

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0 - 51/74

RESIPIENTUNDERSØKELSE AV SAUDAFJORDEN

Vurdering av cyanidutslipp fra Electric Furnace Products Co. Ltd.

Saksbehandlere: Ingeniør Lasse Berglind

Cand.real. Jon Knutzen

Rapporten avsluttet: 26. september 1974

INNHALDSFORTEGNELSE

	<u>Side:</u>
FORORD	4
1. INNLEDNING	5
2. CYANIDS REAKSJONER I VANN	5
2.1 Alment om cyanids reaksjon i vann	5
2.2 Oksydasjon av cyanid	6
3. GIFTVIRKNING	6
3.1 Fysiologiske mekanismer	6
3.2 Terskelverdier og toleransenivåer	7
4. BIOLOGISK NEDBRYTNING	9
5. RENSEMETODER	10
5.1 Oksydasjon av cyanid med klor	10
5.2 Oksydasjon av cyanid med oson	12
5.3 Biologisk nedbrytning av cyanid	13
5.4 Erfaringer med cyanidavgiftning i metallurgisk industri i Norge	13
6. CYANIDKONSENTRASJONER I AVLØPSVANN FRA EFP OG I SAUDAFJORDENS INDRE BASSENG	13
6.1 Prøvetakingsprogram	13
6.2 Analysemetodikk	14
6.3 Analyseresultater	14
7. DISKUSJON	15
8. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER	16
9. LITTERATUR	21

TABELL- OG FIGURFORTEGNELSE

	<u>Side:</u>
Tabell 1    Nedre skadegrenser for fritt cyanid (HCN eller CN) overfor fisk	17
Tabell 2    Nedre skadegrenser for fritt cyanid (HCN eller CN <sup>-</sup> ) overfor andre akvatiske organismer enn fisk	18
Tabell 3    Cyanidkonsentrasjoner i µg CN <sup>-</sup> /l i hoved- utløpene D2 og F1 og fra Saudafjorden i tidsrommet 16/10-72 til 12/9-74	19
Figur 1    Plassering av stasjoner for cyanid- prøvetaking	20

FORORD

I forbindelse med søknad om utslippstillatelse for avløpsvann fra Electric Furnace Products Co. Ltd., Sauda, har det vært ønskelig å få en vurdering av cyanidkonsentrasjonen i avløpsvann og resipient samt det eventuelle behovet for renseanlegg. Rapporten inneholder en vurdering basert på litteraturstudier, bedriftens tidligere registreringer (EFP-rapporter av 29/1-74) og undersøkelser foretatt august/september 1974. Den er et ledd i en mer omfattende resipientvurdering basert på instituttets programforslag av 14/8-74.

Unntatt for toktet 9-13/9-74 er innsamlingen av vannprøver til cyanidbestemmelse utført av bedriften. Hovedkontakter har vært laboratoriesjef J. Frogner, teknisk sekretær A. Honerød og ing. K.H. Gunnæs.

Blindern, 28/9-74

Lasse Berglind

Jon Knutzen

## 1. INNLEDNING

Det primære formålet med denne redegjørelse har vært å vurdere det eventuelle behovet for reduksjon i cyanidutslippet fra bedriften. Som grunnlag for dette er det gitt en kort fremstilling av cyanids reaksjoner i vann og en oppsummering av det man vet om cyanids virkning på ulike organismer. Det er herunder lagt vekt på akutte effekter og grenseverdier for dødelige påvirkninger. Inkludert er også et kapittel om biologisk nedbrytning av cyanid. I avsnittet om tilgjengelige rensemetoder har man konsentrert seg om prinsippskisser av de metoder som er bedømt til å være mest aktuelle. Redegjørelsene under de enkelte overskrifter pretenderer ikke å være fullstendige, men har karakter av sammendrag med sikte på det aktuelle problem.

Konsentrasjonen av cyanid i avløpsvann og resipientvann er tidligere undersøkt ved to anledninger (EFP, intern rapport 29/1-74). Innenfor dette oppdraget er det innsamlet prøver av avløpsvann og resipientvann ukentlig i perioden 9/8 - 12/9 1974. Analysene er foretatt etter metode beskrevet i punkt 6.2.

Metoden gir totalinnholdet av cyanid (fritt + komplekst) og har en nedre deteksjonsgrense på 0,002 mg/l.

## 2. CYANIDS REAKSJONER I VANN

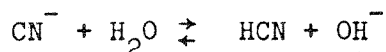
### 2.1 Alment om cyanids reaksjon i vann

Enkle alkalicyanider vil i vann dissosiere ifølge



A - alkalimetall, f.eks. natrium eller kalium.

I vann vil cyanidioner hydrolysere etter følgende likning:

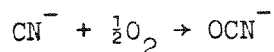


I sur og nøytral løsning vil likevekten være forskjøvet mot høyre, og cyanid kan unngå fra løsningen som gassformig hydrogencyanid, særlig hvis løsningen luftes. Først ved pH 7,5 vil cyanidionet  $\text{CN}^-$  begynne å dannes. Ved pH 9,2 er fordelingen 50 % av  $\text{CN}^-$  og 50 %  $\text{HCN}$ , og ved pH 12 vil praktisk talt all cyanid foreligge som  $\text{CN}^-$ .

Cyanid kan også opptre i vann som komplekse forbindelser med metaller. De vanligste er alkali-metallcyanidene som normalt kan uttrykkes med den generelle formelen  $\text{A}_y \text{M}(\text{CN})_x$ . A er her enten natrium, kalium eller ammonium, mens M kan være et metall som jern, kadmium, kobber, sink og andre.

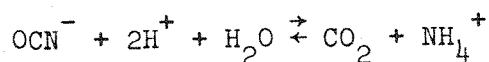
## 2.2 Oksydasjon av cyanid

Det er kjent at selv milde oksydasjonsmidler kan oksydere cyanid til det mindre giftige cyanat eller følgende prinsipp:



Oksydasjonen går hurtigst ved  $\text{pH} > 9$ .

