrasjon i midterste sjikt) ikke gjelder Cd, Zn og Pb kan ligge i at de viser andre trender med de geokjemiske faser i sekvensiell ekstraksjon, som da besitter andre egenskaper under fluktuerte vannivå. Det kan heller ikke utelukkes det har en sammenheng med vegetasjonsmengden i profilen og rotsystemer.

3. Lavere totalkonsentrasjoner i toppsjiktet av sedimentet kan også forklares med at disse sedimentene ligger tettere på overliggende vannkolonne, og dermed vil det være en større salttilførsel som fører til at metall remobiliseres som følge av økt konkurranse med ioner om binding til mineraler og organisk materiale.

Første dag med salting for sesongen ble utført dagen før prøvetaking (22. Oktober 2010) fra sedimentasjonsbassenget (Meland 2011). Det var 2 mm med nedbør 21. og 22. oktober (UMB 2010). Med så lite nedbør fra salting tok sted til prøvetaking ble utført kan man ikke anta noe

stor tilførsel av salt i noe stor grad til dette bassenget før sedimentprøvene ble tatt. Det saltet som finnes der kommer trolig fra forrige vintersesong. Det betyr at mye av reaksjonene kan ha funnet sted før prøvene ble tatt med tanke på vegsalt, og kan ha ført til en tidligere mobilisering av metaller i kompleks med salt og en migrering nedover i sedimentene. Bäckström et al. (2004a) utførte sekvensiell ekstraksjon med et tilsatt steg med saltløsning som ekstraktant på jordprøver og støvprøver fra veg. Undersøkelsen viste at andel ekstrahert Cu økte med dybde, noe som kunne indikere at Cu i overflatelaget allerede var blitt mobilisert, og hadde sannsynligvis migrert nedover i sedimentet. I undersøkelser utført av Leistad (2007) på sediment fra denne dammen (tatt ut i januar 2007) ble det tilsatt salt i økende konsentrasjoner til sedimentet for å se på eventuell remobilisering av metall. Det ble ikke påvist noen remobilisering av metall med økende saltkonsentrasjoner, og det kan tyde på at reaksjoner allerede har funnet sted og at en remobilisering allerede har skjedd. I en undersøkelse av Meland et al (2010a) på utløpsvannet fra Vassum sedimentasjonsbasseng, hvor de så på effekten av ulike variabler (oppløst organisk karbon (DOC), klor og oppløst oksygen (DO)) på oppløst metall, var det kun DOC som var signifikant som variabel alene. Økte saltkonsentrasjoner hadde derfor ingen stor påvirkning på de oppløste metallene (Meland et al. 2010a). Salttilførsel på sediment fra fangdammer med liten påvirkning fra veg, og dermed mindre tilførsler av vegsalt viser imidlertid det motsatte (Nyheim 2011). Det vil si sediment som er utsatt for stor salttilførsel slik som sedimentbasseng langs veger, responderer mindre til nye tilførsler fordi porevannet også vil kunne inneholde salt, og på denne måten får man ikke de samme endringer ved salttilsetning som kan forårsake en remobilisering av metallene. Resultater fra sekvensiell ekstraksjon viser at lite av metallene ligger som labile fraksjoner, og metaller som eventuelt har vært bundet i klorkompleks kan ha blitt remobilisert. Det ble ikke funnet statistisk signifikante forskjeller i fraksjonsmønster nedover i sedimentene, og dette kan tyde på at det ikke ligger en større andel metall bundet til salt i dybden sammenlignet med topplagene, slik som ble observert for jord og støvprøver langs veg i Bäckström et al. (2004a) sin undersøkelse. Metaller bundet til salt antas derfor ikke å ha blitt transportert nedover i sedimentene ved en eventuell saltmobilisering i topplaget, men kan ha blitt remobilisert vekk og ut.

4. Leirinnhold i sedimentene kan i stor grad påvirke andel metaller som holdes igjen i sedimentene. Ut ifra totalkonsentrasjonene av metall som generelt øker nedover i profilet, er det en teori at dette kan komme som følge av økt andel leire med dybden og dermed større

andel bundet metall. Kloritt og illitt, som det er påvist mest av i disse sedimentene viser derimot en trend med å minke nedover i profilet.

Sammensetning av leirmineraler spiller en stor rolle på adsorpsjons- og desorpsjonsprosesser. Adsorpsjon avhenger av egenskapene til leirmineralene; høy spesifikk overflate, kationbyttekapasitet og pH til mineralene resulterer i høy retensjon for ulike metaller. Overflateladning spiller en stor rolle. Leire er gode bindere av metaller fordi de har en stor andel negative bindingsplasser og har hovedsakelig negativ overflateverdi (Brady & Weil 2004). Kloritt og illitt har ikke kationbyttekapasitet som er påvirket av pH i stor grad, men salt og dermed ionestyrke kan påvirke grad av binding av metall (Li & Li 2000). Økt ionestyrke ved høy pH fører til at mer Pb^{2+} bindes til illitt ved at flere positive kantflater på leirmineraler avtar og blir mer negative samtidig med at en økning av hydrogenioner vil løse opp karbonater bundet til Pb^{2+} . Derfor kan salttilførsel føre til at mer Pb^{2+} bindes til leire i dette sedimentet (ved en økning i pH), men pH er ikke målt i denne oppgaven. Endring i pH påvirker leire i mindre grad enn organisk materiale. Organisk materiale vil endre ladningsoverflate med hensyn på endringer i pH. Med økende pH øker andel negative ladningsoverflater på organisk materiale på grunn av dissosiasjon av karboksylgrupper og dermed flere grupper med COO^- som kan binde flere positive metaller. Dermed kan mer metall bindes til organisk materiale med økende pH. Det er ikke påvist stor leirfraksjon i dette sedimentet ved tidligere undersøkelser (Leistad 2007). Ved sedimentering av leirfraksjon for analyse med røngtendiffraksjon ble det observert små mengder leire. Liten andel leire sammen med leirfraksjoner lite påvirket av pH tyder på at leirer har liten påvirkning i dette sedimentet, og at organisk materiale sannsynligvis spiller en større rolle angående variasjoner i egenskaper for binding/retensjon av metaller enn leire. Ved observasjon av søyle 2 (kapittel 4.1) kunne man se at det øverste sedimentlaget var mer porøst enn underliggende lag (noe som også er logisk fordi det vil være mer tettpakket i nedre lag), og det er derfor en mulighet at en bedre oksygentilgang i topplaget sammen med en fluktuerende vannstand legger forholdene godt til rette for en remobilisering og dermed nedvasking av metaller bundet til partikler. Dette kan være en forklaring på økt totalkonsentrasjoner i dybden, og er angående organisk materiale spesielt aktuelt for Cu, som antas å være bundet til organisk materiale i stor grad i sedimentene.

4. I Vassum sedimentasjonsbasseng har det i tidligere undersøkelser vist seg at Cd, Cu og Sb øker i konsentrasjon i sedimentene mot utløp, slik som forventes med økende avsetning av finpartikler mot utløpet, mens det er omvendt for Pb og Zn (Damsgård 2011; Leistad 2007). Fordelingen av metall som økte mot utløpet viste seg derimot ikke å korrelere med kornfordeling i disse undersøkelsene.

Ingen korrelasjon med kornfordeling er også observert i andre undersøkelser på sedimentasjonsbasseng for vegavrenning, og har blitt forklart med at bassengene er for dårlig tilpasset en sedimentering og tilbakeholdelse av metall (Clozel et al. 2006). Avsatte sediment kan derfor ha blitt remobilisert som følge av store vannmengder på kort tid og dermed blitt jevnt fordelt utover i bassenget når det fylles opp av vann og resulterte i en jevn metallfordeling, men de tidligere undersøkelsene i Vassum fant som nevnt gradienter i metallkonsentrasjonene. Antimon, Cu og Cd viste seg i de tidligere undersøkelsene å korrelere med glødetap (Damsgård 2011; Leistad 2007). Det kan derfor utifra de tidligere undersøkelsene antas at Pb og Zn påvirkes og mobiliseres mer av de fluktuerende forholdene i bassenget enn Cu, Sb og Cd. Dette kan være tegn på at noen metall styres mer av redoksforhold, mens andre styres av nedbrytning av organisk materiale og dermed holder seg mer stabile avhengig av nedbrytningshastigheten av organisk materiale. Årsaken til at sedimentene ved utløpet kom over vannflaten i sedimentbassenget kom som en følge av at sedimentene avsettes og fylles opp. Etter hvert vil også mindre partikler avsettes her når vannet blir bremsset opp som følge av de store sedimentmengdene som blokkerer innløpene. Etter hvert som vannspeilet minker vil små partikler vaskes ned i sedimentprofilen. Ved innløpet vil det være mer vanskelig for vegetasjon å slå rot sammenlignet med lenger ut i bassenget, men større mengder organiske materiale mot utløpet i bassenget kan også henge sammen med en saktere nedbrytning og dermed større akkumulasjon som følge av mindre oksygentilgang. Det ble i en undersøkelse av Pontier et al. (2004) på våtmarksbaserte system observert en generell økning i oksygenbehov på tross av ulikheter i gjennomstrømning gjennom systemet, variasjon i kvantitet og kvalitet av sedimenttilførsel, strømhastigheter og andre sesongvariasjoner som temperatur og tilgang på organisk materiale. Studien til Pontier et al. (2004) viste at Cu var mest påvirket av nedbrytning av organisk materiale i ulike sediment og i ulike deler av systemet, mens Zn i samme undersøkelse og sediment ble antatt å være assosiert til partikler som lett kunne transporteres fra innløpssedimentene under varierende flomforhold på grunn av resuspensjon og transport nedstrøms. Dette er i samsvar med resultatene fra sekvensiell ekstraksjon, hvor Cu var sterkt assosiert med fraksjon for lett

oksidert materiale (som organisk materiale) og Zn var assosiert med fraksjon for lett reduserbart materiale (slik som Fe-, Mn-oksider) og dermed kan være bundet til partikler som lett kan remobiliseres. Endringer i strømningsforhold og tilførsel av oksygen til grunne innløpssedimenter kan resultere i lokale endringer av pH i porevann som favoriserer mobilisering av Zn (Pontier et al. 2004; Tessier et al. 1989). Et heterogent våtmarksmiljø (som dette bassenget kan sammenlignes med) innebærer at mange prosesser skjer samtidig. De ulike hastigheter av disse reaksjonene bestemmer om sedimentene oppfører seg som sinker eller kilder til metall i vannkolonnen, og noen metall er mindre forutsigbare enn andre (Pontier et al 2004).

5.2.3. Sekvensiell ekstraksjon av tungmetall i sediment og deres fraksjonsmønster

Bly, Zn og Cd viser en stor økning over til fraksjon III (fraksjon for reversibelt bundet materiale), og en slik økning i ekstrahert mengde som følge av endring av pH, kan tyde på at disse ligger bundet som karbonater. Kadmium, sink og bly er også metallene som hadde en økning i totalkonsentrasjoner nedover i sedimentprofilene. Bly viser i tillegg stor andel ekstrahert i restfraksjonen (ikke tilgjengelig), og dette indikerer at Pb kommer fra ulike geokjemiske faser. Cu viser største utlekk i fraksjon V (fraksjon for oksiderbare komponenter). Det var lite Cd, Zn og Pb som ble ekstrahert i fraksjon for lett oksiderbare komponenter, og det kan derfor antas de er lite påvirket av organisk materiale. Den største forskjellen i PCA er for Sb, som skiller seg ut fra de andre metallene ved å ekstraheres i større andeler i de labile fraksjoner, med sine største utlekk i fraksjon II og III, noe som i utgangspunktet indikerer at Sb i størst grad er elektrostatiske bundet.

Av andelen Sb som ligger som elektrostatiske bundet antas det at mesteparten er bundet i klorkompleks. Det ble i en undersøkelse på tunnelvaskevannet fra Nordby-tunnelen funnet metall assosiert til lavmolekylære spesier (LMM-spesier) og disse varierte med hensyn på ladning (Meland et al. 2010a). 37% av variasjonen kom som følge av nøytralt ladet tilstandsformer i LMM-fraksjonen, og følgende metall var assosiert med denne fraksjonen: As, Ca, K, Mg, Ni, Sb og Zn. Dette kunne indikere at flere av disse var bundet i ulike kompleks eller dannelse av nøytralt ladete ionepar ved elektrostatiske interaksjon mellom kation og anion som følge av vann med høy ionestyrke (Meland et al 2010a). Denne undersøkelsen viser at Sb til sammen har stor prosentandel elektrostatiske bundet, reversibelt bundet i sedimentet og bundet til lett oksidert materiale (til sammen 64% av ekstrahert Sb) indikert av sekvensiell ekstraksjon, og dette kan tyde på at Sb ligger bundet i kompleks med

klor (Cl^-), organisk materiale og karbonater. Antimon vil dermed være utsatt for endringer i ionestyrke og endring i pH. Til sammen utgjør andel ekstrahert fra fraksjon I og II følgende prosentandeler av ekstrahert metall: Cu: 0.4%, Zn: 4%, Cd:5%, Sb: 36%, og Pb: 0.1 %. Som tidligere nevnt er sannsynligvis prosentandel ekstrahert Sb mindre enn utregnet fra sekvensiell ekstraksjon fordi totalprøvene viser et mye større innhold av Sb. Derfor kan man anta andelen av de undersøkte metallene i oppløste tilstandsformer (vannløslige salter) og som elektrostatiske bundne metaller i sedimentet er lav.

Ekstraksjonsvæskene brukt i ekstraksjonsprosedyren og konsekvenser av metoden på sedimentene

Ekstraksjonen av metaller i de ulike fraksjoner og definisjon av hvilke faser de tilhører er operasjonelt definert, og det har i mange undersøkelser vist seg å være feilkilder i ulike fraksjoner, ofte på grunn av ekstraksjonsvæsken brukt. Reduserte sedimenter kan representere en feilkilde hvis dette ikke er tatt hensyn til under ekstraksjonen og ved prøveuttak og preparering (Peltier et al. 2004).

