Norsk institutt for vannforskning

NOTAT

22. november 2016

Mottakere:	Real Alloy Norway AS ved Allan Hansen
Utarbeidet av NIVA v/:	John Arthur Berge, Morten Schaanning og André Staalstrøm
Kopi:	
Journalnummer:	1595/16
Prosjektnummer:	O-16344

Sak: Mulige miljøeffekter av pH endringer i utslippene til Real Alloy Norway AS til Sundalsfjorden ved Rausand

Innledning

Real Alloy Norway AS har i dag en utslippstillatelse fra 2006 (sist endret: 24. august 2016) knyttet til utslipp fra mottak, lagring og behandling av aluminiumholdig avfall.

Bedriften har et utslipp som går ut på 30 m dyp i Sunndalsfjorden i vannforekomst 0303010902-6-C Tingvollfjorden ved Raudsand. Vannforekomsten er i følge Vann nett typifisert til å være en «ferskvannspåvirket beskyttet fjord».

Bedriften skal i gang med et prosjekt som vil gi noe høyere pH nivå i avløp fra produksjonen. Hovedkomponentene i bedriftens nåværende avløp er metaller, ammonium, men utslippet inneholder også en del salt (NaCl, KCl) og utslippet har også i dag et høyt pH nivå i forhold til naturlig saltvann.

Bedriften har vært i kontakt med Miljødirektoratet om bedriftens utslippstillatelse. Miljødirektoratet anbefaler Real Alloy Norway AS å få gjennomført en 3. parts vurdering av mulige konsekvenser av utslippsendringene. Vurderingene er planlagt vedlagt søknad om ny/revidert utslippstillatelse.

Real Alloy Norway AS har engasjert NIVA til å gjennomføre en slik 3. part vurdering. Resultatet av vurderingene presenteres i dette notatet.

NIVA har tidligere gjennomførte en undersøkelse av miljøforholdene i fjorden ved Rausand (Berge et al. 2013). Basert på denne undersøkelsen er den økologiske tilstanden i vannforekomsten, ifølge Vann nett klassifisert til å være dårlig og vannforekomsten oppnår heller ikke god kjemisk tilstand. NIVA har også nylig gjennomført miljøundersøkelser i tilgrensende vannforekomst (0303010902-7-C Sunndalsfjorden) lenger inn i Sunndalsfjorden (Borgersen et al. 2016). Denne økologiske tilstanden i denne vannforekomsten er i Vann nett klassifisert til å være moderat og vannforekomsten oppnår ikke god kjemisk tilstand.

Bakgrunn for vurderingene

Vurderingene baserer seg på:

1. Beregning av innlagringsdyp og fortynning: Med disse beregningene kommer en frem til hvilke dyp det er mest sannsynlig at utslippet sprer seg i resipienten og i hvor stor grad utslippsskyen er fortynnet.
2. Kjemiske beregninger: Beregning av pH i resipienten ved ulike fortynninger av avløpsvannet med sjøvann.

Begge typer beregninger gjøres for begrensningene/data gitt i nåværende utslippstillatelse og for antatte utslipp etter utslippsendringene (antatt nye utslippsgrenser). Det er i realiteten forholdene knyttet til gammel og ny utslippstillatelse som sammenlignes.

Inngangsdata for de to hoved scenarioer som beregningene gjøres for ses i Tabell 1. For innlagringsberegningene har en også benyttet tetthetsprofiler fra Sunndalsfjorden.

Tabell 1. Inngangsdata for fortynningsberegninger og innlagringsberegninger. De oppgitte data baserer seg på antatte/målte verdier for nåværende utslippstillatelse og antatte verdier etter utslippsendringene.

Parameter	Nåværende utslippstillatelse	Søknad om ny utslippstillatelse
Utslippsdyp i resipienten (m)	30	30
Avastand fra land til utslipp (m)	40	40
Diameter på utslippsrør (mm)	600	600
Volumstrøm ifølge tillatelse (m^3/døgn)	45000*	5000
pH	10**	10.5***
Temperatur (°C)	7-10	7-10
Saltholdighet på utslippet (psu)	11****	11
Dominerende svovelforbindelse	SO_4	SO_4
Dominerende fosforforbindelse	PO_4	PO_4

* Maksimal verdi i henhold til utslippstillatelsen. I realiteten er utslippene langt mindre
** Maksimal pH i henhold til utslippstillatelse. Utslippstillatelsen tillater en pH i området 7,5 til 10.
***Årsaken til pH endringen skyldes endringer i tilførselen av NH3.
****Ett scenario med 3 PSU er også kjørt

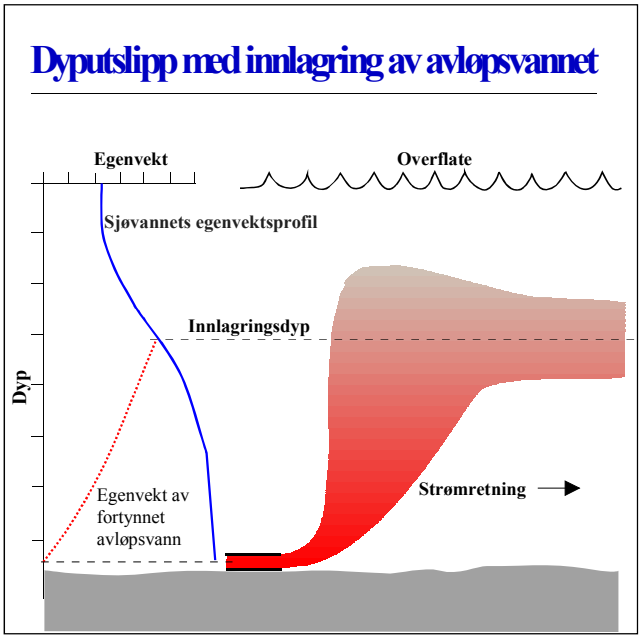
Ved begge scenarier går utslippet ut i 30 m dyp, 40 m fra land i et rør med diameter på 600 mm. Det er ingen diffusor på utslippet og utslippet går ut langs bunnen

Temperaturen ved begge scenarier er antatt å være 7- 10 grader og saltholdigheten 11. Basert på resultatene fra beregningene og tilgjengelig litteratur om effekter av pH er det gjort vurdering av mulige effekter av eventuelle pH-endringer i resipienten.

Det finnes en del undersøkelser på effekter av høy pH på plantplankton, men det er lite kunnskap om effekter av høy pH (8,1-8,3 er ansett som normalt for sjøvann) på marine dyr, Etter hvert er imidlertid blitt mye kunnskap om forsuring (pH<8,1-8,3), men det er resultater som ikke er relevante i denne sammenheng.

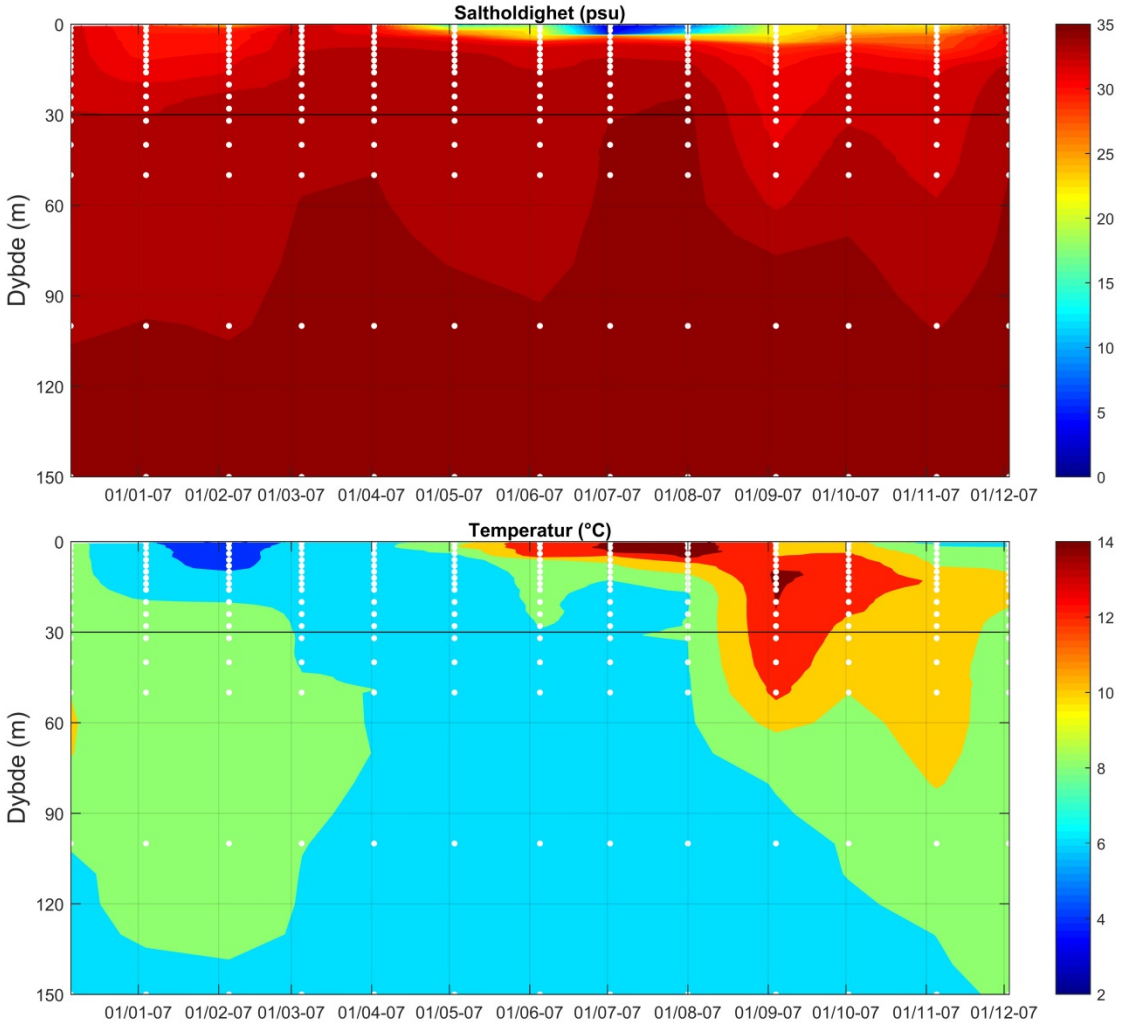
Beregning av innlagringsdyp og fortynning