Cyanat kan i sur løsning hydrolysere til karbondioksyd og ammoniakk



## 3. GIFTVIRKNING

### 3.1 Fysiologiske mekanismer

Molekylær blåsyre ( $\text{HCN}$ ) og cyanidionet ( $\text{CN}^-$ ) har stor affinitet til en rekke metallioner og reagerer med disse under dannelse av mer eller mindre stabile komplekser. Flere viktige enzymer har metaller i reaktive posisjoner og vil derfor være utsatt for reaksjoner med cyanider. Den sterke giftvirkningen beror primært på at cyanid blokkerer funksjonen til

cellenes respirasjonsenzymmer, nærmere bestemt cytokrom oksydases rolle ved oksydasjonen av cytokrom C med oksygen. Dette er et fundamentalt punkt i alle aerobe organismers stoff- og energiomsetning, og høye doser resulterer i døden etter få sekunder (Aerobe organismer omfatter alle hvirveldyr, høyere planter, de fleste hvirvelløse dyr og lavere planter i det akvatiske miljø, foruten viktige grupper av bakterier.) Enkelte organismer, særlig bakterier, kan imidlertid akklimatiseres til høye cyanidkonsentrasjoner, og ovenstående forgiftningsmekanisme er da ikke eller bare begrenset gyldig (Howe 1970).

### 3.2 Terskelverdier og toleransenivåer

Den giftigste av cyanforbindelsene (stoffer der CN-gruppen inngår) er fri blåsyre. (Summen av HCN og  $CN^-$ ) De øvrige CN-forbindelsenes giftighet antas i stor grad å avhenge av i hvilken grad de gir opphav til fritt HCN i organismenes ytre eller indre miljø. (Kfr. Doudoroff & al 1966, Wuhrmann & Woker 1948). Likevektene mellom HCN,  $CN^-$ , ulike metallkomplekser og andre forbindelser er avhengig av en rekke forhold. På grunn av analyse-tekniske vanskeligheter med å skille de ulike forbindelser bestemmes vanligvis totalcyanid og giftighetsnivåene angis i mg eller  $\mu g$  CN pr. l. Forsøksbetingelsene eller faktorer i det naturlige miljø vil således ha betydning for de verdiene som gis av ulike kilder. Den viktigste av disse faktorer er sannsynligvis surhetsgraden, som spiller avgjørende rolle for mengden av molekylær blåsyre (jfr. kap. 2). Videre er oksygen-konsentrasjonen og temperaturen i vannet av betydning. For lave cyanid-konsentrasjoner tiltar giftvirkninger vesentlig ved nedsatt oksygenspenning (Liebmann 1960).

I det følgende refereres en del minimumskonsentrasjoner for giftvirkning overfor forskjellige organismer. Hensikten har vært å gi bakgrunn for vurderingen av funne konsentrasjoner i bedriftens avløpsvann og resipienten, og for en utførligere diskusjon av resultatene henvises til de enkelte publikasjoner.

For mennesker er dødelig dose av cyanid (som HCN) ca. 1 mg pr. kg. kroppsvekt (Brebion & al. 1966) eller minimum 50-60 mg HCN tatt på

en gang (Gettler 1938 sitert av Vogel & Bloodgood 1951). Alkalisaltene er noe mindre giftige, idet dødelig dose for voksne er ca. 300 mg (Knie 1966). For kortere tid kan mennesker tåle 10 mg  $\text{CN}^-$ /l som drikkevann (Strell 1939 i følge Vogel & Bloodgood 1951).

Ulike arter av fisk vil ha noe forskjellig ømfintlighet. På grunn av den nevnte innflytelse av forsøksbetingelsene på resultatene, er det imidlertid et usikkert grunnlag for å sondre mellom forskjellige arter. Artsangivelse er følgelig sløffet i tabell 1, som gir et sammendrag av resultatene fra ulike undersøkelser. Unntak fra dette er gjort i enkelte tilfeller når det dreier seg om norske arter. Kriteriene for skadelig effekter er til dels forskjellige hos de ulike forfattere. Som regel er kriteriene antydnet i tabellen. Tabellen gjør ikke krav på fullstendighet, men baserer seg på utvalgte publikasjoner som er referert i Water Pollution Abstracts 1951 - 1973 og hos Liebmann (1960), samt enkelte andre arbeider. Oppstillingen er kronologisk.

Blant symptomene på cyanidforgiftning hos fisk kan nevnes økt gjelleaktivitet (åndingsfrekvens), støtvis svømmebevegelser og likevektsforstyrrelser, til slutt avtagende gjellebevegelser og dreining med buken opp.

Det kan tilføyes at enkelte resultater tyder på større ømfintlighet hos voksen fisk, særlig ved overgang fra saltvann til ferskvann (Holden & Marsden 1964).

Som det fremgår av tabellen, er 0,01 mg  $\text{HCN}$ /l sannsynligvis anvendelig som vannkvalitetskriterium for fisk. I Sverige er 0,01 mg cyanid/l foreslått som maksimalt tillatt konsentrasjon i vann for fisk. (Statens Naturvårdsverk 1969)

Når det gjelder giftvirkningen av cyanid overfor andre akvatiske organismer, foreligger det relativt færre arbeider. Tabell 2 gjengir eksempler på observerte skadegrenser. I likhet med for tabell 1 er hovedkildene Water Pollution Abstracts 1951 - 1973 og Liebmann (1960).<sup>1)</sup>

1) Av sproglige eller praktiske årsaker har flere av de siterte arbeider bare vært tilgjengelige i form av sammendrag. Referansene er da gitt som i Water Pollution Abstracts.



Det fremgår av tabellen at resultatene kan variere forholdsvis mye for samme art (*Daphnia magna*). Dette bør imidlertid ses i sammenheng med forsøksbetingelsenes innflytelse (særlig pH og konsentrasjonen av molekyllær blåsyre) og ikke tillegges for stor usikkerhetsbetydning. Også ut fra hensynet til andre akvatiske organismer enn fisk synes 0,01 mg CN/l (som totalcyanid) å være en grense som ikke bør overskrides i større deler av resipientvannmassene.