Fraksjon I og II representerer de labile fraksjonene i sekvensiell ekstraksjon. I fraksjon I brukes kun de-ionisert vann for å ekstrahere andel metall som ligger i vannløselig fase. I og med at sedimentene ristes opp på rullebord er det mulig at fraksjon I vil representere en større andel vannløslige metall som følge av at partiklene får en større overflate i kontakt med vannfasen, men det kan være dette er realistisk med tanke på sedimenter som remobiliseres i et sedimentasjonsbasseng som følge av store nedbørmengder inn i dammen på kort tid.

Fraksjon III representerer reversibelt bundne metaller, for eksempel metaller bundet til karbonater. I en undersøkelse av Meland et al (2010b) på tunnelvaskevann fra Nordby-tunnelen ble det funnet av vaskevannet inneholdt høye konsentrasjoner av Ca i tillegg til organisk materiale (spesielt lavmolekylære spesier.) (Meland et al. 2010b). pH er i utløpsvannet fra Vassum fangdam tidligere målt som pH 7,5 (Meland et al. 2010a). Leistad (2007) har målt pH som pH 8 i midten av sedimentasjonsbassenget. Damsgård (2011) har målt pH til 8,1 ved innløpet av bassenget i mai. Også jord ved siden av veger har vist seg å være relativt basiske med relativt høy pH og høyt innhold av Ca (Bäckström, M. et al. 2004). Høy alkalinitet, høy pH og lavt redokspotensial støtter opp om at metaller er bundet til karbonater. Det er foreslått i andre studier at aerob behandling av anoksiske sediment kan føre til at blant annet Cd og Zn bundet til sulfid remobiliseres og danner kompleks med karbonater

(Caille et al 2003;(Wallmann et al. 1993). I en studie av Zoumis et al. (2001) hvor sekvensiell ekstraksjon på oksiderte og anoksiske sedimentprøver ble sammenlignet, skjedde en reduksjon av Cd og Zn i fraksjon for organisk materiale og sulfider i de oksiderte sedimentene, men en økning i fraksjon for metall bundet til karbonater ved remobilisering. Dette kunne skje som følge av flom eller bioturbasjon. Da mål av redokspotensial i denne undersøkelsen, og tidligere funn av metanbakterier (Corneliussen 2007) indikerer sterkt reduserende forhold i disse sedimentene, er det muligheter for at det kan ha skjedd en overestimert av Cd og Zn i karbonatfasen som følge av oksiderte sediment tatt ut fra anoksiske forhold. Derfor kan andel Cd og Zn som bundet til karbonat være overestimert. I og med at Cd og Zn viser korrelasjoner med hensyn på egenskaper under sekvensiell ekstraksjon, kan det bety de er assosiert med samme karbonatfase, eventuelt samme oksiderbare fase (som organisk materiale og/eller sulfider) (Koretsky et al. 2006).

Fraksjon IV skal representere lett reduserbart materiale (Fe-, Mn-oksider). Det er gjort undersøkelser på Zn i anoksiske sediment som tyder på at store andeler Zn kan feilidentifiseres som bundet til Fe-, Mn-oksider når det egentlig skulle vært ekstrahert ut bundet som sulfid i oksidert fraksjon (neste fraksjon) (Peltier et al. 2004). Dette kan skyldes ekstraksjonsvæsken (forsuret $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), og termodynamiske utregninger indikerer at metall assosiert med sulfidfaser kan løses opp ved bruk av dette ekstraksjonsmiddelet (Wallmann et al. 1993). På grunnlag av de lave redokspotensialene målt i dette sedimentet, er dette en mulighet. Dette kan også være tilfellet med Pb og Cd (Wallmann et al. 1993). I en undersøkelse av Calmano & Förstner (1983) hvor de utførte sekvensiell ekstraksjon på sediment og brukte forsuret $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, viste det seg at Zn og Cd hadde større hastigheter for remobilisering enn sammenlignet med Cu og Pb. Dette kommer som en følge av at ekstraksjonsmiddelet løser ut de metallfraksjonene som hovedsakelig tar del i geokjemiske og biokjemiske prosesser som foregår over en kort tidsperiode. Dette kan forklare hvorfor Pb også ikke ble ekstrahert ut i like stor grad som Zn og Cd. Ut ifra hva den sekvensielle ekstraksjonsprosedyren skal representere endringer i miljøet, kan det derimot være mer passende at det er metaller som løses raskt ut som representeres, spesielt i sedimentasjonsdammer slik som i denne undersøkelsen som er små og dermed kan bli utsatt for kjappe endringer i miljøet som ”forsviner like fort som de kommer”.

I **Fraksjon V** presenterer organisk materiale og sulfider (lett oksiderbart materiale). Buykx et al. (2000) (referert til av Koretsky et al. 2006) observerte at lufting av Cu hadde liten påvirkning på fordeling av Cu, og dette ble forklart med at Cu hovedsakelig var assosiert med

organisk materiale i prøvene (Koretsky et al. 2006). Mesteparten av Cu er ekstrahert i denne fraksjonen, og veldig lite Cu er ekstrahert i fraksjon III, noe som tyder på at en eventuell remobilisering av Cu til andre fraksjoner som følge av oksidering ikke har skjedd (Koretsky et al. 2006). Tidligere undersøkelser i Vassum sedimentasjonsbasseng har vist en korrelasjon med organisk materiale som øker mot utløp. Dette støtter antakelsen om at hovedandelen av Cu er bundet i organisk materiale i denne dammen. Det er derimot store variasjoner blant ulike undersøkelser angående hvilke metall som er bundet til organisk materiale (Durand et al. 2004). Undersøkelser der sedimentene er preget av anoksiske forhold er begrenset av for liten kunnskap om naturen til løst organisk materiale i anoksiske sediment selv om slike sediment er kjent for sitt høye innhold av organisk materiale (Caille et al. 2003).

5.2.4. Kontraster mellom sekvensiell ekstraksjon og totalkonsentrasjoner av metall

Andel ekstraherte metaller i restfraksjon i sekvensiell ekstraksjon sammenlignet med ekstrahert totale metallkonsentrasjoner (oppsluttet i hydrogenfluorid) tyder på at det ikke er mistet mye sediment under ekstraksjonen og at det ikke er store analytiske feil i sekvensiell ekstraksjon. Dette er med unntak for Sb, og er nevnt tidligere i oppgaven. Da det ikke er noen statistisk signifikante forskjeller på innholdet av metaller nedover i profilet med sekvensiell ekstraksjon, vil det si at søylen er forholdsvis homogen med tanke på ekstraksjonsmønstre, siden metallenes tilstandsform ikke endres i stor grad nedover i sedimentprofilet, og dermed er uavhengig konsentrasjonsgradienten for totale metallkonsentrasjoner i sedimentprofilet. Dette er i tråd med andre studier (Clozel et al. 2006). Også i Clozel et al (2006) sin undersøkelse var sedimentene homogene ut ifra resultater fra sekvensiell ekstraksjon, noe som ifølge forfatterne var uforventet med tanke på infiltrasjonsdammene hvor redoksforhold utsettes for variasjoner (vekslende tørre og våte perioder). Homogenitet på tross av vekslende våte og tørre forhold kunne forklares med at ved fravær av sulfat/sulfid-likevekt kan effekten av tørking og oksidasjon bli redusert. Det er som tidligere nevnt ikke målt på sulfider i dette sedimentet, og det er heller ikke gjort undersøkelser på grad av reduserende forhold (annet enn funn av metanbakterier (Corneliussen 2007), som indikerer et nivå forbi sulfidproduserende bakterier (Berner 1981). Et fravær av sulfid/sulfat kan forklare hvorfor det ikke ble observert signifikante forskjeller mellom ekstraksjonsmønstre av metallene fra sedimentene som funksjon av dybde i sedimentet, og kan ikke utelukkes som en mulig forklaring.

Kort oppsummert. Glødetap som indikasjon på organisk materiale viser liten variasjon ned i sjiktene. Dette sammen med ingen variasjoner i tilstandsform for metallene nedover i profilet, kan tyde på like forhold nedover i sedimentene. Det er mindre leire i de 20-30 cm ned i profilet, men denne typen leire (illitt og kloritt) er lite avhengig av pH. Om forholdene nedover i søyla er konstante under senhøsten (som indikert med sekvensiell ekstraksjon), kan det være fare for endringer og mobilisering av metall mot vår og sommer, når det vil skje store endringer og variasjoner i vanntilførsel så vel som vannkvaliteten.

5.2.5. Biotilgjengelighet av metaller i sedimentene

Med utgangspunkt i metallenes geokjemiske faser ut ifra fraksjonering i sekvensiell ekstraksjon, kommer det frem at metallene er utsatt for endringer i pH og redokspotensial samt nedbrytning av organisk materiale. Dette kan være en økning i redokspotensial og nedgang i pH som følge av bedre tilgang til oksygen. Da sedimentasjonsbassenget utsettes for fluktuerende vannstand avhengig av sesongen, vil metallenes remobilisering og dermed biotilgjengelighet være avhengig av tid på året. Det er observert at sedimentene kommer over vannstand mot sommeren, og som en følge av dette kan det skje en remobilisering av metallene i toppsjiktet sammen med vannfronten som beveger seg ned i sedimentet. Metaller mest utsatt for redokspotensial og endringer i pH vil mobiliseres i størst grad. Med utgangspunkt i at mesteparten av metallene er bundet til Fe-, Mn-oksider som definert ut ifra ekstraksjonsprosedyren, kan det skje en remobilisering av Cd, Zn og Pb når vannivå synker, og dette kan føre til en transport nedover i sedimentet. Kobber kan også remobiliseres, men sannsynligvis som følge av nedbrytning av organisk materiale eller som bundet i kompleks med organisk materiale. Mot høst og vinter igjen vil vannstrømning inn til sedimentasjonsbassenget øke, og sedimentene kan re-distribueres rundt i bassenget, og dermed transporteres videre. Biotilgjengelighet og akkumulering av metaller varierer med hensyn på mottakerorganisme og hvilket metall det er snakk om (Reinfelder et al. 1998). Noen metall er mer essensielle enn andre og kan derfor tas opp i større grad enn andre metall som ikke er viktige for organismen (Walker 2001). I tidligere undersøkelser i Vassum på opptak av metaller fra sediment og vann av libeller i mai, viste det seg at opptak av Zn var større hos libeller mot utløpet enn ved innløpet, og dette var det eneste metallet som viste en slik trend (Damsgård 2011). Det kan tyde på at Zn er mindre tilgjengelig ved innløpet (hvor det også som tidligere nevnt var minkende gradient av Zn mot utløpet i sedimentene i tidligere undersøkelser). En mulighet kan være at Zn befinner seg i større grad lenger ned i

sedimentet, og dermed ikke er like tilgjengelig for libellene i toppsjiktet. Dette stemmer overens med denne undersøkelsen hvor det er signifikante forskjeller nedover i sedimentprofilen for Zn, hvor Zn øker i dybden. Undersøkelser på oksidering av sediment har vist at Zn raskt adsorberes til partikler (Eggleton & Thomas 2004; Slotton & Reuter 1995). Forskjellene blant opptak av Zn ulike steder i dammen i Damsgård (2011) sin undersøkelse var derimot ikke signifikante ($p > 0,05$). Kadmium, Sb, Pb og Cu viste en avtagende trend i libellene mot utløpet i Damsgård (2011) sin undersøkelse (hvor Cd, Sb og Cu hadde signifikante forskjeller ($p < 0,05$)) og dette stemte overens med sedimentanalyser i samme undersøkelse. Metallene var dermed mer tilgjengelig i sedimentene ved innløpet. I og med at vannstanden varierer mest ved innløpet, er det vanskelig å si noe om opptaket av metaller i libellene i og med at dette også kan påvirke deres levetilstand sammenlignet med libellene i sedimentene ved utløpet. Sedimentene i Damsgård (2011) sin undersøkelse og opptaket av metall i libellene er gjort i mai, og det er vanskelig å sammenligne dette med resultater fra sediment tatt ut i oktober. Sterkt redusert sediment som i sommertid kommer over vannivå og blir utsatt for oksidasjon kan være ugunstig med hensyn på biotilgjengelighet i og med en oksidasjon kan føre til en remobilisering. Det kan forklare hvorfor de fleste metallene viser et større opptak i libeller ved innløpet sammenlignet med utløp.

Dette vil også påvirke hva slags teknikker som best tilpasset ved behandling av de forurensede sedimentene for å kunne redusere metall i den vandige fasen, og dermed redusere biotilgjengelighet (Karlsson 2009). Ved en såpass stor akkumulasjon av sedimentene at innløpet tettes, kan en effekt være at hensikten med sedimentering ut i bassenget ikke oppfylles, og små partikler vil heller remobiliseres fra sedimentene ved innløpet når vannmengdene igjen øker og roter opp sedimentene. Mangel på vedlikehold er årsaken til dette. En løsning kan være å renske sedimentene i sedimentasjonsbassenget ofte nok til at sediment ikke kommer over vannivå. Flere undersøkelser viser også til at sedimentbasseng som mottar vegavrenning må renskes oftere for å beholde et konstant vannivå (Karlsson 2009). Grad av remobilisering er lav i sediment som ikke blir utsatt for store endringer i redokspotensial og pH (Förstner et al. 1989).

For å bedre kunne konstatere store endringer i redokspotensial og pH må det tas målinger på ulike tider gjennom året, slik at man kan observere eventuelle endringer i redokspotensial og pH som følge av sesongvariasjoner. Selv om Cu er mer stabilt som bundet til organisk materiale, er Cu og Zn metallene som forurenser sedimentet i størst grad, og dette stemmer overens med akkumulerte mengder av Cu og Zn i libeller fra tidligere undersøkelser

(Damsgård 2011). Organisk materiale er en av de viktigste påvirkningene angående biotilgjengelighet av metaller i redusert sediment (Wood & Shelley 1999). Selv i små mengder utgjør organisk materiale en viktig komponent ved at de er inkludert i metabolske reaksjoner, og er derfor en transportveg til matkjeden for metaller som Cu og Cd (Förstner et al. 1989), og organisk materiale kan også være suspendert i løsning.

