

Tot Bokre

0 - 83077

Avløpsvann fra

DYNO INDUSTRIER A/S

Litteraturstudier, biologisk karakterisering
og spredningsundersøkelse

NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse:
Postboks 333, Blindern
Oslo 3

Brekke 23 52 80
Gaustadalleen 46 69 60
Kjeller 71 47 59

| |
|-------------------------|
| Rapportnummer: 83077 |
| Undernummer: |
| Løpenummer: 1598 |
| Begrenset distribusjon: |

| | |
|---|-----------------------------------|
| Rapportens tittel: AVLØPSVANN FRA DYNO INDUSTRIER A/S Litteraturstudier, biologisk karakterisering og spredningsundersøkelse | Dato: 12. mars 1984 |
| Forfatter(e): Ivar Haugen m.fl. | Prosjektnummer: 83077 |
| | Faggruppe: HYDROØKOLOGI |
| | Geografisk område: OSLOSJORDEN |
| | Antall sider (inkl. bilag): 59 |

| | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| Oppdragsgiver: DYNO INDUSTRIER A/S | Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.): |
|---------------------------------------|----------------------------------|

Ekstrakt:

Det er gjennomført litteraturstudier som gir en kvalitativ beskrivelse av avløpsvannet og dets akutte giftvirkninger. Det er videre utført en rekke biotester for å karakterisere avløpsvannet biologisk. Testene viser akutt giftighet i varierende grad avhengig av testorganismene. Mutagenitetstest er utført ved SI. For å få et inntrykk av avløpsvannets influensområde er det gjennomført en kortvarig spredningsundersøkelse.

| |
|----------------------------|
| 4 emneord, norske: |
| 1. Industriutslipp |
| 2. Biotester |
| 3. Spredningsundersøkelser |
| 4. Oslofjorden |

| |
|-------------------------|
| 4 emneord, engelske: |
| 1. Industrial discharge |
| 2. Biotests |
| 3. Tracer experiments |
| 4. Oslofjord |

Prosjektleder:

Divisjonssjef:

For administrasjonen:

ISBN 82-577-0757-0

0-83077

AVLØPSVANN FRA DYNO INDUSTRIER A/S

Litteraturstudier, biologisk karakterisering og spredningsundersøkelse.

12. mars 1984

Prosjektleder: Ivar N. Haugen

Medarbeidere : Harry Efraimsen, NIVA

Inger Hagen, SI

Svein Johansen, SI

Lars Kirkerud, NIVA

Torsten Källqvist, NIVA

Jan Magnusson, NIVA

Øivind Tryland, NIVA

For administrasjonen:

J. E. Samdal

Lars N. Overrein

F o r o r d

Dyno Industrier A/S har søkt Statens forurensningstilsyn om ny konsesjon for utslipp av restprodukter fra sprengstoffproduksjonen til Oslofjorden. Bakgrunnen for søknaden er bedriftens planer om utvidelse av produksjonen av høyeksplosiver. Den foreliggende rapporten er resultater fra de undersøkelser NIVA har utført for Dyno Industrier A/S. I rapporten inngår også resultater av mutagenitetstester utført ved Sentralinstitutt for industriell forskning (SI). Vi takker Dyno Industrier A/S og SI for godt samarbeid.

Brekke, 12. mars 1984

*Ivar Haugen
Prosjektleder*

INNHALDSFORTEGNELSE

| | Side |
|--|------|
| FORORD | 1 |
| 1. INNLEDNING | 4 |
| 2. HØYEKSPLOSIVER; RDX OH HMX | 5 |
| 2.1 Innledning | 5 |
| 2.2 Kjemiske og fysiske egenskaper | 6 |
| 2.3 Avløpsvann | 11 |
| 2.4 Rensing av RDX/HMX-avløpsvann | 12 |
| 2.4.1 Anerob nedbrytning | 12 |
| 2.4.2 Basisk hydrolyse | 12 |
| 2.4.3 Kjemisk oksydasjon | 13 |
| 2.4.4 Koagulering | 13 |
| 2.4.5 UV-nedbrytning | 13 |
| 2.4.6 Omvendt osmose | 13 |
| 2.4.7 Adsorpsjon | 13 |
| 2.5 Analysemetoder for RDX/HMX | 15 |
| 3. SOLLYSETS NEDBRYTNING AV RDX OG HMX | 16 |
| 3.1 Lysabsorpsjon | 16 |
| 3.2 Halveringstid for RDX | 17 |
| 3.3 Fotolyseprodukter | 18 |
| 4. TOKSISKE VIRKNINGER I AKVATISK MILJØ | 19 |
| 4.1 Generelt | 19 |
| 4.2 RDX | 19 |
| 4.3 HMX | 21 |
| 4.4 Feltundersøkelser | 21 |
| 4.5 Konklusjon | 22 |
| 5. BIOLOGISK KARAKTERISERING AV AVLØPSVANNET | 23 |
| 5.1 Toksisitetstester | 23 |
| 5.2 Nedbrytbarhetstest | 36 |
| 5.3 Mutagenitetstest | 40 |
| 6. SPREDNINGSSTUDIER AV AVLØPSVANNET | 48 |
| 6.1 Innledning | 48 |
| 6.2 Metoder og observasjoner | 48 |
| 6.3 Avløpsvannets innlagringsdyp og influensområde | 49 |