Langtidseffekter av cyanidkonsentrasjoner under 10 µg CN/l synes bare å være undersøkt i svært begrenset utstrekning (Pace & McCashland 1951).

Som nevnt innledningsvis i dette kapittel, har cyanidionet affinitet til løste metallforbindelser og inngår i en rekke komplekser med ulik grad av stabilitet. Giftigheten av disse øker stort sett med økende tendens til avspalting av fritt cyanid, og det skal følgelig høyere konsentrasjoner til enn av fritt cyanid før skade oppstår. Doudoroff & al (1966) påpeker betydningen av pH og forekomsten av molekyllært blåsyre for bedømmelsen av metallforbindelsenes toksisitet. Ved komplekser med sølv eller kobber kan man imidlertid få en effekt som skyldes enkle ioner av metallene, ved siden av at  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  og andre komplekse anioner i seg selv er forholdsvis giftige. (Doudoroff & al 1966) Bortsett fra at sink- og kadmium kompleksene er minst stabile, angis løselighetsforholdene og stabilitetsrekkefølgen noe forskjellig (Jfr. Blaha 1967, Doudoroff & al. 1966 og Knie 1966). Leschber (1969) oppgir skadelige konsentrasjoner av kompleksene med kadmium, sink, kobber, nikkel, jern og kobolt overfor flere typer organismer. Det fremgår her at kadmium-, sink- og kobber-kompleksene alle kan være giftige i konsentrasjoner ned mot 0,02 - 0,3 mg/l.

#### 4. BIOLOGISK NEDBRYTNING

Til tross for den antatte blokkering av cellerespirasjonen hos aerobe organismer har det vært kjent i lengre tid at cyanid lot seg praktisk talt fjerne i biologiske renseanlegg (rislefilter eller aktivslamanlegg) Det henvises bl.a. til arbeider av Gurnham (1955), Murphy & Nesbitt (1964),

Nesbitt & al (1960), Ludzack & Schaffer (1960). Howe (1970) nevner en rekke bakterier som etter akklimatisering kan omsette cyanid, foruten skjemaer for ulike nedbrytningsveier. Ved konvensjonelle metoder (aktiv slam/rislefilter) har man oppnådd fjerning eller nedbrytning av konsentrasjoner på 60 mg CN/l (Ludzack & Schaffer 1960), 150 mg/l (Brink og Thayer 1960) og opp til 280 mg CN/l (Howe 1970). Ved en spesiell aerob kontaktprosess har det vært benyttet en konsentrasjon på 2500 mg CN/l. (Howe 1970) Til dels har kloakkvann eller næringstilsetning vært benyttet ved siden av cyanid (Ludzack og Schaffer 1970), men cyanid kan også være eneste karbon- og nitrogenkilde. (Nesbitt & al. 1960).

## 5. RENSEMETODER

Det finnes en rekke metoder for fjerning av cyanid. Noen vanlige metoder er følgende:

### 5.1 Oksydasjon av cyanid med klor

Dette er den vanligste metode for avgiftning av cyanid. Reaksjonen foregår i basisk miljø. Ved større avgiftningsanlegg er det mest økonomisk å benytte flytende klor, ved mindre anlegg brukes ofte natriumhypokloritt.

I første trinn av prosessen dannes klorcyan. Dette er en reaksjon som forløper raskt og kvantitativt.



Klorcyan, som er omtrent like giftig som cyanid, er ganske stabil i vann ved lavere pH enn 7, selv ved overskudd av klor (Meinck & al. 1968). I alkalisk miljø hydrolyseres imidlertid klorcyan raskt til cyanat



Ved pH 10 og ved et kloroverskudd på 0,5 mol pr. mol klorcyan foregår denne reaksjon i løpet av ca. 8 minutter (Eden & al. 1950).

Cyanat er langt mindre giftig enn cyanid og kan som oftest slippes ut til resipient under forutsetning av gunstige fortynningsforhold. Cyanat kan under bestemte betingelser oksyderes videre til karbondioksyd og nitrogen



Nøyer man seg med å avgifte cyanid til cyanat, vil cyanatet hydrolyseres mer eller mindre raskt i resipienten etter følgende reaksjon:



Mengden av ammoniakk det her er tale om, er så vidt liten at det ikke oppstår skadevirkninger.

Avløpsvann fra EFP inneholder også fenoler, og ved cyanidavgiftning ved hjelp av klor vil det kunne dannes klorfenoler. Disse stoffer gir vannet en medisinsk lukt og smak som nesten alltid er betydelig mer intens enn de opprinnelige uklorerte fenolene.

Forholdet mellom klordose og innhold av fenol er av betydning (Ettinger & al. 1951). Forsøk har vist at ved visse forhold mellom klor og fenol er utviklingen av klorfenoler optimal, ved høyere klordoser dannes ikke klorfenolene på grunn av oksydasjon (Burttschell & al. 1959). Dannelsen av de fleste klorfenoler skjer raskest mellom pH 7 og 9. Generelt er reaksjonshastigheten hurtigst ved pH 8, og ved pH 9 dannes en relativt stor andel av de klorfenoler som har sterkest og mest langvarig lukt.

Smaksgrenser for noen klorfenoler i vann (Ruchhoft & al. 1947) er oppgitt i følgende tabell:

	Kan smakes	Kan ikke smakes
Meta- og para-monoklorfenol	1,0 ppm.	0,1 ppm.
Triklorfenol	1,0 "	0,1 "
Ortoklorfenol	0,1 "	0,02 "
Diklorfenol	0,02 "	0,01 "

W.H.O.'s krav m.h.t. fenolinnhold i drikkevann er at konsentrasjonen, for å unngå lukt- og smaksproblemer ved klorering, ikke skal overskride 0,001 ppm. fenol.

Det er også utført forsøk for å klarlegge om fisk kan få smak ved opphold i vann som inneholder fenoler. Mann (Mann, H. 1962) fant at fisk som hadde oppholdt seg i 24 timer i følgende konsentrasjoner, ikke var blitt kvitt fenolsmaken selv etter 4 uker i rent vann.