Avløpsvannet, som er lettere enn vannet i resipienten, vil stige oppover når det slippes ut på 30 m dyp. I dette tilfellet er resipienten sjøvannet utenfor Raudsand, og avløpsvannet har en saltholdighet på omtrent 3 til 14 psu (i hoved scenariet benyttes 7 psu). Avløpsstrålen vil ha positiv oppdrift, men samtidig vil sjøvann blandes inn, og avløpsstrålens egenvekt øker. Ofte er resipienten lagdelt. Det betyr at egenvekten minker oppover i vannsøylen, og egenvekten til sjøvannet rundt avløpsstrålen blir mindre og mindre, mens avløpsstrålen stiger oppover. Når egenvekten til avløpsstrålen er lik tettheten til vannet rundt på grunn av innblanding, har ikke lenger avløpsstrålen positiv oppdrift. Avløpsvannet vil likevel stige et stykke oppover, helt til all bevegelsesenergien i strålen er brukt opp, og den vil synke noe ned igjen til den når laget med samme egenvekt igjen. Vi sier at avløpsvannet har nådd sitt innlagringsdyp.
Figur 1 illustrerer dette, hvor stigende avløpsvann når sitt innlagringsdyp, og siden spres horisontalt. Til venstre for skissen av avløpsskyen, vises to grafer som henholdsvis viser egenvekten til resipienten (blå linje) og avløpsvannet (rød stiplet linje). Innlagringsdypet vil være omtrent hvor de to kurvene krysser hverandre. Vi kan merke oss at hvis vannmassen er veldig homogen, det vil si at den blå kurven er nesten vertikal, så vil det bli vanskelig å oppnå et innlagringsdyp under overflaten. Dette kan i så fall kun oppnås hvis avløpsvannet fortynnes mye og raskt, og avløpsstrålens egenvekt øker raskt.



Figur 1. ***Prinsippskisse som viser hvordan et dyputslipp av avløpsvann innlagres (se også teksten over). En forutsetning for innlagring er at egenvekten for fjordvannet øker med dypet (vertikal sjiktning).***

For å gjennomføre disse beregningene er det foruten informasjon om vannmengde i utslippet, rørdiameter og utslippsdyp, nødvendig å vite noe om sjiktningen (blå kurve i Figur 1) og strømstyrke i resipienten. I perioden desember 2006 til desember 2007 ble det foretatt målinger av sjiktningen rett utenfor Raudsand (Figur 2). Strøm har blitt målt i en posisjon ca. 11.5 km lenger ut i fjorden i 5 og 50 m dyp. Tabell 2 viser gjennomsnittlig og signifikant minimum av strømstyrken.



Figur 2. ***Variasjon av saltholdighet og temperatur rett utenfor Raudsand. De hvite punktene viser datagrunnlag som ble brukt i modelleringen.***

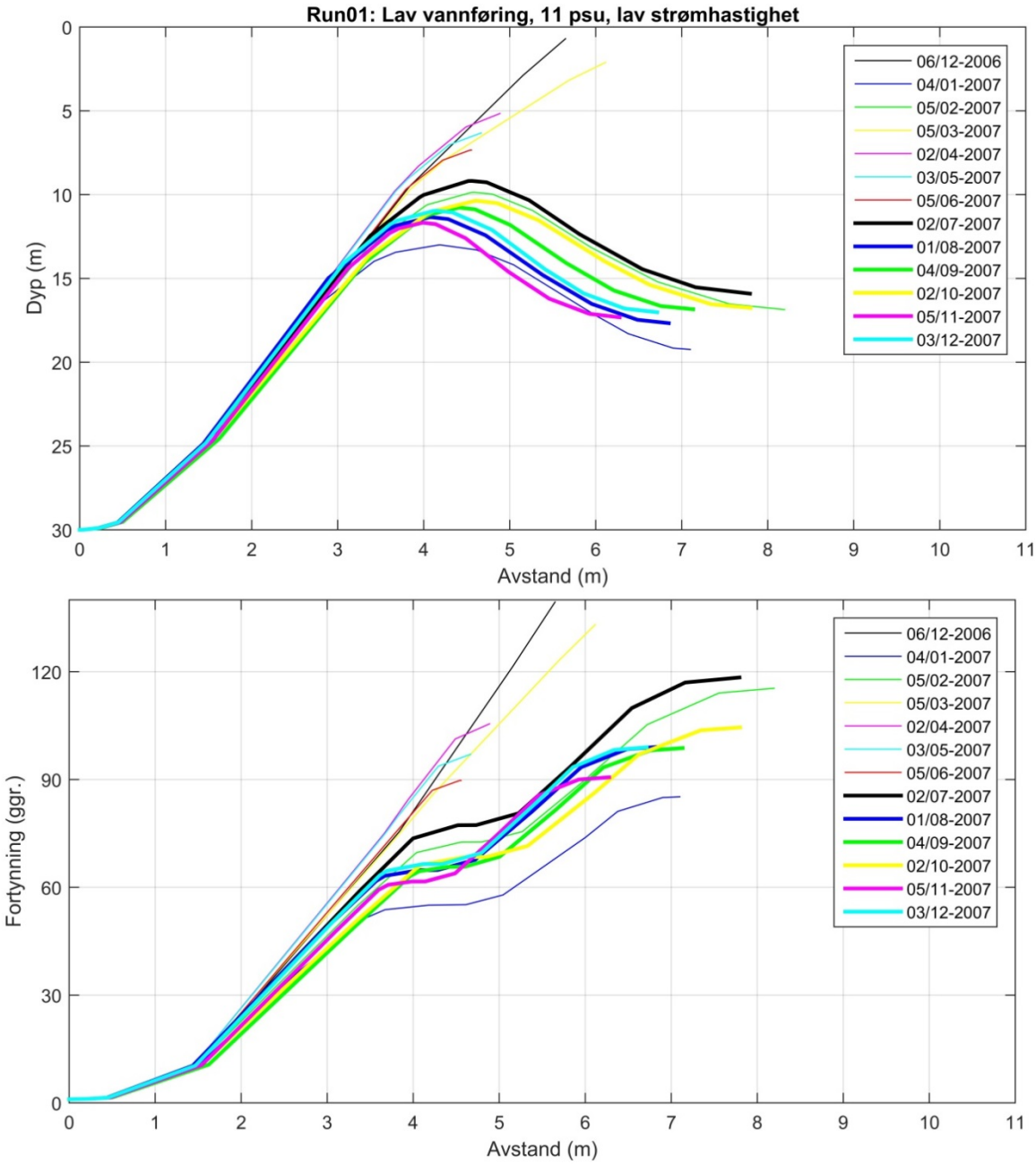
Tabell 2. Målt strøm i posisjon N 62°56,761' E 8°05,813'.

Dyp	Gjennomsnitt (cm/s)	Signifikant minimum (cm/s)
5 (m)	9,5	3,3
50 (m)	4,0	1,7

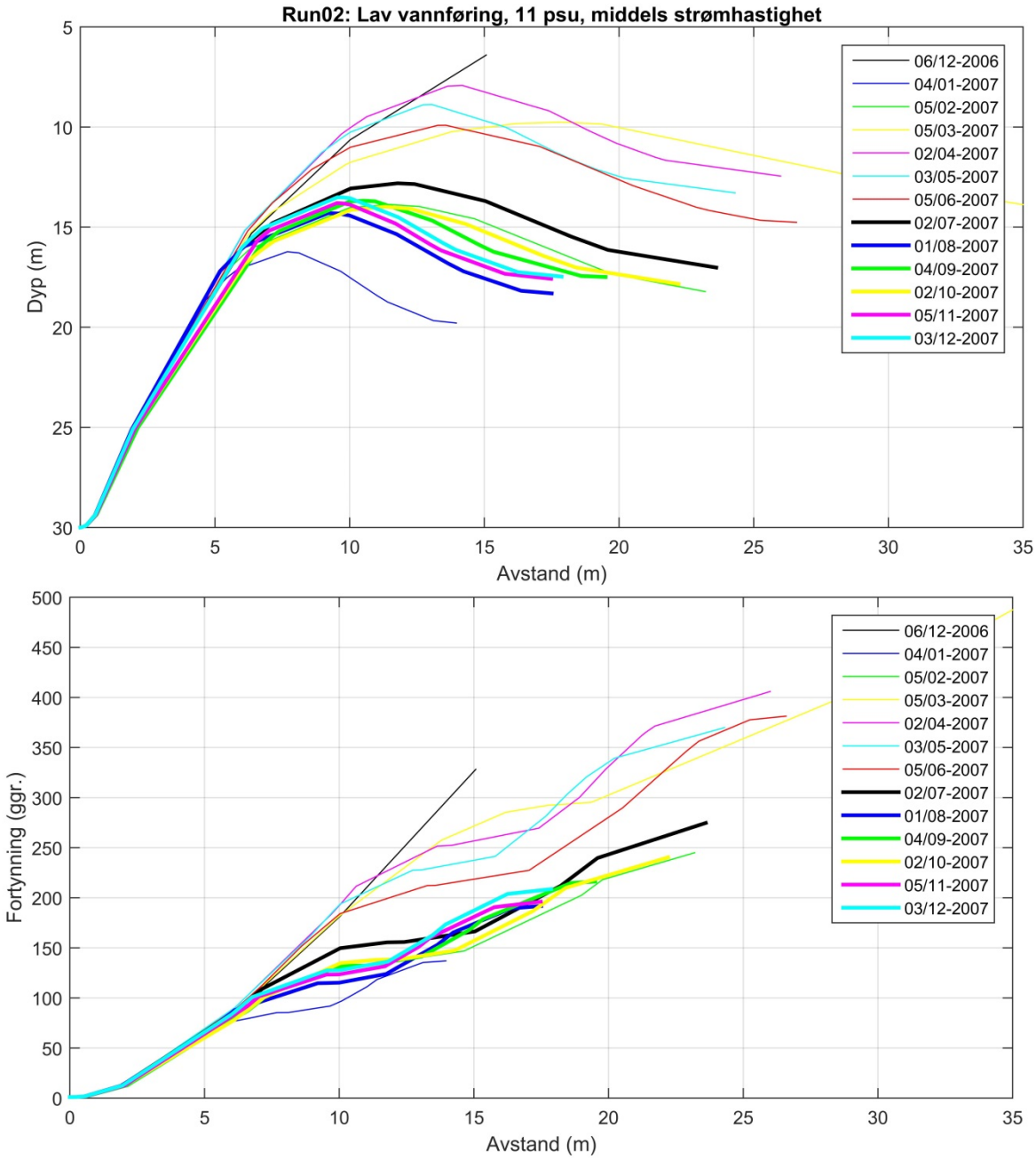
Innlagringsberegningene er gjort med modellen Visual Plumes basert på sjiktning og strømstyrke. Beregningene er gjort på de scenariene som ses i Tabell 3. I tabellen (kolonne 5) ses også en oversikt over i hvilke figurer resultatet av de ulike kjøringer presenteres.

