

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
BLINDERN

0-10/77-1

Nedbrytbarhetstester på tang, tare og utslippsprodukter
fra produksjon av alginat

15. august 1977

Saksbehandler: H. Efraimsen
Medarbeider: K. Ormerod

Instituttetsjef: K. Baalsrud

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	5
2. METODER OG FORSØKSBETINGELSER	5
2.1 Måling av BOF, KOF, TOC og beregning av nedbrytbarhet	5
2.2 Podemateriale	7
2.3 Inkubasjonsbetingelser	8
2.4 Glucose/glutamat kontrolltest	8
2.5 Forsøksbetingelser for pepton, mannitol, xylose og cellulose	9
2.6 Forsøksbetingelser for tang og tare	10
2.7 Forsøksbetingelser for alginat	10
3. RESULTATER OG DISKUSJON	11
3.1 Nedbrytning av glucose/glutamat-standard i ferskvann og sjøvann	11
3.2 Nedbrytning av mannitol, xylose, cellulose og pepton	13
3.2.1 Nedbrytning av mannitol, xylose og cellulose i ferskvann	13
3.2.2 Nedbrytning av mannitol, xylose og pepton i sjøvann	15
3.3 Nedbrytning av tang,tare og alginat	18
4. BEREGNING AV UTSLIPPSSTOFFENES OKSYGENFORBRUK	28
4.1 Tare-anlegget	28
4.2 Tang-anlegget	28

FIGURFORTEGNELSE

	Side
1. Oksydasjonskurver for glucose/glutamat-standard i ferskvann ved 20°C og sjøvann ved 10°C og 20°C	11
2. Oksygenopptak for mannitol, xylose og cellulose målt i ferskvann ved 10°C og 20°C	13
3. Oksygenopptak for mannitol og xylose i sjøvann ved 10°C og 20°C	15
4. Oksygenopptak for pepton i sjøvann ved 10°C og 20°C	16
5. Oksygenopptak for tang og tare i ferskvann ved 20°C	19
6. Oksygenopptak for tang og tare målt i sjøvann ved 10°C og 20°C	20
7. Oksygenopptak for alginat i sjøvann og ferskvann	21

TABELLFORTEGNELSE

	Side
1. TOC-reduksjon i glucose/glutamat-standard ved biologisk nedbrytning i sjøvann	12
2. Biologisk nedbrytning av mannitol, xylose og cellulose i ferskvann ved 10°C og 20°C, målt som BOF ₂₀ , og som reduksjon i KOF og TOC	14
3. Biologisk nedbrytning av mannitol, xylose og pepton i sjøvann ved 10°C og 20°C målt som BOF ₂₀ og reduksjon i TOC	17
4. Biologisk nedbrytning av tang målt som BOF ₂₀ og som reduksjon i TOC og KOF	22
5. Biologisk nedbrytning av tare målt som BOF ₂₀ og reduksjon i TOC og KOF	23
6. Biologisk nedbrytning av alginat målt som BOF ₂₀ og reduksjon i TOC og KOF	24
7. Karakteristikk av nedbrytningsforløpet for de testede stoffer i sjøvann	27
8. Beregnet oksygenforbruk i sjøvann ved 10°C for utslippene fra tang-alginalanlegget	30
9. Beregnet oksygenforbruk i sjøvann ved 10°C for utslippene fra tare-alginatanlegget	31

1. INNLEDNING

I brev av 13. januar 1977 fra Protan & Fagertun A/S, Haugesund, ble NIVA gitt i oppdrag å utføre nedbrytbarhetstester på tang og tare-planter. I tillegg var det ønskelig å få undersøkt nedbrytningshastigheten for alginat.

Det var av særlig interesse å få en ide om nedbrytningshastigheten i sjøvann ved ca. 10°C.

De øvrige bestanddeler i utslipp fra alginatproduksjon, så som proteiner, mannitol, xylose og cellulose var det ønskelig å få målt nedbrytningen av for å kunne beregne hvordan oksygenopptaket fordeler seg for disse forskjellige utslippsprodukter. Oppdragsgiveren ønsket også å vite hvordan oksygenopptaket fordelte seg på de forskjellige bestanddeler av utslippet av tang- og tarerester.

De nevnte stoffer har ikke vært undersøkt med hensyn til nedbrytbarhet med den apparatur og under de spesifikke betingelser som benyttes i vår metotikk, og vi hadde heller ingen erfaring med å utføre nedbrytbarhetstester i sjøvann.

Det var derfor nødvendig å utføre nedbrytbarhetstestene både i ferskvann og sjøvann, og ved 10°C og 20°C.

2. METODER OG FORSØKSBETINGELSER

2.1 Måling av BOF, KOF, TOC og beregning av nedbrytbarhet

Nedbrytbarhetstestene ble utført på manometrisk BOF-apparatur (HACH). Apparaturen tillater en test-tid på maksimalt ca. 20 døgn.

Standard BOF fortynningsvann ble brukt som løsningsmiddel til de innledende ferskvannstestene, mens standard BOF-salter ble tilsatt sjøvann til testene hvor løsningsmidlet var sjøvann. Sjøvannet var hentet fra 40 m

dyp utenfor Universitetets biologiske stasjon, Drøbak. Surhetsgraden ble justert til ca. pH 7.0 i ferskvann, mens ingen justering ble foretatt i sjøvann, da pH-verdien var innen området pH 6-8.

Metoden går ut på å måle reduksjonen i organisk stoff i testprøven i løpet av inkubasjonstiden. Det organiske stoff blir nedbrutt av bakterier som tilsettes med podematerialet. Under nedbrytningen blir det meste av det organiske stoff oksydert til vann og karbondioksyd, mens noe brukes til produksjon av flere bakterier. Dette fører til en reduksjon i oppløst organisk stoff, mens innholdet av partikulært organisk stoff, i form av bakterier, kan øke. Lett oksyderbart stoff fører til en rask oksydasjon. Oksydasjonshastigheten måles ved å registrere oksygenforbruket i den manometriske apparaturen. Dette biologiske oksygenforbruk, BOF, avleses med bestemte tidsintervaller, slik at nedbrytningshastigheten kan beregnes eller presenteres i kurveform. Testen kan avbrytes etter et bestemt antall døgn (BOF₅, BOF₇, BOF₂₀), eller når oksygenforbruket har stagnert. BOF-analysen regnes vanligvis å ha et normalt variasjonsområde på ± 20% av målt verdi.

Reduksjonen av løst organisk stoff i løpet av test-tiden måles normalt ved å bestemme kjemisk oksygenforbruk, KOF, i testprøven ved start, og på filtrert testprøve etter endt nedbrytningstid. Testporsjonen for KOF-analyse etter endt nedbrytning filtreres for å fjerne de produserte bakterier. KOF-analysen utføres fordi resultatene da blir direkte sammenlignbare med det målte BOF. Både KOF og BOF angis som mg O/l.