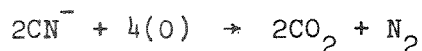
Fenol	1,0	mg/l
o-klorfenol	0,015	"
p-klorfenol	0,05	"
2,4 diklorfenol	0,005	"
m- og p-kresol	0,2	"

Som det fremgår av tabellen, synes klorfenolene å ha en mer utpreget evne enn de uklorerte fenolene m.h.t. å sette smak på fisk.

## 5.2 Oksydasjon av cyanid med oson

Dette er en metode som har fått en viss utbredelse, og kan muligens være aktuell ved EFP ettersom oson ikke danner klorfenoler. Tvert imot oksyderer oson fenol og visse andre miljøskadelige organiske stoffer. Klorcyan kan heller ikke dannes ved bruk av oson.

Oson oksyderer cyanid til cyanat i basisk miljø og deretter til karbon-dioksyd og nitrogen. Denne prosess kan sammenfattes i følgende reaksjonslikning:



Oson produseres på stedet der det skal brukes av luft og elektrisitet. Utstyret for osonproduksjonen er dyrere enn utstyr for klorbehandling. Driftskostnadene er imidlertid lavere med oson enn med klor, bl.a. fordi forbruket av klor normalt er ca. 4 ganger så høyt som osonforbruket i et tilsvarende osonanlegg for å oppnå fullverdig cyanidavgiftning (Besselièvre 1969). Prisen på elektrisitet til osonproduksjon og transportkostnadene for klor har også betydning i denne sammenheng.

Oson avgifter cyanid betydelig raskere enn klor. (Selm 1959) Dette betyr at relativt store oppholds bassenger ikke er nødvendig.

### 5.3 Biologisk nedbrytning av cyanid

Som nevnt i kap. 4 kan cyanid ved visse betingelser nedbrytes i biologisk renseanlegg. En viktig årsak til at man har interessert seg for denne metode er at driftskostnadene er lavere enn ved oksydasjon med klor i alkalisk miljø (Murphy & Nesbitt 1964).

Vannets oppholdstid i et biologisk anlegg vil være meget lenger enn i anlegg basert på kjemisk oksydasjon. Med den avløpsvannmengde som det er tale om å behandle ved EFP (anslagsvis 1000 m<sup>3</sup>/time) må et biologisk anlegg få betydelige dimensjoner og metoden er vel derfor neppe aktuell.

### 5.4 Erfaringer med cyanidavgiftning i metallurgisk industri i Norge

Porsgrunn Elektrometallurgiske (ELKEM A/S) foretok for få år siden en utbygging av renseanlegget for avløpsvannet, og avgiftning av cyanid med klor ble også planlagt. Det var meningen å kombinere cyanidavgiftningen med kjemisk felling. Ved et forsøk fikk man sterk slamutfelling ved heving av pH. Utfellingen besto antakelig av mangan- og jernhydroksyder. Det er mulig at en liknende effekt kan gjøre seg gjeldende med avløpsvannet fra EFP, og ved utformingen av et eventuelt avgiftningsanlegg for cyanid bør man være oppmerksom på dette.

Ved Porsgrunn Elektrometallurgiske er man av den oppfatning at cyanidavgiftning med klor på det samlede avløpsvann vil bli såvidt kostbart at man heller satser på å resirkulere mesteparten av gassvaskevannet etter fjerning av partikulært stoff. Det vann som ikke kan resirkuleres vil imidlertid bli avgiftet før utslipp.

## 6. CYANIDKONSENTRASJONER I AVLØPSVANN FRA EFP OG I SAUDAFJORDENS INDRE BASSENG

### 6.1 Prøvetakingsprogram

Cyanid har hittil vesentlig blitt bestemt i prøver fra hovedavløpene D2 og F1 og fra stasjoner i havnebassenget i tidsrommet 16/10-72 og

til 12/9-74. Prøvene i hovedavløpene er tatt i kummer umiddelbart før utløpene i fjorden. Stasjonsplasseringen i fjordbassenget er vist på kartet i fig. 1. Stasjonene ligger i avstand fra utløpene som varierer mellom 10 og 1500 m. Prøvene ble tatt av personale fra EFP's laboratorium unntatt prøver tatt 11. og 12. september 1974, som ble tatt av NIVA. Etter prøvetaking er prøvene blitt konservert med NaOH til pH 11, og deretter sendt til NIVA's laboratorium for analyse.

## 6.2 Analysemetodikk

Total cyanid er bestemt etter Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, New York (1971). Etter surgjøring med  $H_2SO_4$  kokes prøven under tilbakeløp i nærvær av  $HgCl_2$  og  $MgCl_2$ . Den avdestillerte HCN samles opp i et forlag med NaOH. Den dannede NaCN-løsning analyseres etter to metoder, alt etter cyanidkonsentrasjonen. Dersom prøven inneholder mer enn 1 mg CN/l, analyseres den etter en titrimetrisk metode. Denne går ut på å titrere  $CN^-$  med  $AgNO_3$ -løsning slik at en får dannet  $Ag(CN)_2^-$ . Når ikke mer  $CN^-$  er tilstede vil overskudd av  $Ag^+$  detekteres av en sølvsensitiv indikator, paradinathylamino-benzalrhodanine. Indikatoren er sensitiv på 0,1 mg Ag/l : 0,05 mg CN/l, men dersom prøven inneholder mindre enn 1 mg CN/l bestemmes  $CN^-$  kolorimetrisk. Forskriften angir en variasjonskoeffisient på 2% for prøver som inneholder mer enn 1 mg CN/l.

Den kolorimetriske metoden går ut på å lage CNCl med chloramin-T. CNCl danner et blått fargestoff med et pyridin-pyrazolon-reagens. Absorbansen måles ved 620 m $\mu$ . Forskriften angir en variasjonskoeffisient på 1,7%. Bucksteeg & Dietz (1969) hevder at fargefremkallingen er meget pH-avhengig, slik at små variasjoner i pH, som ikke er til å unngå, kan gi relativt store feil. I området 1-10  $\mu$ g CN angis det en midlere feil på 3,5 til 14%.