Tabell 3. Oversikt over modell scenarier og hvor resultatene presenteres.

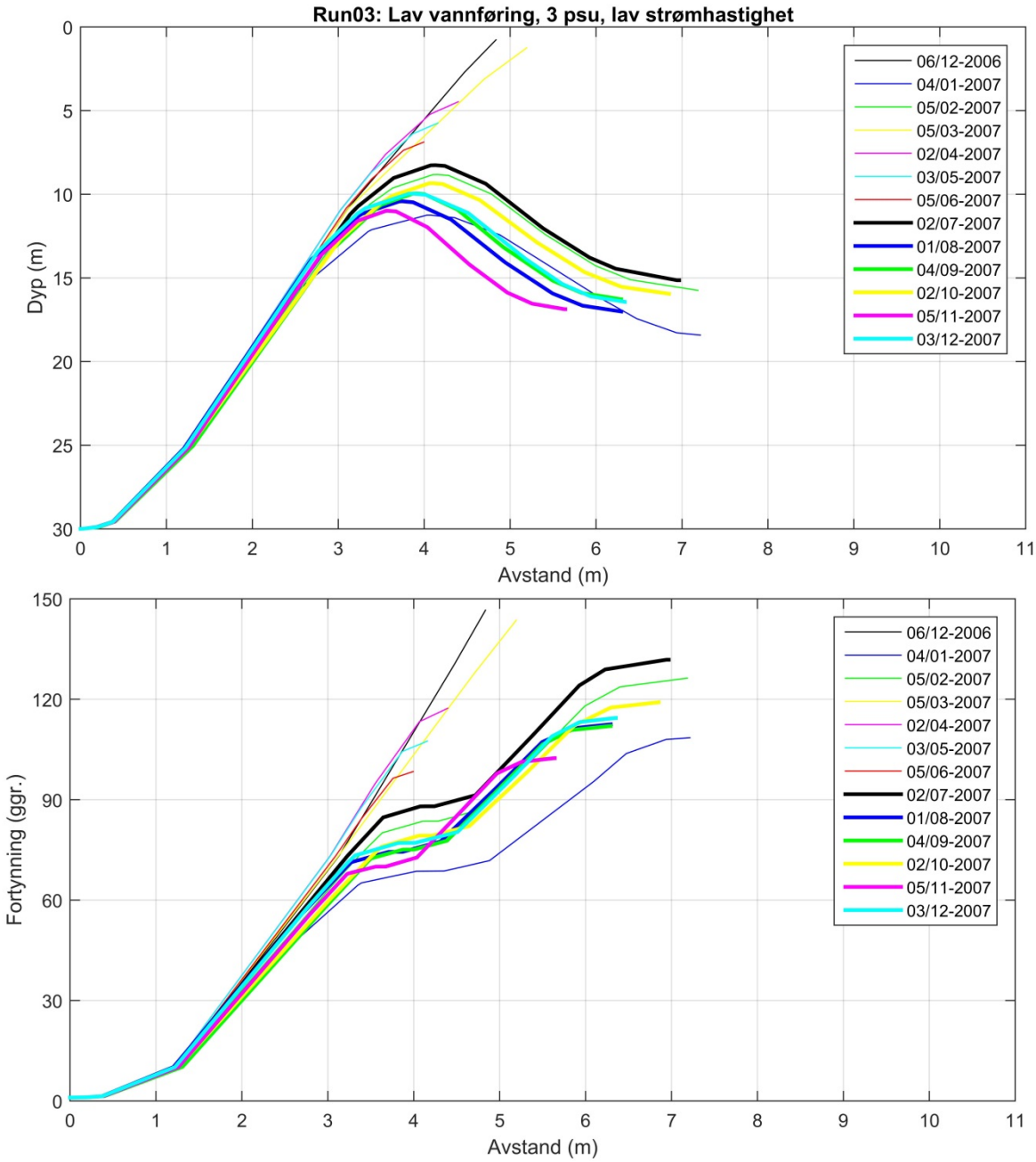
Navn	Vannføring i utslippet	Saltholdighet i utslippet	Strømstyrke	Resultater
Run01	5000 m^3/døgn	11 psu	Lav	Figur 3
Run02	5000 m^3/døgn	11 psu	Middels	Figur 4
Run03	5000 m^3/døgn	3 psu	Lav	Figur 5
Run04	45000 m^3/døgn	11 psu	Lav	Figur 6
Run05	5000 m^3/døgn	17 psu	Lav	Figur 7



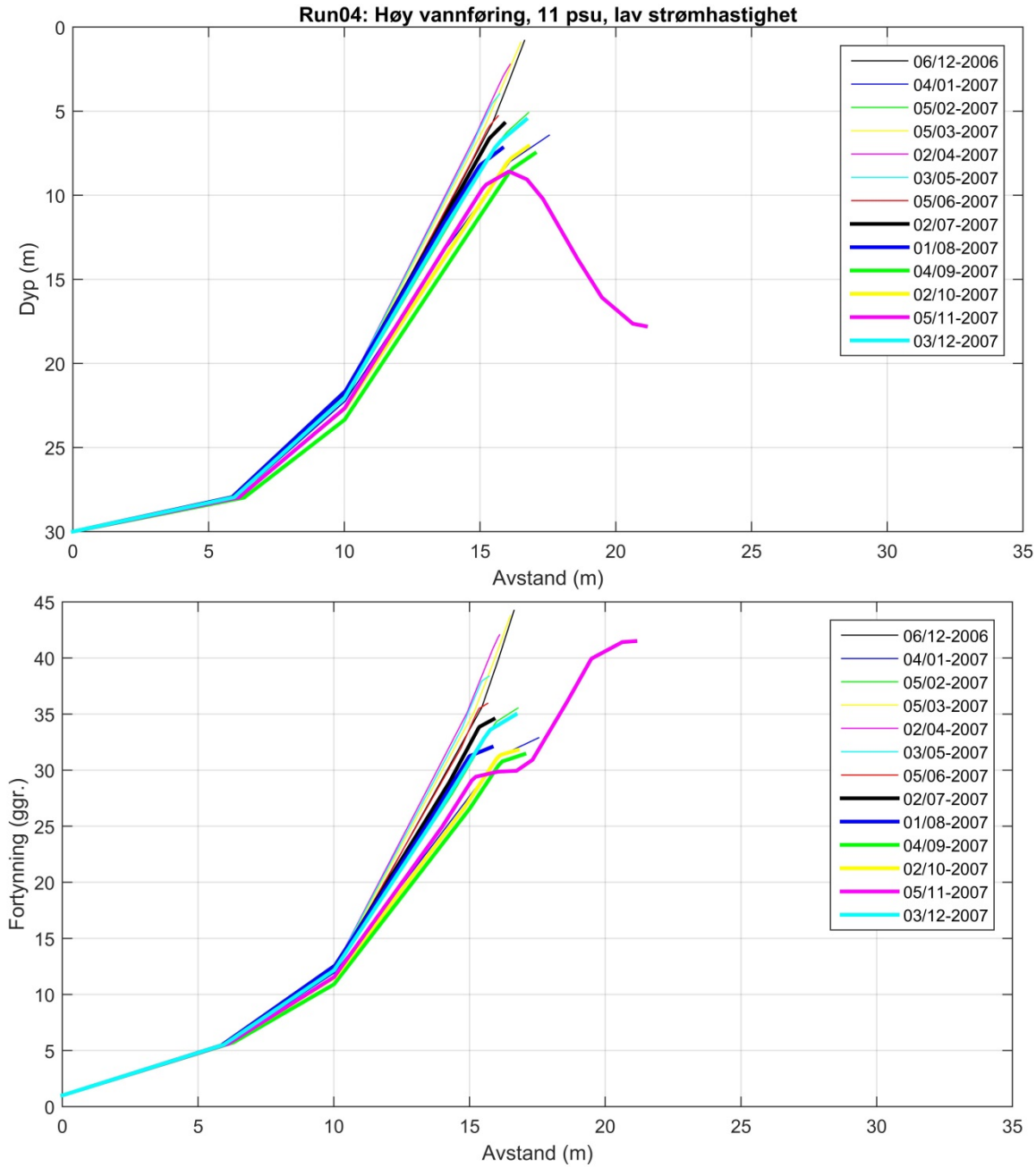
Figur 3. Beregnet innlagringsdyp (øverst) og primær fortynning (nederst) for 13 tidspunkter gjennom sesongen. I dette scenariet blir det benyttet lav vannføring og middels saltholdighet i utslippet, samt lav strømstyrke i resipienten. Merk at en kjøring avsluttes når øvre del av plumen når overflaten eller innlagringsdyp nås, dvs primærfortynningen er avsluttet.



