

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN

0-96/77

KULLFYRT KRAFTVERK

Vannforurensninger ved lagring av kull og deponering av aske.

Rapport 1 :

Utvasking av kull- og askeprøver. Kjemiske
analyser og biologiske tester på utvasket vann.

17. august 1978.

Saksbehandler : Øivind Tryland
Medarbeidere : Lasse Berglind
Harry Efraimsen
Magne Grande
Lars Kirkerud
Sven Torsten Källqvist
Brage Rygg

Instituttetsjef : Kjell Baalsrud

ISBN 82-577-0080-0

FORORD

Statskraftverkene, NVE, engasjerte NIVA høsten 1977 til å foreta undersøkelser av mulige vannforurensninger i forbindelse med lagring av kull og deponering av aske ved kullfyrte kraftverk. I den forbindelse er det foretatt kjemiske og biologiske undersøkelser av vann som har vært i kontakt med kull- og askeprøver. Resultatene er samlet i denne rapporten.

Det er også foretatt befaringer til tre kullfyrte kraftverk i Danmark og ett kraftverk i England. I tillegg er det avlagt besøk ved Vandkvalitetsinstituttet (VKI) i København, I/S Midtkraft i Århus samt Central Electricity Generating Board (CEGB) i London. Det vises til separate reiserapporter.

Kontaktpersoner i NVE har vært varmekraftsjef Ingvald Haga og overingeniør Tor Føyn. En spesiell takk rettes til sivilingeniør B. Colliander ved I/S Midtkraft for oversendelse av kull- og askeprøver og til overingeniør Ole Krogh og sivilingeniør Sven Dige Pedersen (VKI) samt til Mr. E. Usher og Mr. L. K. Johnson ved CEGB i London.

De enkelte avsnittene som omtaler de biologiske undersøkelsene ved NIVA er skrevet av: fil.kand. Sven T. Källqvist (algester, kap. 5.1), meieritekniker Harry Efraimsen (bakteriologiske tester, kap. 5.2), cand.real. Brage Rygg (tester med blåskjell og krepsdyr, kap. 5.3), cand.real. Lars Kirkerud (tester med kutling, kap. 5.4) og cand.real. Magne Grande (tester med laksefisk, kap. 5.5). Ingeniør Lasse Berglind har utført analysene av polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Sentralinstitutt for industriell forskning har foretatt analysene av aluminium, antimon, arsen, kvikksølv, molybden og vanadium på vannprøvene. De øvrige vannanalysene er utført etter standardmetoder ved NIVA.

Blindern, 25. april 1978.

Øivind Tryland
Øivind Tryland
Cand.real.

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
FORORD	2
1. INNLEDNING	6
2. BESKRIVELSE AV KULL- OG ASKEPRØVER	7
2.1 Opprinnelse	7
2.2 Analyser av kull- og askeprøver	7
3. UTVASKING AV KULL- OG ASKEPRØVER	9
3.1 Generelt	9
3.2 Eksperimentelt	9
3.3 Observasjoner	12
3.4 Prøver av utvasket vann	12
4. KJEMISKE ANALYSERESULTATER FOR VANNPRØVER	14
4.1 Delprøver	14
4.2 Blandprøver	18
4.2.1 Vurdering av analyseresultater (tabell 7)	20
4.3 Analyser av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)	21
4.4 pH i blandinger med sjøvann	23
5. BIOLOGISKE UNDERSØKELSER MED UTVALGTE TESTORGANISMER	24
5.1 Algetester	24
5.1.1 Metodikk	24
5.1.2 Resultater	24
5.1.3 Konklusjon	25
5.2 Bakterier (heterotrofe mikroorganismer)	28
5.2.1 Innledning	28
5.2.2 Eksperimentelt	28
5.2.3 Resultater	29
5.2.4 Konklusjon	31
5.3 Blåskjell og krepsdyr (amfipoder)	35
5.3.1 Utførelse og resultater	35
5.3.2 Konklusjon	37
5.4 Kutling	37
5.4.1 Utførelse	37
5.4.2 Resultater	38
5.4.3 Konklusjon	38

INNHALDSFORTEGNELSE (forts.)

	Side
5.5 Laksefisk	41
5.5.1 Metoder	41
5.5.2 Resultater	41
5.5.3 Konklusjon	41
6. VANNMENGDER	43
7. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER	44
REFERANSER	47

TABELLFORTEGNELSE

1. Analyseresultater for kull- og askeprøver (IFA, 1978).	8
2. Utvasking av kull- og askeprøver. Dusjetid og vannmengde tilført.	11
3. Prøver av utvasket vann.	13
4. Analyseresultater for fraksjoner av utvasket vann.	14
5. Stoffmengder utløst i 50 l vann.	17
6. Analyseresultater av de første 10 l utvasket vann samt prøve fra kullager i Århus.	18
7. Analyseresultater av utvasket vann og vann brukt til utvaskingene.	19
8. PAH i blandprøver.	22
9. pH i blandinger av A-prøver og sjøvann.	23
10. Algetester. Konsentrasjon som ga 50 % reduksjon av veksthastighet.	25
11. Avlesningsverdier for oksygenopptak fra toksitets-test med vann fra aske (A) og kull (K).	34
12. Blåskjell og krepsdyr (amfipoder).	36
13. Krepsdyrarter benyttet i biotestene.	36
14. Virkning av vannprøver på sandkutling. Levetid i forsøksperioden (4døgn) og konsentrasjonsområde for 4 d - LC ₅₀ .	40
15. Analyser av vann fra kontrollforsøk med sandkutling.	40

TABELLFORTEGNELSE (forts.)

	Side
16. Virkning av vannprøver på laks. Midlere levetid i forsøksperioden (4 døgn) og konsentrasjonsområde for 4 d-LC ₅₀ .	42
17. pH-verdier i løsninger av A1, A2 og A3.	42

FIGURFORTEGNELSE

1. Utvasking av aske- og kullprøver.	10
2. Løst materiale i fraksjoner av utvasket vann.	16
3. Effekten av destillert vann og vannprøvene K1, K2, K3 på veksten av alger i sjøvannsmedium.	26
4. Effekten av vannprøvene A1, A2, A3 på veksten av alger i sjøvannsmedium.	27
5. Aktivitetskurver for vann fra utvasking av askeprøver.	32
6. Aktivitetskurver for vann fra utvasking av kullprøver.	33

1. INNLEDNING

Norges vassdrags- og elektrisitetsvesen (NVE), Statskraftverkene, henvendte seg høsten 1977 til Norsk institutt for vannforskning (NIVA) angående vannforurensninger i forbindelse med lagring av kull og deponering av aske ved kullfyrt kraftverk. Bakgrunnen for henvendelsen var at NVE vil, på anmodning fra departementet, søke om konsesjon for et kullfyrt kraftverk. NVE ønsket derfor å få utredet vannforurensningsmessige spørsmål i forbindelse med lagring av kull og deponering av aske.

NIVA oversendte i november 1977 et programforslag for de typer bakgrunnsundersøkelser som da var ansett nødvendige. Opplegget for undersøkelsene ble nærmere avklart på møte i NVE 24.11.1977, og det ble avtalt å foreta utvaskinger av kull og askeprøver. I tillegg ble det planlagt å få oversendt drensvann fra kull- og askedeponier ved et kullfyrt kraftverk i England. For å klarlegge sammensetning og virkning av vann som har vært i kontakt med aske/kull ble det foreslått kjemiske analyser og biologiske tester på utvalgte organismer.

Et omarbeidet programforslag ble oversendt NVE 30.11. 1977. NVE aksepterte programforslaget i brev av 21.12.1977.

Prøvene av kull og aske som er benyttet er oversendt fra I/S Midtkraft i Århus. Tre typer kull og de tilsvarende typer aske er brukt i undersøkelsene.

Vannprøver fra et kullfyrt kraftverk i England skulle ifølge avtaler med CEGB i London vært oversendt i februar 1978. På grunn av visse vanskeligheter med hensyn til oversendelsen, foreligger ikke disse prøvene ennå. Det er derfor tatt sikte på å rapportere resultatene fra undersøkelsene av disse prøvene i en egen rapport.

Undersøkelsene er forøvrig utført som planlagt.

I forbindelse med dette prosjektet er det innsamlet en del aktuell litteratur og publikasjoner. Noe litteratursammendrag er imidlertid ikke tatt med i denne rapporten.

2. BESKRIVELSE AV KULL- OG ASKEPRØVER

2.1 Opprinnelse

De tre typer kull- og askeprøver som er oversendt fra I/S Midtkraft, Århus og brukt i undersøkelsene er:

- K I : Kull fra Polen: Brukt ved I/S Midtkrafts kraftverk i Århus.
- K II : Kull fra Vest-Kanada: Brukt ved Studstrupværket - I/S Midtkraft.
- K III: Kull fra Sør-Afrika : "
- A I : Aske av polske kull. Fra I/S Midtkrafts kraftverk i Århus.
- A II : Aske av vest-kanadiske kull. Fra Studstrupværket - I/S Midtkraft.
- A III: Aske av sør-afrikanske kull. " " " "

Kull fra Polen, Kanada og Syd-Afrika ble brukt ved kraftverkene da det var aktuelt å få oversendt prøvene og disse prøvetypene ble derfor brukt i undersøkelsene.

Askeprøvene er tatt av flyveaske, dvs. aske som er utskilt i verkenes støvrensingsutstyr. Askeprøven A I hadde en noe annen konsistens enn de øvrige. Den var mer grovkornet, hadde mørkere farge og inneholdt mer karbon enn de andre prøvene. Prøve A II og A III var meget finkornede og tørre.

Kull- og askeprøvene ble oversendt NIVA fra I/S Midtkraft i desember 1977 og januar 1978.

2.2 Analyser av kull- og askeprøver

Porsjoner av kull- og askeprøvene ble analysert ved Institutt for atomenergi (IFA). Analyseresultatene er vist i tabell 1. Målingene er ifølge IFA basert på parallellbestemmelser mellom atomabsorpsjonspektroskopi, optisk emisjonsspektroskopi, nøytronaktiveringsanalyse og kjemiske analyser (IFA, 1978).

Tabell 1. Analyseresultater for kull- og askeprøver (IFA, 1978).