Under fri cyanidbestemmelser er destillasjonen gjort etter Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlamm-Untersuchungen (1971) og Leithe (1972). Destillatene er analysert etter "Standard Methods".

## 6.3 Analyseresultater

Resultater av cyanidbestemmelsene er samlet i tabell 3. Det vil fremgå av resultatene at cyanidinnholdet i hovedavløpet D2 varierer mellom 0,2

og 3,9 mg  $\text{CN}^-$ /l mens konsentrasjonen i F1 varierer mellom 0,07 og 3,2 mg  $\text{CN}^-$ /l. I prøver av utløpene D2 og F1 som ble tatt under toktet 10/9 - 12/9 1974 ble også innholdet av fri cyanid bestemt. Som resultatene viser var innholdet av fri cyanid praktisk talt likt med totalinnholdet av cyanid.

I resipienten er det maksimalt funnet 0,12 mg  $\text{CN}^-$ /l på 4 m dyp i en avstand av 10 m fra utslippet fra D2 og 0,025 mg  $\text{CN}^-$ /l på 2,5 m dyp i avstand av 10 m fra F1. Normalt har imidlertid cyanidkonsentrasjonen ligget betydelig lavere 10 m fra utslippene.

100 m fra utslippet D2 er det funnet opp til 0,013 og 0,02 mg  $\text{CN}^-$ /l på henholdsvis 6 og 8 m dyp mens konsentrasjonen 100 m fra F1 har vært 0,008 mg  $\text{CN}^-$ /l (6 m dyp). Normalt har imidlertid cyanid ikke vært påvist så langt som 100 m fra hovedutslippene. 500 m fra utslippene har cyanid ikke vært påvist.

## 7. DISKUSJON

Hvis man går ut fra at fisk ikke påvirkes av cyanidkonsentrasjoner som er lavere er 0,01 mg  $\text{CN}^-$ /l, vil det av tabell 3 sees at de deler av Saudafjorden hvor cyanid konsentrasjonene permanent er høyere enn denne terskelverdi synes å være begrenset til områder som neppe strekker seg lenger ut enn 100 m fra utslippene D2 og F1 (fig. 1).

Etter dette er det usannsynlig at cyanidutslippet skal ha noen vesentlig effekt på fisk i fjorden, bortsett fra som medvirkende stressfaktor i vannmasser av ubetydelig volum. Forbehold må muligens tas for kronisk giftvirkning ved konsentrasjoner under det nivå hvor unnvikelsreaksjoner trer i funksjon, men slike spekulasjoner har ikke forankring i eksperimentelle eller andre erfaringsdata.

Ved bunndyrundersøkelsene ble det konstatert tydelige negative effekter på stasjoner i avstanden 100 - 150 m fra de største utslippene (NIVA, 0-51/74 1974). Det forekommer usannsynlig at cyanidutslippet skulle være en primær årsak til den registrerte artsfattigdom. Hovedgrunnen

er at det ferske avløpsvannet vil innleires omkring sprangsjiktnivået, slik at de løste komponentene ikke når ned til de aktuelle dyp. En del cyanidkomplekser med metaller kan være assosiert med sedimenterbart materiale. Selv om dette er tilfelle forekommer det usannsynlig at lokal utløsning på bunnen kan gi konsentrasjoner av betydning. Som tidligere nevnt (kap. 2) vil cyanid forholdsvis hurtig oksyderes til det vesentlig mindre giftige cyanat.

## 8. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

- I Som grunnlag for vurdering av cyanidkonsentrasjonene i avløpet fra Electric Furnace Products Co. Ltd., Sauda, er det gitt korte fremstillinger vedrørende cyanids reaksjoner i vann, biologiske nedbrytninger og giftvirkning overfor ulike organismer, samt prinsipp-skisser av aktuelle eller vanlig benyttede rensemetoder.
- II Den gjennomførte undersøkelse av avløpsvannets cyanidinnhold har vist en gjennomsnitts konsentrasjon av 1,9 mg  $\text{CN}^-/\text{l}$  i en avløpsvannmengde på 630 l/s. (D2 og F1). Konsentrasjonene i resipienten har variert mellom  $<0,002$  og  $0,12$  mg  $\text{CN}^-/\text{l}$  innenfor en avstand av 10 m fra utslippet. Innenfor en avstand av 100 m har de funne konsentrasjonene ligget mellom  $< 0,002$  og  $0,02$  mg/l. 500 m og mer fra utslippene er det bare påvist konsentrasjoner lavere enn  $0,002$  mg  $\text{CN}^-/\text{l}$ .
- III Skadegrensen for cyanid kan settes til  $0,01$  mg  $\text{CN}^-/\text{l}$ . I Saudafjorden kan vannmassene som er berørt av høyere konsentrasjoner enn dette anses som sterkt begrenset eller ubetydelig. Det må tas forbehold om representativiteten av et relativt lite antall prøver.



Tabell 1. Nedre skadegrenser for fritt cyanid (HCN eller CN<sup>-</sup>) overfor fisk.

Referanse	Konsentrasjon	Bemerkninger
Karsten 1934	> 0,02 mg CN/l	27 dager uten symptomer ved 0,02 mg CN/l
Woker & Wuhrmann 1950	0,06-0,2 mg CN/l	Som HCN. Forskjellige ferskvannarter
Herbert & Merkens 1952	0,07 mg CN/l	Regnbueørret. > 90 % HCN (pH 7,4-8,0) Lineær sammenheng mellom log overlevelsestid og log konsentrasjon for 0,07-2,5 mg KCN/l. 74 timer ved 0,07 mg KCN/l.
Southgate 1953	0,01 mg CN/l	Grense for vannforekomster med fast bestand av fisk.
Renn 1955	ca. 0,06 mg CN/l	Forskjellige ferskvannarter
Pettet & Ware 1955	0,018 mg CN/l	
Neil 1956	0,08 mg CN/l	Laksefisk. Øyeblikkelig stressreaksjon
Gandhi & Varde 1965	0,39 mg CN/l	Hølvparten av forsøksdyrene døde etter 48 timer
Costa 1965	Ca. 0,03 mg CN/l	NaCN. Unnvikelsesreaksjon hos ørrettyngel
Doudoroff & al. 1966	0,16 mg HCN/l	0,17 mg CN/l som NaCN ved pH 7,8
Leduc, G. 1968	0,01-0,1 HCN/l	Bl.a. laksefisk. Subletale effekter

Tabell 2. Nedre skadegrenser for fritt cyanid (HCN eller CN<sup>-</sup>) overfor andre akvatiske organismer enn fisk.