5.2.6. Valg av metode

Sekvensiell ekstraksjon på sediment

Som denne diskusjonen viser kan det være vanskelig å tolke hvilke geokjemiske faser metallene er fordelt i ved bruk av kun sekvensiell ekstraksjon på sedimentet. Da sekvensiell ekstraksjon er operasjonelt definert på grunnlag av at ekstraktantene ikke er spesifikke nok bør det tas bruk metoder i tillegg for å kunne determinere hvilke faser som løses i de sekvensielle trinnene (Tessier et al. 1979). Dette kan for eksempel gjøres ved å bruke røngtendiffraksjon på en prøve fra sedimentet i hvert sekvensielle trinn. Dette er spesielt anbefalt ved mistanke om reduserte sedimenter fordi metaller bundet til sulfider kan løses ut tidligere i ekstraksjonen, som tidligere nevnt. Ifølge Peltier et al. (2004) er bruk av XAS (X-ray absorption spectroscopy) og AVS (Acid volatile sulfide) analyse nyttig som kontroll på sekvensiell ekstraksjon på sediment og deteksjon av sulfidfaser, men at det er også et spørsmål om økonomi og hvor nøyaktig metoden behøver å være i forhold til hva som er formålet med undersøkelsen. Et annet alternativ ved reduserende sedimenter er å bruke andre sekvensielle metoder mer tilpasset anoksiske sediment. Eksempler er metoder hvor oksiderbart materiale blir ekstrahert før ekstraksjon på Fe- og Mn-oksider (Ahnstrom & Parker 1999 referert til av Peltier et al. 2004).

Det kunne vært interessant å se på forskjeller på ulike prøvepunkter i dammene med hensyn på fordeling av metaller ved å utføre sekvensiell ekstraksjon på ulike prøvepunkt. Mer fordelaktig vil det være å utføre sekvensiell ekstraksjon på sediment fra bassenget fra ulike tider på året for å se på eventuelle endringer, og samtidig måle på parametere angående hvilke nivåer av reduserende forhold som oppstår i sedimentene. Dette er fordi det gjør det enklere å estimere endringer i metallenes tilstandsform og dermed også potensialet for remobilisering og biotilgjengelighet.

Prøver av porevann

Metoden for uttak og analyse på porevann med bestemmelse av metaller viste seg å være en mer nøyaktig metode da undersøkelsen ble målt på nytt uten å inkludere platina-grunnstoff og ved bestemmelse av et mindre antall grunnstoff (lang analysetid på instrumentet fører til større drift under målingen). Blankprøvene var allikevel forurenset, noe som skyldes at det ikke er jobbet rent nok, og den største forurensningen kom sannsynligvis da blankprøvene måtte overføres til nye rør. Dette kunne forklares med at mange av metallkonsentrasjonene i blankprøvene var langt høyere enn selve prøvene, og det var kun blankprøvene som måtte overføres til nye rør. Årsaken til at beholderne til blankprøvene sprakk er sannsynligvis som følge av en større utvidelse i vannet ved nedfrysing på grunn av mindre saltinnhold i vannet sammenlignet med porevannsprøvene. Metoden i seg selv er allikevel en enkelt utførbar og rimelig metode for undersøkelse av metaller i porevann, og utfallet av metoden kunne vært vellykket om forurensningen ikke hadde skjedd og porevannet i måling nr 2 ikke hadde vært tint opp for deretter å nedfryses igjen.

Andre metoder for uttak av porevann kan være å bruke tensjonsmeter med sug. På denne måten vil man også kunne ta ut porevannsprøvene direkte fra sedimentet *in situ*. Det kan være fare for at filteret tetter seg ettersom partikler suges opp mot inntaket på tensjonsmeteret. Ved å utføre en størrelse-, ladning-fraksjonering på stedet vil man også kunne finne fordeling blant LMM- og HMM-spesier for å kunne gi et bedre estimat på potensial for biotilgjengelighet i porevannet. Dette bør da gjøres før sedimentbassenget fryser.

6. Konklusjon

Fullstendig grunnstoffanalyse på sedimentsøyle tatt fra midten av Vassum rensedbasseng viser signifikante variasjoner ($p < 0,05$) blant metallkonsentrasjonene i dybden, hovedsakelig en økning av metallene Pb, Zn og Cd, med unntak for Sb og Cu som har en større akkumulasjon i midten av søyleprofilen. Denne økningen kan indikere en transport av metaller nedover i sjiktene, og kan være forårsaket av fluktuerende vannstand og en remobilisering av metallene, men det kan ikke utelukkes det ikke kommer som følge av variasjon i vannkvalitet.

Klassifisering av sedimentene med Klif sitt klassifiseringssystem viser at sedimentene er ubetydelig forurenset med Cd og Pb, og moderat til markert forurenset med Zn og Cu.

Resultater fra sekvensiell ekstraksjon viser at Cu er bundet til oksiderende materiale, som organisk materiale. Kadmium, Zn og Pb er bundet til lett reduserbart materiale, som Fe- og Mn-oksider, og til reversibelt bundet materiale, som karbonater. Bly har i tillegg en stor andel bundet til restfraksjonen, og befinner seg sannsynligvis i flere ulike geologiske faser. Antimon er jevnt fordelt mellom alle fraksjoner i sekvensiell ekstraksjon, men fullstendig elementanalyse med ekstraksjon i HF viser at Sb er lite ekstrahert ut i restfraksjon under sekvensiell ekstraksjon, og tyder på at HNO_3 er et upassende ekstraksjonsmiddel for Sb fra sediment. Mål av redokspotensial *in situ* tyder på at det er sterkt reduserende forhold i sedimentene. Som følge av reduserende forhold i sedimentene, er det mulig metaller i sekvensiell ekstraksjon er feilidentifisert som følge av en oksidering av sedimentene.

Sedimentene har et potensial for biotilgjengelighet ved at metaller kan remobiliseres som følge av endringer i redokspotensiale og pH. Dette kan skje som følge av sesongvariasjoner i sedimentene da vannstand på stedet er fluktuerende ulike tider på året. PCA på resultater fra sekvensiell ekstraksjon viser ingen signifikante forskjeller mellom sjiktene ($p > 0,05$) med hensyn på fraksjonsmønster, og dette kan bety de kjemiske forholdene nedover i sedimentene er jevne nedover sedimentprofilen. Prøvene er tatt på senhøsten med vannstand over sedimentene. I april var sedimentene under vann med innløpet mot midten av bassenget, og det er observert fluktuerende vannstand på stedet. Dette kan føre til en remobilisering av metall når vannstand minker og sedimentene kan bli oksidert. Når bassenget senere fylles opp igjen kan sedimentene redistribueres rundt i bassenget, og metall bundet til partikler kan derfor være mer biotilgjengelige.

Røngtendiffraksjon på sedimentene viser størst innhold av leirmineralene kloritt og illitt, som er leirer lite påvirket av pH, og dermed kan det antas sesongvariasjoner har liten påvirkning på leirfraksjonen, og det antas organisk materiale spiller en større rolle ved binding av metall i disse sedimentene, men dette gjelder i hovedsak for Cu som ut ifra sekvensiell ekstraksjon hovedsakelig ligger bundet i fraksjon for oksiderbart materiale.

Prøver av porevann viser et innhold av metaller som er typisk for vegavrenning. Innholdet av disse metallene i porevannet viser til en tilgjengelighet av metallene i porevannet, men det er ikke undersøkt på LMM- eller HMM-spesier, og dermed er det vanskelig å gi indikasjon på biotilgjengelighet da LMM-spesier har større potensial for å tas opp av organismer i sediment og vann. For å kunne utføre en størrelse ladning fraksjonering *in situ* anbefales det å bruke andre metoder i felt for uttak av porevann.

7. Litteraturliste

- Ahnstrom, Z. S., Parker, D. R. (1999). Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Soil Cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 1650-1658.
- Ajayi, S. O. & Vanloon, G. W. (1989). Studies on redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments. *Science of the Total Environment*, 87-88: 171-187.
- Aldrin, M., Hobæk Haff, I. & Rosland, P. (2008). The effect of salting with magnesium chloride on the concentration of particular matter in a road tunnel. *Atmospheric Environment*, 42 (8): 1762-1776.
- Amundsen, C. E., Roseth, R. & Snilsberg, P. (2002). Naturbaserte behandlingsanlegg for vegavrenning - undersøkelse av rensegrad og anleggsfunksjon for tre anlegg langs ny E6 Korsegården - Vassum i Ås kommune i 2000 og 2001.
- Amundsen, C. E., French, H., Haaland, S., Pedersen, P. A., Riise, G. & Roseth, R. (2008). Salt SMART - Miljøkonsekvenser ved salting av veger - en litteraturgjennomgang, Teknologirapport nr. 2535. Ås: Bioforsk. 98 s.
- Andersen, J. R., Bratli, J.L, Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., Holtan, H., Krogh, t., Lund, V., Rosseland, B. O. (1997). Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann.: 131 s.
- Berner, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51 (2): 359-365.
- Black, F. J., Gallon, C. & Flegal, A. R. (2008). Sediment Retention and Release. I: Sven Erik, J. & Brian, F. (red.) *Encyclopedia of Ecology*, s. 3172-3181. Oxford: Academic Press.
- Brady, N. C. & Weil, R. R. (2004). *Elements of the Nature and Properties of Soils*. 2 utg.: Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Brandt, H. C. A. & de Groot, P. C. (2001). Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water Research*, 35 (17): 4200-4207.
- Brown, J. N. & Peake, B. M. (2006). Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 359 (1-3): 145-155.
- Bäckström, M., Nilsson, U., Håkansson, K., Allard, B. & Karlsson, S. (2003). Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. *Water Air and Soil Pollution*, 147 (1-4): 343-366.
- Bäckström, M., Karlsson, S. & Allard, B. (2004). Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 90 (1-3): 135-160.
- Bäckström, M., Karlsson, S., Bäckman, L., Folkesson, L. & Lind, B. (2004). Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, 38 (3): 720-732.
- Bækken, T., Avolio, M. C., Veidel, A. & Willberg, M. (2005). PORECA - Forurensningsreducerende effekt av Nygård rense- og fordrøyningsbasseng for vegavrenning, samt vegavrenning til Kjeksrudbekkene og Brekkebekken, 4935-2005: NIVA for Statens vegvesen. 69 s.

- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C. & Morel, J. L. (2003). Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *The Science of The Total Environment*, 301 (1-3): 239-250.
- Calmano, W. & Förstner, U. (1983). Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Science of the Total Environment*, 28 (1-3): 77-90.
- Calmano, W., Kammer, F. von der., Schwartz, R. (2005). Characterization of redox conditions in soils and sediments: heavy metals. I: *Soil and Sediment Remediation*. London, UK: IWA Publishing.
- Chapelle, F. H., Bradley, P. M., Thomas, M. A. & McMahon, P. B. (2009). Distinguishing iron-reducing from sulfate-reducing conditions. *Ground Water*, 47 (2): 300-5.
- Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. & Allen, H. E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55 (10): 2221-2243.
- Chapman, P. M., Wang, F., Germano, J. D. & Batley, G. (2002). Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*, 44 (5): 359-366.
- China National Analysis Center for Iron and Steel. (2004). NCS DC 73325. *Certificate of Certified Reference Materials - NCS DC 73319 - NCS DC 73326 soil* Beijing, China: China National Analysis Center for Iron and Steel.
- Clozel, B., Ruban, V., Durand, C. & Conil, P. (2006). Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21 (10): 1781-1798.
- Corneliussen, C. H. (2007). "Undersøkelse Av Mikroorganismer Isolert Fra Fangdammer For Veivrenning Fra E6 - Mikrobiell nedbrytning av vaskemiddel (Remikraft 703) brukt til tunnelvask og undersøkelse av dens effekter på bakterievekst". 94 s.
- Corvo, F., Minotas, J., Delgado, J. & Arroyave, C. (2005). Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime. *Corrosion Science*, 47 (4): 883-892.
- Damsgård, M. D. (2011). Akkumulering av tungmetaller i bunnlevende invertebrater og frosk fra rensesbasseng langs E6. As: *UMB, IPM*.
- Davis, A. P., Shokouhian, M. & Ni, S. (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44 (5): 997-1009.
- Degryse, F., Smolders, E. & Merckx, R. (2005). Labile Cd Complexes Increase Cd Availability to Plants. *Environmental Science & Technology*, 40 (3): 830-836.
- Desta, M. B., Bruen, M., Higgins, N. & Johnston, P. (2007). Highway runoff quality in Ireland. *Journal of Environmental Monitoring*, 9 (4): 366-371.
- Dongarrà, G., Manno, E. & Varrica, D. (2009). Possible markers of traffic-related emissions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154 (1): 117-125.
- Du Laing, G., Vanthuyne, D., Tack, F. M. G. & Verloo, M. G. (2007). Factors affecting metal mobility and bioavailability in the superficial intertidal sediment layer of the Scheldt estuary. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 10 (1): 33-40.
- Durand, C., Ruban, V. & Ambles, A. (2004). Mobility of trace metals in retention pond sediments. *Environmental Technology*, 25 (8): 881-888.
- Eggleton, J. & Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30 (7): 973-980.