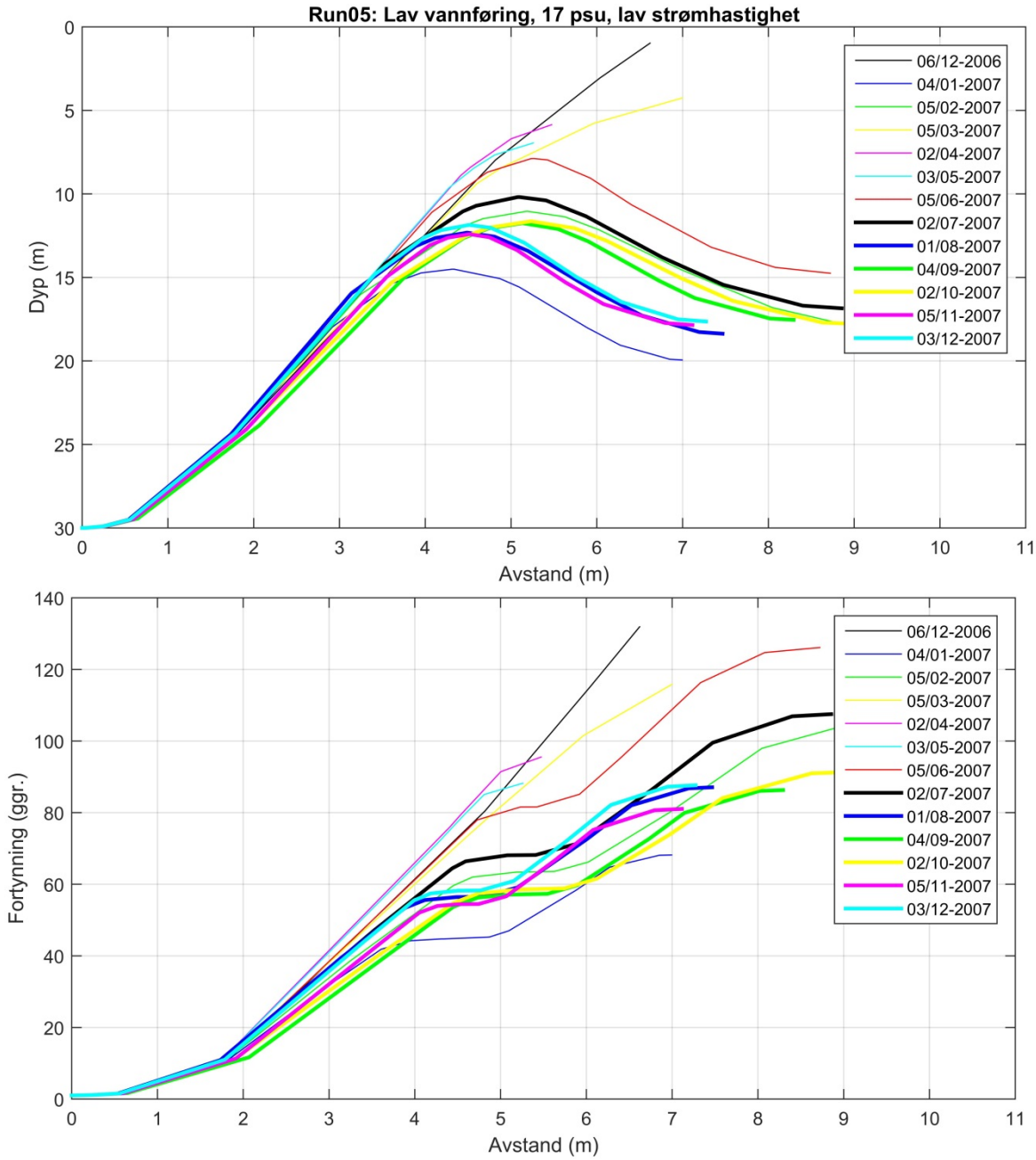
Figur 4. Beregnet innlagringsdyp (øverst) og primær fortynning (nederst) for 13 tidspunkter gjennom sesongen. I dette scenariet blir effekten av høyere strømstyrke i resipienten belyst.



Figur 5. Beregnet innlagringsdyp (øverst) og primær fortynning (nederst) for 13 tidspunkter gjennom sesongen. I dette scenariet blir effekten av lavere saltholdighet i utslippet belyst.



Figur 6. Beregnet innlagringsdyp (øverst) og primær fortynning (nederst) for 13 tidspunkter gjennom sesongen. I dette scenariet blir effekten av høyere vannføring i utslippet belyst.



Figur 7. Beregnet innlagringsdyp (øverst) og primær fortynning (nederst) for 13 tidspunkter gjennom sesongen. I dette scenariet blir effekten av høyere saltholdighet i utslippet belyst.

Tabell 4. Sammenfatning av modellresultatene. Øverst: oversikt over modell scenarier . Nederst: run nr., figur henvisning til hvor resultatene presenteres, typisk innlagringsdyp, antall kjøringer som ga innlagring til overflaten og fortynning av utslippet ved innlagring eller ved gjennombrudd til overflaten. I 6. kolonne vises antatt pH i vannvolumet som innlagres eller når overflaten. pH er beregnet ut i fra fortynning og bruk av resultatene presentert i Figur 11. I 7. kolonne vises maksimale volumstrøm i resipienten ved innlagring eller gjennombrudd av utslippsvannet til overflaten.

Navn	Vannføring i utslippet (m^3/døgn)	Saltholdighet i utslippet (psu)	Strømstyrke	Resultater
Run01	5000	11	Lav	Figur 3
Run02	5000	11	Middels	Figur 4
Run03	5000	3	Lav	Figur 5
Run04	45000	11	Lav	Figur 6
Run05	5000	17	Lav	Figur 7

Navn	Resultater	Typisk innlagrings-dyp	Innlagring i overflaten	Fortynning ved innlagring eller gjennombrudd til overflaten	pH ved innlagring eller gjennombrudd til overflaten	Plumens maksimale volum ved innlagring eller gjennombrudd (m^3/døgn)
Run01	Figur 3	15-20 m	5 av 13 kjøringer	80-130	8,9-9,1	650000
Run02	Figur 4	10-20 m	1 av 13	140-400	8,6-8,9	2000000
Run03	Figur 5	15-20	5 av 13 kjøringer	100-150	8,9-9,0	750000
Run04	Figur 6	0 (0-10)	12 av 13 kjøringer	30-45	9,4-9,5	2025000
Run05	Figur 7	15-20	4 av 13 kjøringer	70-135	9,4-9,7	675000

Resultatene viser at innlagringsdyp for alle kjøringene med en vannføring på 5000 m^3/døgn ligger mellom 10 og 20 m (Tabell 4). Økes vannføringen til 45000 m^3/døgn som er maksimalverdi i nåværende utslippstillatelse så vil utslippet i hovedsak alltid nå overflaten og bare ved en kjøring (tetthetsprofil registrert 05/11-2007) nådde ikke utslippet overflaten.

Resultatene viser også at fortynningen for alle kjøringene med en vannføring på 5000 m^3/døgn var høyere enn for en vannføring på 45000 m^3/døgn (Tabell 4).
En ser også at pH i plumen (se kapitlet nedenfor) ved innlagring eller gjenneobrudd til overflaten var svakt høyere eller omtrent den samme ved nåværende utslippsbetingelser (Run 04) sammenlignet med omsøkte betingelser. (Run01-03 og Run05): En ser imidlertid også at volumstrømmen i resipienten ved innlagring eller gjennombrudd var lavere eller i et tilfelle

omtrent den samme ved et utslipp på 5000 m3/døgn sammenlignet med et utslipp på 45000 m3/døgn.

Kjemiske beregninger av pH

Ammonium i sjøvann

Ammonium (NH4+) er en svak syre som i vandig løsning vil forekomme i likevekt med ammoniakk (NH3)

Formel 1 $$NH4+ = NH3 + H+$$

som kan beskrives ved likevektskonstanten

Formel 2 $$Ka = \frac{[NH3]*[H+]}{[NH4+]}$$

Likevekten vil variere med saltholdighet og temperatur. Sammenhengen er beskrevet av Khoo et al.(1977) og Bell et al. (2007). Likevektskonstanten kan i følge Bell et al.(2008) beregnes etter ligningen:

Formel 3 $$pK_a = 10.0423 - (0.0315536 \times t) + (0.003071 \times S$$

der t er temperatur og S er saltholdighet.