Referanse	Konsentrasjon	Bemerkninger
Anderson 1946 (Etter Liebmann 1960)	1,8 mg CN/l	NaCN. Daphnia sp. (vannloppe, tilhører ferskvannsplankton)
Pace & McCashland 1951	Ca. 0,003 mg CN/l	KCN. Pelomyxa carolliensis (amøbe) Vekstreduksjon.
Bucksteeg & Thiele 1957 (Etter Liebmann 1960)	5 mg CN/l	Daphnia sp.
Cabejszek & Just 1959	1,5 mg CN/l	Daphnia magna. Bare 1% var døde etter 120 timer i 0,2 mg CN/l.
Gillar 1962	0,01 - 0,1 mg CN/l	Anbefalte grenseverdier for henholdsvis ømfintlige dyr (planktoniske krepsdyr) i stillestående vann og for strømmende vann. Basert på eksperimenter med bl.a. hydroider (Hydra attenuata krepsdyr (Daphnia magna, Cyclops sp., Asellus aquaticus), flatormer (Planaria tigrina) og fisk.
Patrick 1965	0,28 - 0,49 mg CN/l	Diatomen Navicula seminulum var. hustedtii. Reduserte delingshastigheten med 50% over 5 dagers periode.
Costa 1965	Ca. 2,5 og 0,25 mg CN/l	NaCN. Unnvikelses reaksjoner hos henholdsvis krepsdyr (Gammarus pulex) og rumpetroll (Rana temporaria)
Málácea 1966	1 mg CN/l	KCN. Daphnia magna. Dødelig konsentrasjon.
Silaichuk 1969	0,1 mg CN/l	Letal effekt på Daphnia sp. og Paramecium sp. (ciliat).
Lescher 1969	0,25, 0, 125, 0,8 mg CN/l	Begynnende skadevirkning henholdsvis hos alger (Scenedesmus quadricauda), ciliat (Colpoda maupasi) og vannloppe (Daphnia magna).

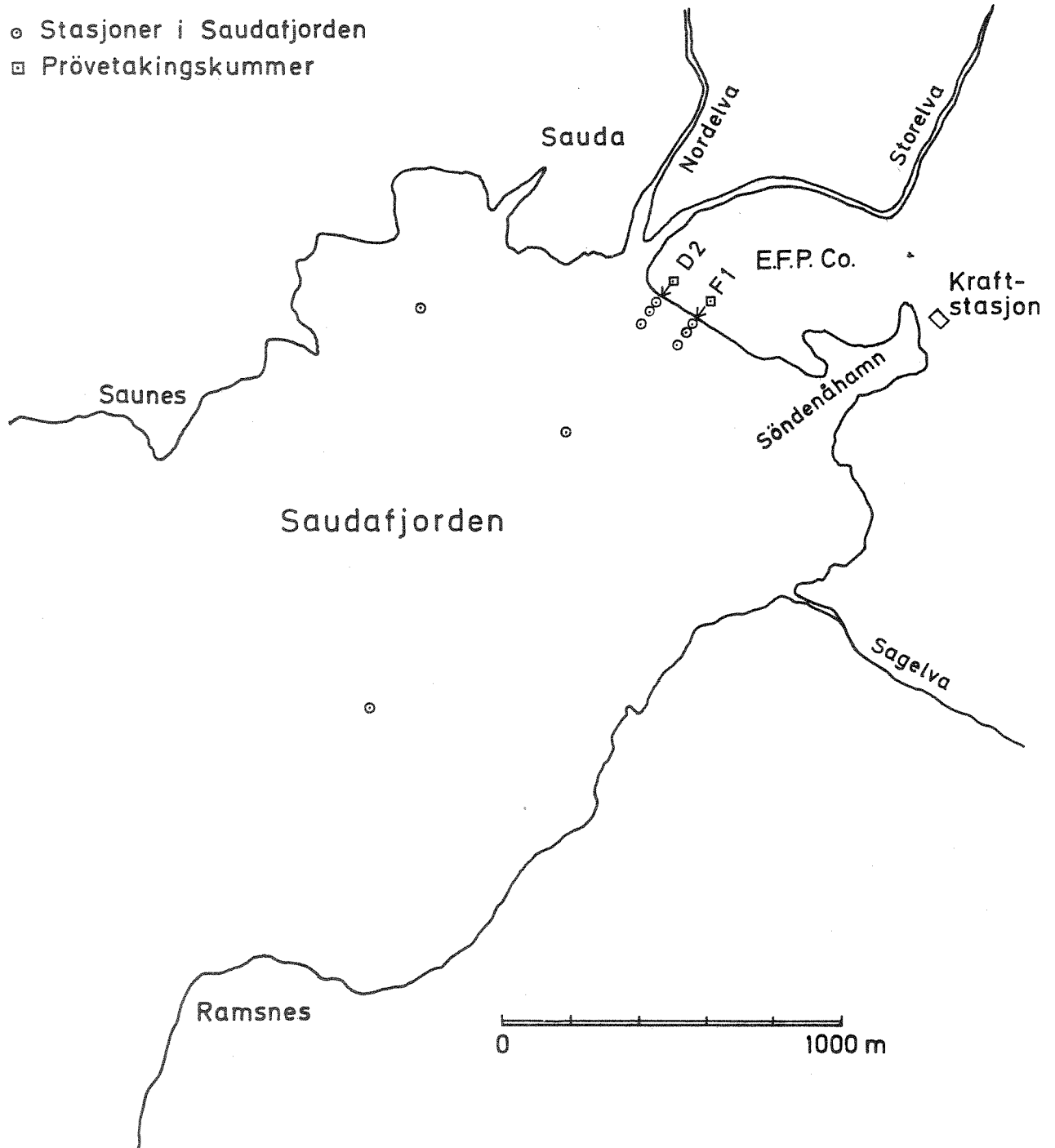
Tabell 3. Cyanidkonsentrasjoner i ug CN<sup>-</sup>/l i hovedutløpene D2 og F1 og fra Sudaflorden i tidsrommet 16/10-72 til 12/9-74