Reduksjonen i organisk stoff kan også måles med parameteren TOC, total organisk karbon, som angis som mg C/l. Sistnevnte analyse er utarbeidet for små mengder organisk stoff oppløst i vann, og egner seg ikke så godt for prøver som inneholder partikulært materiale. KOF-analysen egner seg imidlertid ikke for sjøvann, da klorider interfererer i metoden.

Det kunne derfor by på vanskeligheter å få bestemt nedbrytbarheten av de stoffene som var ønsket testet i dette oppdrag, da noen av dem besto av partikulært materiale som skulle testes for nedbrytbarhet i sjøvann. Derfor ble det vurdert nødvendig å teste stoffene både i ferskvann og sjøvann, og å analysere ferskvannsprøvene både for KOF og TOC. Ved å beregne

det teoretiske oksygenforbruk basert på den målte verdi for TOC for hver type stoff, og sammenligne med det målte BOF, er det mulig å bedømme om de målte TOC-verdier er representative for prøven, eller om de er påvirket av testprøvenes innhold av partikulært materiale.

Bakterier nedbryter også partikulært organisk stoff.

Bakterier som produseres under nedbrytning filtreres vanligvis fra før testporsjonen analyseres for KOF eller TOC ved forsøkets slutt. Når selve teststoffet består av både oppløst og partikulært organisk materiale, kan man ikke ved forsøkets slutt få fjernet de bakterier som er dannet uten samtidig å fjerne det partikulære teststoffet. For å belyse dette problem ble TOC- og KOF-analyser utført på både filtrerte og ufiltrerte testporsjoner.

Nedbrytbarheten av det organiske stoff utregnes som mengde oksydert (forsvunnet) organisk stoff i prosent av mengde organisk stoff ved start, f.eks.:

$$\frac{KOF_0 - KOF_n}{KOF_0} \times 100\% \text{ eller}$$

$$\frac{TOC_0 - TOC_n}{TOC_0} \times 100\% \text{ der}$$

0 står for dag 0, og n for antall dager testen varte, i dette tilfellet 20 døgn.

2.2 Podemateriale

Som podemateriale ble det brukt avløpsvann fra Skarpsno kloakkrenseanlegg tilsatt pepton (Standard podemateriale for BOF-analysen pr. februar 1977).

Til samtlige testprøver ble det brukt en tilsats på 1%.

Det ble forsøkt å utvikle et adaptert podemateriale til nedbrytningsforsøket med cellulose. Adaptasjonen besto i at en celluloseløsning podet med standard podemateriale ble inkubert ved 20°C i 10 døgn.

Til poding av testprøven med cellulose ble det brukt en blanding av denne og standard podemateriale.

2.3 Inkubasjonsbetingelser

Vårt erfaringsgrunnlag for denne type nedbrytbarhetstester er basert på en inkubasjonstemperatur på 20°C. En senkning av temperaturen til 10°C har normalt betydelig innvirkning på de metabolske prosesser i levende celler. For å få frem et referansemateriale der det var tatt hensyn til denne reduksjon i bakterieaktivitet, var det behov for å utføre testene ved begge temperaturnivåer.

Testene utført ved 10 ± 0.5°C ble inkubert i et vannavkjølt termostatstyrt vannbad, plassert i et forsøksrom med en lufttemperatur på 10-12°C under forsøksperioden.

Testene utført ved 20 ± 1°C ble inkubert i et termostatstyrt kulturrom.

Den manometriske apparaturen som ble benyttet er imidlertid konstruert med henblikk på måling av oksygenforbruk ved 20°C, idet manometerskalaen er inndelt for måling av gassvolum ved 20°C. Ved benyttelse av samme skala ved 10°C vil de avleste verdier bli for lave; basert bare på redusert gassvolum vil de være ca. 5% for lave.

2.4 Glucose/glutamat kontrolltest

For å kontrollere at podematerialet som ble brukt var tilfredsstillende, og at prosedyren forøvrig ble utført forskriftsmessig, måtte det kjøres en kontroll. Kontrollprøven er en blanding av glucose og glutamat oppløst i standard BOF-fortynningsvann. Nedbrytningen av kontrollprøven gir et oksydasjonsforløp som avviker svært lite fra gang til gang.

Det var nødvendig å kjøre denne kontroll i sjøvann ved 10°C og 20°C over 20 døgn for å belyse en eventuell temperatureffekt, samt å sammenligne med den normale oksydasjon i ferskvann.

Det ble også analysert på KOF og TOC for å bestemme nedbrytningsgraden.

Ved samtlige testprøver ble det kjørt to paralleller. Avlesning av oksydasjonsforløpet ble utført på alle arbeidsdager i inkubasjonstiden. De presenterte verdier for oksygenopptak i figurer og tabeller er snittverdier av parallellprøvene.

2.5 Forsøksbetingelser for pepton (protein), mannitol, xylose og cellulose

Følgende renfremstilte stoffer ble testet for å representere noen av de øvrige utslippsstoffer fra alginatproduksjon:

Pepton (DIFCO)

Mannitol (HOPKIN & WILLIAMS LTD.)

Xylose (BDH - Chemical)

Cellulose (Art.2351 MERCK)

Pepton ble valgt til teststoff som representant for proteiner.

Pepton, mannitol og xylose er stoffer som ligger på omtrent samme reduserte nivå som glucose/glutamat-standard, og ble derfor testet i en konsentrasjon på 300 mg/l.

Cellulose er omtrent like redusert som de øvrige, men er kjent for å være vesentlig tyngre nedbrytbar. Det ble valgt å teste stoffet med 600 mg/l.

Nedbrytningstestene på mannitol og xylose ble utført både i ferskvann og sjøvann, mens pepton bare ble testet i sjøvann. Cellulose ble kun testet i ferskvann grunnet vansker med bestemmelse av KOF i sjøvann.

Fucose ble ikke testet, fordi det ikke var tilgjengelig ved vårt laboratorium.

2.6 Forsøksbetingelser for tang og tare

Finmalte tang og tare-planter (holdt dypfryste under lagring) ble knust med en "Tissue Grinder" til meget finfordelt materiale. Mesteparten av cellematerialet ble knust til en tilnærmet suspensjon.

I det innledende ferskvannsforsøk ble det kjørt oksydasjonstester med 2 g tang (våtvekt) pr. liter. For tare ble det gjort forsøk med 2.5 g/l og 5 g/l våtvekt, og den optimale oksydasjonskurve er presentert i resultatene.

I hovedforsøket med sjøvann ble det benyttet 2 g/l av tang og 4 g/l av tare.

2.7 Forsøksbetingelser for alginat

Den mottatte alginatprøve ble oppløst i ferskvann i 0.1% konsentrasjon under omrøring og oppkok. Det ble kjørt oksydasjonskurver ved 0.05% og 0.1% alginat, hvor 0.05% viste seg å være det optimale konsentrasjonsnivå for metoden.