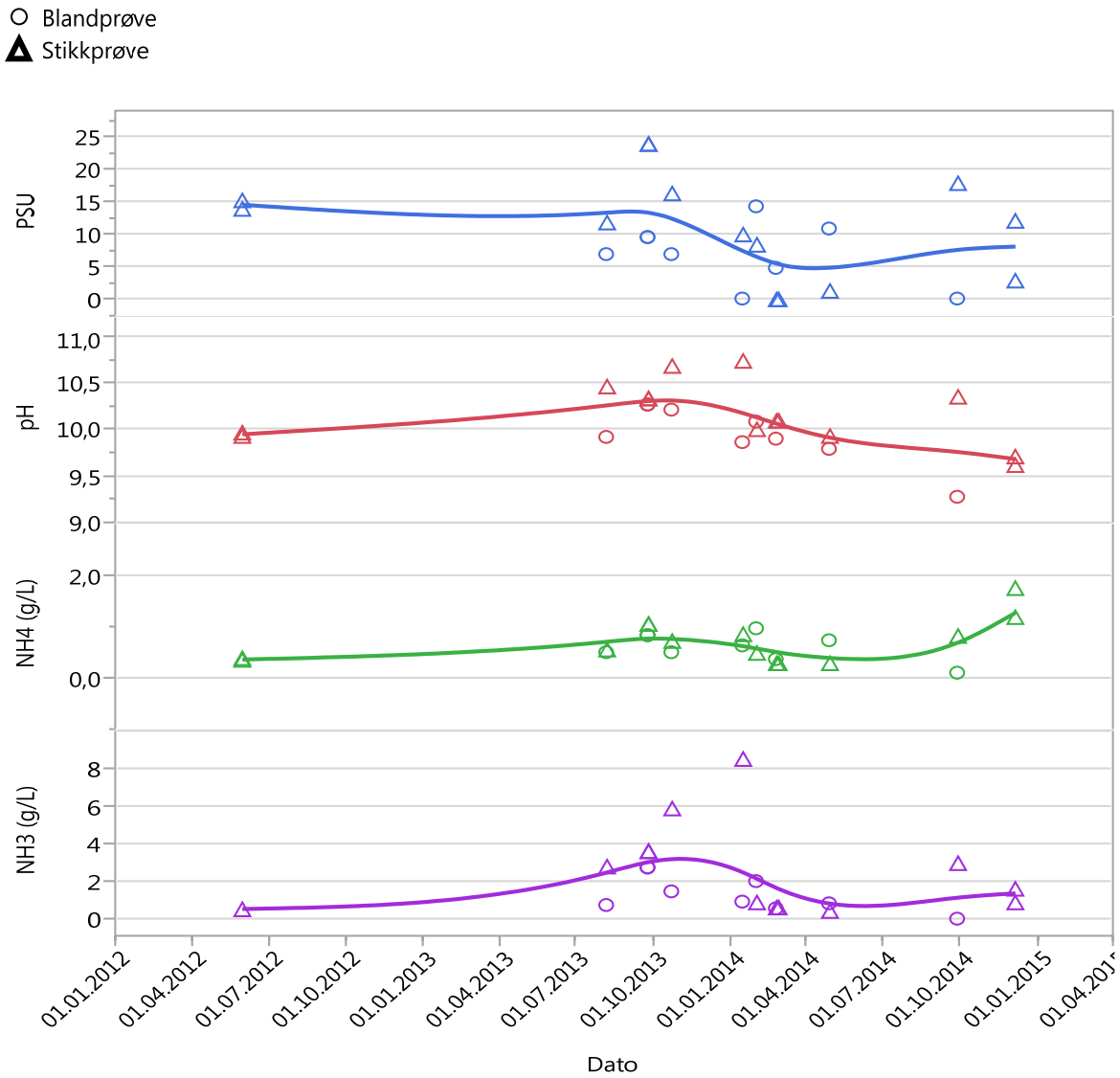
Analyser av pH og ammonium i utslippet

23 prøver av utslippet innsamlet i perioden mai 2012 - desember 2014, analysert ved NIVA-lab, viste konsentrasjoner av NH_4^+ fra 0,08 til 1,8 g /L med gjennomsnitt 0,67 ± 0,34 g/L (middelverdi ± 1 standard avvik), pH fra 9,27 til 10,75 (10,1 ± 0,3) og saltholdighet fra 0 til 16,3 PSU (9,9 ± 6,7) (**Figur 8**).

Analysemetoden gir konsentrasjonen av NH_4^+ selektivt. Total konsentrasjon av ammoniakk (ΣNH_3) i prøvene ble beregnet fra Formel 2, Formel 3 og Formel 4.

Formel 4 $$\Sigma NH_3 = NH_3 + NH_4^+$$

Beregnet ΣNH_3 er vist nederst i **Figur 8**. Denne varierte fra 0,11 til 9,4 g/L. Variasjonen var mindre i blandprøvene enn i stikkprøvene. I de 9 blandprøvene var gjennomsnittlig konsentrasjon 1,92 ± 1,20 g/L (Tabell 5).

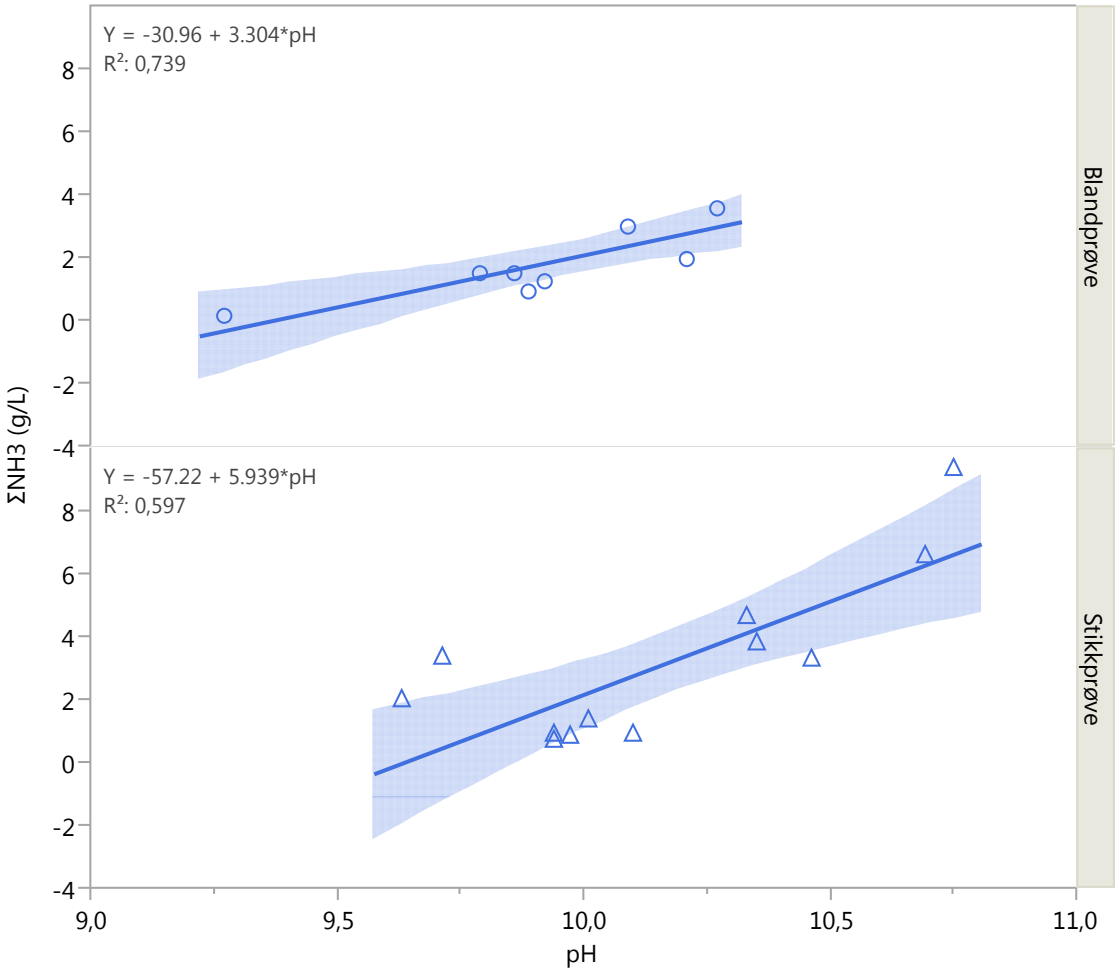


Figur 8. Saltholdighet, ammonium og pH i prøver fra Aleris Aluminium Norway AS, analysert ved NIVA. Den nederste grafen viser beregnet sum av ammonium og ammoniakk.

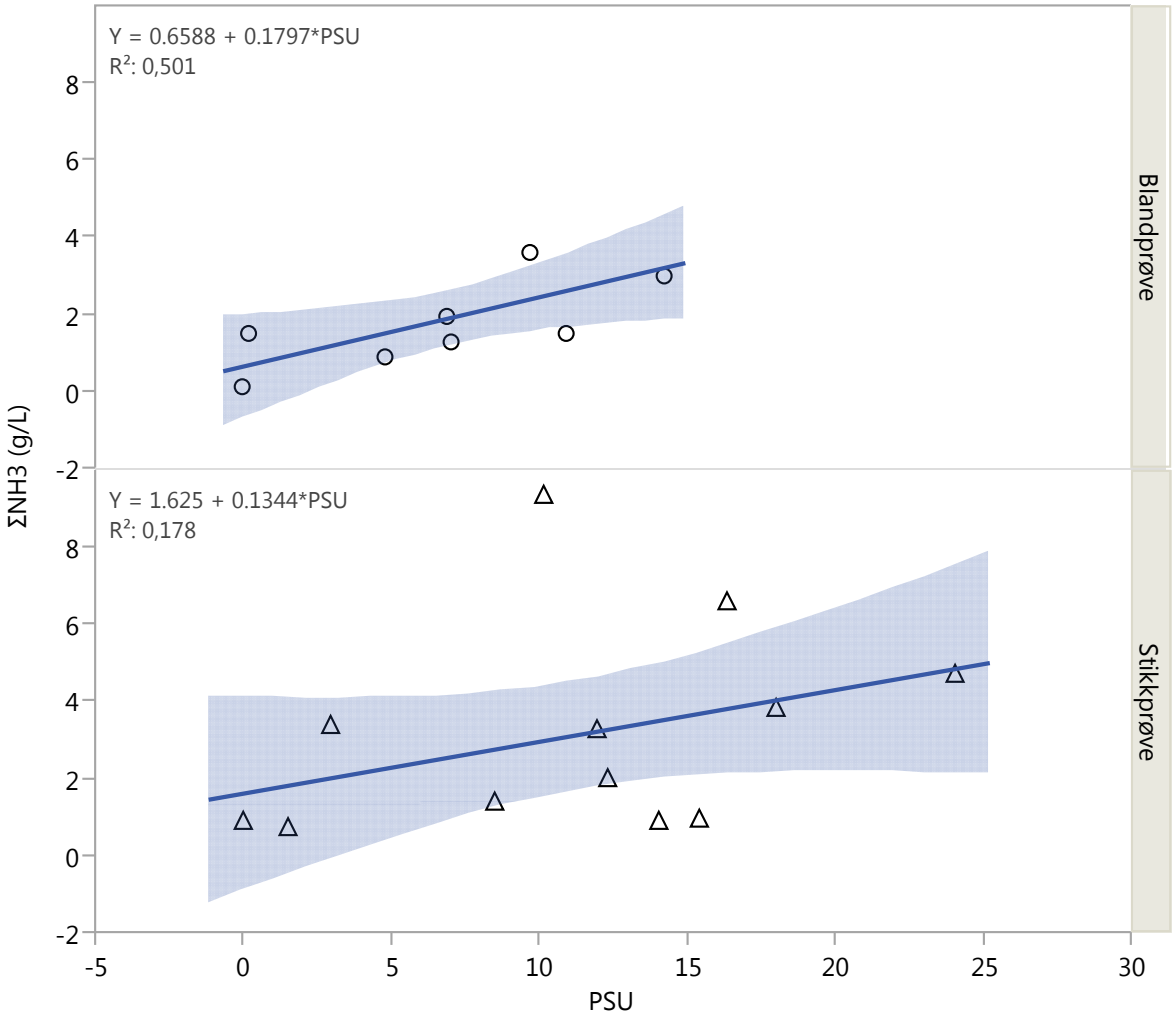
Korrelasjonen mellom ΣNH_3 og målt pH er vist i Figur 9 og mellom ΣNH_3 og målt saltholdighet er vist i Figur 10. Figurene viser at konsentrasjon av ΣNH_3 i prøvene øker med økende pH og økende saltholdighet. Dette er ikke tilfellet for NH4+. Korrelasjons-koeffisientene viste betydelig mindre varians (høyere R2) i blandprøvene. Blandprøvene ble derfor lagt til grunn for typisk pH, ΣNH_3 og saltholdighet i utslippet (Tabell 5).