Prøve mrk.	Dyp i meter	16/10 1972	30/10 1972	5/9 1973	7/11 1973	9/8 1974	20/8 1974	26/8 1974	2/9 1974	12/9 1974
Kloakkum D2		220	3900	3400	1700	1120	1990	275	2970	1700 1670 *)
Kloakkum F1		3200	3000	1500		71	1210	2570	2970	240 283 *)
10 m rett ut for D2	2,5					<2	<2	<2	35	
" " " " " "	4					7	7	3	121	
" " " " " "	8					<2	<2	<2	4	
15 m rett ut for D2	2,5				<1					
" " " " " "	5				35					
20 m rett ut for D2	2,5					<2	<2	<2	<2	
" " " " " "	4					25	25	<2	<2	
" " " " " "	8					3	3	2	<2	
50 m rett ut for D2	2,5				2	<2	<2	2	<2	
" " " " " "	4					6	8	<2	5	
" " " " " "	8				<1	5	5	<2	<2	
100 m rett ut for D2	1			<2						<2
" " " " " "	2									
" " " " " "	2,5			<2	<1					<2
" " " " " "	4			<2						<2
" " " " " "	6									13
" " " " " "	8			20	<1					<2
500 m rett ut for D2	1			<2						<2
" " " " " "	2									
" " " " " "	2,5			<2						<2
" " " " " "	4			<2						<2
" " " " " "	6									<2
" " " " " "	8			<2						<2
1500 m rett ut for D2	1			<2						
" " " " " "	2,5			<2						
" " " " " "	4			<2						
" " " " " "	6			<2						
700 m vest for D2	2									<2
" " " " " "	4									<2
" " " " " "	6									<2
" " " " " "	8									<2
10 m rett ut for F1	2,5					3	3	<2	25	
" " " " " "	4					6	6	<2	<2	
" " " " " "	8					<2	<2	<2	5	
20 m rett ut for F1	2,5					<2	<2	<2	12	
" " " " " "	4					<2	<2	8	<2	
" " " " " "	8					<2	<2	<2	<2	
50 m rett ut for F1	2,5					3	3	2	3	
" " " " " "	4					7	7	5	15	
" " " " " "	8					<2	<2	<2	<2	
100 m rett ut for F1	2									<2
" " " " " "	4									<2
" " " " " "	6									8
" " " " " "	8									3

1000 ug = 1 mg

Anm.: Samtlige verdier angir innholdet av total cyanid unntatt prøver mrk. \*) hvor verdiene står for fri cyanid.

Fig.1 Plassering av stasjoner for cyanid-prövetaking



Stasjoner som ligger nærmere utslippene enn 20 m er ikke inntegnet

9. LITTERATUR

Anderson, B.G.:

The toxicity thresholds of various sodium salts determined by the use of *Daphnis magna*.

Sew. Works Journ. 18, 1946.

Besselievre, E.B.:

The treatment of industrial wastes.

McGraw-Hill. Book Company, New York, 1969.

Blaha, J.:

Zur Frage der Bestimmung und Toxizität von freien und komplexen Cyaniden in Wassern.

Vom Wasser 34: 175-195. 1967.

Brebion, E. et al.:

Possibilités de traitement des eaux residuaires contenant des cyanures. Techniques analytiques.

L'eau 10, 1966. s.463-470.

Brink, R.J. og Thayer, T.H.:

Biological decomposition of cyanide.

Pap. No. 41, Conf. on Biol. Waste Treatment, Manhattan Coll., N.Y., 1960.

Bucksteeg, Dr. W. und Dietz, F.:

Wasser Luft und Betrieb, 13(1969), Nr. 13 475.

Bucksteeg, W. & Thiele.:

Möglichkeiten zur experimentellen Ermittlung der Einwohnergleichwerk industrieller Abwässer.

EWf 98 1957.

Burttschell, R.H. et al.:

Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor.

J. Amer. Wat. Wks. Ass., 51, 1959, 205-214.

Cabejszek, L. og Just, J.:

Influence of cyanide on the development of *Daphnia magna* in water.  
Roczn. Zakl. Hig. Warsz. 10:403-411 (Polsk, referert i Zbl. Bakt.  
I Ref. (1961) 180: 219). 1959.

Costa, H.H.:

Responses of freshwater animals to sodium cyanide solutions.  
Ceylon J. Sci. biol. Sci. 5 (2):41-104. 1965.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlamm Untersuchungen.  
6. Lieferung 1971. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr.

Doudoroff, P. et al.:

Acute toxicity to fish of solutions containing complex metal  
cyanides, in relation to concentrations of molecular hydrocyanic  
acid.

Trans. Amer. Soc. Fish. 95: 6-22. 1966.

Eden, et al.:

Effect of temperature and presence of hypochlorite on the rate of  
hydrolysis of cyanogen chloride.

Journ. Soc. Chem. Ind., 69, 1950, 244-249.

Electric Furnace Products Co. Ltd.:

Saudafjordens indre basseng. Undersøkelse av forurensningsgrad.  
Måleresultater 1972-73. Intern rapport 29/1-1974. 25s.

Electric Furnace Products Co. Ltd.:

Utslipp til vannresipient. Avløpsvann fra gassrensaneanlegg.  
Måleresultater 1971-1973. Rapport 29/1-74. 28s.

Ettinger, M.B. et al.:

Effect of stepwise chlorination of taste- and odor-producing  
intensity of some phenolic compounds.

J. Amer. Wat. Wks. Ass., 43, 1951, 561-567.

Gandhi, P.G. og Varde, R.S.:

Cyanide waste disposal.

Envir. Hlth., India 7: 226-234. 1965.

Gettler, A.O.:

The toxicology of cyanide.

