

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN

0 - 85/66

Giftighet av PVC-produkter

overfor fisk

Saksbehandler: Cand. real. Magne Grande

Rapporten avsluttet 8. desember 1966

3. RESULTATER

Resultatene av forsøkene er fremstilt i fig. 1. Pilene nederst på figuren angir den høyeste konsentrasjon som ble testet hvor det ikke ble konstatert noen skadelig virkning i de 3 døgn forsøkene pågikk. Disse konsentrasjoner blir i det følgende kalt terskelkonsentrasjoner.

Det fremgikk av figuren at prøve nr. 3 virket mest giftig. Terskelkonsentrasjonen var her 0,025 ml/l. For prøve nr. 1 var det tilsvarende tall 0,05 ml/l. Prøve nr. 2 og 4 var minst giftige, og terskelkonsentrasjonen ligger her i området 0,1 - 0,2 ml/l. For prøve nr. 2 må det bemerkes at det var en liten forskjell i virkning om bunnfallet ble rystet ut eller ikke. For den rystede prøven er terskelkonsentrasjonen 0,1 ml/l. Væsken over bunnfallet, som danner seg meget raskt, hadde en noe mindre effekt. Det ble her ikke konstatert noen effekt ved en konsentrasjon av 0,2 ml/l.

Prøve nr. 2 inneholder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og har således en meget høy pH. Det var dette som var årsaken til den forholdsvis sterke virkning i høyere konsentrasjoner. I tabell 1 er gjengitt resultatet av pH-målinger ved forskjellige konsentrasjoner av prøve 2.

Tabell 1. Resultat av pH-analyser av forskjellige konsentrasjoner av prøve nr. 2 i laboratorievann og sjøvann.

ml/l	pH	
	Lab. vann	Sjøvann
100	12,6	12,1
10	12,4	10,1
1	11,5	9,7
0,1	10,2	
0,01	6,9	
0,0	6,5	8,0

Tabellen viser at selv med en konsentrasjon av 0,1 ml/l hvor ingen skadelig effekt ble påvist, er pH i ferskvann såvidt høy som 10,2. Det er ansett for å være over den kritiske grense for laksefisk. Denne settes gjerne til pH 9,0 - 9,5 ved eksponering over lang tid. I sjøvann som har en større bufferkapasitet, går pH derimot forholdsvis raskt ned.

Ifølge en vanlig brukt klassifikasjon kan prøve nr. 3 og 1 karakteriseres som middels sterke gifter, mens prøve nr. 2 og 4 karakteriseres som middels sterke til svake gifter.

Når det gjelder prøve nr. 2, kan den høye pH være avgjørende for virkningen på fisk.

I de sterkere konsentrasjonene døde fisken forholdsvis raskt og reagerte med uro, likevektsforstyrrelser og åndedrettsbesvær. I løsninger med prøve nr. 1, fikk fisken et belegg av stoffet på finner og deler av hud og gjeller. I løsninger av prøve nr. 2, ble særlig finner og delvis hud og gjeller dekket av det gråhvite suspenderte materiale. Her fikk fisken også de hvite kanter på finnene, noe som er typisk ved lut- og syrepåvirkninger.

4. DISKUSJON

Ifølge opplysninger fra Norsk Hydro vil prøve 2 representere det aktuelle utslipp i fjorden. Mengdene som slippes ut er anslått til omlag 113 500 tonn/ år. De stoffene som slippes ut er giftige, og suspensjonen har en meget høy pH. Ved utslipp i et ubufret elektrolyttfattig ferskvann vil pH-effekten bli betydelig sterkere enn i sjøvann. Det er da også tanken at utslippet skal skje på forholdsvis dypt vann i fjorden hvor det er sjøvann.

Når det gjelder generelle biologiske forhold og virkninger av utslipp i resipienten, vil vi henwise til vår rapport om utslipp av sotvann i Frierfjorden. De samme vurderinger

vil i store trekk kunne gjøres gjeldende i dette tilfelle. Vi ser da bort fra utslippenes forskjellige spesifikke effekter overfor biologiske forhold.