Prøve		K			A		
Parameter		K I	K II	K III	A I	A II	A III
Al ₂ O ₃	%	3,1	3,7	4,1	13,5	20,4	23,0
CaO	"	1,16	0,21	0,74	5,52	1,32	4,37
Fe ₂ O ₃	"	1,3	0,17	1,0	7,9	2,0	5,8
K ₂ O	"	0,34	0,13	0,09	1,3	0,67	0,54
MgO	"	0,67	0,07	0,23	2,9	0,38	1,3
Na ₂ O	"	0,07	0,01	0,03	0,71	0,07	0,14
P	"	0,013	0,043	0,007	0,12	0,22	0,047
S	"	0,78	0,46	1,1	0,63	0,17	0,20
SiO ₂	"	6,90	8,28	8,16	25,0	46,8	47,2
TiO ₂	"	0,14	0,20	0,20	0,61	1,1	1,2
Gløderest	"	15,3	13,0	16,0	62,0	73,8	85,8
Ag	ppm	<0,2	<0,2	<0,2	0,8	<0,5	<0,5
As	"	3,0	0,62	7,4	36	4,3	33
B	"	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Ba	"	352	193	172	2670	1210	1065
Cd	"	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Co	"	10	2,2	13	82	20	65
Cr	"	167	32	109	1780	638	457
Cu	"	28	11	10	153	55	54
F	"	80	71	38	65	61	120
Hg	"	0,10	0,07	0,30	0,23	0,16	1,3
I	"	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Mn	"	207	11	48	1088	139	257
Mo	"	10	2,8	8,5	170	53	27
Ni	"	79	10	59	899	258	246
Pb	"	20	20	20	270	80	100
Sb	"	1,3	0,71	0,24	11,6	2,6	1,2
Se	"	2,9	2,3	2,4	7,5	9,1	9,9
Sn	"	< 1	< 1	< 2	8	3	9
Sr	"	52	68	163	285	320	825
Te	"	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Tl	"	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Cl	"	1,6	1,2	2,4	8,9	5,8	12,7
V	"	33	47	33	275	223	203
W	"	1,7	0,5	2	10,1	2,6	8,2
Zn	"	100	30	40	530	70	100
K I		- Polske kull					
K II		- Vest-kanadiske kull					
K III		- Sør-afrikanske kull					
A I		- Aske fra polske kull					
A II		- Aske fra vest-kanadiske kull					
A III		- Aske fra sør-afrikanske kull					

3. UTVASKING AV KULL-OG ASKEPRØVER

3.1 Generelt

For å etterligne utvasking ved nedbør ble kull- og askeprøvene utvasket med surgjort vann. Utvaskingene måtte utføres innendørs, fordi undersøkelserne skulle være avsluttet våren 1978 og det ville ikke være hensiktsmessig å få en "naturlig utvasking" av prøvene ved deponering uten-
dørs om vinteren.

Mengdene faststoff og vann brukt til utvaskingene ble valgt på grunnlag av de nødvendige vannmengder som trengtes for å utføre de biologiske undersøkelserne og kjemiske analysene. Vannmengden tilført hver prøve faststoff er derfor ikke satt i forhold til noen bestemt årlig nedbørmengde pr. areal- eller volumenhet.

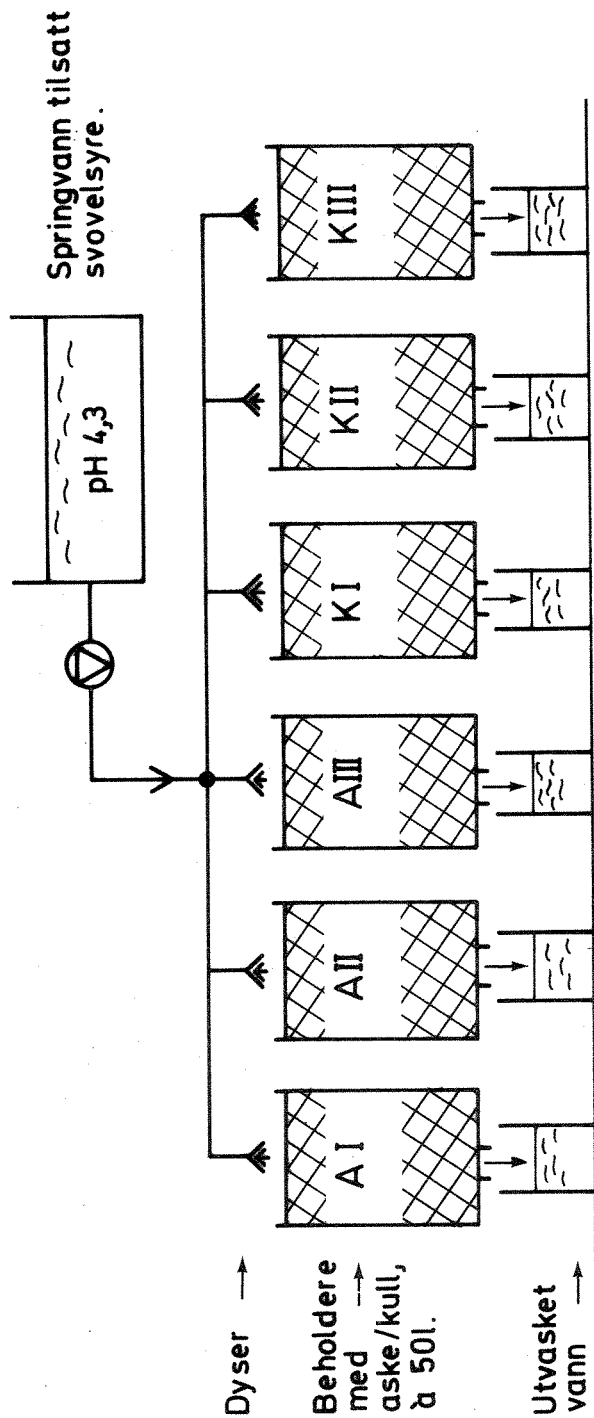
Vannet ble justert til pH 4,3. Denne pH-verdi representerer den midlere surhetsgrad i nedbøren over Sør-Norge i løpet av året. Fortynnet svovelsyre ble brukt til pH-justeringen fordi svovelsyre er den dominerende syre i nedbøren (SNSF. Fagrapport 6/76. Mars 1976).

3.2 Eksperimentelt

Ved utvaskingene av kull- og askeprøvene ble 50 l av hver av prøvene A I, A II, A III, K I, K II og K III fylt i 60 l polyetylenbeholdere. Beholderne var gjennomhullet i bunnen og over bunnen var det lagt en finmasket nylonduk. Beholderne var sylindereformete med en indre diameter på 0,35 m. Høyden med kull/aske var ca. 0,5 m i beholderne. En skisse av opplegget er vist i figur 1.

Vannet som ble tilført beholderne var tappet fra NIVAs interne plastrørledningsnett. Dette vannet hadde ikke passert kobberrør. I forsøk med ferskvannsfisk brukes rutinemessig denne vanntypen for kontroll. 1 N svovelsyre ble tilsatt vannet i en samletank inntil pH 4.3 ± 0.1 . pH ble kontinuerlig registrert med en skriver.

Fig.1. Utvasking av aske- og kullprøver.



Tabell 2. Utvasking av kull- og askeprøver. Dusjetid og vannmengde tilført.

Prøve aske/kull	A I	A II	A III	K I	K II	K III
Vanntilførsel liter/time	3,6	3,0	3,9	3,6	3,0	3,2
Dusjetid 26.1. 1978	6	6	6	6	6	6
timer/dag 27.1. "	6	6	5	6	6	6
30.1. "	5,5	5,5	2,5	3	5,5	3
31.1.	4	4	4	4	4	4
1.2. "	0	4	4	0	4	0
2.2. "	0	3	0	0	0	0
Samlet dusjetid timer pr. prøve	21,5	28,5	21,5	19	25,5	19
Tilført vannmengde liter pr. prøve	77	86	84	68	77	61

Fra samletanken ble vannet pumpet gjennom dyser som var plassert like over hver beholder. Vannet ble tilført som en finfordelt dusj. Dusjingen foregikk diskontinuerlig i løpet av ca. 1 uke inntil det var oppsamlet 50 l vann for hver beholder. Tabell 2 viser dusjetid, vannmengde tilført pr. time og vannvolumet påført hver beholder. Vannet som hadde trengt igjennom kull- og askeprøvene ble oppsamlet i 10 l beholdere plassert under beholderne med faststoff.

3.3 Observasjoner

Kull- og askeprøvene adsorberte ulike mengder med vann. I noen av beholderne trengte også vannet så sakte igjennom at det samlet seg et lag med vann på toppen av asken/kullene. Det gjaldt særlig prøvene A II, A III og K II. I prøvene A I, K I og K III passerte vannet lettere igjennom. Vannmengden som ble tilført pr. tidsenhet var i området 3-4 l/time, den varierte noe fra den ene beholder til den andre.

Tiden som trengtes for å få oppsamlet 50 l fra hver beholder er angitt som "dusjetid" i tabell 2. Målingene viste at vannet passerte raskest gjennom prøvene K I og K III, og mest langsomt gjennom A II og K II.

Vannmengdene tilført de enkelte beholderne før det kom noe vann igjennom, er et mål for hvor store mengder vann kull/aske-prøvene adsorberer.

Disse vannmengdene var:

A I	ca.	23 liter	-	46 %
A II	"	35 "		70 "
A III	"	27 "		54 "
K I	"	8 "		16 "
K II	"	25 "		50 "
K III	"	10 "		20 "

Askeprøven A II adsorberte størst vannmengde. Den tok opp ca. 70 % av sitt eget volum med vann. Det første vannet som kom igjennom beholderne var klart for alle prøvene. Ved fortsatt utvasking ble vannet fra kullprøven K II sterkt brunt, mens de andre prøvene var klare. Askevannprøvene var sterkt alkaliske og vannet fra prøve A III ble noe blakket; antagelig på grunn av utfelt kalsiumkarbonat.

3.4 Prøver av utvasket vann.

De første 10 liter oppsamlet vann fra hver av beholderne med kull/aske ble analysert med hensyn på noen enkelte parametre. Analyseresultatene er vist i tabell 6.

Ved utvaskingene ble de første 20 liter, de følgende 20 l og de siste 10 l oppsamlet i separate fraksjoner jfr. tabell 3. Porsjoner av disse delprøvene ble analysert med hensyn på pH, konduktivitet og løst stoff (totalt tørrstoff bestemt på GF/C filtrerte prøver). Analyseresultatene er vist i tabell 4.

De tre fraksjonene av utvasket vann ble slått sammen til en blandprøve for hver av de 6 prøvene faststoff. For eksempel ble delprøvene A 1.1, A 1.2 og A 1.3 i tabell 3 blandet til en blandprøve, A 1. Tilsvarende ble gjort med de øvrige prøvene. Disse blandprøvene ble undersøkt forholdsvis grundig ved kjemiske analyser (kap. 4) og biologiske tester (kap. 5).

I tabell 3 er det vist en oversikt over de delprøvene og blandprøvene som er analyserte.

Tabell 3. Prøver av utvasket vann.

Prøver aske/kull	A I x)	A II	A III	K I	K II	K III
Delprøver, 10 l	A 1.0 ^{x)}	A 2.0	A 3.0	K 1.0	K 2.0	K 3.0
20 l	A 1.1	A 2.1	A 3.1	K 1.1	K 2.1	K 3.1
20 l	A 1.2	A 2.2	A 3.2	K 1.2	K 2.2	K 3.2
10 l	A 1.3	A 2.3	A 3.3	K 1.3	K 2.3	K 3.3
Blandprøve, 50 l	A 1 ^{x)}	A 2	A 3	K 1	K 2	K 3

x) Faststoffprøver har romerske tall (I, II, III), vannprøver har vanlige tall

Hele volumet av blandprøvene ble filtrert gjennom glassfiberfiltre (Whatman GF/C) før de kjemiske analysene og biologiske testene ble foretatt. Alle blandprøvene ble lagret mørkt og kjølig (4-6 °C) på beholdere av polyetylen. Prøver for analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) ble oppbevart på spesialvaskede glassflasker.

4. KJEMISKE ANALYSERESULTATER FOR VANNPRØVER

4.1 Delprøver

Innholdet av løst materiale (totalt tørrstoff), pH og ledningsevne, er vist i tabell 4 for fraksjonene av utvasket vann.