- Ek, K. H., Morrison, G. M. & Rauch, S. (2004). Environmental routes for platinum group elements to biological materials--a review. *Science of the Total Environment*, 334-335: 21-38.
- Erickson, R., Nichols, J., Cook, P. & Ankley, G. (2008). Bioavailability of Chemical Contaminants in Aquatic Systems. I: *The Toxicology of Fishes*, s. 9-54: CRC Press.
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K. & Wood, W. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68 (2): 145-227.
- Förstner, U., Ahlf, W. & Calmano, W. (1989). Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: Combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chemistry*, 28 (1-3): 145-158.
- German, J., Svensson, G., Gustafsson, L.-G., Vikström, M. (2003). Modelling of temperature effects on removal efficiency and dissolved oxygen concentrations in stormwater ponds. *Water Science and Technology* 48 (9): 145-154.
- Glaser, B., Dreyer, A., Bock, M., Fiedler, S., Mehring, M. & Heitmann, T. (2005). Source Apportionment of Organic Pollutants of a Highway-Traffic-Influenced Urban Area in Bayreuth (Germany) Using Biomarker and Stable Carbon Isotope Signatures. *Environmental Science & Technology*, 39 (11): 3911-3917.
- Grapentine, L., Rochfort, Q. & Marsalek, J. (2008). Assessing urban stormwater toxicity: methodology evolution from point observations to longitudinal profiling. *Water science and technology*, 57: 1375-1381.
- Hammond, D. (2001). Pore Water Chemistry. I: John, H. S., Karl, K. T. & Steve, A. T. (red.) *Encyclopedia of Ocean Sciences*, s. 563-571. Oxford: Academic Press.
- Hare, L. (1992). Aquatic Insects and Trace Metals: Bioavailability, Bioaccumulation, and Toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 22 (5-6): 327-369.
- Hares, R. J. & Ward, N. I. (1999). Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) motorway. *The Science of The Total Environment*, 235 (1-3): 169-178.
- Helmreich, B., Hilliges, R., Schriewer, A. & Horn, H. (2010). Runoff pollutants of a highly trafficked urban road - Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere*, 80 (9): 991-997.
- Helsel, D. R. (1990). Less than obvious - Statistical treatment of data below the detection limit. *Environmental Science & Technology*, 24 (12): 1766-1774.
- Helsel, D. R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65 (11): 2434-2439.
- Jartun, M., Ottesen, R. T., Steinnes, E. & Volden, T. (2008). Runoff of particle bound pollutants from urban impervious surfaces studied by analysis of sediments from stormwater traps. *Science of the Total Environment*, 396 (2-3): 147-163.
- Jensen, K. A. (2011). *Samtale med Overingeniør Karl Andreas Jensen ved UMB (IPM)*. Ås: Universitetet for miljø- og biotvitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap (17.06.2011).
- Jonnalagadda, S. B. & Rao, P. V. V. P. (1993). Toxicity, bioavailability and metal speciation. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 106 (3): 585-595.
- Kamalakkannan, R., Zettel, V., Goubatchev, A., Stead-Dexter, K. & Ward, N. I. (2004). Chemical (polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metal) levels in contaminated stormwater and sediments from a motorway dry detention pond drainage system. *Journal of Environmental Monitoring*, 6 (3): 175-181.

- Karlsson, K. (2009). *Characterisation of Pollutants in Stormwater Treatment Facilities*. Doctoral thesis. Luleå: Luleå University of Technology, Division of Architecture and Infrastructure Department of Civil, Mining and Environmental Engineering 51 s.
- Karlsson, K., German, J. & Viklander, M. (2010). Stormwater Pond Sediments: Temporal Trends in Heavy Metal Concentrations and Sediment Removal. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 19 (2): 217 - 230.
- Kater, B. J., Hannewijk, A., Postma, J. F. & Dubbeldam, M. (2000). Seasonal changes in acute toxicity of cadmium to amphipod *Corophium volutator*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 (12): 3032-3035.
- Kimaszewska, K., Polkowska, Z. & Namiesnik, J. (2007). Influence of mobile sources on pollution of runoff waters from roads with high traffic intensity. *Polish journal of environmental studies*, 16 (6): 889-897.
- Koretsky, C. M., Haas, J. R., Miller, D. & Ndenga, N. T. (2006). Seasonal variations in pore water and sediment geochemistry of littoral lake sediments (Asylum Lake, MI, USA). *Geochemical Transactions*, 7.
- Lehman, A. (2005). *JMP Statistics and Graphics Guide*. Cary, NC: JMP/SAS Institute. 906 s.
- Leistad, A. (2007). *Rensebasseng for veiavrenning - Tilbakeholdelse av miljøgifter i sedimenter*. Mastergradsoppgave studieprogram. Ås: Miljø- og naturressurser, Instiutt for plante- og miljøvitenskap, As: UMB, PIM. 50 s.
- Li, L. Y. & Li, R. S. (2000). The role of clay minerals and the effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 37 (2): 296-307.
- Lin, C.-C., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Hwang, W.-I., Chang-Chien, G.-P. & Lin, W.-Y. (2005). Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road. *Environmental Science & Technology*, 39 (21): 8113-8122.
- Lindgren, Å. (1998). *Road construction materials as a source of pollutants*. Doctoral thesis. Luleå, Sweden: Luleå Tekniska Universitet, Samhällsbyggnadsteknik / Trafikteknik.
- Maltby, L., Forrow, D. M., Boxall, A. B. A., Calow, P. & Betton, C. I. (1995). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 1. Field study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14 (6): 1079-1092.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D. L. & Otte, M. L. (2010). Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158 (12): 3447-3461.
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V. & Hammond, S. K. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science & Technology*, 33 (18): 3091-3099.
- Marsalek, J., Rochfort, Q., Brownlee, B., Mayer, T. & Servos, M. (1999). An exploratory study of urban runoff toxicity. *Water science and technology*, 39 (12): 33-39.
- Mayer, T., Rochfort, Q., Borgmann, U. & Snodgrass, W. (2008). Geochemistry and toxicity of sediment porewater in a salt-impacted urban stormwater detention pond. *Environmental Pollution*, 156 (1): 143-151.
- McKenzie, E. R., Wong, C. M., Green, P. G., Kayhanian, M. & Young, T. M. (2008). Size dependent elemental composition of road-associated particles. *Science of the Total Environment*, 398 (1-3): 145-153.

- McKenzie, E. R., Money, J. E., Green, P. G. & Young, T. M. (2009). Metals associated with stormwater-relevant brake and tire samples. *Science of the Total Environment*, 407 (22): 5855-5860.
- McMahon, P. B., and F.H. Chapelle. . (2008). Redox processes and the water quality of selected principal aquifer systems of the United States. . *Ground Water* 44 (2): 259–271.
- Meland, S. (2010). *Ecotoxicological effects of highway and tunnel wash water runoff*. Philosophiae Doctor (PhD) Thesis, Dept. of Plant and Environmental Sciences, Norwegian University of Life Sciences. 86 s.
- Meland, S., Borgstrom, R., Heier, L. S., Rosseland, B. O., Lindholm, O. & Salbu, B. (2010a). Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream. *Science of the Total Environment*, 408 (19): 4107-4117.
- Meland, S., Heier, L. S., Salbu, B., Tollefsen, K. E., Farmen, E. & Rosseland, B. O. (2010b). Exposure of brown trout (*Salmo trutta* L.) to tunnel wash water runoff - Chemical characterisation and biological impact. *Science of the Total Environment*, 408 (13): 2646-2656.
- Meland, S., Salbu, B. & Rosseland, B. O. (2010c). Ecotoxicological impact of highway runoff using brown trout (*Salmo trutta* L.) as an indicator model. *Journal of Environmental Monitoring*, 12 (3): 654-664.
- Meland, S. (2011). *Samtale over e-post med Sondre Meland ved Statens vegvesen: Statens vegvesen, vegdirektoratet (09.05.2011)*.
- Mungasavalli, D. P. & Viraraghavan, T. (2006). Constructed wetlands for stormwater management: A review. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15 (11): 1363-1372.
- National Bureau of Standards. (1982). Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1646 - Euarine Sediment. Washington, D. C.
- National Institute of Standards and Technology. (2003). San Joaquin Soil: Baseline Trace Element Concentrations. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 2709*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology.
- National Institute of Standards and Technology. (2004). Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1643e - Trace Elements in water. Gaithersburg, MD.
- National Institute of Standards and Technology. (2006). Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1640 - Trace Elements in Natural Water. Gaithersburg, MD.
- Niyogi, S. & Wood, C. M. (2004). Biotic Ligand Model, a Flexible Tool for Developing Site-Specific Water Quality Guidelines for Metals. *Environmental Science & Technology*, 38 (23): 6177-6192.
- Norrström, A. C. & Jaks, G. (1998). Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *The Science of The Total Environment*, 218 (2-3): 161-174.
- Novotny, E. V., Murphy, D. & Stefan, H. G. (2008). Increase of urban lake salinity by road deicing salt. *Science of the Total Environment*, 406 (1-2): 131-144.
- Nowack, B., Kari, F. G. & Krüger, H. G. (2001). The Remobilization of Metals from Iron Oxides and Sediments by Metal-EDTA Complexes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 125 (1): 243-257.
- NPRA. (2008). *Haandbok 017 Veg og Gateutforming (In Norwegian)*. Oslo: The Norwegian Public Roads Administration. 199 s.
- NRC, (National Research Council) & Transportation Research Board. (1991). *Highway Deicing: Comparing Salt and Calcium Magnesium Acetate*. Tilgjengelig fra: www.nas.edu/trb/publications/sr235.html. (lest 02.05.2011).

- Nyheim, M. T. (2011). Biotilgjengelighet og opptak av Antimon, Kadmium, Kobolt og Sink i øyestikkernymfer (Odanata Anisoptera) som funksjon av økende veisaltkonsentrasjoner - Et tracereksperiment. *Institutt for miljø- og biovitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap*: 72 s.
- Opher, T. & Friedler, E. (2010). Factors affecting highway runoff quality. *Urban Water Journal*, 7 (3): 155-172.
- Oughton, D. H., Salbu, B., Riise, G., Lien, H., Ostby, G. & Noren, A. (1992). Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *Analyst*, 117 (3): 481-486.
- Peltier, E., Dahl, A. L. & Gaillard, J.-F. o. (2004). Metal Speciation in Anoxic Sediments: Å When Sulfides Can Be Construed as Oxides. *Environmental Science & Technology*, 39 (1): 311-316.
- Pontier, H., Williams, J. B. & May, E. (2004). Progressive changes in water and sediment quality in a wetland system for control of highway runoff. *Science of the Total Environment*, 319 (1-3): 215-224.
- Qian, J., Wang, Z.-j., Shan, X.-q., Tu, Q., Wen, B. & Chen, B. (1996). Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environmental Pollution*, 91 (3): 309-315.
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis - II. Certified reference materials. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 17 (10): 632-642.
- Ramakrishna, D. M. & Viraraghavan, T. (2005). Environmental impact of chemical deicers - A review. *Water Air and Soil Pollution*, 166 (1-4): 49-63.
- Ravindra, K., Sokhi, R. & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42 (13): 2895-2921.
- Reinfelder, J. R., Fisher, N. S., Luoma, S. N., Nichols, J. W. & Wang, W. X. (1998). Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. *Science of the Total Environment*, 219 (2-3): 117-135.
- Roseth, R. & Mæhlum, T. (2009). *Avrenning fra samferdselssektoren - Avrenning fra veier, flyplasser og urbane områder*. I: (nettredaktør), M. M. (red.): Bioforsk. Tilgjengelig fra: http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/fagomrader/fagomrade/omrade/tema/tema?p_dimension_id=16619&p_dimension_under=16619 (lest 20.04.).
- Sahuquillo, A., Rigol, A. & Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (3): 152-159.
- Salbu, B. (1991). Analysis of trace elements and their physico-chemical forms in natural waters. *Microchimica Acta*, 104 (1): 29-37.
- Salbu, B. (2009). Fractionation of radionuclide species in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (4): 283-289.
- Sansalone, J. J. & Buchberger, S. G. (1997). Characterization of solid and metal element distributions in urban highway stormwater. *Water science and technology*, 36 (8-9): 155-160.
- Schipper, P. N. M., Comans, R. N. J., Dijkstra, J. J. & Vergouwen, L. (2007). Runoff and windblown vehicle spray from road surfaces, risks and measures of soil and water. *Water science and technology*, 55 (3): 87-96.

- Scholes, L. N. L., Shutes, R. B. E., Revitt, D. M., Purchase, D. & Forshaw, M. (1999). The removal of urban pollutants by constructed wetlands during wet weather. *Water science and technology*, 40 (3): 333-340.
- Semadeni-Davies, A. (2006). Winter performance of an urban stormwater pond in southern Sweden. *Hydrological Processes*, 20 (1): 165-182.
- Shaw, P. J. A. (2003). *Multivariate Statistics for the Environmental Sciences*. London, New York: Arnold. 233 s.
- Slotton, D. & Reuter, J. (1995). Heavy metals in intact and resuspended sediments of a California reservoir, with emphasis on potential bioavailability of copper and zinc. *Marine and Freshwater Research*, 46 (1): 257-265.
- St.prp. nr. 75 (2007-2008). *Om samtykke til godkjenning av EØS-komiteens beslutning nr. 125 av 28. september 2007 om innlemmelse i EØS-avtalen av direktiv 2000/60/EF av 23. oktober 2000 om fastsettelse av rammer for Fellesskapets vannpolitikk (vanndirektivet)*. Oslo: Utenriksdepartementet. 16 s.
- Starzec, P., Lind, B. O. B., Lanngren, A., Lindgren, A. & Svenson, T. (2005). Technical and environmental functioning of detention ponds for the treatment of highway and road runoff. *Water Air and Soil Pollution*, 163 (1-4): 153-167.
- Statens vegvesen. (2010). *Finnes det alternativer til salt? saltSMART - spørsmål og svar om vegsalting*: Statens vegvesen. Tilgjengelig fra: <http://www.vegvesen.no/Fag/Fokusomrader/Forskning+og+utvikling/SaltSMART/Sporsmal+og+svar+om+vegsalting/Alternativer+til+salt>.
- Statens vegvesen. (2011). *Statens vegvesens miljøansvar*. Tilgjengelig fra: <http://www.vegvesen.no/Om+Statens+vegvesen/Aktuelt/Strategier+og+planer/Statens+vegvesens+miljoansvar> (lest 05.05.2011).
- Sternbeck, J., Sjødin, A. k. & Andréasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension--results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36 (30): 4735-4744.
- Taylor, K. G. & Robertson, D. J. (2009). Electron microbeam analysis of urban road-deposited sediment, Manchester, UK: Improved source discrimination and metal speciation assessment. *Applied Geochemistry*, 24 (7): 1261-1269.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P. & Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciations and fractionation of elements : definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* 72 (8): 1453 - 1470
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844-851.
- Tessier, A. & Campbell, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149 (1): 43-52.
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B. & F, R. (1989). Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 (7): 1511-1522.
- Thorpe, A. & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment*, 400 (1-3): 270-282.
- UMB. (2010). *Meteorologiske data for Ås: oktober 2010*. Ås: Universitetet for miljø og biovitenskap, Institutt for matematiske realfag og teknologi. Tilgjengelig fra: <http://www.umb.no/statisk/fagklim/oktober10.pdf> (lest 10.06.2011).