Modellforsøkene som er foretatt i Norsk Hydro's forsøkslaboratorium, viste at utslippet sedimenterte raskt på bunnen. Hvis det forutsettes at det samme vil skje i recipienten, vil et visst bunnområde etterhvert overdekkes og bli "død bunn". Dersom utledningen skjer over områder som allerede er berørt av sotvannsutslippet, vil det neppe bety noen vesentlig forverring av forholdene. Det må da også legges til at hydrografiske undersøkelser har vist at vannet i Frierfjorden skal være anaerobt (råttent) under ca. 60 m. (2). Skjer derfor utslippet dypere enn dette, antar vi at alvorlige skadevirkninger vil unngås.

Når det gjelder "upwelling", en oppstrømming av bunnvann, antar vi at dette vil gjøre seg lite gjeldende i Frierfjorden.

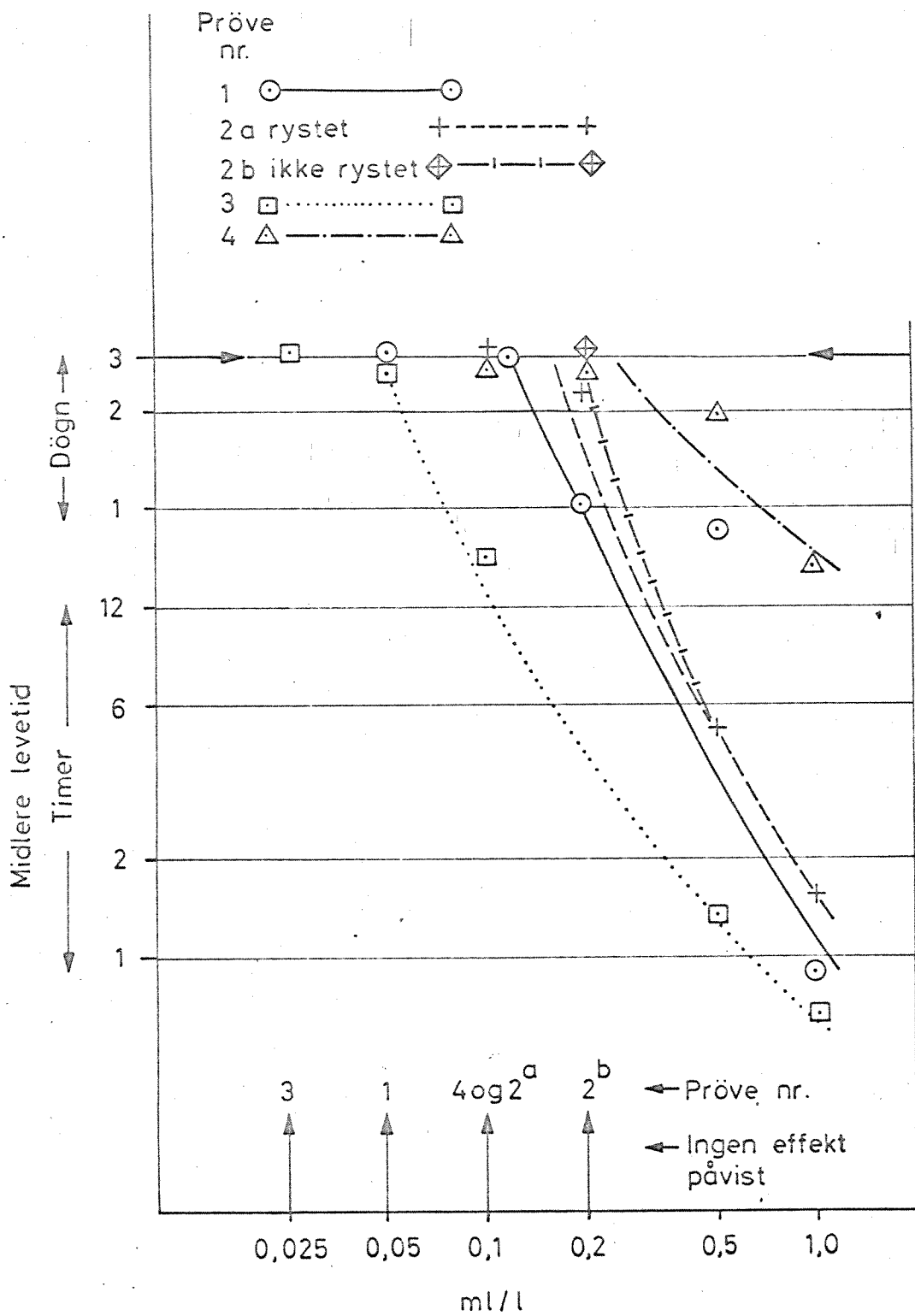
5. KONKLUSJON

På grunnlag av de undersøkelser som er foretatt og de opplysninger som er innhentet, vil vi konkludere med følgende:

1. De undersøkte prøver kan klassifiseres som middelssterke til svake gifter overfor fisk. For prøve nr. 2 synes pH effekten å være av stor betydning.
2. Utslippet i Frierfjorden bør kunne skje under følgende forutsetninger og på disse betingelser:
 - a) Utslippet representerer prøve nr. 2 og har de egenskaper som vi har fått opplyst. Vi sikter her særlig til spesifikk vekt og sedimenteringsegenskaper i sjøvann.
 - b) Utslippet bør skje på relativt dypt vann (50-60m). Bunnen på utslippstedet bør ha tilstrekkelig fall mot større dyp med depotvolum for avsetningene.

Litteratur:1. Meinck, F., Stoof, H. und Kohlschütter 1960
Industrie-Abwässer. Stuttgart 1960, 560 s.

2. Strøm, Kåre Münster, 1936. Land-locked waters.
Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi
i Oslo. I Mat.-Naturv. Klasse 1936, No.7, 85 s.



289b

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN

II

0 - 85/66

GIFTIGHET AV PVC - PRODUKTER OVERFOR FISK

DEL II

Saksbehandler: Cand.real. Magne Grande

Medarbeider: Tekniker Sigbjørn Andersen

Rapporten avsluttet September 1970

1. KONKLUSJON

Det er utført forsøk med virkning av to prøver merket TCE og TCE/kalkmelkemulsjon overfor nipigget stingsild og laks i henholdsvis sjøvann (31,3 o/oo sal/l) og ferskvann.

I forsøk med TCE ble i løpet av 6 døgn ikke konstatert dødelighet i konsentrasjoner på eller under 0,2 ml/l og 0,05 ml/l for stingsild og laks i henholdsvis sjøvann og ferskvann. De tilsvarende tall for TCE/kalkmelkemulsjon var 0,2 og 0,1 ml/l. Terskelverdiene for giftvirkning ved 6-døgn forsøk i sjøvann syntes å ligge nær 0,2 ml/l for TCE og nær 0,5 ml/l for TCE/kalkmelkemulsjon. Minst gifteffekt ble således konstatert med TCE/kalkmelkemulsjon i sjøvann.

2. INNLEDNING

Den 21. juli 1970 mottok vi to prøver av biprodukter fra fremstilling av vinylklorid med anmodning om å teste disse med hensyn til virkninger overfor fisk i sjøvann. Prøvene var merket TCE og TCE/kalkmelkemulsjon.

Ifølge opplysningene er de vesentligste bestanddeler i biproduktet dichlorethane (40%), dichloropropane (40%) og trichlorethane (5%). Resten består av en rekke forskjellige forbindelser, vesentlig klorerte hydrokarboner. Den ene prøve er et ubehandlet biprodukt (TCE), og den andre er det samme stoff absorbert på kalkmelkpartikler i forholdet 5 ml TCE/100 ml kalkmelk. Kalkmelken inneholder ca. 12 g CaOH/100 ml.