Tabell 4. Analyseresultater for fraksjoner av utvasket vann.

Prøve	Volum l	Surhetsgrad pH	Konduktivitet $\mu\text{S/cm}$	Total tørrstoff x) mg/l
A 1.1	20	10,9	7200	6600
" 2	20	12,1	3900	2900
" 3	10	11,2	1500	1300
A 2.1	20	11,2	1800	1700
" 2	20	11,2	780	610
" 3	10	11,1	570	340
A 3.1	20	12,3	8400	4000
" 2	20	12,6	9100	5200
" 3	10	12,6	8550	5600
K 1.1	20	7,5	1600	1500
" 2	20	7,8	540	510
" 3	10	7,9	370	320
K 2.1	20	7,3	560	440
" 2	20	7,5	89	140
" 3	10	7,4	64	200
K 3.1	20	7,3	1600	1600
" 2	20	7,5	930	790
" 3	10	7,7	500	420

x) Totalt tørrstoff er bestemt på filtrerte prøver.

pH

Analyseresultatene i tabell 4 viser at utvaskingen av askeprøvene førte til sterkt alkalisk vann. Prøvenes pH var i området 10,9 - 12,6. Prøvene fra utvaskingen av askeprøven A III (aske av sør-afrikanske kull) hadde høyest pH.

Utvasking av kullprøvene viste at pH var nær nøytral. Høyeste og laveste pH i de enkelte prøvene var henholdsvis 7,9 og 7,3.

Konduktivitet

Konduktiviteten uttrykker innholdet av løste salter i vannprøvene. Verdiene var meget høye for askeprøvene A I og A III. For prøve A III økte konduktiviteten under utvaskingen. For prøve A II var verdiene betydelig lavere og var omtrent på samme nivå som for kullprøvene K I og K III. Analysene tydet på at minstemengder salter ble utvasket fra prøven K II.

Totalt tørrstoff

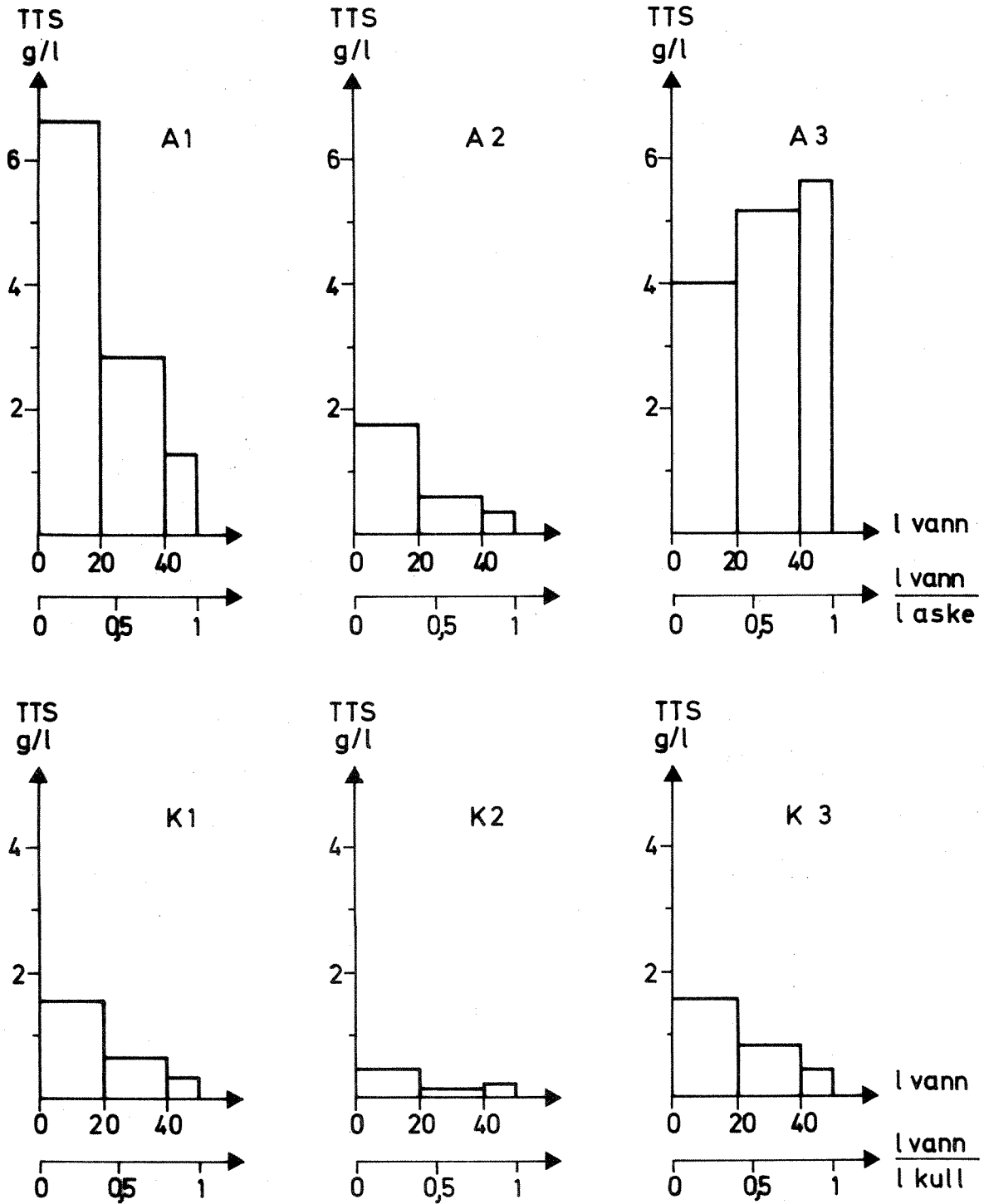
Innholdet av totalt tørrstoff fulgte det samme mønster som verdiene for konduktivitet. Variasjonene i innholdet av løste forbindelser i de enkelte prøver (totalt tørrstoff bestemt på GF/C filtrerte prøver) er illustrert i figur 2.

Den ene abscissen angir volumet vann oppsamlet, mens den andre abscissen viser forholdet mellom volumet vann oppsamlet og volumet kull/aske i beholderne (50 l-prøvevolum faststoff (PVF)).

Mengden løst stoff avtok under utvaskingen av prøvene A I, A II, K I, K II og K III, mens verdiene økte for prøven A III.

Stoffmengden som er utløst etter at 1 PVF (50 l) vann har trengt gjennom aske/kullprøvene er vist i tabell 5.

Fig.2. Löst materiale i fraksjoner av utvasket vann.



Tabell 5. Stoffmengder utløst i 50 l vann.

Prøve faststoff	A I	A II	A III	K I	K II	K III
Stoffmengde løst, kg	0,200	0,050	0,240	0,040	0,014	0,050
Løst, % x)	0,20	0,05	0,24	0,04	0,014	0,05

x) Beregnet i forhold til totale faststoffmengde, ca. 100 kg pr. beholder

Målingene viste at det ble utløst 4 til 8 ganger så stor stoffmengde av askeprøvene som av kullprøvene.

Det er også foretatt noen kjemiske analyser av de første 10 l vann som trengte gjennom beholderne med aske/kull. Analyseresultatene for disse prøvene er vist i tabell 6.

I forbindelse med en befaring til kullkraftverk i Danmark i desember 1977 ble det tatt en vannprøve fra kullageret til I/S Midtkrafts kullfyrte kraftverk i Århus. Prøven ble tatt nede i en grop i kullageret der det hadde samlet seg noe vann. Analyseresultatene for denne prøven er også vist i tabell 6. Prøven er et eksempel på hvordan vann som har stått i kontakt med kull under naturlige forhold kan være.

Tabell 6. Analyseresultater av de første 10 l utvasket vann samt prøve fra kullager i Århus.

Parameter	Askeprøver			Kullprøver			Kull- lager i Århus
	A1,0	A2,0	A3,0	K1,0	K2,0	K3,0	
Surhetsgrad, pH	10,8	10,9	12,7	7,6	4,5	6,9	7,5
Konduktivitet, $\mu\text{S/cm}$	10800	2300	10700	2400	1700	2050	5600
Sulfat, $\text{mg SO}_4/\text{l}$	9900	2400	1000	3600	2400	3300	3100
Krom, total, $\mu\text{g Cr/l}$	430	170	1950	2	1	2	3
Jern, $\mu\text{g Fe/l}$	95	140	95	15	30	15	15
Kobber, $\mu\text{g Cu/l}$	40	8	9	11	40	12	21
Sink, $\mu\text{g Zn/l}$	10	10	15	35	470	90	45
Kadmium, $\mu\text{g Cd/l}$	3	0,6	0,1	0,4	1	0,2	2
Bly, $\mu\text{g Pb/l}$	34	1	1	2	1	1	44

Prøven fra kullageret i Århus hadde høyere konduktivitet og blyinnhold enn prøvene fra utvasking av kull. Forøvrig lignet denne prøven på K-prøvene i tabell 6.

Krominnholdet i askeprøvene var forholdsvis høyt, det gjaldt særlig prøve A3,0 (1950 $\mu\text{g Cr/l}$, totalt Cr). For øvrig inneholdt prøve A1,0 og prøven fra kullageret noe bly, henholdsvis 34 og 44 $\mu\text{g Pb/l}$.

4.2 Blandprøver

Analyseresultatene for utvasket vann er vist i tabell 7. Til sammenligning er det også foretatt analyser av vannet som ble brukt til utvaskingene.

Alle analyseresultatene vist i tabell 7 er utført på GF/C filtrerte prøver. En av prøvene, K 2, var sterkt brunfarget både før og etter filtreringen. Mikroskopering viste at det var små partikler i prøven. Partiklene utfeltes ikke ved henstand. Ved tilsetning av lut til en porsjon av K 2 koagulerte partiklene og vannfase ble klar.

Tabell 7. Analyseresultater av utvasket vann og vann brukt til utvaskingene.