Ved pH kriteriene gitt i gammel og ny utslippstillatelse vil da en pH på hhv. 10,0 og 10,5 tilsvare ΣNH_3 på hhv. 2,08 g/L og 3,73 g/L (Figur 9) og saltholdighet hhv. 7,9 og 17,1 (Figur 10). Verdiene beregnet ved de to pH-kriteriene er også vist i Tabell 6.

I beregningene er det, hvis ikke noe annet er spesifisert, benyttet dissosiasjonskonstant for ammonium ved målt saltholdighet og antatt temperatur 10 ^{o}C.



Figur 9. Plot av summen av NH_3 og NH_4^+ (ΣNH_3) mot pH i i blandprøver (øverst) og stikkprøver (nederst) av utslippsvannet. ΣNH_3 er beregnet på grunnlag av analysene av NH_4^+ og pH og dissosiasjonskonstanten ved mål saltholdighet og fast temperatur på 10^{0}C.



Figur 10. Plot av summen av NH_3 og NH_4^+ (ΣNH_3) mot saltholdighet i blandprøver (øverst) og stikkprøver (nederst) av utslippsvannet.

Tabell 5. pH, PSU og beregnet ΣNH_3 i blandprøver av utslippsvannet.

	Min	Max	Middelverdi	Std. avvik
ΣNH_3 (g/L)	0,11	3,57	1,92	1,20
pH	9,27	10,27	9,95	0,31
PSU	0	14,2	7,04	4,77

Tabell 6. Konsentrasjon av ΣNH_3 og saltholdighet i blandprøvene beregnet for pH hhv. 10 og 10,5.

	pH = 10,0	pH=10,5
ΣNH_3	2,08 g/L (=149 mM)	3,73 g/L (=266 mM)
PSU	7,9	17,1

Sjøvannets evne til å nøytralisere syrer og baser skyldes i all hovedsak innholdet av oppløst karbondioksyd (CO_2). Karbondioksyd i sjøvann foreligger som oppløst gass ($CO_{2(aq)}$) og dissosiert karbonsyre (HCO_3^- og CO_3^{2-}) slik at totalt innhold av karbondioksyd (C_t) er gitt ved:

Formel 5 $$C_t = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Utslippet av ammoniakk vil nøytraliseres ved at de to likevektene:

Formel 6 $$CO_{2(aq)} = HCO_3^- + H^+$$

Formel 7 $$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$$

drives mot høyre samtidig med at Formel 1 drives mot venstre. Likevektsprinsippet innebærer at produktet av konsentrasjonene på høyre side dividert med produktet av konsentrasjonene på venstre side er konstant (for eksempel $[HCO_3^-] \cdot [H^+]/[CO_{2(aq)}] = K$). Likevektskonstantene for karbonsyre (Formel 6 og Formel 7) ble beregnet i modellen ved spesifisert temperatur og saltholdighet etter ligninger gitt i Dickson og Millero (1987). Likevektskonstanten for ammonium (Formel 1) ble tilsvarende beregnet etter ligning gitt i Bell et al. (2008).

I tillegg til de tre syre-base likevektene og formelen for Ct benyttet vi alkaliniteten:

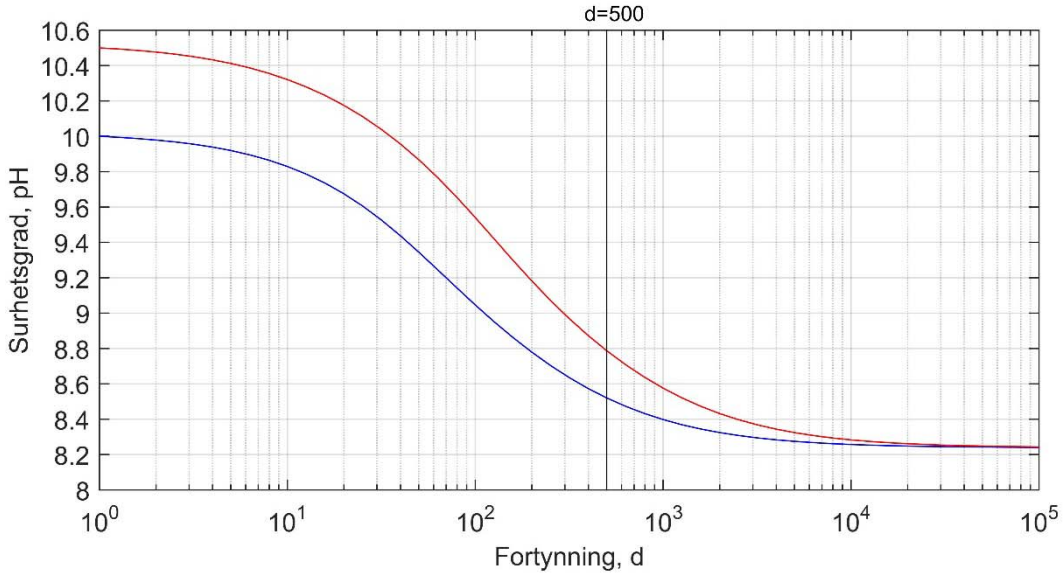
Formel 8 $$A_t = [HCO^{3-}] + 2[CO_3^{2-}] + [NH_3] + [OH^-] - [H^+]$$

og approksimasjonen:

Formel 9 $$A_t \approx 69{,}7 \cdot 10^{-6} \cdot S$$

som gir alkalinitet ved spesifisert saltholdighet (S. A_t, C_t og ΣNH_3 oppfører seg konservativt ved fortynning, mens syre-base likevektene forskyves). Vi har da et sett av ligninger som gjør det mulig å beregne pH ved ulike fortynninger av ammoniakk-utslippet i sjøvann (se f.eks. Zeebe og Dieter, 2001).

Fortynningskurvene beregnet i Figur 11 er beregnet for sjøvann med saltholdighet 35 og temperatur 10 °C. Utslippet ble antatt fritt for karbonsyre og med pH og ΣNH3 som gitt i Tabell 6.



Figur 11. Beregnet pH ved fortynning av utslipp med pH 10 (blå kurve) og 10,5 (rød kurve) i sjøvann med saltholdighet 35psu og temperatur 10C.

Vurdering av konsekvenser av utslippsendringer

Innlagringsdyp

Det er av flere grunner gunstig at et utslipp ikke når overflatevannet. Det er først og fremst der en har primærproduksjonen som kan forstyrres. Dette gjelder både i de frie vannmasser hvor en har planteplanktonproduksjon og langs land der en har vekst av fastsittende tang, tare og andre algegrupper. Særlig ved utslipp av nitrogen og fosforforbindelser som kan nytte gjøres av primærprodusentene er det viktig at utslippene ikke når den eufotiske sone og dermed potensielt vil kunne forårsake eutrofieffekter. Ved de utslippsbegrensningene som ligger i nåværende utslippstillatelse med hensyn til utslippsvolum, dvs. en max volumstrøm på 45000 m^3/døgn, vil utslippet i all hovedsak nå overflatevannet i resipienten, mens en ved det omsøkte utslippsvolumet på 5000 m^3/døgn vil oppnå innlagring på dypere vann (10 til 20 m) (se Tabell 4). Vi konkluderer derfor at det omsøkte maksimale utslippsvolumet på 5000 m3/døgn sett ut fra innlagringsdyp alene vil være mer gunstig for miljøet enn det maksimale utslippsvolumet som nåværende tillatelse (dvs. 45000 m3/døgn) tillater.

Fortynning

I de fleste tilfeller er det gunstig at et utslipp fortynnes effektivt og hurtig i resipienten hvor det slippes ut slik at utslippet fortest mulig oppnår tilnærmet de samme fysisk kjemiske egenskaper (temperatur, saltholdighet, pH, oksygeninnhold, næringsssaltkonsentrsjon, giftighet) som vannet ellers i fjorden i tilsvarende dyp.