Am. J. Med. Sci. 195:182. 1938.

Gillar, J.:

The effect of cyanide on some aquatic animals.

Sci. Pap. Inst. chem. Technol., Prague, Technol. Wat. 6 (1):

435-458 (Tsjekkisk, tysk sammendrag). 1962.

Gurnham, C.F.:

Cyanide destruction in trickling filters.

Proc. 10th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. Lafayette. 1955.

Herbert, D.W.M. og Merkens, J.C.:

The toxicity of potassium cyanide to trout.

Journal Exp. Biol. 29. 1952.

Holden, A.V. og Marsden, K.:

Cyanide in salmon and brown trout.

Dept. Agric. Fish. Scot. Freshw. Salm. Fish. Res. No. 33 H.M.

Stationery Office, Edinburgh. 12s. 1964.

Howe, R.H.L.:

Research, development and application of new biological methods for toxic wastes degradation and disposal.

S. 74-98 i Hazardous Chemicals Handling and Disposal 1970. The Institute of Advanced Sanitation Research, International, Noyes Data Corporation N.J. 130s + 9. 1970.

Karsten, A.:

Trivestigation of the effect of cyanide on Black Hills trout.

The Black Hills Eng., 22. 1934.

Knie, K.

Cyan, Vorkommen und Untersuchung.

Osterr. Abwasser Rundschau 11 (4): 58-61. 1966.

Leduc, G.:

Some physiological and biochemical responses of fish to chronic poisoning by cyanide.

OP-Book. University Microfilm, Ann Arbor. 160s. 1968.

Leithe, W.:

Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink-Brauch- und Abwässern.

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart 1972.

Leschber, R.:

Die Beurteilung der Toxizität cyanidhaltiger Abwässer.

Galvanotechnik 60 (5): 368-374. 1969.

Liebmann, H.

Handbuch der Frischwasser und Abwasserbiologi II.

R. Oldenburg, München 1960.

Ludzack, F.J. og Schaffer, R.B.:

Activated sludge treatment of cyanide, cyanate and thiocyanate.

Proc. 15th Ind. Waste Conf. Purdue Univ. Engng. Extn. Ser. No. 106, s. 439-460. 1960.

Málácea, I.:

Contributions to knowledge on the toxic effect of cyanides, ammonia, mercury and arsenic on some species of fish and Daphnia.

Studii Prof. Epur. Apel. Buc. 7: 751-792. (Rumensk, eng. sammendrag). 1966.

Mann, H.:

Die Förderung der Geschmacksbeeinflussung bei Fischen durch Detergentien.

Der Fischwirt 1962. H.8.

Meinck, et al.:

Industrie-Abwässer. 4. Aufl.

Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1968.



Murphy, R.S. og Nesbitt, I.B.:

Biological treatment of cyanide waste.

Pennsylvania State Univ. Eng. Res. Bull B-88. 1964.

Norsk institutt for vannforskning 1974: 0-51/74

Resipientundersøkelse av Saudafjorden. Foreløpig karakteristikk av biologiske forhold i fjordens indre basseng.

Neil, J.H.:

Toxicity of cyanides to fish.

Pap. 3rd Ontario Waste Conf. s. 125-129. 1956.

Nesbitt, J.B. et al.

Aerobic metabolism of potassium cyanide.

Proc. Amer. Soc. civ. Engrs. 86 SA1 1-14. Pap. No. 2341. 1960.

Pace, O.M. og McCashland, B.W.:

Effects of low concentrations of cyanide on growth and respiration in *Pelomyxa caroliensis* Wilson.

Proc. Soc. exp. Biol. N.Y. 76: 165-168. 1951.

Patrick, R.:

Algae as indicators of pollution.

s. 225-231 og 241-243 i Biological problems in water pollution.

Third seminar 1962. Robert A. Taft Sanitary Engineering Centre.

U.S. Dept. Health, Education and Welfare, Publ. Health. Serv.

Publ. No. 99-WP-25 434s. 1965.

Pettet, A.E.J. og Ware, G.C.:

Disposal of cyanide wastes.

Chem. & Ind. 1232-1238. 1955.

Renn, C.E.:

Biological properties and behaviours of cyanogenic wastes.

Sewage industr. Wastes 27: 297-310. 1955.

Ruchhoft, C.C. & Ettinger, M.B.:

Tastes and odors in water resulting from industrial wastes.  
In Service Training Course for Water Works Personnel, May 5-6,  
1947, Ann Arbor, Michigan.

Selm, R.P.:

Ozone oxidation of aqueous cyanide waste solutions in stirred  
batch reactors and packed towers.  
Ozone Chemistry and Technology. Advances in Chemistry Series 21.  
American Chemical Society 1959.

Silaichuk, E.V.:

The effects of waste waters containing cyanides and hexavalent  
chromium on the viability of certain aquatic organisms.  
Gig. Sanit. 34 (12): 78-79. (Eng. sammendrag). 1969.

Southgate, B.A.:

Treatment in Great Britain of industrial waste water containing  
cyanides.  
Water Pollution Research Laboratory. Reprint from the Water and  
Sanitary Eng., No. 21C. 1953.

Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water.

13th edition APHA, New York, 1971.

Statens Naturvårdsverk, Solna.

Bedömningsgrunder för svenske ytvatten.  
Publikasjon 1. 1969.

Strell, M.:

Cyanide compounds in water and sewage.  
Gesundheits-Ingenieur 62:546. 1939.

Vogel, A. & Bloodgood, D.E.

Cyanide poisoning.  
Proc. 6th Industr. Waste Conf. Purdue Univ. Engng. Extn. Ser.  
No. 76, s. 329-336. 1951.

Woker, H. & Wuhrmann, K.:

Die Empfindlichkeit verschiedener Fischarten gegenüber Ammoniak,  
Blausäure und Phenol.

Revue Suisse de Zool., 57. 1950.

Wuhrmann, K. & Woker, H.:

Experimentelle Untersuchungen über die Ammoniak- und Blausäurever-  
giftung.

Zeitschr. Hydrologie 11: 210-244. 1948.