Parameter	A 1	A 2	A 3	K 1	K 2	K 3	MAR ^{x)}
Alkalitet (pH 4,5) ml 0,1 N HCl	65	47	707	8,7	0,9	7,5	0,1
Farge, mg Pt/l	13	0	33	10,5	4980	18,5	24
Konduktivitet, µS/cm	4970	1200	8890	1040	330	1150	72
Surhetsgrad, pH	11,4	10,9	12,4	7,3	7,5	7,4	7,0
Total gløderest mg/l	3900	900	2800	790	250	980	64
Totalt tørrstoff mg/l	4100	990	3600	900	310	1100	82
Cyanid, mg CN/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fenoler, mg/l	<0,002	<0,002	0,011	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fosfat, orto mg P/l	0,003	0,004	<0,002	<0,002	0,048	<0,002	<0,002
Karbon, organisk mg C/l	4,2	2,3	4,0	1,9	10,1	2,9	4,9
Karbon, uorganisk mg C/l	3,7	2,6	1,8	9,8	0,9	9,0	0,7
Klorid, mg Cl/l	30	6	10	15	14	4	9
Nitrat, mg N/l	0,21	0,39	0,14	0,16	0,06	0,07	0,22
Sulfat, mg SO ₄ /l	2200	460	850	470	160	600	10
Aluminium, mg Al/l	0,2	1,2	0,1	<0,1	1,3	<0,1	0,1
Antimon, mg Sb/l	<0,004	0,061	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Arsen, mg As/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Bly, mg Pb/l	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	0,002	<0,001	-
Jern, mg Fe/l	0,065	<0,010	0,065	0,065	0,300	0,025	0,080
Kadmium, mg Cd/l	0,0003	0,0002	<0,0001	0,0008	0,0006	0,0003	0,0005
Kalium, mg K/l	455	8	9	15	2	3	-
Kalsium, mg Ca/l	200	185	700	107	32	107	4
Kobber, mg Cu/l	0,035	0,003	0,002	0,006	0,007	0,007	0,006
Kobolt, mg Co/l	0,008	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,014	-
Krom, total mg Cr/l	0,35	0,09	0,85	<0,001	0,002	<0,001	0,002
Kvikksølv, mg Hg/l	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Magnesium, mg Mg/l	1,0	1,0	0,1	29	13	46	0,5
Mangan, mg Mn/l	0,003	0,001	0,004	0,005	0,075	0,029	0,055
Molybden, mg Mo/l	1,0	2,0	0,9	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
Natrium, mg Na/l	560	4	10	30	4	14	1
Nikkel, mg Ni/l	0,007	0,004	0,004	0,008	0,006	0,014	0,004
Silisium, mg SiO ₂ /l	21	24	<1	3	6	3	3,5
Sink mg Zn/l	0,025	<0,01	<0,01	0,025	0,080	0,045	0,030
Sølv, mg Ag/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Vanadium, mg V/l	0,8	2,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

x) Prøve av vann brukt til utvaskingene, ikke tilsatt svovelsyre.

4.2.1 Vurdering av analyseresultater (tabell 7)

Alkaliteten viser at prøve A 3 skilte seg ut. Den har et betydelig høyere innhold av alkaliske komponenter enn de øvrige prøvene. Analysene av pH viser også dette. Verdiene for konduktivitet, totalt tørrstoff og total gløderest viser at det er utvasket varierende mengder uorganiske salter. Utvaskingen av prøve A II ga mindre alkalier og betydelig mindre mengder salter enn utvasking av prøvene A I og A III. Dette kan skyldes at askeprøven A II hadde et lavere innhold av alkalimetaller enn de øvrige askeprøvene (jfr. faststoffanalyser i tabell 1).

De positive ioner som utvaskes er i hovedsak natrium, kalium og kalsium. Sulfat og hydroksyl er de dominerende anioner. Karbonater (uorganisk karbon) og klorid finnes også, men konsentrasjonene er ubetydelige i forhold til sulfat. Grunnen til at det er påvist såvidt små mengder karbonater ved utvasking av askeprøvene kan skyldes metning av kalsiumkarbonat ved høy pH.

Innholdet av tungmetaller i vannprøvene var gjennomgående lavt både for A- og K-prøvene. Av tungmetallene ble bare krom, molybden og vanadium registrert med konsentrasjon over det som kan ventes i upåvirket overflatevann her i landet. Det var tilfelle i noen av A-prøvene (tabell 7). Krom, vanadium og molybden danner ikke spesielt tungtløselige hydroksyder i alkalisk løsning i motsetning til de fleste andre tungmetaller. Det kan være årsaken til de forholdsvis høye konsentrasjonene.

Kvikksølv ble ikke påvist i noen av prøvene. Innholdet av kadmium og bly var også lavt, dvs. mindre enn 3 µg/l. Konsentrasjonene av mangan, jern, nikkel, kobber og sink var for de fleste elementene betydelig lavere enn 100 µg/l, og var stort sett sammenliknbare med de verdier som ble funnet i inngående vann (MAR).

Cyanider ble ikke registrert. I prøve A 3 ble det registrert spor av fenoler, 11 µg/l. Innholdet av fosfat og nitrat var lavt for alle prøvene. Innholdet av organisk og uorganisk karbon var også lavt. Prøve K 2 hadde høyest innhold av organisk karbon, 10 mg C/l.

4.3 Analyser av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)

Blandprøvene A 1, A 2, A 3, K 1, K 2 og K 3 ble analysert med hensyn på polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Dette er en stoffgruppe som i den senere tid har fått økt oppmerksomhet på grunn av at en del forbindelser innenfor stoffgruppen er kreftfremkallende.

Ved analysene ble prøvene først tilsatt indre standarder (3,6 dimetyl-fenantren + β - β binaftyl) og ekstrahert med syklohexan. Ekstraktet ble deretter rensset med dimetylformamid (DMF) og vann. Ekstraktet ble injisert på gasskromatograf med kapillærkolonne. Identifiseringen ble utført ved å sammenlikne retensjonstidene med standarder. Kvantifiseringen ble foretatt på grunnlag av mengdene tilsatt indre standarder.

Analyseresultatene er vist i tabell 8.

De totale mengdene PAH påvist i prøvene av utvasket vann var betydelig større enn for upåvirkede vassdrag i Norge. Mengdene er imidlertid i omtrent samme konsentrasjonsområde som for vannprøve tatt fra Akerselven i Oslo i januar 1977 (NIVA-rapport 0-5/76). Prøven K 2 skilte seg noe ut fra det øvrige.

Ingen av de påviste forbindelsene i tabell 8 hører til gruppen av PAH-forbindelser som er kreftfremkallende. Benzo(a)pyren og benzo(c)fenantren er stoffer som har høy carcinogenitet, men disse og lignende forbindelser ble ikke registrert i vannprøvene.

Tabell 8. PAH i blandprøver.

PAH-forbindelse	Konsentrasjoner, µg/l					
	A 1	A 2	A 3	K 1	K 2	K 3
Naftalen		0,08		0,11	0,22	0,13
2-Metylnaftalen	0,06	0,11	0,11	0,12	0,15	0,08
1-Metylnaftalen			0,02			
Bifenyl	0,10			0,07	0,18	0,05
Acenaftalen	0,06		0,22		0,03	0,15
Acenaften	1,22	0,04	1,64	0,17	0,05	0,04
2-Metylbifenyl					0,05	
Dibenzofuran	0,64	0,36	0,77	0,58	1,05	1,25
9-Metylfluoren	0,05		0,09	0,07		
1-Metylfluoren	0,04				0,06	
Dibenzothiofen					0,07	0,03
Fluoren		0,05			0,16	
Fenantren		0,16		0,98		
Antracen	0,39	0,05		0,02	1,40	
Acridin		0,04		0,01		
Carbazol	0,30			0,22	1,64	
2-Metylantracen		0,13			0,11	
Fluoranten					0,09	
Pyren		0,04	0,02		0,04	
Benzo(a)fluoren		0,26	0,01	0,93	0,35	0,22
Benzo(b)fluoren					0,13	
1-Metylpyren		0,42	0,70		0,41	
SUM	2,86	1,74	3,58	3,28	6,19	1,95

4.4 pH i blandinger med sjøvann

I forbindelse med de biologiske undersøkelser i sjøvannsmedium var det nødvendig å vite hvilken pH blandinger av vannprøvene A 1, A 2, A 3 (jfr. kap. 3) og sjøvann ville få. Det ble derfor laget blandinger på 1 %, 10 % og 25 %. Prosenten angir forholdet mellom volumet vannprøve og volumet sjøvann + vannprøve. Resultatene av målingene er vist i tabell 9. Dette var ikke nødvendig for prøvene K 1, K 2 og K 3, fordi disse prøvene var nær nøytrale.

Tabell 9 . pH i blandinger av A-prøver og sjøvann.

Prøvetype	Konsentrasjon, %			
	1 %	10 %	25 %	100 %
A 1	7,7	8,7	9,4	11,4
A 2	7,7	8,2	8,7	10,9
A 3	8,6	9,9	10,5	12,4

Målingene viste at blandingene på 10 % og 25 % av prøven A 3 resulterte i forholdsvis høy pH i blandingene, henholdsvis 9,9 og 10,5. Sjøvannets pH var 7,7.

5. BIOLOGISKE UNDERSØKELSER MED UTVALGTE TESTORGANISMER

5.1 Algetester

5.1.1 Metodikk

Toksisitetstestene ble utført i 50 ml kolbekulturer. NIVA's rutinemetode for denne type vekstforsøk ble benyttet.

Eksponensielt voksende kulturer av to testalger (*Phaeodactylum tricorutum* og *Skeletonema costatum*) ble fortynnet i vekstmedium tilsatt forskjellige konsentrasjoner av vannprøvene A1, A2, A3, K1, K2 og K3. Vekstmediet var sjøvann fra Oslofjorden ved Drøbak tilsatt næringsløsning, (Z8). Konsentrasjonen av næringsløsningen var i alle kulturene 5%. Saliniteten i testløsningen varierte med mengden tilsatt vannprøve. Blandingsforholdene testet var 2 %, 5 %, 10 %, 20 % og 30 % for K-prøvene og 1 %, 2 %, 5 %, 10 % og 20 % for A-prøvene. Prosenten angir forholdet mellom volum vannprøve og volum vekstmedium (sjøvann + næringsløsning).

Det ble også gjort en test hvor destillert vann ble tilsatt vekstmedium for å undersøke effekten av salinitetsforskjellene på veksten av testalgene. Kulturene ble inkubert under konstante lys- og temperaturbetingelser (20 °C). Veksten i kulturene ble målt ved telling av antall algeceller ved starten og etter en dag for kolbene med algen *Phaeodactylum*. Kolbene med algene *Skeletonema* ble tallet ved start og etter tre dager. Antallet alger ble tallet ved hjelp av en elektronisk partikkelteller. Veksthastigheten ved forskjellige konsentrasjoner av vannprøvene som prosent av veksthastigheten i kontrollkulturer uten tilsatt vannprøve ble beregnet.

5.1.2 Resultater

Resultatene av toksisitetstestene er vist i form av dose/respons-kurver i figur 3 og 4. Figur 3 a viser at veksten av testalgene var uavhengig av saliniteten i det konsentrasjonsområde som ble brukt ved testene. Av figur 3 b, c og d går det frem at vannprøvene K1, K2 og K3 hadde ubetydelig effekt på algenes vekst. K3-vannet virket dog noe stimulerende på veksten av *Phaeodactylum*.

Vannprøvene A1, A2 og A3 var mer toksiske enn K1, K2 og K3 (se figur 4). *Skeletonema* var gjennomgående mer ømfintlig enn *Phaeodactylum*. Spesielt stor forskjell i responsen var det på vannprøven A2 som ga 50% reduksjon av veksthastigheten til *Skeletonema* ved konsentrasjonen 2%, men bare ca. 20% reduksjon av veksten til *Phaeodactylum* ved konsentrasjonen 30%. Vannprøvene A1 og A3 var noe mindre toksiske overfor *Skeletonema* enn A2, men mer toksiske overfor *Phaeodactylum* enn prøve A2.

Giftvirkningen kan også uttrykkes kvantitativt som den konsentrasjon som gir 50% reduksjon av veksthastigheten (IC_{50}). Denne konsentrasjon kan man bestemme ut fra dose/respons-kurvene. IC_{50} -verdiene for de forskjellige vannprøvene og testalgene er vist i tabell 10. Verdiene angir volumprosent av hver vannprøve i blandingene av prøve og vekstmedium (sjøvann og næringsløsning).