I våre tidligere rapporter vedrørende sotvannsutslipp i Frierfjorden (0-122/64, NIVA, 1965) og giftighet av PVC-produkter overfor fisk (0-85/66, NIVA, 1966) er gitt orienteringer om biologiske forhold i Frierfjorden samt referert opplysninger fra litteratur vedrørende giftvirkning av de aktuelle stoffer overfor fisk. Situasjonen i Frierfjorden slik den har utviklet seg i de senere år, er lite undersøkt.

3. METODER

Forsøkene er utført i glassakvarier med 2 liter løsning. Som forsøksfisk ble benyttet nipigget stingsild. Sammenliknende tester ble også utført med trepigget stingsild og årsyngel av laks. Stingsildene var fanget med elektrisk fiskeapparat ved munningen av Årungenelva i Bunnefjorden i Frogn og hadde lengder på omlag 4 cm. I hver test ble benyttet 2 fisk. Til forsøkene ble benyttet sjøvann hentet ved Universitetets biologiske stasjon i Drøbak og ferskvann fra instituttets laboratorium. Sjøvannet hadde en salinitet på 31,3 o/oo sal/l.

Ferskvannet kan karakteriseres ved følgende kjemiske data:

Surhetsgrad, pH	6,5
Spes. el. ledningsevne, 20 °C, µS/cm	27,9
Farge, mg Pt/l	13
Permanganattall, mg O/l	2,8
Total hårdhet, mg CaO/l	5,4

For å opprettholde gassbalansen ble luft blåst inn i løsningene. Forsøkene ble utført ved en temperatur av 9 - 11,5 °C, og testene hadde en maksimal varighet av 6 døgn, med skift av løsning hvert døgn. Forsøksresultatene er uttrykt ved den gjennomsnittlige levetid for de to fiskene i hver test.

Forsøksfisken ble oppbevart i ferskvann, men forut for testene ble stingsildene satt i en blanding av sjøvann og ferskvann i forhold 1:1 i 2 døgn.

4. RESULTATER

Resultatene av forsøkene er fremstilt i figur 1 og 2. Det fremgår av figur 1 at det ikke ble konstatert dødelighet i konsentrasjoner på 0,2 ml TCE/l eller lavere for stingsild i sjøvann. For laks i ferskvann var den tilsvarende konsentrasjon 0,05 ml TCE/l. I konsentrasjoner høyere enn dette inntraff dødelighet i forsøksperioden. Ved en konsentrasjon av 5 ml TCE/l var den gjennomsnittlige levetid for stingsild og laks henholdsvis 70 og 35 minutter.

Figur 2 viser at det i forsøkene med TCE absorbert på kalkmelkemuksjon ikke oppsto dødelighet i konsentrasjoner på 0,2 og 0,05 ml/l eller lavere for henholdsvis stingsild og laks. Ved en konsentrasjon av 5 ml/l var den gjennomsnittlige levetid 118 minutter for stingsilden mens levetiden for laks i 2,5 ml/l var 9 minutter.

En enkelt test ble utført for å sammenlikne toleransen hos nikipigget og trepigget stingsild. Testene ble foretatt i 2,5 ml/l av TCE absorbert på kalkmelkemuksjon. Resultatet viste en gjennomsnittlig levetid på henholdsvis 585 og 340 minutter for trepigget og nikipigget stingsild.

Det er vanskelig å påpeke spesifikke, karakteristiske symptomer hos fisken ved eksponering i de forskjellige løsninger. Som vanlig ved påvirkning av en rekke giftstoffer reagerte fisken med uro, likevektsforstyrrelser og åndedrettsbesvær ved utsettingen i de sterkere løsninger.

I de svakere konsentrasjoner hadde fisken til dels et rolig dødsforløp og kunne bli liggende i lang tid på bunnen, gjerne i sideleie, før døden inntrådte. En del av fiskene hadde øket slimavsondring, spesielt i gjelleregionen. Videre kan nevnes at partikler fra vasken syntes å ha en tendens til å klebe seg til fiskens finner, spesielt i de sterkere konsentrasjoner.