Ved de utslippsbegrensningene som ligger i nåværende utslippstillatelse, dvs. en maksimal volumstrøm på 45000 m^3/døgn, vil utslippet, under eller like forhold, fortynnes mindre effektivt enn ved det omsøkte utslippsvolumet på 5000 m^3/døgn (se Tabell 4). Vi konkluderer derfor at det omsøkte maksimale utslippsvolumet på 5000 m^3/døgn ut fra fortynningsforhold alene og i kombinasjon med innlagringsforhold vil være mer gunstig for miljøet enn det maksimale utslippsvolumet som nåværende tillatelse (dvs. 45000 m^3/døgn) gir rom for.

Det må imidlertid sies at det ikke bare er fortynningen som er av betydning for eventuelle miljøeffkter. Vel så viktig er utgangskonsentrasjonen i utslippsvannet og totalutslippene av eventuelle forbindelser som kan gi effekter i resipienten. En vurdering av dette utover effektene av pH, lå imidlertid ikke innenfor rammen av oppdraget.

pH

Som nevnt tidligere er det relativ lite kunnskap om effekter av høy pH på marint dyreliv. pH 8,1-8,3 er ansett som normalt for sjøvann, men betydelig lavere pH kan opptre i porevann og høyere ved høy primærproduksjon i begrensede vannvolum. I kystvann er det normalt at pH varierer innen en 1 pH enhet altså mellom 7,5 og 8,5 (Hinga 2002). En pH på både 10 og 10,5 i åpne vannmasser i en fjord anses imidlertid som et betydelig avvik i forhold til normalen for sjøvann.

Fortynningsberegningene viser at en ved en fortynning på 1000x ved nåværende utslippstillatelse (pH=10) kommer ned i pH 8,4 som tilsvarer et avvik (ΔpH) på +0,2 fra pH i resipienten. Ved betingelsene i eventuell ny tillatelse (pH=10,5) må vi opp i en fortynning på 3000x for å oppnå tilsvarende, tilnærmet normal pH for sjøvann. Beregningene av fortynning og innlagring viste at primærfortynning frem til innlagring eller gjennombrudd til overflaten var mindre enn 500x ved alle scenarier (Figur 3-Figur 7).

En sammenligning av de to utslippstillatelsene viser at ved gammel tillatelse med pH 10 og høy vannføring, middels saltholdighet og lav strømhastighet (Figur 6) fikk vi gjennombrudd til overflaten i alle unntatt et tilfelle ved fortynning 30-45x. Figur 11 viser at pH i denne vannmassen vil være 9,3-9,5. Etter eventuell ny tillatelse til utslipp med pH 10,5 og lav vannføring, middels saltholdighet og lav strømhastighet (Figur 3) fikk vi innlagring på 15-20m dyp i 8 av 13 tilfeller med en primærfortynning 90-120x. pH i denne vannmassen vil være i området 9,0-9,6, dvs. verken bedre eller verre enn det gamle utslippet. Fordelene med det nye utslippet synes å være at det påvirkede vannvolumet ved innlagring vil ha et 3-4x mindre volum og sjeldnere gjennombrudd til overflaten.

Endringer i pH ut over det som er normalt for sjøvann kan ha en direkte effekt på organismene som eksponeres. Innen visse grenser kan organismene regulere pH i

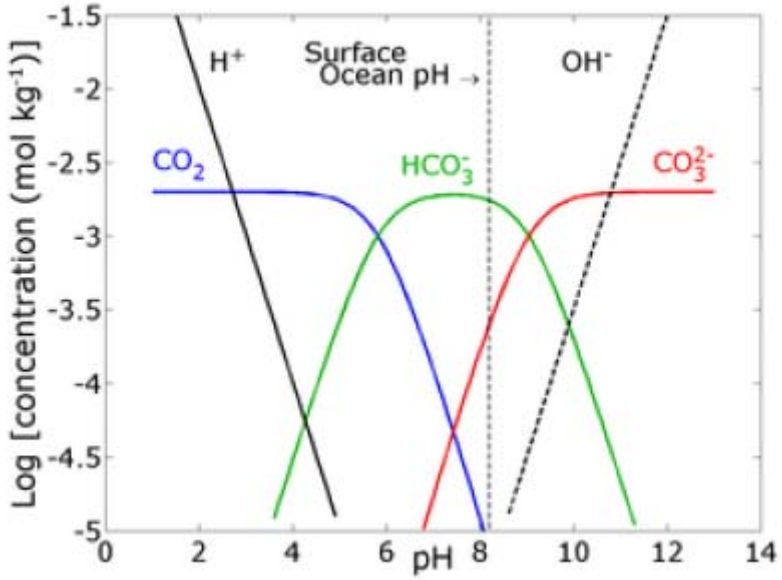
kroppsvæsken, men dette krever metabolsk aktivitet som kan gå på bekostning av andre funksjoner som vekst.

Et annet forhold er at tilstandsformen til mange forbindelser endrer seg ved pH forandringer. Eksempler på dette ses for noen karbonforbindelser i Figur 12 og noen kobberforbindelser i Figur 13. Forandringer i tilstandsform kan endre tilgjengeligheten og giftighet. Eksempelvis ses i Figur 13 hvordan forekomsten av kobber ionet Cu^{++} og flere av de andre kobberforbimndelsene reduseres når pH øker, mens kobberhydroksyd ($Cu(OH)_2$ øker. Dette kan ha betydning for giftighet.

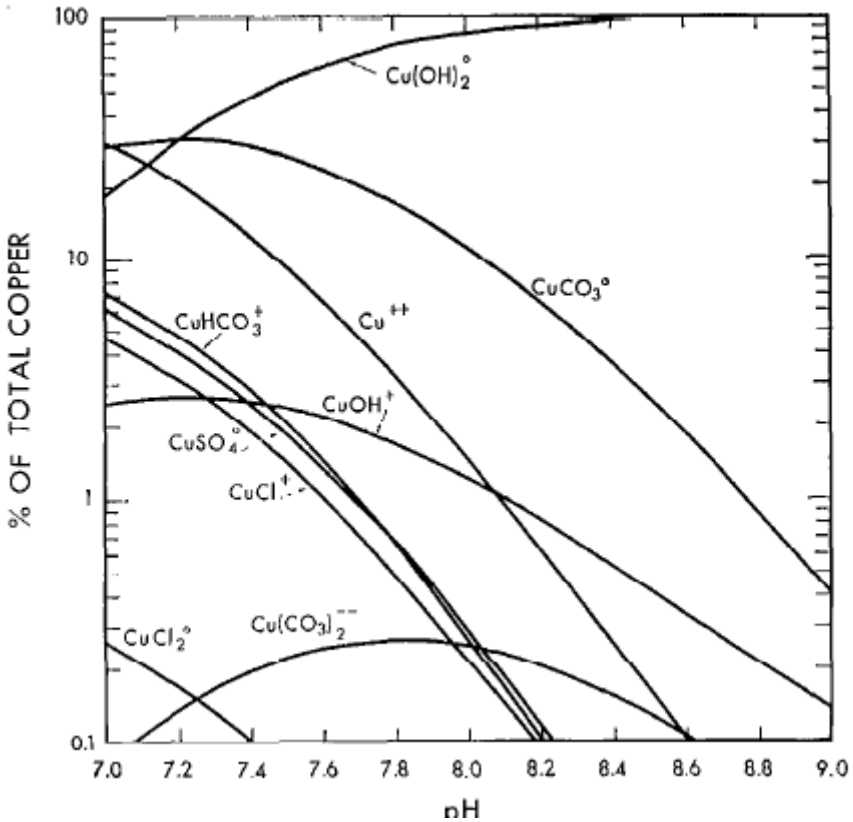
Også for andre forbindelser som ammonium har pH en betydning for giftighet. For denne forbindelsen reduseres giftighet med avtagende pH fordi den mest giftige tilstandsformen ammoniakk (NH_3) da i økende grad foreligger som ionisert ammomium (NH_4^+)som er mindre giftig (Kater et al. 2006).

Utslippet av avløpsvann vil pga. vannets tetthet stige og vil ikke følge bunnen. Det betyr at eventuelle effekter vil finne sted i vannmassene ut i fjorden og eventuelt langs land i dyp tilsvarende innlagringdyp.