- VanLoon, G. W. & Duffy, S. J. (2005). *Environmental chemistry: a global perspective* 2. utg. Oxford: Oxford University Press. 515 s.
- Vannportalen. (2009). *Om vandirektivet - EUs rammedirektiv for vann*: Vannportalen. Tilgjengelig fra: <http://www.vannportalen.no/hovedEnkel.aspx?m=31147> (lest 10.07).
- Viklander, M., Marsalek, J., Malmquist, P.-A., Watt, W. E. . (2003). Urban drainage and highway runoff in cold climates: conference overview. *Water Science and Technology*, 48 (9): 1-10.
- Walker, C. H., Hopkin S. P., Sibly, R.M., Peakall, D.B. (2001). *Principles of Ecotoxicology*. 3 utg.: CRC Press. 308 s.
- Wallmann, K., Kersten, M., Gruber, J. & Förstner, U. (1993). Artifacts in the determination of trace-metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51 (1-4): 187-200.
- Wang, J., Jia, C. R., Wong, C. K. & Wong, P. K. (2000). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Created in Lubricating Oils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 120 (3): 381-396.
- Wang, Y.-F., Huang, K.-L., Li, C.-T., Mi, H.-H., Luo, J.-H. & Tsai, P.-J. (2003). Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment*, 37 (33): 4637-4643.
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35 (32): 5525-5536.
- Westerlund, C., Viklander, M. & Bäckström, M. (2003). Seasonal variations in road runoff quality in Luleå, Sweden. *Water Science Technology* 48 (9): 93-101.
- Whiteley, J. D. & Murray, F. (2005). Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff. *Science of the Total Environment*, 341 (1-3): 199-209.
- Wik, A., Lycken, J. & Dave, G. (2008). Sediment Quality Assessment of Road Runoff Detention Systems in Sweden and the Potential Contribution of Tire Wear. *Water, Air, & Soil Pollution*, 194 (1): 301-314.
- Wood, T. S. & Shelley, M. L. (1999). A dynamic model of bioavailability of metals in constructed wetland sediments. *Ecological Engineering*, 12 (3-4): 231-252.
- Young, S. D., Zhang, H., Tye, A. M., Maxted, A., Thums, C. & Thornton, I. (2005). Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution. *Soil Use and Management*, 21: 450-458.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. & Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of The Total Environment*, 266 (1-3): 195-202.
- Øgaard, A. F. & Krogstad, T. (2005). Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168 (1): 80-88.
- Åstebøl, S. O. & Roseth, R. (2006). Håndbok 261 - Vannbeskyttelse i vegplanlegging og vegbygging (Utkast veileder) Statens vegvesen. 52 s.

Vedlegg I

Innvekter for sediment til sekvensiell ekstraksjon og fullstendig elementanalyse (inkludert referansematerialer)

Tabell 1. Innvekter for sediment fra søyle 2 til sekvensiell ekstraksjon forsøk 1 og 2 inndelt etter sjikt (1-3) og parallell per sjikt (1-3).

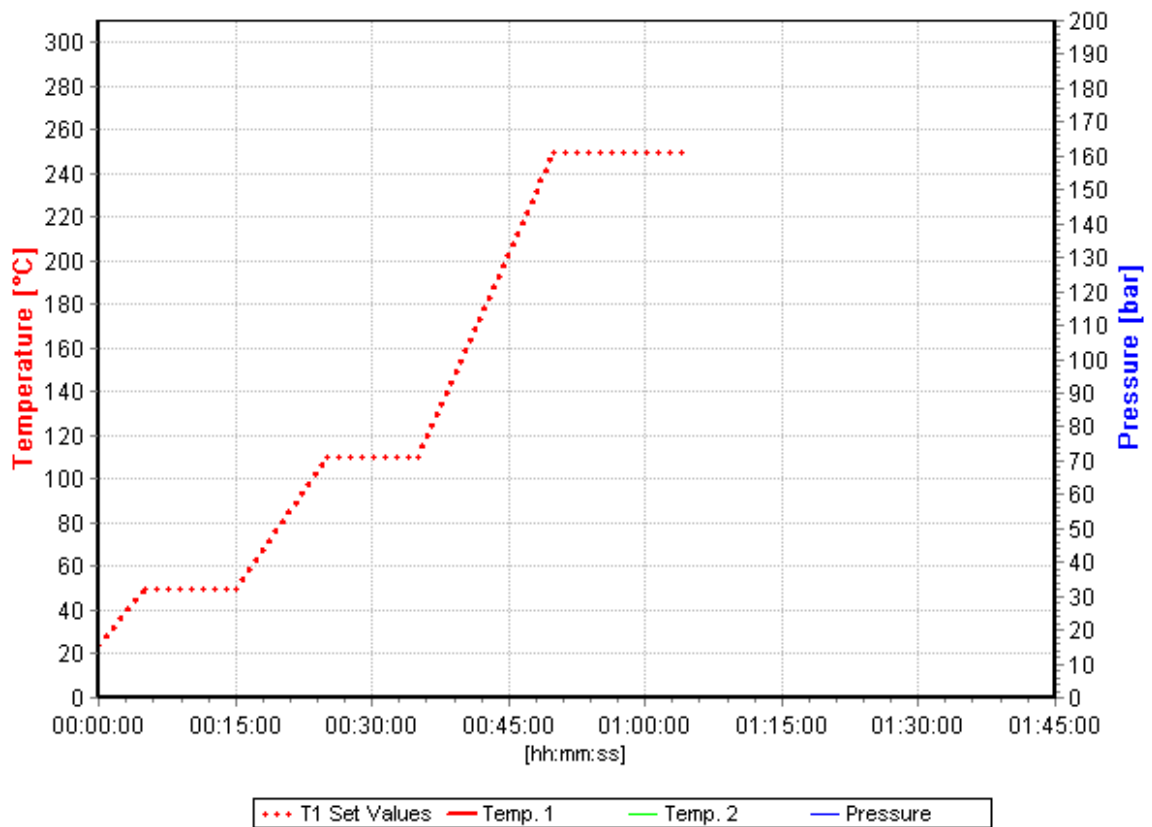
Sjikt	Parallell	Forsøk 1 Innvekter (g)	Forsøk 2 Innvekter (g)
0-10		1	2,0165
10-20		2	2,0804
20-30		3	2,0437
0-10		1	2,0070
10-20		2	2,0192
20-30		3	2,0158
0-10		1	2,0025
10-20		2	2,0089
20-30		3	2,0139
			2,0063
			2,0061
			2,0218
			2,0314
			2,0032
			2,0186
			2,0194
			2,0893
			2,0070

Tabell 2. Innvekter for sediment og sertifisert referansemateriale brukt til fullstendig elementanalyse på sediment fra søyle 2.

Type sediment/jord	Innvekt (g)
San Jaques Soil	0,229
1643e	0,288
NCS DC 7325	0,259
Sjikt 0-10 cm, parallell 1	0,224
Sjikt 0-10 cm, parallell 2	0,247
Sjikt 0-10 cm, parallell 3	0,210
Sjikt 10-20 cm, parallell 1	0,264
Sjikt 10-20 cm, parallell 2	0,203
Sjikt 10-20 cm, parallell 3	0,255
Sjikt 20-30 cm, parallell 1	0,215
Sjikt 20-30 cm, parallell 2	0,301
Sjikt 20-30 cm, parallell 3	0,252

Vedlegg II

Grafisk fremstilling av UltraCLAVE®-program



Figur 1. Grafisk fremstilling av program til UltraCLAVE® brukt til dekomponering av sediment.

Vedlegg III

Tabell 1. Viser konsentrasjoner (mg/kg) av metallene målt med ICPMS fra sekvensiell ekstraksjon.

Ekstraksjonen består av seks steg, I – VI, og hvert trinn er utført på 3 sjikt fra søyle 2, delt etter dybde: 0-10 cm, 10-20 cm og 20-30 cm. Konsentrasjonene er oppgitt med gjennomsnitt og standardavvik (n = antall paralleller av hver prøve). Prøver under kvantifiseringsgrensen er angitt ved <LOQ.

Fraksjon-steg	Dybde (cm)	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb	n
I	0-10	0,20 ± 0,01	0,12 ± 0,03	<LOQ	0,18 ± 0,01	<LOQ	6
	10-20	0,30 ± 0,04	0,18 ± 0,04	<LOQ	0,32 ± 0,02	<LOQ	6
	20-30	0,13 ± 0,01	0,17 ± 0,05	<LOQ	0,34 ± 0,01	<LOQ	6
II	0-10	0,5 ± 0,1	23,0 ± 0,8	<LOQ	0,37 ± 0,03	<LOQ	6
	10-20	0,2 ± 0,1	28 ± 2	<LOQ	0,53 ± 0,03	<LOQ	6
	20-30	<LOQ	40 ± 2	<LOQ	0,59 ± 0,01	<LOQ	6
III	0-10	4,0 ± 0,5	152 ± 7	0,07 ± 0,02	0,55 ± 0,05	4,1 ± 0,2	6
	10-20	2,2 ± 0,2	196 ± 5	0,074 ± 0,003	0,6 ± 0,2	4,30 ± 0,10	6
	20-30	<LOQ	290 ± 19	0,048 ± 0,008	0,65 ± 0,09	7,3 ± 0,3	6
IV	0-10	3,7 ± 0,3	291 ± 6	0,09 ± 0,01	0,20 ± 0,02	5,5 ± 0,3	6
	10-20	3,1 ± 0,9	400 ± 14	0,113 ± 0,006	0,27 ± 0,03	6,1 ± 0,6	6
	20-30	3,6 ± 0,5	560 ± 30	0,23 ± 0,02	0,21 ± 0,02	7,8 ± 0,4	6
V	0-10	67 ± 6	44 ± 6	0,04 ± 0,03	0,37 ± 0,09	1,9 ± 0,1	6
	10-20	107 ± 3	74 ± 4	0,031 ± 0,001	0,6 ± 0,1	2,25 ± 0,09	6
	20-30	87 ± 6	90 ± 23	0,041 ± 0,008	0,3 ± 0,2	2,8 ± 0,2	6
VI	0-10	21 ± 2	58 ± 2	0,017 ± 0,002	0,20 ± 0,10	6,69 ± 0,09	3
	10-20	29 ± 2	90 ± 26	0,020 ± 0,003	0,09 ± 0,02	9,4 ± 0,5	3
	20-30	30 ± 2	110 ± 26	0,035 ± 0,009	0,10 ± 0,03	13,8 ± 0,4	3

Vedlegg IV

Resultater fra analyse på totalinnhold av metaller i porevann fra søyler A-F fordelt på sjikt topp- og bunnsjikt som igjen er oppdelt i øvre og nedre sjikt.

Tabell 1. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling	Ag (ug/L)	Al* (mg/L)	Au (ug/L)	Ba (ug/L)	Be (ug/L)	Bi (ug/L)	Ca* (mg/L)	Cd (ug/L)	Ce (ug/L)
A	Toppsjikt	Øvre	<LD	<LD	<LD	52	<LD	58	<LD	0,023
	Toppsjikt	Nedre	0,002	<LD	0,015	50	<LD	67	<0,02	<0,017
	Bunnsjikt	Øvre	0,0029	<LD	0,011	32	<LD	62	<LD	<0,017
	Bunnsjikt	Nedre	0,0029	<LD	0,03	40	<LD	67	<LD	<0,017
B	Toppsjikt	Øvre	0,002	<LD	0,031	58	<LD	72	0,022	0,036
	Toppsjikt	Nedre	0,00098	<LD	0,0097	39	<LD	39	<LD	0,019
	Bunnsjikt	Øvre	<LD	<LD	<LD	25	<LD	46	<0,02	<0,017
	Bunnsjikt	Nedre	<LD	<LD	0,011	25	<LD	42	<LD	<0,017
C	Toppsjikt	Øvre	0,0029	<LD	0,0075	44	<LD	64	<0,02	0,023
	Toppsjikt	Nedre	0,00098	<LD	0,023	44	<LD	75	0,096	0,02
D	Toppsjikt	Øvre	0,0078	<LD	<0,0062	34	<LD	45	<LD	<0,017
	Toppsjikt	Nedre	0,0098	<0,0039	0,017	38	<LD	46	<LD	<0,017
	Bunnsjikt	Øvre	0,0049	<0,0039	<0,0062	22	<LD	43	<0,02	0,024
	Bunnsjikt	Nedre	0,0059	<LD	0,012	20	<LD	46	<LD	<0,017
E	Toppsjikt	Øvre	0,002	<LD	<0,0062	36	<LD	58	<0,02	<0,017
	Toppsjikt	Nedre	0,0029	<LD	0,0075	37	<LD	41	<LD	0,024
	Bunnsjikt	Øvre	0,00098	<LD	<LD	70	<LD	53	<LD	0,019
	Bunnsjikt	Nedre	<LD	<LD	<0,0062	51	<LD	33	<LD	<0,017
F	Toppsjikt	Øvre	0,0059	0,012	<0,0062	57	<LD	89	<0,02	0,074
	Toppsjikt	Nedre	0,0059	0,02	0,018	39	<LD	28	0,023	0,032
	Bunnsjikt	Øvre	0,00098	<LD	0,0086	30	<LD	50	<0,02	<0,017
	Bunnsjikt	Nedre	0,002	<LD	0,0075	35	<LD	75	<LD	<0,017
-	Blank 1	<LD	<0,0039	<LD	<5,7	<LD	<LD	<1	<LD	<LD
	Blank 2	<LD	<0,0039	<LD	<5,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 3	<LD	<0,0039	<LD	<5,7	<LD	<LD	<1	<LD	<LD
	Blank 4	<LD	<0,0039	<LD	<5,7	<LD	<LD	<1	<LD	<0,017