Tabell 10. Algetester. Konsentrasjon som ga 50% reduksjon av veksthastighet.

Vannprøve	IC_{50} -konsentrasjon (%)	
	<i>Skeletonema</i>	<i>Phaeodactylum</i>
K1	>20	>30
K2	>20	>30
K3	>20	>30
A1	6	20
A2	2	>30
A3	8	12

5.1.3 Konklusjon

Vekstforsøk med vannprøvene K1, K2 og K3 førte til ingen signifikant vekstreduksjon for testalgene *Skeletonema* og *Phaeodactylum* i konsentrasjoner på opptil 20%, respektive 30%.

Vannprøvene A1, A2 og A3 virket hemmende på veksten av *Skeletonema* i konsentrasjoner på over 2%. Vekstreduksjon ble også registrert i 1% fortyning av prøven A2. Virkningene overfor testalgen *Phaeodactylum* var mindre markerte.

Fig. 3. Effekten av destillert vann og vannprøvene K1, K2, K3 på veksten av alger i sjøvannsmedium.

x—x *Phaeodactylum*
●- - - ● *Skeletonema*

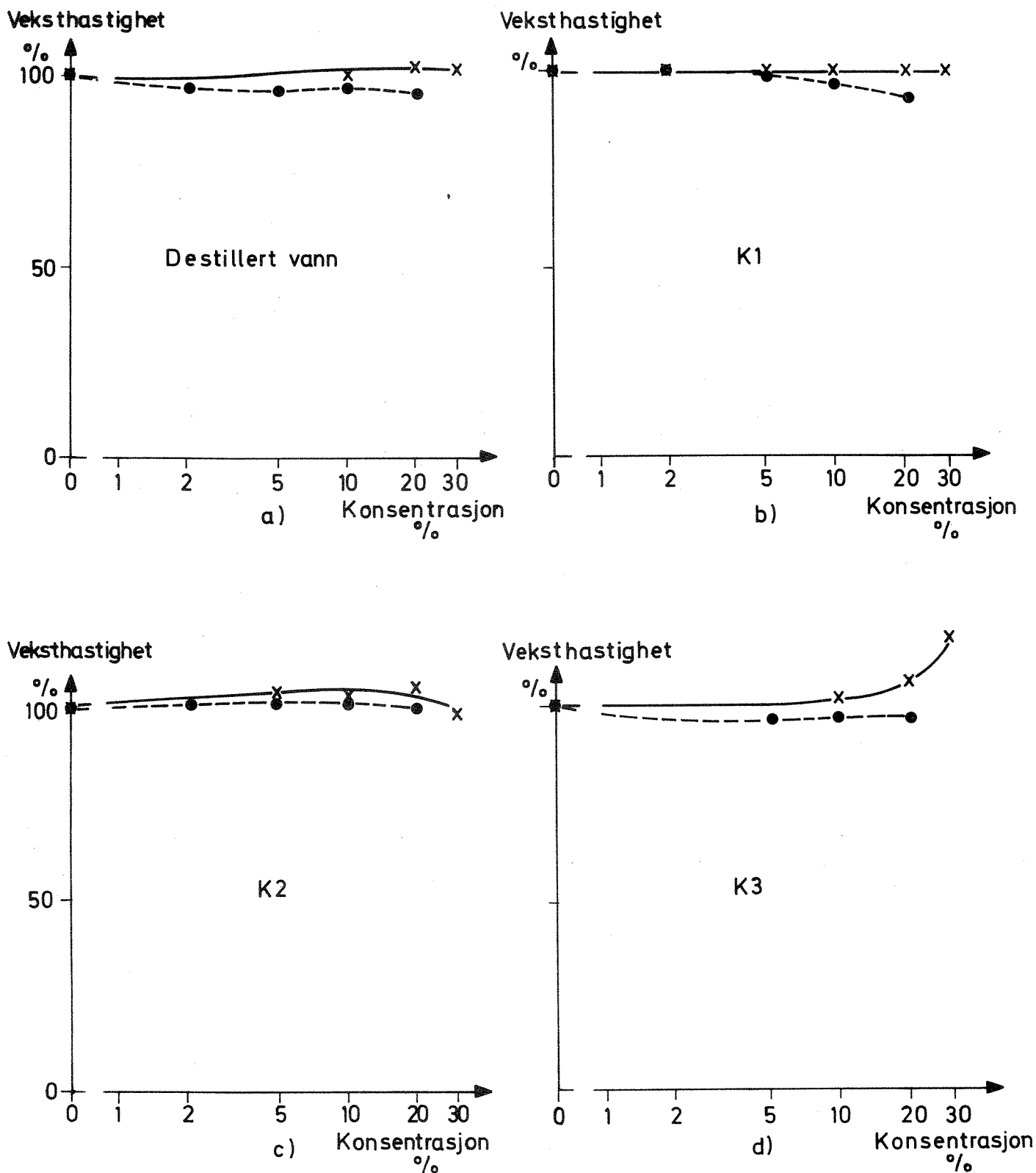
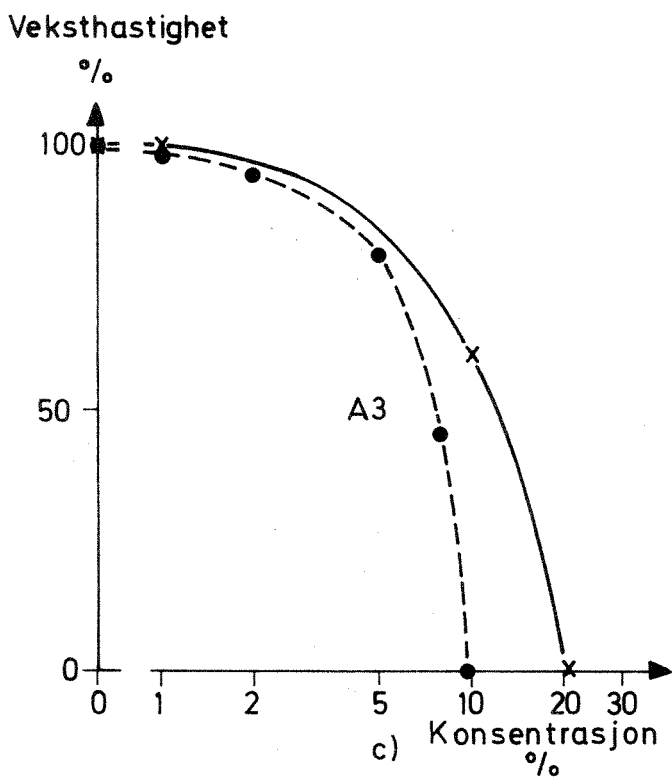
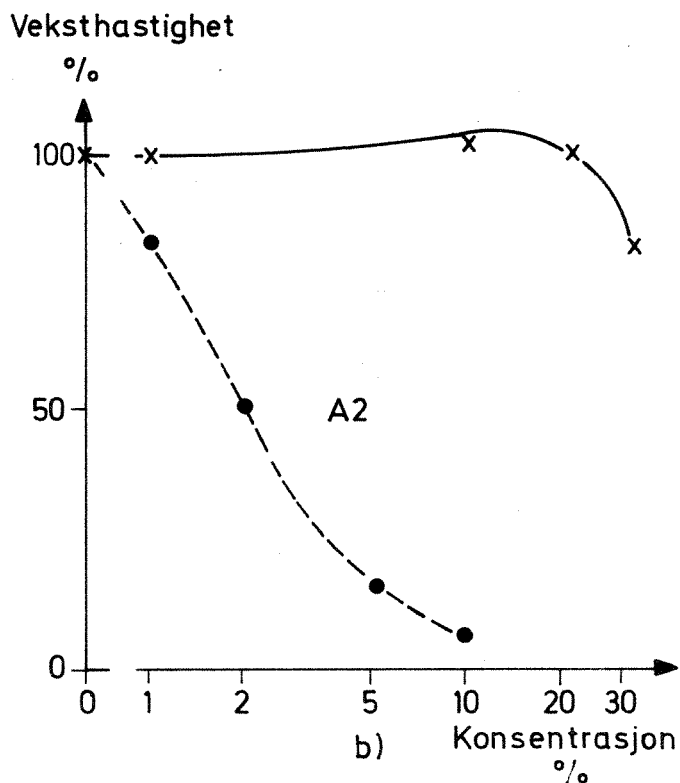
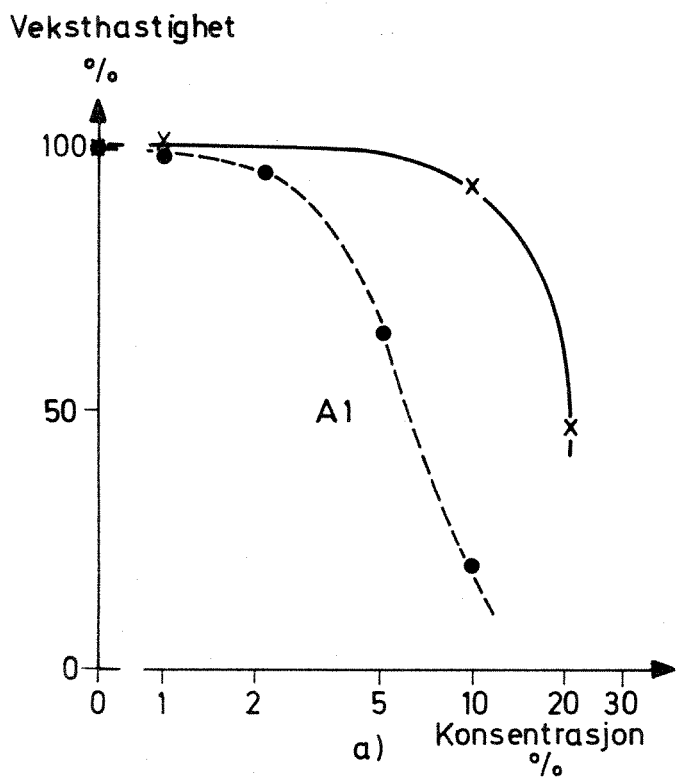


Fig. 4 Effekten av vannprøvene A1, A2, A3 på veksten av alger i sjøvannsmedium.

x—x *Phaeodactylum*
●—● *Skeletonema*



5.2 Bakterier (heterotrofe mikroorganismer)

5.2.1 Innledning

Toksisitetstesten hadde til hensikt å belyse hvilken effekt vannprøvene A1, A2, A3, K1, K2 og K3 hadde på heterotrofe mikroorganismer som oksyderer lett nedbrytbart organisk stoff. Ved testen registreres forskjellene i oksygenopptaket mellom en standard testløsning (glucose + glutaminsyre, G/G-standard), og samme standard testløsning tilsatt forskjellige konsentrasjoner av vannprøve. Oksygenopptaket for de forskjellige testporsjoner blir så vurdert i prosent aktivitet av standard-testløsningens oksygenopptak under inkubasjon.

5.2.2 Eksperimentelt

Testen ble utført i HACH-apparatur. Det er lukkede beholdere hvor man kan registrere oksygenopptaket ved at undertrykket måles. For å unngå interferens av produsert karbondioksyd under inkubasjon, absorberes denne i lut inne i en beholder i reaksjonsflasken.

Hver test varte i 7 døgn med daglig registrering av oksygenopptak og temperatur (20 ± 1 °C).