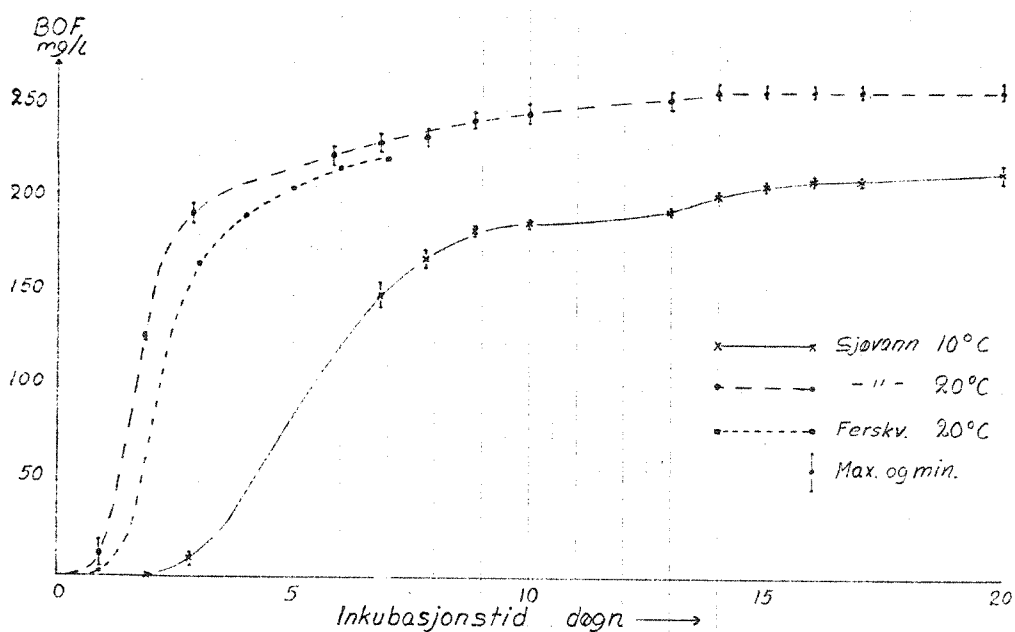
På grunn av saltinnholdet var det meget vanskelig å få oppløst 0.05% alginat i sjøvann. Etter lang tids koking under omrøring og etterfølgende avkjøling ble den geleaktige alginatmasse knust i "Tissue Grinder". Denne "halvløste" alginatsuspensjon ble brukt til forsøket.

3. RESULTATER OG DISKUSJON

3.1 Nedbrytning av glucose/glutamat-standard løsnig i ferskvann og sjøvann

Figur 1 viser oksydasjonsforløpet i glucose/glutamat-standard utført i ferskvann og sjøvann ved 20°C, og i sjøvann ved 10°C.

Fig. 1. Oksydasjonskurver for glucose/glutamat-standard i ferskvann ved 20°, og sjøvann ved 10° og 20° C.



Ved en inkubasjonstemperatur på 20°C var oksydasjon tilnærmet den samme i sjøvann og ferskvann i de 7 første døgn. Ca. 90% av det totale oksygenopptak i perioden hadde funnet sted etter 7 døgn. Det var ventet at et så lett nedbrytbart stoff som standarden ville nedbrytes like hurtig i ferskvann og sjøvann.

En senkning av inkubasjonstemperaturen til 10°C viste en markert effekt på oksygenopptaket i den innledende fase (lag-fasen). Det kom senere igang (2-2½ døgn) og gikk vesentlig saktere enn ved 20°C. 82% av det totale oksygenforbruk var oppnådd det 7. døgn etter at oksydasjonen kom

i gang. Etter 20 døgns inkubasjonstid lå oksygenforbruket ved 10°C bare på 85% av verdiene for 20°C.

Tabell 1. TOC-reduksjon i glucose/glutamat-standard ved biologisk nedbrytning i sjøvann

Inkub. temp. °C	Målt BOF mg O/g	Målt TOC, mg/g		Reduksjon i TOC		
		TOC ₀	TOC ₂₀ filtrert	mg C/g	%	Beregnet som KOF, mg O/g
10	723 ± 17	350	38	312	89	811
20	867 ± 8	350	16	334	95	868

Beregnet KOF = f . TOC Omregningsfaktor f = 2.6

Den prosentlige reduksjon i TOC var også størst ved 20°C. Som det fremgår av tabell 1 ble den målt til 95% ved 20°C og ca. 90% ved 10°C. Forbrukt oksygen/g stoff viste meget god overensstemmelse med den målte reduksjon i TOC. Dette kan sees av de beregnede verdier for reduksjon i KOF. Ved beregningen er gjennomsnittsverdien for total forbrenning av glucose og glutaminsyre benyttet, f = 2.6.

Verdien for 20°C - inkuberte testprøver viser fullstendig overensstemmelse med målt BOF, mens 10°C-verdien ligger høyere enn tilsvarende målte BOF. Baseres nedbrytbarhetsvurderingen på det målte BOF, finner en at 10°C prøven viser en nedbrytbarhet på 80% i løpet av 20 testdøgn. Tas det hensyn til den for lavt målte BOF₂₀-verdien ved 10°C (se 2.3 og 3.) vil man kunne komme opp i 87%, mot de 89% som ble målt som reduksjon i TOC, altså kan TOC-verdien her ansees som riktig. Nedbrytbarhetsverdien ved 10°C blir da 94% av verdien ved 20°C.

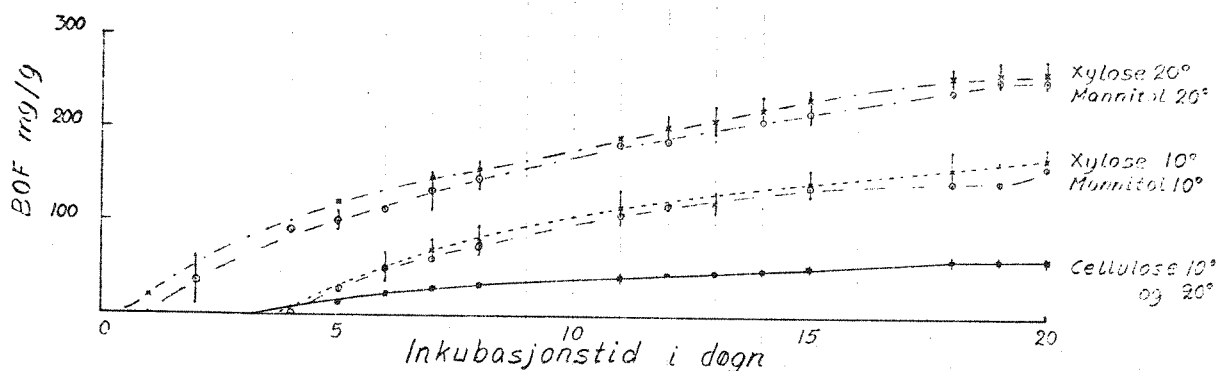
3.2 Nedbrytning av mannitol, xylose, cellulose og pepton

3.2.1 Nedbrytning av mannitol, xylose og cellulose i ferskvann

Den innledende nedbrytbarhetstest med mannitol og xylose i ferskvann viste at inkubasjonstemperaturen har vesentlig betydning for oksydasjonshastigheten. Testprøvene som ble inkubert ved 10°C hadde en betydelig lengre lag-fase (3-4 døgn) enn testprøvene inkubert ved 20°C. BOF₂₀ var ca. 55-60% høyere ved 20°C enn ved 10°C.