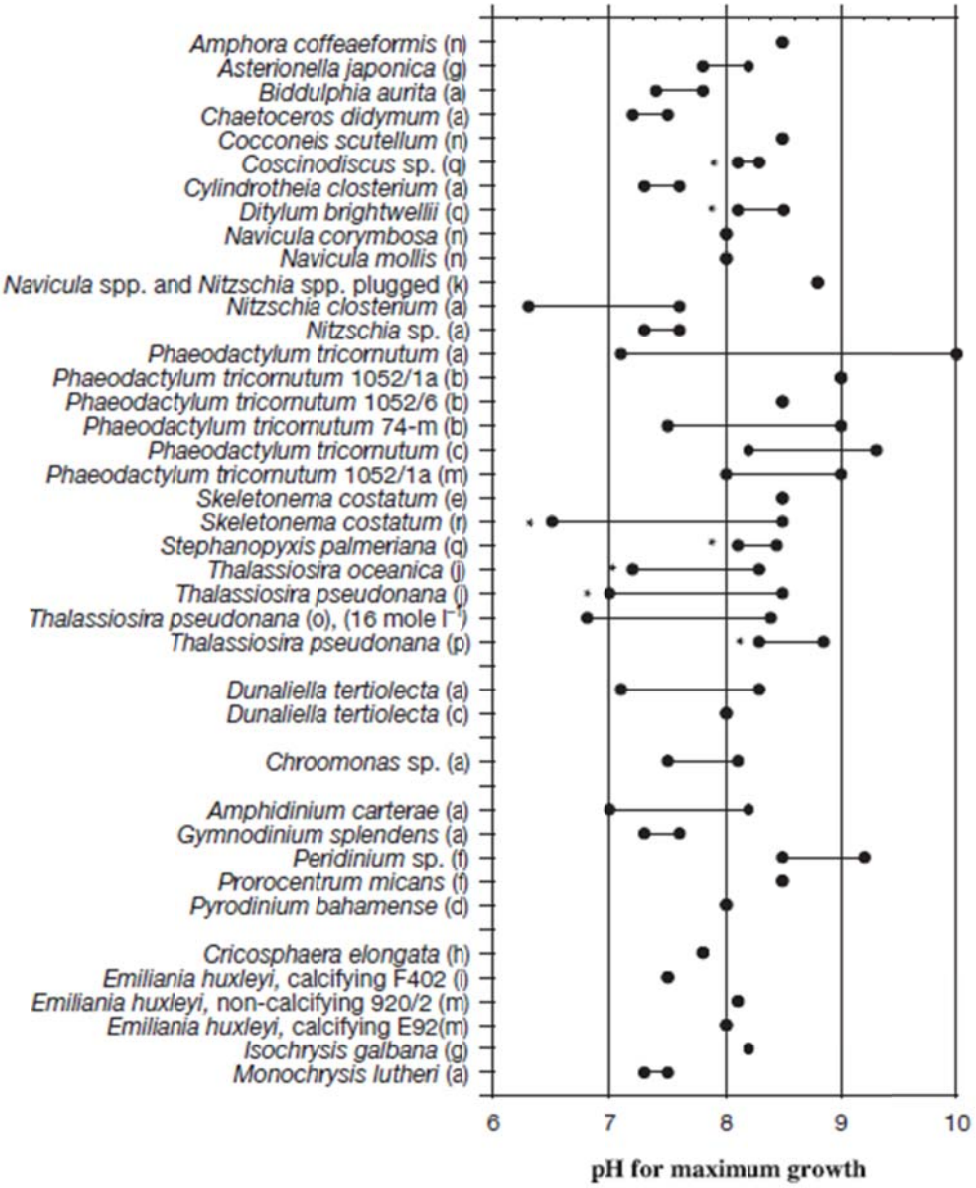
Effekter av pH på marint planteplankton er undersøkt i en relativt omfattende artikkel (Hinga 2002). I artikkelen fremgår det at maksimal vekst hos fytoplankton bare unntaksvis finner sted ved pH høyere enn 9, men at flertallet av arten har en maksimal vekst i pH intervallet 8-9 og mange også i intervallet 7-8 (Figur 14). Det typiske er at vekst/produksjon avtar når pH passerer 9. Ved ekstrem pH er det kun arter med høy toleranse som dominerer. Også en undersøkelse fra Danske områder bekrefter at veksten av planteplankton reduseres ved pH høyere enn 9 (Hansen 2002).



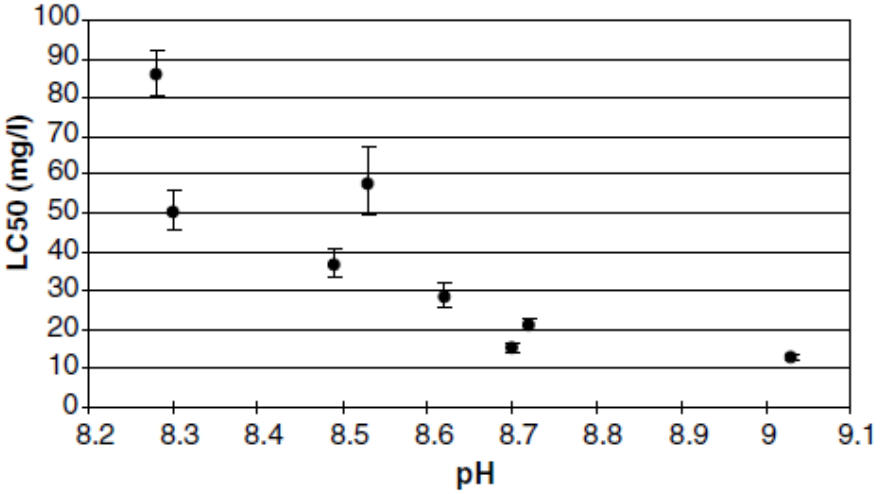
Figur 12. Fordeling av ulike karbonforbindelser i sjøvann som funksjon av pH (Kilde: http://www.carboeurope.org/education/CS_Materials/CarbonatesAndpH.pdf).



Figur 13. Beregnet fordeling av ulike kobberforbindelser i sjøvann (25 °C, 1 atm) som funksjon av pH (kilde: Zirino og Yamamoto, 1972)



Figur 14 Maksimal vekst, vekstrate, substrat opptak, produksjon eller fotosyntese/respirasjonsrate for en del planteplanktonarter. Der en ikke så noe klart maksimum på grunn av høye verdier ved to godt adskilt pH verdier er høyeste og laveste maksimum angitt med to punkter forbundet med en strek. I tilfeller der en ikke hadde data for lavere verdier er dette angitt med *. Dette betyr at det kan opptre maksimal vekst ved lavere verdier en angitt. Kilde for de enkelte arter er angitt med bokstaver i parentes (for beskrivelse av kilde se tekst i Hinga 2002. (Kilde: Hinga 2002)



Figur 15. Giftighet av total ammonium for krepsdyret *Corophium volutator* som funksjon av pH (Kilde: Kater et al. 2006).

Konklusjon

Vi konkluderer at det omsøkte maksimale utslippsvolumet på 5000 m^3/døgn ut fra fortynningsforhold alene og i kombinasjon med innlagringsforhold vil være mer gunstig for miljøet enn det maksimale utslippsvolumet som nåværende tillatelse (dvs. 45000 m^3/døgn).

Ved samme fortynning vil imidlertid pH bli høyere ved de nye omsøkte utslippsgrensene (5000 m3/døgn, pH 10,5) enn ved nåværende utslippsgrenser. Likevel vil pH ikke være svært forskjellig når primærfortynningen i resipienten opphører fordi fortynningen skjer raskere ved lav volumstrøm (5000 m^3/døgn) sammenlignet med nåværende utslippsgrense (45000 m^3/døgn). Ved de nye utslippsbetingelsene vil pH ligge i området 8,6-9,7, mens det ved nåværende utslippsbetingelser vil opptre en pH på 9,4-9,5 når plumen når overflaten eller innlagres i vannsøylen.

Ut fra et noe begrenset materiale antar vi at biologiske effekter vil kunne inntreffe når pH overstiger 8,5-9. For å unngå slike effekter må utslippet fortynnes100-500x ved de betingelser som er gitt i nåværende utslippstillatelse og 300-1000x ved den nye omsøkte utslippstillatelsen. Alle scenariene viser gjennombrudd til overflaten eller innlagring før denne fortynningen oppnås. En kan derfor ikke utelukke effekter av utslippet utover området for primærfortynningen. Imidlertid vil det omsøkte utslippet innebære at volumstrømmen i resipienten tenderer til å bli noe større ved nåværende utslippstillatelse enn ved den omsøkte nye utslippstillatelsen.

Fordelene med det nye utslippet er at utslippsvannet langt sjeldnere når overflaten i resipienten og at vannvolumet ved innlagring tenderer til å bli noe mindre. For 3 av 4 senarioer var også pH ved innlagring/gjennombrudd lavere ved det nye utslippet sammenlignet med det gamle. For ingen av utslippsbetingelsene kan en imidlertid utelukke effekter i resipienten.

Vi konkluderer med at det omsøkte maksimale utslippsvolumet på 5000 m^3/døgn og en pH på 10,5 ut fra en totalvurdering vil være mer gunstig for miljøet enn det maksimale utslippsvolumet og pH som nåværende tillatelse gir rom for (dvs. 45000 m^3/døgn og pH 10).

Referanser

Bell,T.G., M.T. Johnson, T.D. Jickells and P.S. LissT, 2008. Ammonia/ammonium dissociation coefficient in seawater:A significant numerical correction. Environ. Chem. 2008, 5, 258. doi:10.1071/EN07032_CO

Bell,T.G., M.T. Johnson, T.D. Jickells and P.S. LissT, 2007. Ammonia/ammonium dissociation coefficient in seawater:a significant numerical correction. Environ. Chem. 2007, 4, 183–186. doi:10.1071/EN07032

Berge, J.A., Borgersen, G. og Gitmark, J.; 2013. Miljøundersøkelser i Sunndalsfjorden utenfor Rausand 2013. NIVA-rapport nr. 6578, 66s.

Borgersen, G. og Berge, J.A., 2016. Tiltaksrettet overvåking av Sunndalsfjorden i henhold til vannforskriften. Overvåking for Hydro Aluminium Sunndal. NIVA rapport nr. 6980, 53s.

Hansen, P.J. 2002. Effect of high pH on the growth and survival of marine phytoplankton: implications for species succession. Aquat Microb Ecol, 28: 279–288.

Hinga . K. R., 2002. Effects of pH on coastal marine phytoplankton. Mar Ecol Prog Ser, 238, 281-300.

Kater, B.J., Dubbeldam, M. og Postma, J.F. 2006. Ammonium Toxicity at High pH in a Marine Bioassay Using Corophium volutator. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 51, 347–351.

Khoo K.H., C. H. Culberson, R. G. Bates, 1977, Thermodynamics of the dissociation of ammonium ion in seawater from 5 to 40°C. J. Solution Chem. 6, 281. doi:10.1007/BF00645459

Zeebe, R.E. and Dieter, W.-G., 2001. CO2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier Oceanography Series, p.277. Elsevier Science B.V.

Zirino, A. og Yamamoto, S. 1972. A pH-dependant model for the chemical speciation of copper, zink, cadmium, and lead in seawater. 1972, Limnology and Oceanography, 17(5), s 661-671.