Fortynningsvann

Testene er utført i sjøvannsmedium. Fortynningsvannet ble laget av sjøvann hentet fra 30 m dyp utenfor Universitetets biologiske stasjon, Drøbak. Standard-næringsssalter ble tilsatt og vannet ble gjennomblåst med luft for metning av oksygen.

Standard glucose/glutaminsyre-løsning

Tillagning av standard testløsning (G/G-standard) er standardisert, og stoffene blir løst i destillert vann og lagret i frosset tilstand inntil analysing. Når tester utføres i sjøvann medfører dette at sjøvannet blir noe

fortynnet. Normalt vil sjøvannsfraksjonen utgjøre fra 65 % til 90 % i slike testopplegg.

Podemateriale

Rutinemessig brukes spesialbehandlet forsedimentert kloakkvann som podemateriale ved NIVA (Nordisk Standard).

Podematerialet som ble brukt var tilpasset sjøvann. Denne akklimatisering besto i at G/G-standard tilsatt sjøvann (90 %) ble podet med standard podemateriale, og inkubert ved 20 °C under kontinuerlig omrøring i 3 døgn.

Til poding av testporsjonene ble det brukt 0,1 % tilsats av adaptert podemateriale.

Tillagning av testporsjoner

Hver vannprøve ble testet ved 10 % og 25 % konsentrasjon. Samtlige testprøver ble justert til pH 7,0 - 7,5 med saltsyre (5N HCl). Hver testprøve ble kjørt som paralleller ved begge konsentrasjonsnivåer.

G/G-standard-kontroll

For å få et bilde av den normale oksygenopptakskurve for G/G-standard, er det nødvendig å kjøre den parallelt med øvrige testprøver (G/G-standard + teststoff). Kontrollprøven ble kjørt i 65 % sjøvann, fordi dette var den reelle sjøvannsandel i 25 % testprøve. Dette ble gjort for å oppnå størst mulig likhet i behandling av kontrollprøve og testprøver under preparering og inkubasjon.

5.2.3 Resultater

Resultater fra toksisitetstesten med askeprøvene, A 1, A 2 og A 3 er vist i figur 5. Figur 6 viser resultater fra kullprøvene, K 1, K 2 og K 3.

Samtlige avleste oksygenopptaksverdier under inkubasjon er listet opp og vist i tabell 11.

25 % konsentrasjon av askeprøve A 1 viste en signifikant hemningseffekt på bakterienes omsetningshastighet av organisk stoff i de to første døgn av inkubasjonen. Etter tre døgn ble oksygenopptaket målt til samme verdi som kontrollen. Deretter var det innenfor variasjonsområdet resten av inkubasjonstiden. Den registrerte forsinkelse i oksygenopptaket innledningsvis antyder at organismene hadde et betydelig akklimatiseringsbehov ved 25 % tilsats.

For 10 % tilsats av prøve A 1 ble det ikke påvist hemning. Aktivitetskurven for 10 % kan tyde på at en stimulerende effekt på oksygenopptaket har gjort seg gjeldende i de to første døgn av inkubasjonen.

Prøve A 2 viste ingen signifikant hemningseffekt opptil 25 % konsentrasjon. Aktivitetskurvene indikerer en svak forsinkelse i startfasen for begge konsentrasjonsnivåer (10 % og 25 %), men er ikke av en slik størrelse at den er signifikant.

For 25 % konsentrasjon av prøve A 3 ble det registrert en betydelig forsinkelse i oksygenopptaket i startfasen. Etter 1 døgn inkubasjon viste prøven med 25 % tilsats en opptaksverdi som var 50 % av kontrollens verdi. Etter 2 døgn var den kommet opp i 90 %.

Bakterienes akklimatiseringsbehov synes å ha vært betydelig ved en konsentrasjon på 25 % tilsats av prøve A 2. For 10 % prosessvann ble det også registrert en forsinkelse i oksygenopptaket, men den var vesentlig mindre enn for 25 % tilsats.

K 1 og K 2 viste ingen hemning på bakterienes omsetningshastighet av organisk stoff i konsentrasjoner opptil 25 %. Aktivitetskurvene (figur 6) antyder at en stimulerende effekt gjorde seg gjeldende.

For prøven K 3 ble det registrert liten aktivitet i startfasen både for 10 % og 25 % konsentrasjonene, noe som antas å skyldes et akklimatiseringsbehov. For øvrig viste aktivitetskurvene ingen signifikante forskjeller fra kontrollen.

I tillegg til de nevnte tester ble det også utført en toksisitetstest av prøve A 3 i sjøvann med 25 % konsentrasjon uten at pH ble justert til nøytralt testområde (6,5 - 8,0).

Restultatene viste at det ikke var noe opptak av oksygen under inkubasjonstiden for denne prøven (pH 10,5).

5.2.4 Konklusjon

Vannprøver fra utvasking av aske A 1, A 2 og A 3 og fra utvasking av kull K 1, K 2 og K 3 ble testet i 10 % og 25 % konsentrasjoner i sjøvann med hensyn til toksisk virkning overfor heterotrofe mikroorganismer (bakterier) som nedbryter lett oksyderbart organisk stoff. Alkaliske blandinger ble justert til nøytral pH før testene ble utført.

Blandingskonsentrasjoner på opptil 25 % av alle prøvene hadde ikke toksiske virkninger overfor bakteriene. Prøvene A 1 og A 3 i 25 % konsentrasjon forårsaket redusert aktivitet i startfasen på grunn av akklimatiseringsbehov.

En test med den mest alkaliske prøven (A 3 - 25 %, pH 10,5) uten at blandingen var nøytralisert viste at blandingen var sterkt giftig.

Fig. 5. Aktivitetskurver for vann fra utvasking av askeprøver.

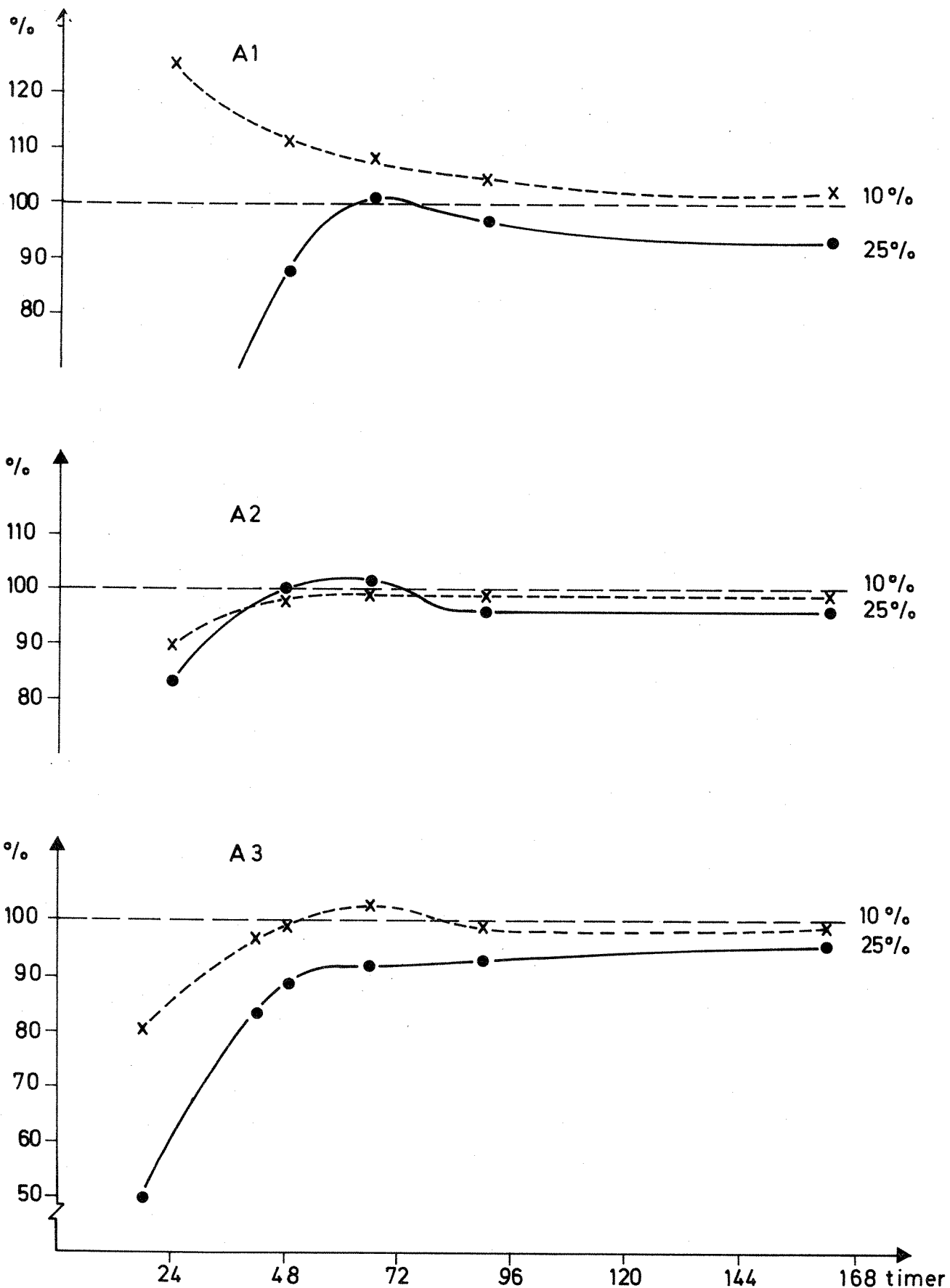
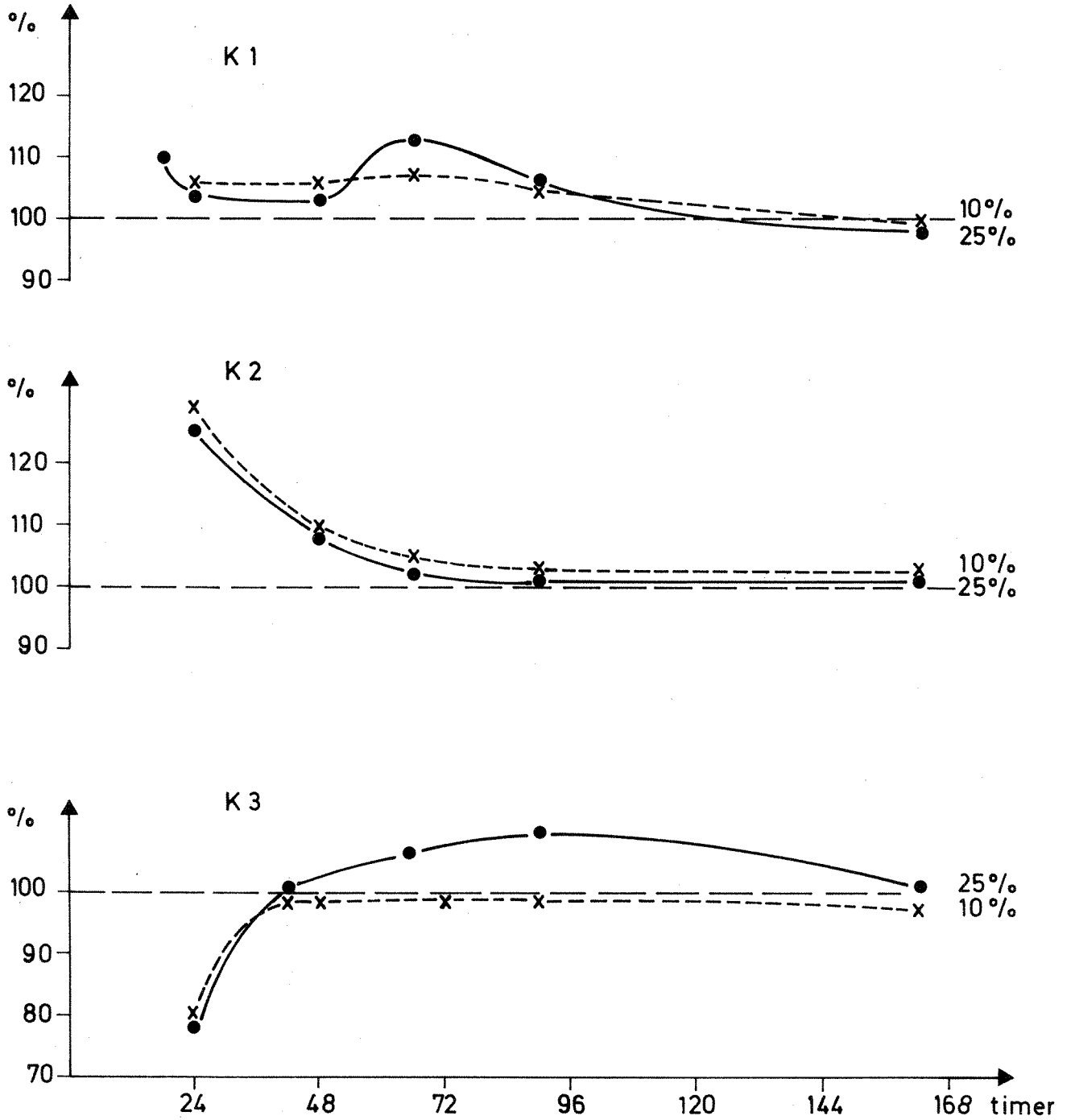