5. DISKUSJON

Til forsøkene er benyttet nipigget stingsild. Denne fiskearten er utbredt i ferskvann og brakkvann i Norge. Dens utbredelse tyder på at dens toleranse overfor sjøvann med høy saltholdighet er noe mindre enn for den trepiggete stingsild. Den ble imidlertid anvendt ved disse forsøkene fordi den var lett å fange i små eksemplarer, og fordi den syntes å tåle det benyttede sjøvann (31,3 ‰ salinitet) godt. Fiskeartens toleranse overfor giftstoffer er lite kjent. Det er sannsynlig at den ligger nær den trepiggete stingsilds som har en meget lik biologi for øvrig. Toleransen i forhold til våre vanlige saltvannsfisker som torsk, hvitting, flyndre osv. er vanskelig å ha noen sikker formening om, da det tidligere bare i meget liten grad er utført toksisitetstests med saltvannsfisk. Det er vel imidlertid neppe grunn til å tro at den er vesentlig mer tolerant overfor giftstoffer enn disse.

Forsøksresultatene avvok ikke i vesentlig grad fra de som ble referert i vår tidligere rapport (0-85/66, NIVA, 1966). Heller ikke syntes forskjellene i giftvirkning å være særlig store i saltvann og ferskvann. En forskjell ble allikevel konstatert, og spesielt kan en merke seg den noe reduserte virkning av TCE/kalkmelkemulsjon i sjøvann (Figur 2). Terskelverdien for giftvirkning ved 6-døgnstest syntes her å ligge svært nær 0,5 ml/l, mens den i forsøket med TCE lå nærmere 0,2 ml/l.

Giftigheten av løsningene beror utvilsomt for en stor del på en ren pH-effekt. Vi har her ikke ansett det som vår oppgave å studere disse forhold, men har foretatt orienterende pH-målinger i noen av de benyttede konsentrasjoner. Resultatene fremgår av tabell 1.

Tabell 1. pH i løsninger med TCE og TCE/kalkmelkemulsjon.

Konsentrasjon ml/l	pH			
	TCE		TCE/kalkmelkemulsjon	
	Ferskvann	Sjøvann	Ferskvann	Sjøvann
0,1	5 - 6	7 - 8	8 - 9	7 - 8
0,25	4 - 5	7 - 8	9 - 10	8 - 9
0,5	4 - 5	6 - 7	10 - 11	9
1,0	4 - 5	6 - 7	ca. 11	10
5,0	4 - 5	6 - 7	11 - 12	11
10,0	4 - 5	5 - 6	ca. 12	11

For laksefisk regner en vanligvis den nedre toleransegrense for pH å ligge omkring 4,5 - 5,0 og den øvre i området 9,0 - 9,5. Disse grenser er allerede nådd eller overskredet ved konsentrasjoner mellom 0,1 og 0,25 ml/l i ferskvann. I sjøvann blir den øvre grense nådd ved konsentrasjoner mellom 0,5 og 1,0 ml/l TCE/kalkmelkemulsjon. Heller ikke sjøvannets bufferkapasitet synes i dette tilfelle å være tilstrekkelig for å eliminere en pH effekt.

De utførte forsøk angir stoffenes akutte virkninger overfor fisk og omfatter ikke eventuelle langtidsvirkninger og akkumulering av stoffene i næringskjeder og fisk.