Tabell 2. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling	Co (ug/L)	Cr (ug/L)	Cs (ug/L)	Cu* (mg/L)	Dy (ug/L)	Er (ug/L)	Eu (ug/L)	Fe* (mg/L)	
A	Toppsjikt	Øvre	3,4	6,8	0,069	<LD	0,003	0,002	<0,0011	0,079
	Toppsjikt	Nedre	6	8,5	0,045	<LD	0,002	0,002	<LD	0,06
	Bunnsjikt	Øvre	5	13	0,042	<LD	0,002	0,002	<LD	0,06
	Bunnsjikt	Nedre	8,3	13	0,055	<LD	0,001	0,001	<LD	0,05
B	Toppsjikt	Øvre	7,2	5,6	0,075	<LD	0,004	0,003	<0,0011	0,052
	Toppsjikt	Nedre	4,1	4,8	0,069	<LD	0,003	0,002	<LD	0,063
	Bunnsjikt	Øvre	3	6,4	0,034	<LD	0,002	0,001	<LD	0,073
	Bunnsjikt	Nedre	5,1	8,3	0,074	<LD	0,002	0,001	<LD	0,09
C	Toppsjikt	Øvre	3,4	8,7	0,16	<LD	0,003	0,002	<LD	0,042
	Toppsjikt	Nedre	3,9	9,3	0,11	<LD	0,002	0,002	<0,0011	0,058
D	Toppsjikt	Øvre	2,7	9,8	0,059	<LD	0,001	0,001	<LD	0,07
	Toppsjikt	Nedre	5,1	11	0,067	<LD	0,002	0,001	<LD	0,079
	Bunnsjikt	Øvre	4,8	12	0,062	<LD	0,003	0,003	<0,0011	0,063
	Bunnsjikt	Nedre	5,6	12	0,047	<LD	0,003	0,002	<LD	0,095
E	Toppsjikt	Øvre	4,9	9,8	0,058	<LD	0,001	0,001	<LD	0,042
	Toppsjikt	Nedre	4,8	7,6	0,068	<LD	0,002	0,001	<LD	0,12
	Bunnsjikt	Øvre	3,1	5,5	0,13	<LD	0,003	0,003	<LD	0,041
	Bunnsjikt	Nedre	3	4,3	0,11	<LD	0,001	0,002	<LD	0,047
F	Toppsjikt	Øvre	4,4	9,8	0,15	<LD	0,004	0,002	<LD	0,54
	Toppsjikt	Nedre	3,4	9,8	0,1	<LD	0,003	0,003	<LD	0,15
	Bunnsjikt	Øvre	3,7	7,9	0,066	<LD	0,003	0,002	<LD	0,043
	Bunnsjikt	Nedre	3,8	9,8	0,051	<LD	0,002	0,002	<LD	0,12
-	Blank 1	<LD	<1,3	<0,0091	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 4	<LD	<LD	<0,0091	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,017

Vedlegg

Tabell 3. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling		Ga (ug/L)	Gd (ug/L)	Ge (ug/L)	Hf (ug/L)	Ho (ug/L)	In (ug/L)	Ir (ug/L)	K* (mg/L)
A	Toppsjikt	Øvre	0,013	<0,0058	<LD	0,002	0,001	<LD	<LD	6,1
	Toppsjikt	Nedre	0,018	<0,0058	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD	6,1
	Bunnsjikt	Øvre	<0,01	<0,0058	<LD	0,0071	0,001	<LD	<LD	12
	Bunnsjikt	Nedre	0,016	<LD	<LD	0,0061	<LD	<LD	<LD	13
B	Toppsjikt	Øvre	0,053	0,0071	0,012	0,003	0,001	<LD	<LD	5,7
	Toppsjikt	Nedre	0,021	<0,0058	<0,0098	0,002	0,001	<LD	<LD	5,1
	Bunnsjikt	Øvre	<0,01	<0,0058	<0,0098	0,001	<LD	<LD	<LD	3,6
	Bunnsjikt	Nedre	<0,01	<LD	<0,0098	0,003	<LD	<LD	<LD	5
C	Toppsjikt	Øvre	0,038	<0,0058	<LD	0,0041	<LD	<LD	<LD	22
	Toppsjikt	Nedre	0,052	<0,0058	<LD	0,002	0,001	<LD	<LD	16
D	Toppsjikt	Øvre	0,016	<0,0058	<LD	0,011	<LD	<LD	<LD	33
	Toppsjikt	Nedre	0,031	<0,0058	<LD	0,011	<LD	0,0019	<LD	44
	Bunnsjikt	Øvre	0,033	<0,0058	<LD	0,0071	0,001	<LD	<LD	22
E	Bunnsjikt	Nedre	0,032	<0,0058	<LD	0,0081	0,001	<LD	<LD	24
	Toppsjikt	Øvre	<0,01	<0,0058	<LD	0,0051	<LD	<LD	<LD	13
	Toppsjikt	Nedre	<0,01	<0,0058	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	13
F	Bunnsjikt	Øvre	0,014	<0,0058	0,012	0,002	0,001	<LD	<LD	3,4
	Bunnsjikt	Nedre	<0,01	<0,0058	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	3,5
	Toppsjikt	Øvre	0,018	0,0071	<LD	0,0081	0,001	<LD	<LD	8
	Toppsjikt	Nedre	<0,01	<0,0058	<LD	0,0051	0,001	<LD	<LD	9,5
-	Bunnsjikt	Øvre	0,022	<0,0058	<LD	0,002	0,001	<LD	<LD	6,8
	Bunnsjikt	Nedre	0,023	<0,0058	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	7,1
	Blank 1		<0,01	<LD	<0,0098	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,15
	Blank 2		<0,01	<LD	<0,0098	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,15
	Blank 3		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,15	
	Blank 4		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,15	

Tabell 4. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling		La (ug/L)	Li (ug/L)	Lu (ug/L)	Mg* (mg/L)	Mn* (mg/L)	Mo (ug/L)	Na* (mg/L)	Nb (ug/L)
A	Toppsjikt	Øvre	0,01	10	<LD	7,9	0,42	4,7	95	0,024
	Toppsjikt	Nedre	<0,0078	12	<LD	9,4	0,41	8,4	130	0,034
	Bunnsjikt	Øvre	<0,0078	18	<LD	10	0,14	4,9	440	0,11
	Bunnsjikt	Nedre	<0,0078	20	<LD	12	0,18	8	490	0,1
B	Toppsjikt	Øvre	0,014	12	0,001	9,5	1,4	9,3	45	0,02
	Toppsjikt	Nedre	0,01	11	<LD	7,9	0,45	6,9	39	0,013
	Bunnsjikt	Øvre	<0,0078	26	<LD	6,8	0,24	14	97	0,015
	Bunnsjikt	Nedre	<0,0078	25	<LD	8,8	0,21	9,7	130	0,02
C	Toppsjikt	Øvre	0,01	14	<LD	17	1,1	8,4	<LD	0,093
	Toppsjikt	Nedre	0,0095	13	<LD	15	1,5	6	470	0,036
	Toppsjikt	Øvre	<0,0078	12	<LD	15	0,26	2,3	<LD	0,19
D	Toppsjikt	Nedre	<0,0078	15	<LD	22	0,22	5,4	<LD	0,16
	Bunnsjikt	Øvre	0,012	18	0,001	13	0,83	15	630	0,12
	Bunnsjikt	Nedre	<0,0078	14	0,001	16	0,71	12	<LD	0,13
	Toppsjikt	Øvre	<0,0078	19	<LD	9,5	0,14	9,7	420	0,073
E	Toppsjikt	Nedre	0,012	16	<LD	12	0,083	7,2	450	0,069
	Bunnsjikt	Øvre	0,0086	9,7	0,001	5,4	0,26	5,2	76	0,021
	Bunnsjikt	Nedre	<0,0078	8,5	<LD	5,6	0,11	10	79	0,015
	Toppsjikt	Øvre	0,035	22	0,001	19	0,48	8,2	<LD	0,1
F	Toppsjikt	Nedre	0,018	24	0,001	20	0,049	23	540	0,1
	Bunnsjikt	Øvre	<0,0078	16	<LD	12	0,58	7,8	330	0,043
	Bunnsjikt	Nedre	<0,0078	14	<LD	16	0,69	4,8	410	0,038
	Blank 1		<LD	<0,084	<LD	<0,066	<LD	0,11	<LD	<LD
	Blank 2		<LD	<LD	<LD	<0,066	<0,012	0,11	<LD	<LD
	Blank 3		<LD	<LD	<LD	<0,066	<LD	0,11	<LD	<LD
	Blank 4		<0,0078	<LD	<LD	<0,066	<0,012	0,12	<LD	<LD

Vedlegg

Tabell 5. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling	Nd (ug/L)	Ni (ug/L)	P* mg/L	Pb (ug/L)	Pd (ug/L)	Pd (ug/L)	Pr (ug/L)	Pt (ug/L)
A	Toppsjikt Øvre	0,016	6,9	0,19	<LD	0,033	0,11	<0,0049	<LD
	Toppsjikt Nedre	0,04	22	0,17	<LD	0,041	0,18	<0,0049	<LD
	Bunnsjikt Øvre	0,012	6,1	0,19	<LD	0,071	0,18	<0,0049	<0,0056
	Bunnsjikt Nedre	<0,0081	13	0,18	<LD	0,074	0,33	<LD	0,0078
B	Toppsjikt Øvre	0,031	16	0,26	<LD	0,14	0,29	<0,0049	<0,0056
	Toppsjikt Nedre	0,018	12	0,18	<LD	<LD	0,12	<0,0049	<LD
	Bunnsjikt Øvre	0,0089	7,5	0,17	<LD	<LD	0,087	<LD	<0,0056
C	Bunnsjikt Nedre	0,017	20	0,16	<LD	<0,03	0,14	<LD	<0,0056
	Toppsjikt Øvre	0,016	7,4	0,22	<LD	0,035	0,23	<0,0049	0,0068
D	Toppsjikt Nedre	0,031	15	0,19	<LD	0,1	0,29	<0,0049	<0,0056
	Toppsjikt Øvre	<0,0081	8,9	0,18	<LD	0,041	0,17	<0,0049	<0,0056
E	Toppsjikt Nedre	0,0089	10	0,19	<LD	0,12	0,27	<LD	0,0059
	Bunnsjikt Øvre	0,02	9,6	0,16	<LD	<0,03	0,16	<0,0049	<0,0056
	Bunnsjikt Nedre	0,013	9,5	0,2	<LD	0,12	0,24	<0,0049	0,0059
	Toppsjikt Øvre	<0,0081	7,7	0,17	<LD	<LD	0,14	<LD	<0,0056
F	Toppsjikt Nedre	0,016	19	0,15	<LD	0,059	0,16	<0,0049	<0,0056
	Bunnsjikt Øvre	0,015	5,5	0,12	<LD	<LD	0,097	<0,0049	<LD
	Bunnsjikt Nedre	<0,0081	6,7	0,12	<LD	<0,03	0,094	<0,0049	<LD
	Toppsjikt Øvre	0,04	12	0,25	<LD	<LD	0,21	0,0088	<0,0056
-	Toppsjikt Nedre	0,028	30	0,19	<0,29	0,089	0,2	<0,0049	<0,0056
	Bunnsjikt Øvre	0,015	6,7	0,21	<LD	<0,03	0,14	<0,0049	<0,0056
	Bunnsjikt Nedre	0,0089	7,8	0,22	<LD	0,04	0,2	<0,0049	<0,0056
	Blank 1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabell 6. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling	Rb (ug/L)	Rh (ug/L)	Ru (ug/L)	Sb (ug/L)	Se (ug/L)	Sm (ug/L)	Sr (ug/L)	Ta (ug/L)
A	Toppsjikt Øvre	17	0,0078	<LD	0,83	0,75	0,0039	170	<LD
	Toppsjikt Nedre	15	0,0088	<LD	1,2	0,65	0,002	200	<LD
	Bunnsjikt Øvre	13	0,0098	<0,0049	0,65	1,5	0,002	190	<LD
	Bunnsjikt Nedre	15	0,012	<0,0049	1,3	1,7	0,002	230	<LD
B	Toppsjikt Øvre	8,5	0,012	<0,0049	1,2	0,97	0,0039	230	<LD
	Toppsjikt Nedre	8,4	0,0078	<LD	1,3	0,68	0,003	160	<LD
	Bunnsjikt Øvre	9,3	0,0078	<LD	0,81	0,68	0,002	140	<LD
C	Bunnsjikt Nedre	12	0,0088	<LD	0,94	0,76	0,00099	180	<LD
	Toppsjikt Øvre	19	0,014	0,0059	0,66	2,4	0,003	260	<LD
D	Toppsjikt Nedre	15	0,014	<0,0049	0,56	1,8	0,003	280	<LD
	Toppsjikt Øvre	26	0,0088	0,012	0,49	2,4	0,00099	170	<LD
E	Toppsjikt Nedre	31	0,011	0,022	0,87	2,9	0,002	190	<LD
	Bunnsjikt Øvre	14	0,0098	<0,0049	0,95	2,4	0,003	170	<LD
	Bunnsjikt Nedre	13	0,0098	0,0069	1	2,2	0,002	180	<LD
	Toppsjikt Øvre	16	0,0098	<0,0049	0,8	1,5	0,00099	190	<LD
F	Toppsjikt Nedre	16	0,0078	<0,0049	1,1	1,7	0,002	160	<LD
	Bunnsjikt Øvre	25	0,0078	<LD	1	0,58	0,0039	170	<LD
	Bunnsjikt Nedre	26	0,0059	<0,0049	1,8	0,45	0,002	120	<LD
	Toppsjikt Øvre	26	0,015	<0,0049	1,4	2,6	0,0069	280	<LD
-	Toppsjikt Nedre	25	0,0098	<0,0049	4,2	2,7	0,0039	180	<LD
	Bunnsjikt Øvre	14	0,0078	<LD	0,91	1,8	0,003	160	<LD
	Bunnsjikt Nedre	13	0,011	<0,0049	1,1	1,9	0,00099	230	<LD
	Blank 1	<0,35	<LD	<LD	<0,091	<LD	<LD	<5,9	<LD
	Blank 2	<LD	<LD	<LD	<0,091	<LD	<LD	<5,9	<LD
	Blank 3	<0,35	<LD	<LD	<0,091	<LD	<LD	<5,9	<LD
	Blank 4	<0,35	<LD	<LD	<0,091	<LD	<LD	<5,9	<LD