Fig. 6. Aktivitetskurver for vann fra utvasking av kullprøver.



Tabell 11. Avlesningsverdier for oksygenopptak fra toksitets-test med vann fra aske (A) og kull (K).

Timer fra start	Oksygenopptak mg O/1 HACH-apparatur																
	18		24		42		48		66		90		162				
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2			
Prøve																	
A 1 10%	45	40	92	88	170	162	171	162	180	170	188	182	236	233			
A 1 25%	0	0	20	15	128	120	133	133	165	160	185	186	212	210			
A 2 10%	22	27	48	68	143	145	150	150	160	160	192	190	219	215			
A 2 25%	10	15	50	60	132	150	148	158	162	170	175	196	220	220			
A 3 10%	20	12	64	60	151	140	155	147	171	162	192	188	215	210			
A 3 25%	10	10	20	28	122	130	132	140	150	150	171	187	195	206			
A 3 ^x 25%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
K 1 10%	28	32	72	80	160	156	164	159	178	170	210	198	225	223			
K 1 25%	20	24	78	72	158	152	160	159	179	190	200	210	218	230			
K 2 10%	35	35	93	93	162	162	168	166	172	170	202	193	235	228			
K 2 25%	28	30	88	90	159	161	164	165	173	175	204	208	229	231			
K 3 10%	20	12	58	58	149	145	150	150	155	155	193	188	221	215			
K 3 25%	10	7	56	56	152	152	168	168	172	172	212	212	230	230			
xx G/G-st.	19	21	70	74	150	150	152	152	160	164	190	194	226	230			

x = A 3 i 25% fortykning i sjøvann uten pH-justering. Prøven startet med pH 10,5.

xx = Glucose/glutaminsyre standard i 65% sjøvann podet med adaptert podemateriale.

5.3 Blåskjell og krepsdyr (amfipoder)

5.3.1 Utførelse og resultater

Giftigheten av seks vannprøver (A 1, A 2, A 3, K 1, K 2 og K 3) ble testet på krepsdyr (amfipoder av slektene *Gammarus* og *Marinogammarus*) og på blåskjell (*Mytilus edulis*). Forsøksdyrene ble samlet inn fra strandkanten ved NIVAs marinbiologiske forsøksstasjon på Solbergstranda i Drøbaksundet, hvor også biotestene ble gjennomført. Dyrene ble holdt i gjennomstrømmende sjøvann i akvarier innendørs i 1-2 uker innen de ble brukt i giftighetstestene.

De seks vannprøvene ble testet i to forskjellige fortynninger: 25% og 5%. Til fortynningsvann ble det brukt sjøvann som var pumpet inn fra 30 m dyp. Forsøkene varte i 96 timer. Testvannet ble skiftet med 24 timers mellomrom. I forsøkene med blåskjell var testvannets volum 4 liter, og det ble kontinuerlig gjennomluftet. I forsøkene med amfipoder var testvannets volum 0,6 liter, og det ble ikke gjennomluftet. Temperaturen i akvariene var 4-6 °C.

I hver test ble det brukt 5 individer av blåskjell, resp. 4 individer av amfipoder. I tabell 12 er antall døde individer etter 96 timer angitt. Blant amfipodene forekom det ett tilfelle av kannibalisme. Dette er ikke registrert som dødelighet forårsaket av testvannet. Ved forsøkets slutt ble amfipodene konserverte og senere artsbestemt (tabell 13).

Ved innblanding av prøve A 3 i sjøvann oppsto en kraftig blakking som etter en tid samlet seg til en viskøs masse langs bunnen av akvariet. Prøve K 2 var mørkfarget. Etter noen timer i blåskjellakvariet var vannet klart. Det antas at dette skyldes blåskjellenes filtreringsaktivitet.

Dødeligheten av amfipodene i vannprøve A 3 (25%) skyldes antagelig den høye pH på 10,5. Hele kroppen, inklusive gjellene, av dyrene som hadde oppholdt seg i dette vannet, var dekket av et hvitt kalkaktig belegg. I de andre vannprøvene vist ingen synlige virkninger på forsøksdyrene.

Tabell 12. Blåskjell og krepsdyr (amfipoder).

Antall døde individer i 96 timers test.

Konsentrasjon	1:4 (25%)						1:20 (5%)								
	A 1	A 2	A 3	K 1	K 2	K 3	Ferskvann			A 1	A 2	A 3	K 1	K 2	K 3
Vanntype	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Blåskjell	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Amfipoder	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabell 13. Krepsdyrarter benyttet i biotestene.

Vanntype	A 1	A 2	A 3	K 1	K 2	K 3	Ferskvann
Konsentrasjon	1/4	1/20	1/4	1/20	1/4	1/20	1/4
Art	4 Mm	4 Mm	4 Mm	2 Go 1 Mm	3 Gs 1 Mm	3 Go 1 Gs	4 Mm

Mm = *Marinogammarus marinus*

Go = *Gammarus oceanicus*

Gs = *Gammarus salinus*

5.3.2 Konklusjon

Akvarieforsøk med blåskjell (*Mytilus edulis*) forårsaket ingen letale virkninger av vannprøvene A1, A2, A3, K1, K2 og K3 i fortynninger på opptil 25 % i sjøvann. Testene foregikk i 4 døgn.

Tilsvarende tester med krepsdyr (amfipoder av slektene *Gammarus* og *Marinogammarus*) viste at den mest alkaliske prøven var akutt giftig i 25 % fortynning. I fortynning på 5 % var det ingen letale virkninger.

5.4 Kutling

5.4.1 Utførelse

Testene ble utført med sandkutling (*Pomatoschistus minutus*) i glassakvarier. Fiskene var tatt med trål på 20-50 m dyp i Bunnefjorden (Oslofjorden). For akklimatisering ble fiskene holdt i gjennomstrømmende sjøvann ved 6-7 °C i laboratoriet i mer enn 2 uker før forsøkene startet. Fiskenes gjennomsnittlige lengde og vekt var henholdsvis 72 mm og 2,55 g.

Hver av de seks vannprøvene (K 1, K 2, K 3, A 1, A 2 og A 3) ble testet i 3 fortynninger. Sjøvann fra Oslofjorden ved Drøbak ble brukt til fortynningene og til kontrollforsøk. Fortynningene av vannprøvene var: 1%, 5% og 25%. I kontrollforsøk ble fiskene testet i rent sjøvann og i en blanding av 75% sjøvann og 25% ferskvann.

To fisker ble testet i hver fortynning. Testakvariene var 15 liters helglassakvarier. Det ble brukt 8 l testløsning i hvert akvarium. Testløsningen ble skiftet hver dag i forsøksperioden. Løsningene ble kontinuerlig gjennomluftet. Temperaturen i løsningene ble målt hver dag; den varierte mellom 4,0 og 7,0 °C.

Første forsøksserie startet 21.2.1978 og ble avsluttet 25.2.1978. Den omfattende forsøk med vannprøvene K 1, K 2, K 3 og A 3. Annen serie foregikk i tidsrommet 28.2. til 4.3.1978 og omfattende forsøk med vannprøvene A 1 og A 2. Kontrollforsøk ble foretatt parallelt med begge seriene.

Vannprøver ble tatt fra kontrollakvariet (1. serie) for analyse av pH, saltholdighet, næringsalter og organisk karbon.

5.4.2 Resultater

Resultatene er vist i tabell 14.

For vannprøvene K 1, K 2, K 3, A 1 og A 2 ble det ikke registrert noen dødelighet av fiskene ved noen av fortynningene. Det ble heller ikke registrert noen unormal oppførsel, unntatt i 25% fortynning av A 1 hvor fiskene virket noe urolige.

For vannprøve A 3 var det total dødelighet etter 2 døgn ved minste fortynning 25%. Ved observasjoner etter 1 døgn ventilerte den ene fisken meget tungt. Det var ikke mulig å se den andre fisken på grunn av blakket vann. Hvorvidt den var død eller levende kunne ikke avgjøres.

I blandingskonsentrasjonen av A 3 på 25% var pH 10,7 ved start og 10,4 ved utskiftingen av løsningen etter 1 døgn. Dette er betydelig mer alkalisk enn hva fiskene kan tolerere.

Gjellene til fiskene i 25% av løsning A 3 var tettet til med slim. I slimet var det små hvite partikler og enkelte sandkorn (fra sand i akvariebunnen).

Ved 5% fortynning av prøve A 3 var pH ved start 9,0. I denne løsningen virket fiskene noe urolige. Det ble ikke registrert noen dødelighet. Ved 1% fortynning virket alt normalt.

5.4.3 Konklusjon

Vannprøvene K 1, K 2, K 3 og A 2 viste ikke akutt giftvirkning på den marine fisken, sandkutling, ved fortynninger med sjøvann på 1, 5 og 25%.

Vannprøven A 1 syntes å gjøre fiskene urolige ved en fortynning på 25% men ikke ved fortynningene på 5 og 1%.

Vannprøve A 3 virket akutt dødelig ved en fortykning på 25%. For høy pH og utfellinger i fiskenes gjeller var sannsynligvis dødsårsaken. Fiskene syntes urolige ved 5%. Fiskene virket normale ved en fortykning på 1%.