---o0o---

MGr/ofa
24/9-70

Fig.1 Virkning av TCE på nipigget stingsild og laks

- Stingsild (sjövänn)
- △- - -△ Laks (ferskvann)
- ↑ Ingen dödelighet i försöksperioden

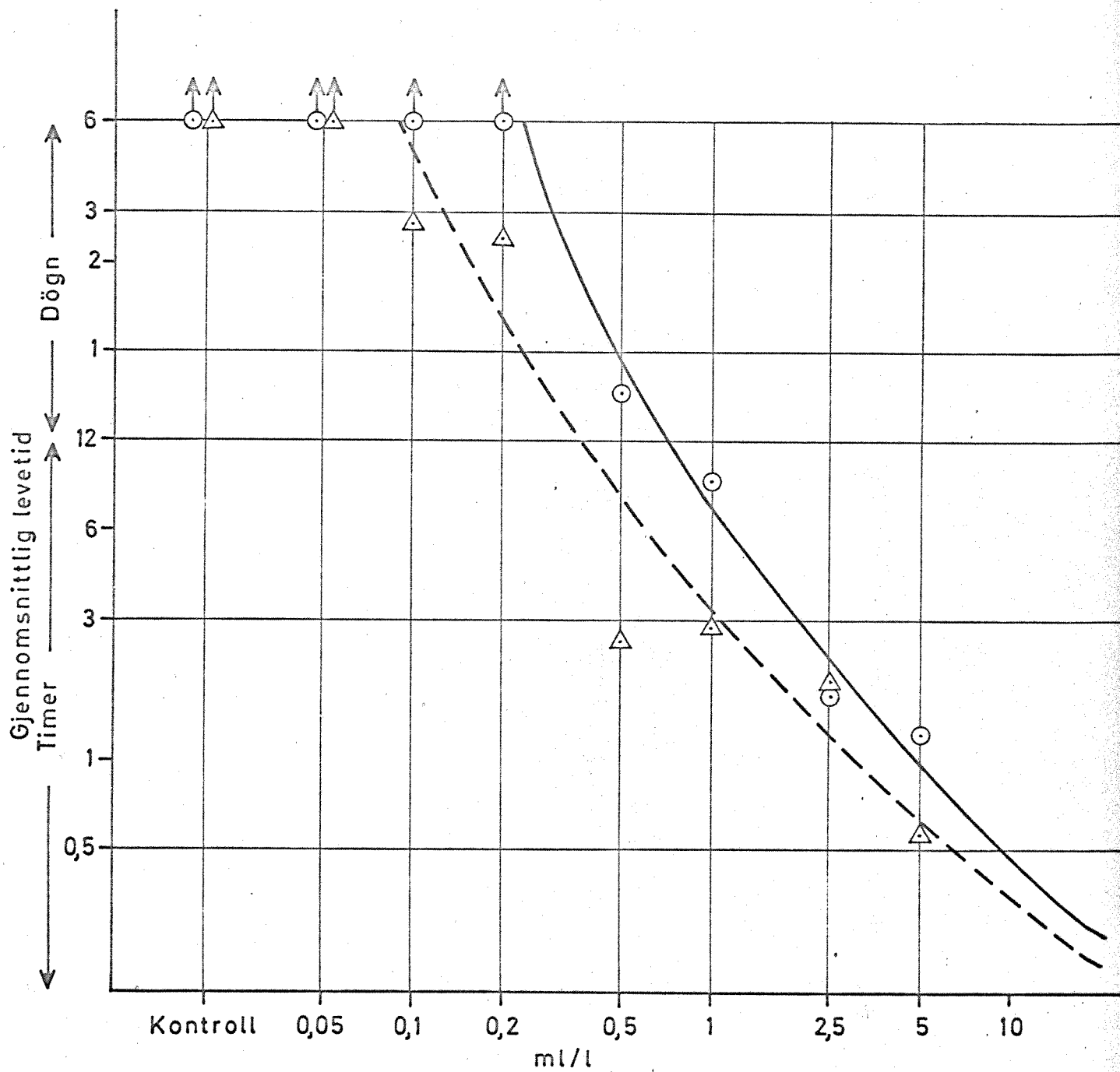


Fig. 2 Virkning av TCE/kalkmelkemulsjon på nipigget stingsild og laks

- Stingsild (sjøvann)
- △—△ Laks (ferskvann)
- ↑ Ingen dødelighet i forsøksperioden