Oksydasjonskurvene for mannitol, xylose og cellulose målt i ferskvann er vist i fig. 2.

Fig. 2. Oksygenopptak for mannitol, xylose og cellulose målt i ferskvann ved 10°C og 20°C.



Oksygenopptaket synes å være relativt jevnt under inkubasjonstiden for alle stoffene. Oksydasjon av cellulose gikk som ventet sakte, men jevnt under inkubasjonstiden. Det ble ikke registrert signifikant forskjell i oksygenopptaket ved 10°C og 20°C.

Tabell 2 viser de kjemiske analyseresultater fra biologisk nedbrytning av stoffene etter 20 døgn inkubasjon.

Tabell 2. Biologisk nedbrytning av mannitol, xylose og cellulose i ferskvann ved 10°C og 20°C målt som BOF₂₀ og som reduksjon i KOF og TOC

Stoff → Inkuberingstemperatur →	Mannitol		Xylose		Cellulose	
	10°C	20°C	10°C	20°C	10°C	20°C
KOF ₀ , mg/g	1080	1080	1027	1027	1067	1067
KOF ₂₀ filtrert, "	823	673	727	637	-	-
KOF ₂₀ ufiltrert, "	-	-	-	-	1020	1015
Målt KOF-reduksjon						
mg/g	257	407	300	390	47	52
%	24	38	29	38	4.4	4.8
Målt BOF ₂₀ , mg O/g						
	160	252 [±] 2	168 [±] 12	262 [±] 14	61 [±] 5	63 [±] 3
Målt TOC reduksjon						
mg/g	140	140	130	263	-	-
%	38	38	36	(72)	-	-
TOC reduksjon omregnet til KOF						
mg/g	434	434	347	(702)	-	-

De benyttede omregningsfaktorene f ($KOF = f \cdot TOC$) for mannitol og xylose var henholdsvis 3.1 og 2.7.

Det er god overensstemmelse mellom beregnet reduksjon i KOF og målt KOF-reduksjon for mannitol ved 20°C. For samme stoff ved 10°C synes den målte reduksjon i TOC å være for høy. Den målte KOF-reduksjon ved 10°C utgjør 63% av KOF-reduksjonen ved 20°C. BOF-verdien målt ved 10°C ligger også på 63% av verdien målt ved 20°C. BOF-verdien målt ved 10°C er imidlertid litt for lav (se 2.3), slik at virkelig mengde nedbrutt stoff sannsynlig ligger mellom verdiene funnet ved TOC og KOF-analysen.

For xylose ligger verdiene etter nedbrytning ved 10°C på 76% av 20°C-verdien målt som KOF-reduksjon, 64% av 20°C-verdien målt som BOF₂₀, og 49% av 20°C-verdien målt som TOC. En sammenligning av beregnet og målt KOF-reduksjon viser at TOC-reduksjonen for begge prøver sannsynligvis er for høy. Verdiene for BOF og målt KOF harmonerer med tilsvarende resultater for mannitol. For xylose må man derfor basere seg på verdiene målt som KOF.

For cellulose er det overensstemmelse mellom forholdstallene for BOF og KOF-reduksjon ved 10°C og 20°C. Begge parametre viste liten forskjell i nedbrytbarhet ved de to temperaturer. Den målte BOF₂₀-verdi for cellulose lå imidlertid 20-30% høyere enn den målte reduksjon i KOF. Det er mulig at KOF-analysen ikke er kvantitativ for cellulose, men dette vites ikke med sikkerhet.

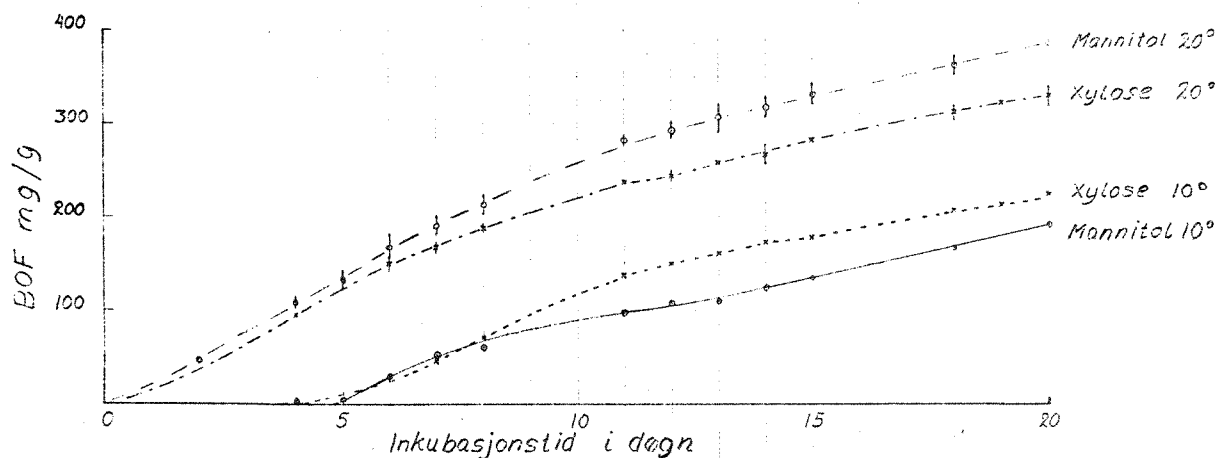
De vurderte nedbrytbarhetsverdier for ferskvann, etter 20 døgns nedbrytningstid er som følger:

	10°C	20°C
Mannitol	24%	38%
Xylose	29%	38%
Cellulose	4.4%	4.8%

3.2.2 Nedbrytning av mannitol, xylose og pepton i sjøvann

Oksydaskjonskurvene for mannitol og xylose i sjøvann ved 10°C og 20°C er vist i fig. 3.

Fig. 3. Oksygenopptak for mannitol og xylose i sjøvann ved 10°C og 20°C.

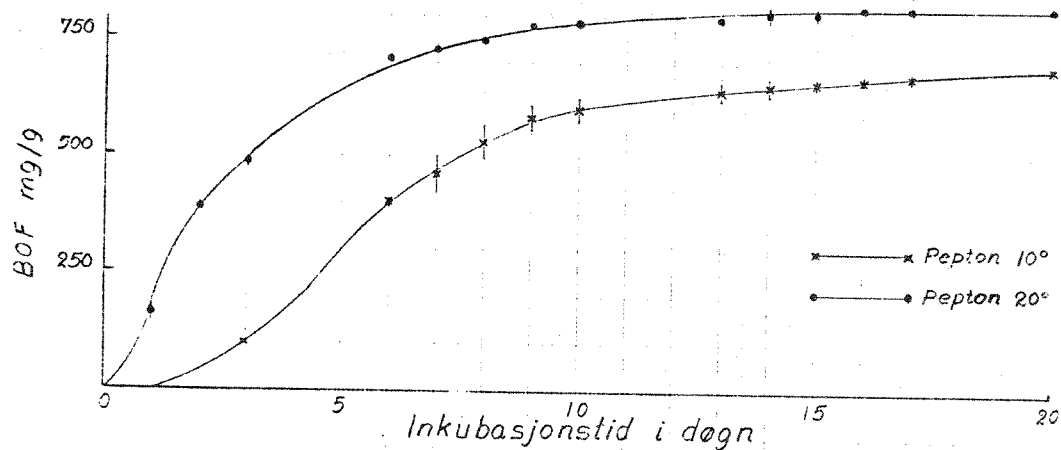


Visulet viste oksydasjonskurvene målt i sjøvann samme utvikling som i ferskvann, men BOF_{20} -verdiene målt i sjøvann var vesentlig høyere. BOF_{20} -verdien for manitol målt ved $10^{\circ}C$ var 50% av BOF_{20} -verdien målt ved $20^{\circ}C$. For xylose ble denne forskjell målt til 68%. Det er imidlertid grunn til å bemerke at ved en inkubasjonstemperatur på $10^{\circ}C$ ble det registrert en lag-fase på hele 4-5 døgn.