Det skal presiseres at konklusjonen kun gjelder akutte virkninger på dødelighet og oppførsel, mens langtidsvirkninger på akkumulering av giftstoffer, vekst og forplantningsevne ikke er undersøkt.

Tabell 14. Virkning av vannprøver på sandkutling. Levetid i forsøksperioden (4 døgner) og konsentrasjonsområde for 4 d - LC₅₀.

Prøvetype	1%	5%	25%	4 d-LC ₅₀ ^{x)} ml/l
	10 ml/l	50 ml/l	250 ml/l	
K 1	4 døgner	4 døgner	4 døgner	> 250
K 2	"	"	"	> 250
K 3	"	"	"	> 250
A 1	"	"	"	> 250
A 2	"	"	"	> 250
A 3	"	"	<2 "	50-250

x) Den konsentrasjon som dreper 50 % av fiskene i løpet av 4 døgner.

Tabell 15. Analyser av vann fra kontrollforsøk med sandkutling (100 % sjøvann).

Parameter	Start	Slutt
Surhetsgrad pH	8,13	8,10
Salinitet ‰	34,65	34,62
Ammonium µg N/l	155	25
Nitrat µg N/l	120	125
Totalnitrogen µg N/l	235	235
Totalt organisk karbon mg C/l	0,8	1,6

5.5 Laksefisk

5.5.1 Metoder

Giftigheten til de seks vannprøvene A 1, A 2, A 3, K 1, K 2 og K 3 ble testet med årsyngel av laks (*Salmo salar*).

Forsøkene ble utført i glassakvarier med 1 liter løsning og 2 fisk i hver test. Ferskvann fra instituttets laboratorium ble brukt til fortynning av vannprøvene. Dette vannet har pH 6,3 og konduktivitet 32 $\mu\text{S}/\text{cm}$ og er et vanlig bløtt norsk overflatevann. Løsningen ble skiftet hvert døgn. For å opprettholde gassbalansen ble det blåst luft inn i løsningene. Temperaturen under forsøkene var 7 - 8 °C. Hver test hadde en maksimal varighet av 4 døgn. Det ble foretatt observasjoner av fisken under forsøkene og tidspunktet for eventuell dødelighet notert. Blandingsforholdene som ble testet var 10 ml/l (1 %) og 100 ml/l (10 %). Ufortynnet prøve ble også testet.

5.5.2 Resultater

Resultatene av forsøkene er fremstilt i tabell 16.

Det oppsto ingen dødelighet i prøvene K 1, K 2 og K 3. I prøvene A 1 og A 2 oppsto ingen dødelighet i 100 ml/l og i A 3 10 ml/l. Virkningen i A-løsningene var først og fremst en pH effekt idet pH i konsentratene var 11,4, 10,9 og 12,4 for henholdsvis A 1, A 2 og A 3 (tabell 17). Også i løsningene A 1 - 100 ml/l og i A 3 - 10 ml/l kunne en ha ventet en effekt, idet pH her er over 9,5 - 10 som er på grensen av hva laksefisk tåler.

5.5.3 Konklusjon

Prøvetypene K 1, K 2 og K 3 var ikke akutt giftige overfor årsyngel av laks. Prøvene A 1, A 2 og A 3 var akutt giftige i konsentratene og i svak fortynning (100 ml/l) for A 3. Virkningene her var sannsynligvis en ren pH effekt.

Tabell 16. Virkning av vannprøver på laks. Midlere levetid i forsøksperioden (4 døgn) og konsentrasjonsområde for 4 d LC₅₀^{x)}.

Prøvetype	Konsentrasjon ml/l			4 d - LC ₅₀ ^{x)} ml/l
	1000 (konsentrat)	100	10	
K 1	4 døgn	-	-	Ingen virkning
K 2	4 døgn	-	-	"
K 3	4 døgn	-	-	"
A 1	33 min.	4 døgn	-	100 - 1000
A 2	110 min.	4 døgn	-	100 - 1000
A 3	14 min.	47 min.	4 døgn	10 - 100

x) Den konsentrasjon som dreper 50 % av fiskene i løpet av 4 døgn.

Tabell 17. pH-verdier i løsninger av A 1, A 2 og A 3.

Prøvetype	Konsentrasjon ml/l		
	1000	100	10
A 1	11,4	10,6	7,5
A 2	10,9	9,7	6,3
A 3	12,4	11,7	10,3

6. VANNMENGDER

For å få et begrep om hvilke vannmengder som kan komme på askedeponiet har NVE tatt for seg ett av de aktuelle byggesteder og målt arealet av det største askedeponi som kan tenkes å bli bygget opp. Dette arealet vil maksimalt bli $0,2 \text{ km}^2$. Arealet til nedslagsfeltet som askedeponiet vil bli liggende i vil være $1,4 \text{ km}^2$.

Det gjennomsnittlige avløp over året i dette området er av NVE anslått til 20 l/sek./km^2 . Vannmengdene skulle da bli 4 l/sek. fra askedeponiet og 28 l/sek. fra hele nedslagsfeltet. Det maksimale avløp pr. sekund i en kort periode er anslått til ca. 20 ganger gjennomsnittet.

Ved deponering av tørr aske vil nedbør adsorberes i asken. Avrenningen fra askedeponi kan derfor bli betydelig mindre enn 4 l/sek. Bepplantning av askedeponi vil på den annen side hindre nedbør å trenge ned i asken. I tørrvårsperioder kan det være nødvendig å vanne utildekket aske for å binde støv. Noen vesentlig øking av avrenningen fra askedeponi vil ikke slik vanning medføre.

7. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

Kull- og askeprøver er utvasket med ferskvann tilsatt svovelsyre (pH 4,3) for å etterligne utvasking ved nedbørpåvirkning. Tre typer kull og aske av de samme kulltypene er benyttet i forsøkene. Kulltypene var fra Polen, Kanada og Sør-Afrika. Prøvene var oversendt fra kullfyrte kraftverk i Danmark. Askeprøvene var tatt fra kraftverkens støvrenseanlegg.

Utvaskingen av kull- og askeprøvene foregikk i sylindriske beholdere ved dusjing med vann. Volumet faststoff var 50 l. Vann ble tilført inntil 50 l vann hadde trengt igjennom kull- og askeprøvene. Dette vannet (6 stk. vannprøver) ble undersøkt ved kjemiske analyser og biologiske tester.

De kjemiske analysene viste at vannet som hadde trengt igjennom askeprøvene var sterkt alkalisk. For disse tre vannprøvene var pH 10,9, 11,4 og 12,4. Vannet hadde også et høyt innhold av oppløste uorganiske salter; vesentlig sulfater av natrium, kalium og kalsium. Innholdet av tungmetaller (bly, jern, kadmium, kobber, kobolt, kvikksølv, mangan, nikkel og sølv) var gjennomgående lavt. Bare vanadium og molybden ble registrert i konsentrasjoner over 1 mg/l. Prøvene inneholdt også noe krom, opptil 0,85 mg/l. Mengdene av andre metaller som aluminium, arsen og antimon var lavt.

Vannet som hadde trengt igjennom kullprøvene hadde omtrent nøytral pH. Prøvene inneholdt en del oppløste salter, vesentlig sulfater. Konsentrasjonene av tungmetaller var meget lavt. Innholdet av organisk karbon var også lavt.

Stoffmengden som ble utløst fra askeprøvene var i området 0,07 % - 0,6 % av den totale stoffmengden av aske. De tilsvarende tall for kullprøvene var 0,02 % - 0,07 %.

Vekstforsøk med alger viste at vann fra askeprøvene var toksisk overfor *Skeletonema costatum* i konsentrasjoner over 2 % (0,02 l vannprøve/l sjøvann). Vekstreduksjonen for denne algen var tydeligst for vannprøven som hadde lavest pH. Denne prøven hadde høyest konsentrasjoner av molybden og vanadium. Virkningene var mindre markerte overfor *Phaeodactylum tricorutum*. Det ble

registrert toksiske virkninger i konsentrasjoner over 12 % og den mest alkaliske prøven førte til sterkest vekstreduksjon overfor *Phaeodactylum*. Forsøk med vann fra kullprøvene førte ikke til signifikant vekstreduksjon for noen av algene.

Tester med bakterier (heterotrofe mikroorganismer) viste at ingen av vannprøvene førte til noen giftvirkninger i konsentrasjoner opptil 25 % når prøvene var nøytraliserte. Forsøkene ble utført i sjøvannsmedium. En test med den mest alkaliske prøven i 25 % konsentrasjon (pH 10,5 i blandingen) resulterte i at oksygenopptaket stanset. Denne prøven virket derfor akutt giftig overfor bakterier og giftvirkningen skyldes for høy pH.

Vannprøvene fra utvasking av kull- og askeprøver ble også testet med blåskjell (*Mytilus edulis*) i akvarier. Ingen av blåskjellene døde i noen av prøvene. Forsøkene foregikk i løpet av 4 døgn. Konsentrasjonene testet var 5 % og 25 % i sjøvann.

Tilsvarende tester med krepsdyr (*Gammarus* sp.) resulterte i at alle dyrene døde i den mest alkaliske blandingen (pH 10,5). I de øvrige prøvene døde ingen av krepsdyrene.

Letale virkninger av vannprøvene ble også testet på den marine fisken sandkutling (*Pomatoschistus minutus*). Den mest alkaliske prøven virket akutt dødelig ved en fortykning på 25 % i sjøvann. Det ble ikke observert noen døde fisk i de øvrige prøvene i løpet av 4 døgns test.

Tester med årsyngel av laks (*Salmo salar*) viste at vannprøvene fra utvaskingene av askeprøvene var akutt giftig i uforynnet tilstand. Den mest alkaliske prøven var også giftig i en konsentrasjon på 10 % (0,01 l vannprøve/l ferskvann). Virkningene skyldes først og fremst for høy pH. Vannet som hadde vært i kontakt med kullprøvene var ikke akutt giftig.

Samlet vurdering

Ut fra de utførte undersøkelser er det ikke grunn til å vente at deponering av tørr aske skal medføre alvorlige vannforurensningsproblemer. Askemengdene som deponeres vil være store, men vannmengdene som tilføres asken (særlig nedbør) og resulterer i drensvann fra deponiet, kan gjøres beskjedne. Ved beplantning av askedeponi vil man også kunne redusere vannmengdene som kommer i kontakt med asken.

Askeprøvene som er undersøkt reagerte alkalisk med vann. Oppsamling og nøytralisering av eventuelt drensvann fra askedeponi kan derfor være nødvendig. Grunnvannet under et askedeponi kan bli noe påvirket av utløsbare stoffer i asken. Mengdene tungmetaller som avgis fra asken vil imidlertid være små.

Undersøkelsene tyder også på at lagring av kull ikke vil føre til noen vesentlige vannforurensningsproblemer.

REFERANSER

IFA, 1978. Analyserapport oversendt NVE i brev datert 10.3.1978.

NIVA, 0-5/76: Undersøkelser av PAH som forurensningskomponent ved deponering av silikastøv. Bakgrunnsundersøkelse av PAH i norske overflatevanntyper. 27. desember 1977. Saksbehandler: L. Berglind.

SNSF-prosjektet. Fagrapport 6/76: Impact of Acid Precipitation on Forest and Freshwater Ecosystems in Norway. March 1976.