Vedlegg

Tabell 7. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

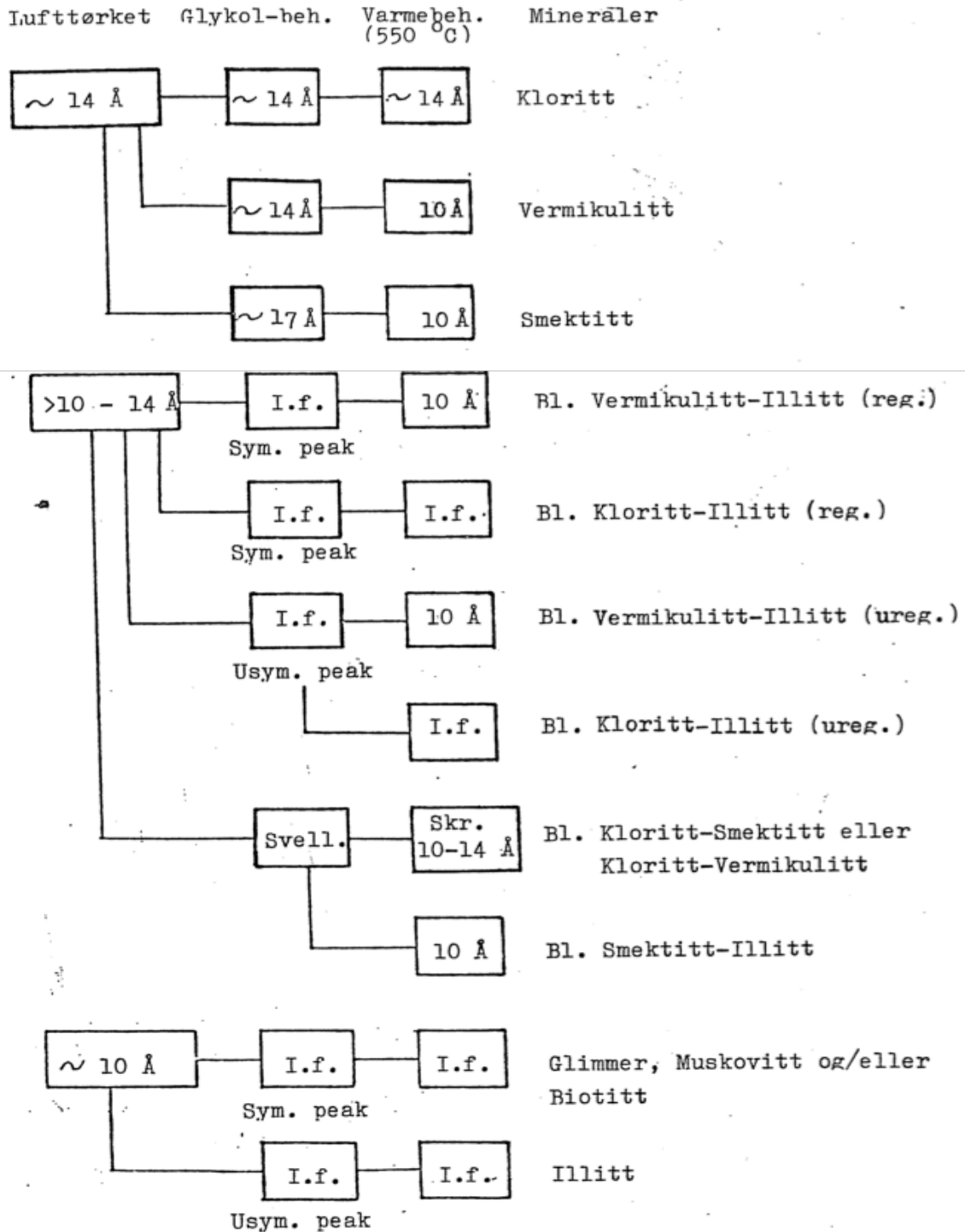
Søyle	Sjiktinndeling	Tb (ug/L)	Te (ug/L)	Th (ug/L)	Tl (ug/L)	Tm (ug/L)	U (ug/L)	V (ug/L)	W (ug/L)
A	Toppsjikt Øvre	0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	1,5	<LD	<LD
	Toppsjikt Nedre	<LD	<0,023	<LD	0,00097	<LD	2,2	1,3	<LD
	Bunnsjikt Øvre	<LD	<0,023	<LD	<LD	<LD	0,64	2,2	5,4
B	Bunnsjikt Nedre	<LD	<0,023	<LD	0,0019	<LD	1,3	5,5	5,5
	Toppsjikt Øvre	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,4	<LD	<LD
	Toppsjikt Nedre	<LD	<LD	<LD	0,0019	<LD	2,6	<LD	<LD
C	Bunnsjikt Øvre	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,4	<LD	<LD
	Bunnsjikt Nedre	<LD	<LD	<LD	0,00097	<LD	2,2	<LD	<LD
	Toppsjikt Øvre	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	1	5,2	<3,4
D	Toppsjikt Nedre	<LD	<0,023	<LD	<LD	0,00099	0,91	5,1	<LD
	Toppsjikt Øvre	<LD	0,026	<LD	<LD	<LD	0,49	8,7	<3,4
	Toppsjikt Nedre	<LD	0,039	<LD	<LD	<LD	1,3	19	<3,4
E	Bunnsjikt Øvre	0,001	<0,023	<LD	<LD	<LD	0,38	3,7	<3,4
	Bunnsjikt Nedre	<LD	<0,023	<LD	<LD	<LD	0,57	9,5	<3,4
	Toppsjikt Øvre	<LD	<0,023	<LD	<LD	<LD	0,58	2,1	7,7
F	Toppsjikt Nedre	<LD	<0,023	<0,0048	<LD	<LD	0,86	5,2	4,9
	Bunnsjikt Øvre	0,001	<LD	<0,0048	<LD	<LD	1,3	<LD	<3,4
	Bunnsjikt Nedre	<LD	<0,023	<LD	<LD	<LD	2,4	0,88	<3,4
-	Toppsjikt Øvre	0,001	<0,023	<0,0048	<LD	<LD	4,7	3,2	<3,4
	Toppsjikt Nedre	<LD	<0,023	<0,0048	<LD	<LD	7,8	4,5	<3,4
	Bunnsjikt Øvre	<LD	<0,023	<LD	<LD	<LD	3,5	<0,87	<3,4
-	Bunnsjikt Nedre	<LD	<0,023	<LD	<LD	<LD	2,8	2,7	<LD
	Blank 1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
-	Blank 3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabell 8. Resultater fra bestemmelse av grunnstoff i porevann på ICPMS fra søyle A-F og 4 blankprøver (ikke felt). Grunnstoff målt på ICPOES er merket *.

Søyle	Sjiktinndeling	Y (ug/L)	Yb (ug/L)	Zn* (mg/L)	Zr (ug/L)
A	Toppsjikt Øvre	0,028	0,002	<LD	0,1
	Toppsjikt Nedre	0,026	0,002	<LD	0,11
	Bunnsjikt Øvre	0,025	0,002	<LD	0,48
B	Bunnsjikt Nedre	0,021	0,001	<LD	0,44
	Toppsjikt Øvre	0,033	0,003	<LD	0,12
	Toppsjikt Nedre	0,028	0,002	<LD	0,056
C	Bunnsjikt Øvre	0,02	0,001	<LD	0,073
	Bunnsjikt Nedre	0,021	0,001	<LD	0,064
	Toppsjikt Øvre	0,026	0,002	<LD	0,34
D	Toppsjikt Nedre	0,031	0,002	<LD	0,13
	Toppsjikt Øvre	0,022	0,001	<LD	1,2
	Toppsjikt Nedre	0,025	0,001	<LD	1,2
E	Bunnsjikt Øvre	0,039	0,003	<LD	0,6
	Bunnsjikt Nedre	0,029	0,002	<LD	0,7
	Toppsjikt Øvre	0,022	0,002	<LD	0,31
F	Toppsjikt Nedre	0,021	0,001	<LD	0,25
	Bunnsjikt Øvre	0,033	0,002	<LD	0,12
	Bunnsjikt Nedre	0,021	0,001	<LD	0,052
-	Toppsjikt Øvre	0,035	0,003	<LD	0,79
	Toppsjikt Nedre	0,031	0,003	<LD	0,69
	Bunnsjikt Øvre	0,027	0,001	<LD	0,18
-	Bunnsjikt Nedre	0,024	0,002	<LD	0,22
	Blank 1	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 2	<LD	<LD	<LD	<LD
-	Blank 3	<LD	<LD	<LD	<LD
	Blank 4	<LD	<LD	<LD	<LD

Vedlegg V

Identifikasjonsskjema for leirmineraler ved röntgendiffraksjon
Stråling CuK α .



I.f. = ingen forandring
 Sym. = symmetrisk
 Usym. = usymmetrisk

Svell. = sveller
 Skr. = skrumper
 Bl. = blandsjiktmineraler

Vedlegg VI

Tilstandsklasser for forurensete sediment fra Klif og klassifisering av sediment

Tabell 1. Tilstandsklasser for forurenset sediment for metallene Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, As og Hg.

Parametre	Tilstandsklasser				
	I "Ubetydelig forurenset"	I "Moderat forurenset"	II "Markert forurenset"	IV "Sterkt forurenset"	V "Meget sterkt forurenset"
Kobber, mg Cu/Kg	<30	30-150	150-600	600-1800	>1800
Sink, mg Zn/kg	<150	150-170	750-3000	3000-9000	>9000
Kadmium, mg Cd/kg	<0,5	0,5-2,5	2,5-10	42643	>20
Bly, mg Pb/kg	<50	50-250	150-1000	1000-3000	>3000
Nikkel, mg/ Ni/kg	<50	50-250	250-1000	1000-3000	>3000
Arsen, mg As/kg	<5	5-15	25-100	100-200	>200
Kvikksølv, mg Hg/kg	<0,15	0,15-0,6	0,6-1,5	1,5-3	>3

Tabell 2. Resultater fra fullstendig elementanalyse på sediment fra søyle 2 fordelt på sjikt (0-10, 10-20 og 20-30 cm) oppgitt med gjennomsnitt ± standardavvik. n = 3 per sjikt.

Dybde (cm)	Cu* (mg/kg)	Zn* (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Sb (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0-10	117 ± 3	600 ± 27	0,22 ± 0,01	13,1 ± 0,5	24,9 ± 0,6
10-20	170 ± 10	870 ± 50	0,28 ± 0,02	22 ± 1	29 ± 3
20-30	140 ± 4	1150 ± 26	0,38 ± 0,02	17,0 ± 0,6	37 ± 1

Vedlegg VII

Multivariate korrelasjoner fra PCA på resultater fra sekvensiell ekstraksjon av metaller på sediment fra søyle 2.

Multivariate korrelasjoner

Tabell 1. Korrelasjoner i multippel korrelasjonsanalyse med logfordelte data på resultater fra sekvensiell ekstraksjon på sediment fra søyle 2. Benevning er i utgangspunktet mg/kg for alle metallene.

	Log Cu	Log Zn	Log Cd	Log Sb	Log Pb
Log Cu	1,0000	0,4480	0,5331	-0,2866	0,7036
Log Zn	0,4480	1,0000	0,9640	0,1071	0,8037
Log Cd	0,5331	0,9640	1,0000	0,0569	0,8192
Log Sb	-0,2866	0,1071	0,0569	1,0000	-0,1820
Log Pb	0,7036	0,8037	0,8192	-0,1820	1,0000

Vedlegg VIII

Sertifiserte referanseområder og sammenligning med resultater i denne oppgaven ved analyse på sediment

Tabell 1. Sertifiserte referanseområder for referansematerialer brukt ved fullstendig elementanalyse på sediment.

Grunnstoff	"1646 eustarine sediment"	"Soil NCS DC 7325"	"San Joaquin Soil"
Cu (µg/g)	18 ± 3	97 ± 6	34,6 ± 0,7
Zn (µg/g)	138 ± 6	142 ± 11	106 ± 3
Cd (µg/g)	0,36 ± 0,007	0,08 ± 0,02	0,38 ± 0,01
Sb (µg/g)		0,42 ± 0,09	7,9 ± 0,6
Pb (µg/g)	28,2 ± 1,8	14 ± 3	18,9 ± 0,5
Mn (µg/g)	375 ± 20	1780 ± 113	538 ± 17
Al (%)	6,25 ± 0,20		7,5 ± 0,06
Fe (%)	3,35 ± 0,10		3,50 ± 0,11
K (%)			2,03 ± 0,06
Mg (%)	1,09 ± 0,008		1,51 ± 0,05
Na (%)			1,16 ± 0,03
P (%)	0,054 ± 0,005	1150 ± 39*	0,062 ± 0,005
Ca (%)	0,83 ± 0,10		1,89 ± 0,05

* oppgitt i µg/g

Tabell 2. Målte verdier ved bestemmelse av grunnstoff i sertifisert referansemateriale ved fullstendig elementanalyse på sediment. Grunnstoff merket * er målt på ICPMS, resten på ICPOES.