Oksygenopptaket under nedbrytning av pepton viste tilnærmet samme utvikling som for glucose/glutamat-standard.

Oksydasjonskurvene for pepton målt ved $10^{\circ}C$ og $20^{\circ}C$ er vist i fig. 4.

Fig. 4. Oksygenopptak for pepton i sjøvann ved $10^{\circ}C$ og $20^{\circ}C$.



For pepton lå BOF_{20} målt ved $10^{\circ}C$ på 85% av verdien målt ved $20^{\circ}C$.

De målte verdier for BOF_{20} er presentert i tabell 3 sammen med data for reduksjon av TOC i løpet av nedbrytningsperioden.

For mannitol må den målte TOC-reduksjon ved $10^{\circ}C$ være gal, mens TOC-reduksjonen for $20^{\circ}C$ -prøver er sannsynlig, vurdert ut fra den beregnede KOF og målt BOF_{20} . Forholdet mellom BOF_{20} verdiene kan da

Tabell 3. Biologisk nedbrytning av mannitol, xylose og pepton i sjøvann ved 10°C og 20°C målt som BOF₂₀ og reduksjon i TOC.

Stoff	Inkub. temp. °C	BOF ₂₀ mg/g	TOC mg/g		Reduksjon i TOC		Omregnet til KOF, mg O/l
			TOC ₀	TOC ₂₀	mg/g	%	
Mannitol	10	182 ⁺³	340	333	7	(2)	22
"	20	387 ⁺³	340	187	153	45	474
Xylose	10	225 ⁺²	387	267	120	31	324
"	20	330 ⁺¹⁰	387	227	160	41	432
Pepton	10	693 ⁺³	350	44	306	87	796
"	20	820 ⁺³	350	24	326	93	848

For pepton er omregningsfaktoren f satt til 2.6, som for glucose/glutamat-standard.

benyttes til å anslå nedbrytbarheten av mannitol ved 10°C, og etter slik beregning blir den 21%. Den beregnede reduksjon i KOF for mannitol, 20°C, var 22% høyere enn den målte BOF₂₀. For xylose ved 10°C var den tilsvarende verdi 44%, ved 20°C 31%.

BOF₂₀-verdien ved 10°C var 68% av 20°C-verdien, og TOC-reduksjonen ved 10°C 75% av 20°C-verdien for xylose. Mannitol og xylose viste nær identisk nedbrytningsgrad i ferskvann. Alle disse vurderinger leder fram til den konklusjon at den målte TOC-reduksjon for 10°C-prøven er litt høy, mens reduksjon målt ved 20°C ligger i riktig størrelsesområde.

For pepton var de målte reduksjoner i TOC ved 10°C og 20°C i overensstemmelse med tilsvarende verdier for glucose/glutaminsyrestandard.

Ser man nærmere på forholdstallene mellom verdier oppnådd ved 10°C og 20°C for BOF₂₀ og TOC-reduksjon for alle testene utført i sjøvann, får man følgende resultater:

Stoff	10°C -BOF	10°C -TOC-reduksjon
	20°C -BOF	20°C -TOC-reduksjon
Glucose/glut.syre	0.83	0.93
Pepton	0.84	0.94
Mannitol	0.47	-
Xylose	0.68	0.75

Det virker som om forholdstallet for TOC-reduksjon ligger 10-20% høyere enn forholdstallet for BOF_{20} . Det er lite sannsynlig at dette skyldes feil i TOC-analysen, det er mer sannsynlig at BOF-verdien målt ved 10°C gjennomgående er for lav (se 2.3). Bedømt på dette grunnlag kan de målte nedbrytbarhetsprosenten basert på TOC-analysene godtas, bortsett fra 10°C -verdien for mannitol som åpenbart må være feil. Den før anslåtte nedbrytbarhet for mannitol ved 10°C (21%, se s. 17) forhøyes imidlertid med 11%, til 23% nedbrytbarhet.

De vurderte nedbrytbarhetsverdier for sjøvann etter 20 døgns nedbrytningstid blir da:

	10°C	20°C
Mannitol	23%	45%
Xylose	31%	41%
Pepton	87%	93%

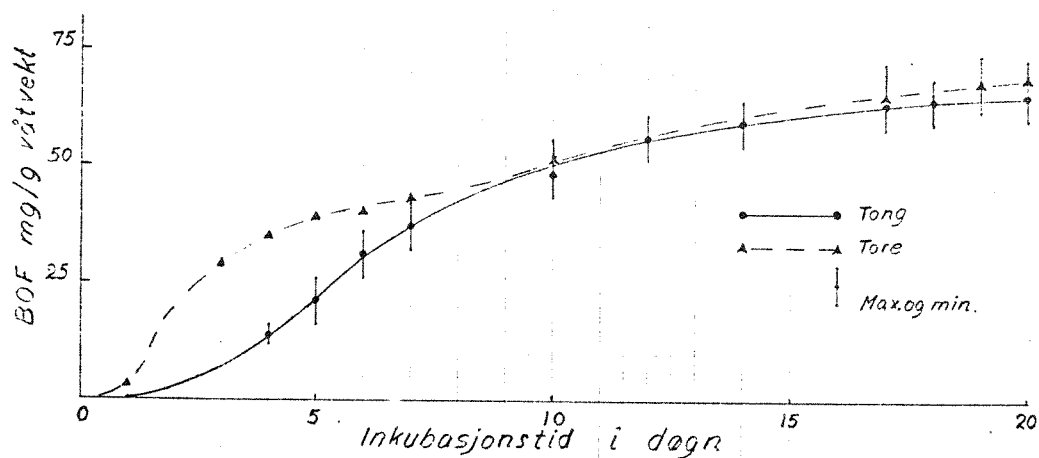
Etter de foregående betraktninger ser det ut til at BOF-verdiene målt ved 10°C ligger ca. 10-11% for lavt. Det antas at dette er et resultat av at apparaturen ikke er konstruert for benyttelse ved så lave temperaturer. Derfor foretas en rettelse av alle BOF-verdier bestemt ved 10°C , ved at de forhøyes med 10% før de benyttes i beregninger i denne rapport.

3.3 Nedbrytning av tang, tare og alginat

Nedbrytningstestene med tang og tare i ferskvann viste ingen signifikante forskjeller i oksygenopptak over 20 døgns inkubasjon.

Oksydasjonkurver for de to stoffer er vist i figur 5.

Fig. 5. Oksygenopptak for tang og tare i ferskvann ved 20°C.



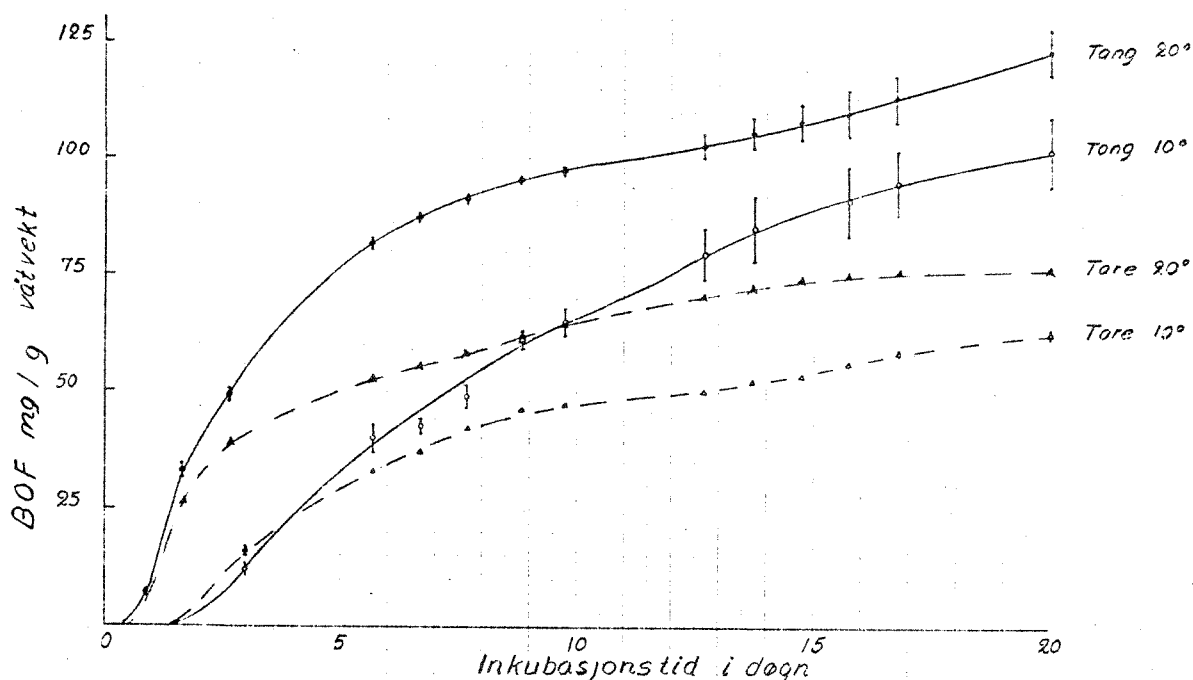
Oksydasjonskurven for tare viste et større opptak av oksygen enn tang i de 5 første døgn, noe som kan skyldes en lettere nedbrytbar fraksjon i førstnevnte plante. Det må imidlertid bemerkes at dette ikke ble registrert i testene utført i sjøvann.

Oksygenopptaket under nedbrytningen av tang og tare ble funnet å være høyere i sjøvann enn i ferskvann. Særlig viste tang et vesentlig større oksygenopptak pr. g. våtvekt.

Oksydasjonskurvene for tang og tare målt ved 10°C og 20°C er vist i figur 6.

BOF₂₀ for tang i ferskvann ble målt til 65 mg O/g våtvekt og i sjøvann til 123 mg O/g ved 20°C. Vi antar at årsaken kan skyldes at sjøvann inneholder mikroorganismer som er bedre egnet til å bryte ned planter som vokser i sjøvann. Slike mikroorganismer kan ikke forventes å være tilstede i vårt standard podemateriale. Oksydasjonskurvene for tang og tare viste at oksygenopptaket ved 10°C lå på ca. 80% av verdiene ved 20°C.

Fig. 6. Oksygenopptak for tang og tare målt i sjøvann ved 10°C og 20°C.

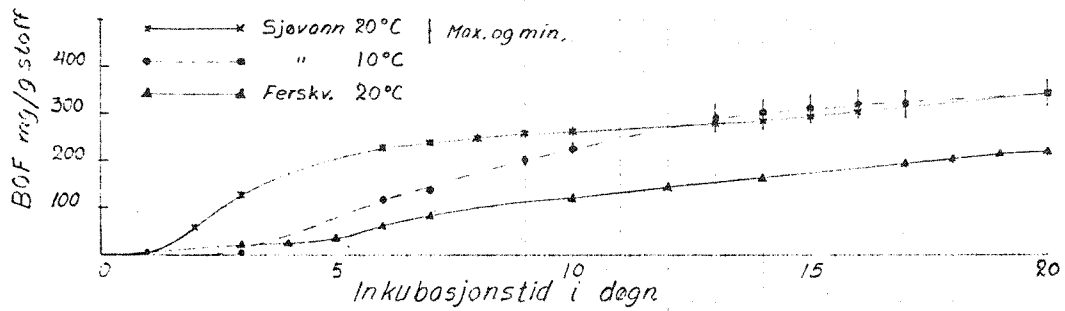


For tang inkubert ved 20°C ble ca. 80% av oksygenforbruket omsatt i de 10 første døgn, mens det ved 10°C inkubasjon ble omsatt ca. 65% i samme tidsrom. De tilsvarende verdier for tare var henholdsvis 85% og 75%.

Ser man på oksygenopptaket for tang pr. gram våtvekt, viste dette seg å være omtrent dobbelt så høyt som i tare, målt ved 10°C. Ved å korrigere for tørrstoffinnholdet (ca. 25% i tang og ca. 13% i tare) blir oksygenforbruket pr. gram tørrstoff omtrent det samme for begge stoffer og verdien ligger på ca. 500 mg O₂/g tørrstoff.

I figur 7 er vist oksygenopptaket for alginat målt i sjøvann ved 10°C og 20°C, og i ferskvann ved 20°C.

Fig. 7. Oksygenopptak for alginat i sjøvann og ferskvann.



Oksygenopptaket i sjøvann var vesentlig større ved 20°C i de første to døgn etter start sammenlignet med 10°C, men etter 13-15 døgn inkubasjon viste begge samme verdi pr. gram stoff.

Oksydationskurvene viser her en tydelig effekt av inkubasjons-temperaturen på nedbrytningshastigheten. Nedbrytningshastigheten for alginat i ferskvann ved 20°C viste seg å være betydelig lavere enn for sjøvann. Begrunnelsen for dette er den samme som for tang og tare, at vårt podemateriale ikke inneholdt de bakterier som er velegnet til å nedbryte alginat.

Analysedata for tang, tare og alginat er presentert i tabellene 4, 5 og 6.