Grunnstoff	"San Joaquin Soil"	"1646 eustarine sediment"	"Soil NCS DC 7325"
Al (%)	5,91	4,52	0,19
Ca (%)	1,81	0,77	0,05
Cu (%)	31,8	16,5	98,5
Fe (%)	3,17	3,00	5,02
K (%)	1,559	1,598	0,148
Mg (%)	1,19	0,84	0,02
Mn (%)	502	325	1690
Na (%)	2,1	3,3	0,1
P (%)	0,063	0,056	0,061
Zn (%)	111	116	134
Cd (µg/g)*	2,06	2,15	3,23
Sb (µg/g)*	6,88	0,30	0,36
Pb (µg/g)*	17,5	26,5	12

Grønn: Bestemt konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi ± standardavvik * 1

Gul: Bestemt konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi ± standardavvik * 2

Rød: Bestemt konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi ± standardavvik * 3

Vedlegg IX

Sertifiserte referanseområder og sammenligning med resultater i denne oppgaven ved analyse på porevann

Tabell 1. Sertifiserte referanseområder for "1643e Trace Elements in Water". Benevning $\mu\text{g/l}$

Grunnstoff	Sertifisert verdi
Ca	32300 ± 1100
Cd	$6,568 \pm 0,073$
Cr	$20,4 \pm 0,24$
Cu	$22,76 \pm 0,31$
Fe	$98,1 \pm 1,4$
Mn	$38,97 \pm 0,45$
Na	20740 ± 260
Ni	$62,41 \pm 0,69$
Pb	$19,63 \pm 0,21$
Sb	$58,3 \pm 0,61$
V	$37,86 \pm 0,59$
Zn	$78,5 \pm 2,2$

Tabell 2. Sertifiserte referanseområder for "1640 - Trace Elements in Natural Water". Benevning $\mu\text{g/l}$.

Grunnstoff	Sertifisert verdi
Sb	$13,79 \pm 0,42$
Cd	$22,79 \pm 0,96$
Cr	$38,6 \pm 1,6$
Cu	$85,2 \pm 1,2$
Ni	$27,4 \pm 0,8$
Zn	$53,2 \pm 1,1$
Mn	$121,5 \pm 1,1$
Pb	$27,89 \pm 0,14$

Tabell 3. Målte verdier av sertifisert referansemateriale ved bestemmelse av totalinnhold av grunnstoff i porevann på ICPMS. Målingene er gjort i 2 omganger. Grunnstoff merket * er måling nr. 1.

Grunnstoff	*1640 – Trace Elements in Natural Water"	*1643h*	*1643e – Trace Elements in Water"
Cr	36,3	21,6	22,2
Cr*		22,77	
Mn	123,0	37,3	38,7
Mn*		41,5	
Ni	26,7	62,5	62,8
Ni*		60	
Cu	84,1	22,2	22,9
Cu*		22,30	
Zn	62,6	84,2	84,5
Zn*		84,3	
Cd	24,043	6,427	6,49
Cd*		6,186	
Sb	13,8	59,1	59,2
Sb*		58,72	
W	0,071	0,740	0,20
W*		0,030	
Pb	27,9	19,3	19,1
Pb*		17,924	

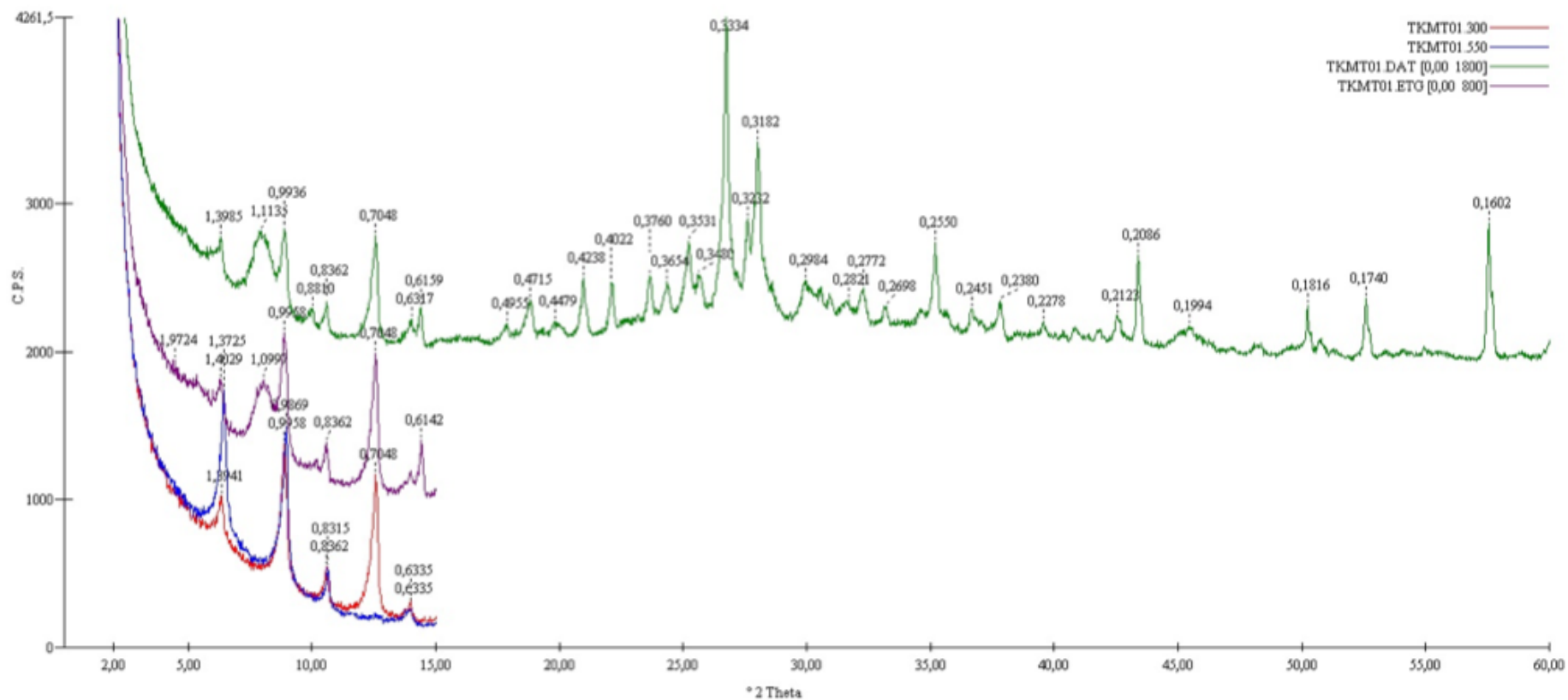
Grønn: Bestemt konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi \pm standardavvik * 1

Gul: Bestemt konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi \pm standardavvik * 2

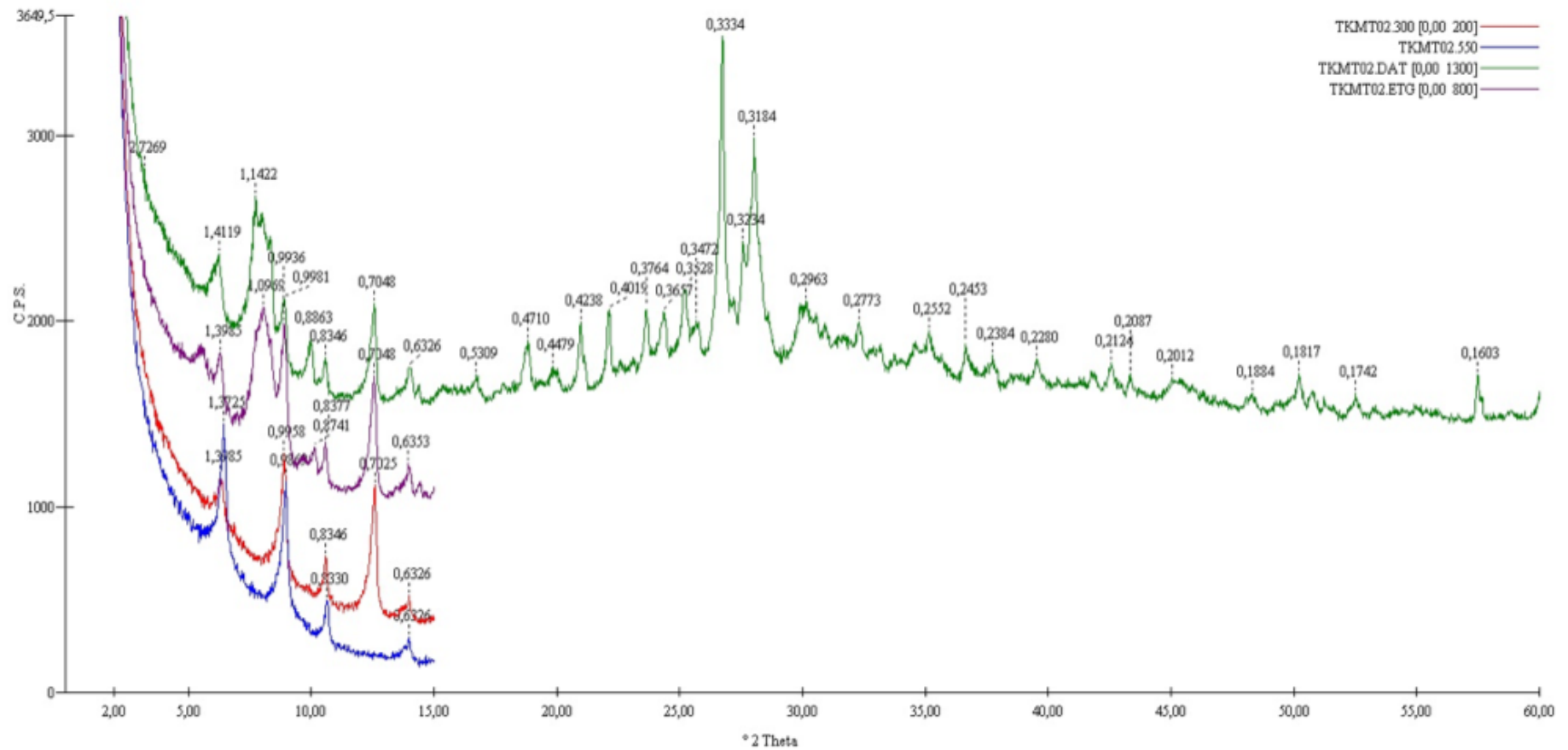
Rød: Bestemt konsentrasjon er innenfor sertifisert referanseverdi \pm standardavvik * 3

Vedlegg X

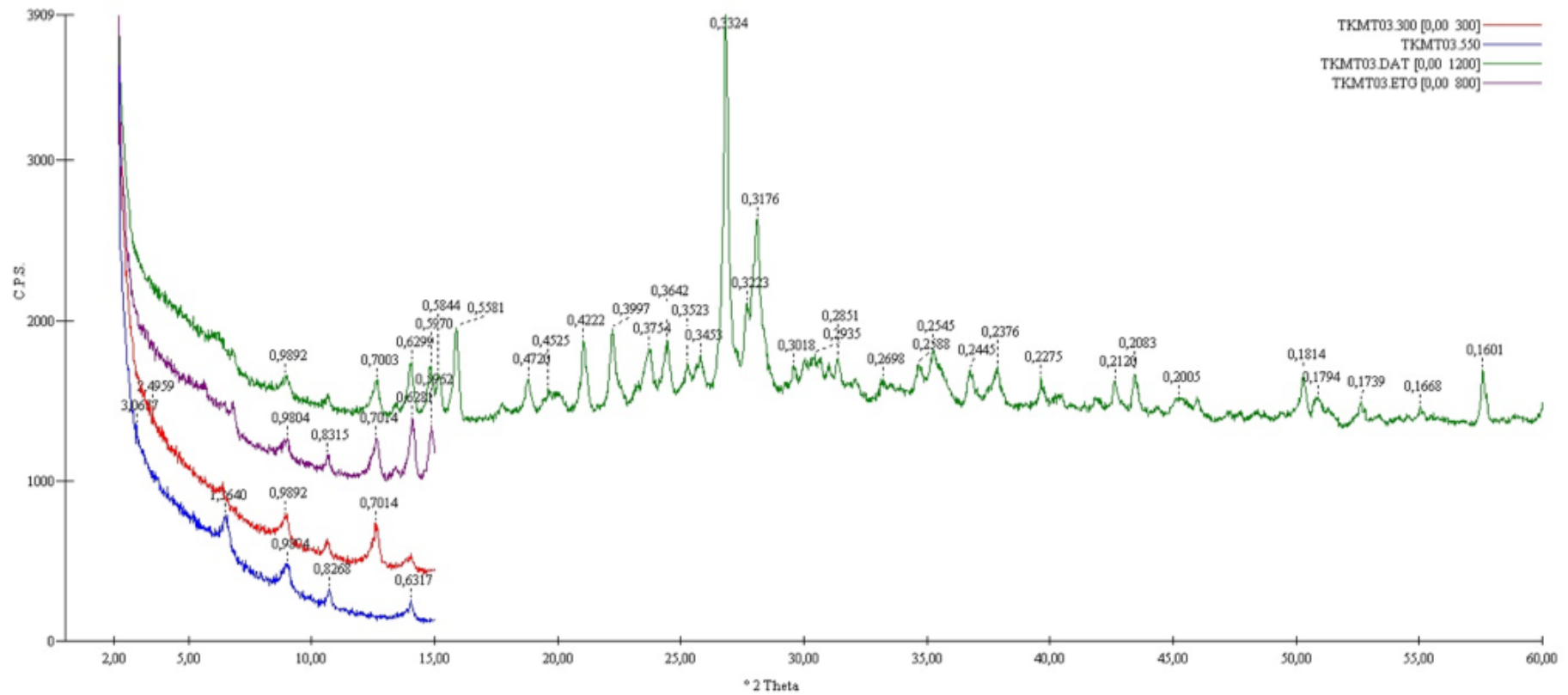
Røngtendiffraktogram fra røngtendiffraksjon for sjikt 0-10, 10-20 og 20-30 cm fra søyle 2.



Figur 1. Diffraktogram fra røngtendiffraksjon på leirfraksjonen fra sjikt 1 (0-10 cm) i søyle 2.



Figur 2. Diffraktogram fra røngtendiffraksjon på leirfraksjonen fra sjikt 2 (10-20 cm) i søyle 2.



Figur 3. Diffraktogram fra røntgendiffraksjon på leirfraksjonen fra sjikt 3 (20-30 cm) i søyle 2.