Tabell 4. Biologisk nedbrytning av tang målt som BOF₂₀ og reduksjon i TOC og KOF.

Alle mengdeangivelser er gitt i mg/g våtvekt.

Parameter	10°C Sjøvann	20°C	
		Sjøvann	Ferskvann
BOF ₂₀ mg/g	102 ± 7	123 ± 5	64 ± 5
KOF ₀ mg/g	-	-	279
KOF ₂₀ mg/g	-	-	110 / 195
Filtr./Ufiltr.	-	-	
Målt red. i KOF			
mg/g	-	-	169 / 84
%	-	-	61 / 30
TOC ₀ mg/g	108	108	91
TOC ₂₀ mg/g			
Filtr./Ufiltr.	9 / 29	13 / 41	67 / -
Målt red. i TOC			
mg/g	89 / 79	95 / 68	24 / -
%	82 / 73	88 / 63	26 / -
Beregnet ^x som red. i KOF			
mg/g	273 / 242	291 / 208	74 / -

$$^x \text{Omregningsfaktor } f : \frac{\text{KOF}_{20}}{\text{TOC}_{20}} = \frac{279}{91} = 3.1$$

Tabell 5. Biologisk nedbrytning av tare målt som BOF₂₀ og reduksjon i TOC og KOF.

Alle mengdeangivelser er gitt i mg/g våtvekt.

Parameter	10°C	20°C	
	Sjøvann	Sjøvann	Ferskvann
BOF ₂₀ , mg/g	62 ± 1	77 ± 1	69 ± 4
KOF ₀ mg/g	-	-	137
KOF ₂₀ filt./ufilt.			20 / 59
Målt red. i KOF mg/g			117 / 78
%			86 / 57
TOC ₀ mg/g	49	49	49
TOC ₂₀ filt./ufilt.	7 / 16	4.5 / 17	5 / -
Målt red. i TOC mg/g	42 / 33	45 / 32	44 / -
%	86 / 67	91 / 66	90 / -
Beregnet ^x som KOF, mg/g	117 / 92	126 / 92	123 / -

^xOmregningsfaktor f er satt lik $\frac{KOF_0}{TOC_0} = \frac{137}{49} = 2.8$

Tabell 6. Biologisk nedbrytning av alginat målt som BOF₂₀ og reduksjon i TOC og KOF.

Alle mengdeangivelser er gitt i mg/g tørrstoff.

Parameter	10°C	20°C	
	Sjøvann	Sjøvann	Ferskvann
BOF ₂₀ mg/g	342 ± 34	342 ± 14	220 ± 8
KOF ₀ mg/g	-	-	816
KOF ₂₀ filtr.	-	-	521
Målt red. i KOF			
mg/g	-	-	295
%	-	-	36
TOC ₀ mg/g	260	260	334
TOC ₂₀ filtr.	28	38	228
Målt red. i TOC			
mg/g	232	222	106
%	89	85	32
Beregnet ^x som KOF			
mg/g	557	533	254

$$^x\text{Omregningsfaktor } f = \frac{\text{KOF}_0}{\text{TOC}_0} = \frac{816}{334} = 2.4$$

For disse stoffene har vi den ekstra vanskeligheten i vurderingene at TOC ikke er velegnet analysemetode for prøver som inneholder partikulært stoff, samt at vi ikke kan frafiltrere de nydannede bakterier uten samtidig å fjerne partikulært test-stoff. KOF_{20} i ferskvann og TOC_{20} i sjøvann er derfor analysert både på filtrerte og ufiltrerte testporsjoner. For ferskvann kan vi sammenligne TOC, KOF og BOF-verdiene, og det ser ut som om filtrerte testporsjoner gir realistiske verdier for reduksjon i TOC og KOF for alginat. Sammenligner vi de beregnede verdier for reduksjon i KOF i alginat-prøver oppløst i sjøvann, med de målte BOF_{20} verdier, får vi forholdstallet KOF/BOF for $20^{\circ}C$ sjøvann lik 1.56, for $10^{\circ}C$ sjøvann lik 1.63 og for ferskvann lik 1.15. Det virker derfor sannsynlig at man ved filtreringen av sjøvannsprøvene har fjernet noe av teststoffet slik at den målte reduksjon i TOC og beregnet KOF er blitt for høy. Forholdet mellom BOF_{20} -verdiene for alginat i ferskvann og sjøvann benyttes til å anslå sannsynlig reduksjon i TOC. Den beregnede verdi blir da 165 mg TOC/g, og nedbrytbarhetsgraden ca. 50% for alginat i sjøvann ved både $10^{\circ}C$ og $20^{\circ}C$.

Ferskvannsanalysene for tare viser overensstemmelse mellom målt og beregnet reduksjon i KOF for filtrerte prøver, men reduksjonen i oksygenforbrukende stoffer ligger langt over den målte BOF_{20} -verdi. Det er bedre overensstemmelse mellom den målte reduksjon i KOF for ufiltrert prøve og BOF_{20} . KOF-verdien synes å være litt for lav sammenlignet med alginat og tang.

Det ansees derfor sannsynlig at nedbrytbarheten ligger noe over den målte for ufiltrert KOF, ca. på 60%.

Sammenlignes så TOC-reduksjonen i ferskvann og sjøvann ser vi at den målte reduksjon for filtrerte prøver virker sannsynlig i forhold til de målte BOF_{20} -verdier. Sjøvannsresultatene ligger i samme størrelsesområde som ferskvannsresultatet, nær 90% i nedbrytbarhet. For ferskvannsprøvene ble dette vurdert å være for høyt, - partikulært teststoff er også fjernet ved filtreringen. Basert på verdien 60% nedbrytning i ferskvann og forholdet mellom BOF_{20} -verdiene kan sjøvannsverdiene beregnes: for $10^{\circ}C$: 59% og for $20^{\circ}C$ 67% nedbrytbarhet.

Ferskvannsanalysene for tang viser overensstemmelse mellom ufiltrert KOF-reduksjon og målt BOF_{20} -verdi. TOC reduksjon er her bare målt i filtrert prøve, og denne omregnet til KOF, viser dårlig overensstemmelse med den målte KOF-reduksjon i samme filtrerte prøve. Den målte TOC-reduksjon for filtrert ferskvannsprøve ansees derfor som uriktig.

For tare ble ufiltrert prøve ansett å gi mest korrekt resultat, og det samme synes å være tilfelle for tang. KOF-reduksjonen i ferskvannsprøven synes å være realistisk i forhold til BOF_{20} -verdien, sett på bakgrunn av erfaringene høstet under punktet 3.2.2. De målte verdier for TOC-reduksjon i sjøvann for filtrerte prøver gir nedbrytbarhet i ca. samme område som for tare, men disse er vurdert å være for høye. Reduksjonen for ufiltrerte prøver er tydelig beheftet med analysefeil (innhold av partikulært materiale), men størrelsesordenen ved 20°C synes å være korrekt ifølge den oppnådde BOF_{20} -verdi. Basert på forholdet mellom BOF_{20} -verdiene og nedbrytbarhetsgraden funnet for ferskvann, vil man få følgende nedbrytbarhetsverdier for sjøvann:

10°C : 53% 20°C : 58%

De vurderte nedbrytbarhetsverdier for tang, tare og alginat etter 20 døgn nedbrytningstid i ferskvann og sjøvann blir da som følger:

	Sjøvann		Ferskvann
	10°	20°	20°
Tang	53%	58%	30%
Tare	59%	67%	60%
Alginat	50%	50%	36%

En sammenstilling av de oppnådde resultater for alle de testede stoffer i sjøvann er vist i tabell 7.

For cellulose ble nedbrytningen bare målt i ferskvann der det ikke ble funnet forskjell mellom nedbrytningen ved 10°C og 20°C.

Etter 20 døgn var ca. 5% av stoffet nedbrutt, BOF_7/BOF_{14} var 0.67, og $(BOF_{20}-BOF_{15})/5$ var 2 mg O/g-døgn.

Tabell 7. Karakteristikk av nedbrytningsforløpet for de testede stoffer i sjøvann.

Stoff	% nedbrutt stoff etter 20 døgn ved		BOF_7/BOF_{14}^x		For 10°C: $BOF_{20}-BOF_{15}$ 5 døgn
	10°C	20°C	10°C	20°C	mg O/g·døgn
Glucose/Glutamat	87-89	95	0.85	0.91	-
Pepton	87	93	0.82	0.90	8.6
Mannitol	23	45	0.60	0.59	9.4
Xylose	31	41	0.68	0.63	10
Alginat	50	50	0.66	0.83	8.4
Tang	53	58	0.63	0.86	9.6
Tare	59	67	0.82	0.81	10

^xAntall døgn regnet fra det døgn nedbrytningen startet.

4. BEREGNING AV UTSLIPPSTOFFENES OKSYGENFORBRUK

Vi har ikke opplysninger om nedbrytbarhetskarakteristikk for alle utslippsstoffene, og visse antakelser er nødvendig.

4.1 Tare-anlegget

Vi har ikke undersøkt laminaran, men i brev fra oppdragsgiver antas at de løste polysakkarider oppfører seg som alginat, så vi setter laminaran = alginat.

Vi har heller ikke undersøkt nedbrytbarheten av partikulært protein. Det er sannsynlig at dette ikke er så lett nedbrytbart som løst protein. For sikkerhets skyld benyttes samme nedbrytningshastighet som for løst protein, da får man vurdert etter maksimalt oksygenforbruk. For cellulose benyttes verdien funnet i ferskvann.

4.2 Tang-anlegget

Ascophyllan er ikke undersøkt, men xylose som utgjør 25% av ascophyllan er blitt testet. Regnes fucose og natriumuronat å ha samme karakter som xylose, og protein den samme som pepton, kan ascophyllan regnes som om det besto av:

70% "xylose"
12% "pepton"

De partikulære stoffer beregnes som for tare-anlegget.

Det regnes med at utslippene til Karmsundet foregår over hele året, slik at egnede mikroorganismer for nedbrytningen alltid er tilstede. Syv-døgns-oksygenforbruket regnes derfor etter de oppnådde BOF-verdier for 7 døgns nedbrytningstid, altså uten å inkludere den lag-fase vi observerte i våre forsøk.

De beregnede verdier for utslipp fra tang-alginat-anlegget er sammenstilt i tabell 8, og verdiene for tare-alginat-anlegget i tabell 9.

Verdiene for oksygenforbruk er basert på de målte BOF-verdier ved 10°C, men tillagt 10% av de målte verdier i henhold til diskusjon i 2.3 og 3.2.2.

Verdiene for "KOF₀" er delvis basert på målte KOF₀-verdier og delvis på omregnede verdier for TOC₀, basert på formelen $KOF = f \cdot TOC$, som også er benyttet i avsnitt 3.

Teoretisk antall døgn for total nedbrytning av stoffene er basert på den målte nedbrytningshastighet i de 5 siste døgn av inkubasjonsperioden (15 til 20 døgn). Det er naturlig at nedbrytningshastigheten vil avta med tiden. Derfor er de tall som er angitt for teoretisk antall døgn som medgår for total nedbrytning av utslippsproduktene sannsynligvis for lave.

Oksygenforbrukene er angitt etter de oppgitte verdier for tonn utslipp pr. år, selv om utslippene ikke skjer bare 1 gang pr. år. Det antas at oppdragsgiver kan foreta den nødvendige vurdering av korttids- og langtids oksygenforbruk i resipienten ut fra data angitt i tabellene 8 og 9, og opplysningene om utslippsdøgn pr. år og utslippsmengder pr. døgn.

Man må dessuten regne med at partikulært materiale som fiber (cellulose) antakelig vil sedimentere i Karmsundet og kun i liten utstrekning vil bli brakt ut til åpent hav.

Tabell 8. Beregnet oksygenforbruk i sjøvann ved 10°C for utslippene fra tang-
alginat-anlegget.

Utslipp- stoff	Tonn stoff pr. år	Beregnet totalt oksygen- forbruk, tonn "KOF ₀ "	Oksygenforbruket i løpet av		Oksygenfor- bruk pr. døgn fra 15. døgn tonn O/døgn	Teoretisk antall døgn for total nedbrytning etter 14. døgn
			7 første døgn tonn	8.-14. døgn tonn		
1. Alginat	450	726	206	106	7.5	55
Laminaran	440					
Mannitol	700	756	81	54	6.6	94
Ascophyllan:	650					
70% "xylose"	455	467	70	33	2.9	126
12% "pepton"	78	82	45	10	0.7	38
2. Tangpartikler	400 ^x	446	102	60	3.8	75
Protein	870	914	507	111	7.5	40
Fiber(cellu- lose)	600	640	26	13	1.2	500
Tilsammen	4110	4031	1037	387	30.2	-

^xAntas oppgitt som tørrstoff. Forholdet mellom våtvekt og tørrstoff er beregnet etter opplysningen om at tang inneholdt 25% tørrstoff.

Tabell 9. Beregnet oksygenforbruk i sjøvann ved 10°C for utslippene fra tare-
alginat-anlegget.

Utslipp- stoff	Tonn stoff pr. år	Beregnet totalt oksygen- forbruk, tonn "KOF" 0	Oksygenforbruket i løpet av		Oksygenfor- bruk pr. døgn fra 15. døgn tonn 0/døgn	Teoretisk antall døgn for total nedbrytning etter 14. døgn
			7 første døgn tonn	8.-14. døgn tonn		
1.						
Alginat	360	498	141	73	5.6	51
Laminaran	250					
Mannitol	750	810	87	58	7.8	85
2.						
Tarepartikler	350 ^x	369 494 534	119 274 22	26 61 11	3.9 4.4 1.1	58 36 456
Protein	470					
Fiber (cellu- lose)	500					
Tilsammen	2680	2705	643	229	22.8	-

^xAntas oppgitt som tørrstoff. Forholdet mellom våtvekt og tørrstoff er beregnet etter opplysningen om at tare inneholdt 13% tørrstoff.