INNHALDSFORTEGNELSE (forts.)

| | Side |
|---------------------------------|------|
| 6.4 Avløpsvannets fortynning | 49 |
| 6.5 Konklusjoner | 54 |
| 7. KONKLUSJONER OG ANBEFALINGER | 56 |
| REFERANSER | 58 |

1. INNLEDNING

26. juni 1983 ble det inngått kontrakt mellom Dyno Industrier A/S (heretter kalt DYN0) og Norsk institutt for vannforskning (heretter kalt NIVA) om gjennomføring av et arbeidsprogram for karakterisering og spredningsstudier av avløpsvannet fra Dyno Industrier på Sætre ved Oslofjorden.

Bakgrunnen for programmet var utarbeidet av NIVA etter anmodning fra DYN0 i møte 14. mars 1983 og lagt fram for SFT for godkjenning.

I brev fra SFT datert 2. mai 1983 til DYN0 er det gitt begrunnelse for og krav til undersøkelser. Disse omfatter en total karakterisering av avløpsvannet samt en spredningsstudie for å avdekke avløpsvannets influensområde i resipienten. DYN0 skulle gjennomføre en litteraturstudie som en innledende del av arbeidsprogrammet.

I møte mellom NIVA og DYN0 7. juli 1983 ble det besluttet at NIVA skulle foreta en vurdering av den innsamlede litteraturen med hensyn på biologisk konsekvens. De foreliggende litteraturstudiene omfatter denne delen

Det ble på samme møte vedtatt også å utføre nye mutagenitetstester på avløpsvannet. Disse er utført av SI og presentert i kap. 5.3.

Under hvert kapittel er angitt hvem som har vært saksbehandler på NIVA. Vedkommende vil kunne gi utfyllende kommentarer innen sitt ansvarsområde.

Konklusjonene (kap. 7) er prosjektleders ansvar.

2. HØYEKSPLOSIVER; RDX og HMX. Kjemisk-fysiske egenskaper, nedbrytbarhet og miljømessige virkninger ved utslipp i vann. Litteraturstudie.

Saksbehandlere: Lars Kirkerud, Øivind Tryland.

Kilde: Sullivan et al. (1979): "A summary and evaluation of aquatic environmental data in relation to establishing water quality criteria for munitions-unique compounds. Part 4: RDX and HMX. Final report." Water and air research, Inc., Gainesville, USA.

2.1 Innledning

Både HMX og RDX fremstilles ved nitrering av hexamin i nærvær av ammonium-nitrat og eddiksyreanhydrid. Produktet kan anrikes m.h.p. HMX eller RDX ved justering av reaksjonsbetingelsene. Den største anvendelsen av RDX og HMX har vært som sprengstoff i granater. HMX er også brukt som en komponent i rakett-drivstoff og i kjernematerialer for å oppnå en kritisk masse. Blandinger av RDX og/eller HMX med tilsetninger av plastmaterialer og løsningsmidler lages også som plastiske eksplosiver betegnet "composition C", PBX og PBXN.

Både RDX og HMX er høyeexplosiver med større sprengkraft enn TNT. Siden RDX og HMX er følsomme for støt lages de enten i en voks, "Composition A explosives", eller i blandinger med TNT betegnet "cytotol", octols eller "Composition B" eksplosiver.

HMX, RDX og de forskjellige eksplosiver laget eller avledet av dem produseres ved Holston Army Ammunition Plant (HAAP) i Kingsport, Tennessee. Råstoffer og sluttprodukter avgis til miljøet ved produksjon og blandedprosesser ved fabrikken og dessuten ved ladning ("load"), sammenstilling (assemble) og pakking (pack) (LAP-plants), der disse materialene plasseres i bomber og prosjektiler.

LAP-avløpsvann inneholder også rester av TNT og andre stoffer. RDX/HMX prosessen avgir også nitraminer som biprodukter samt cyklohexanon og cyklohexanonavledete forbindelser som forurensninger. Forekomsten av disse siste kjemikaliene i avløpsvann er undersøkt av Glennon et al. (1977) og Kitchens et al. (1978).

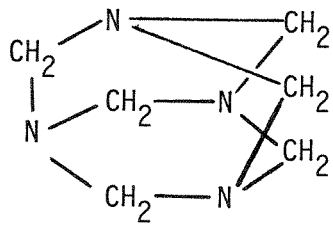
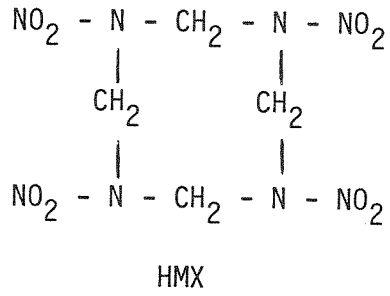
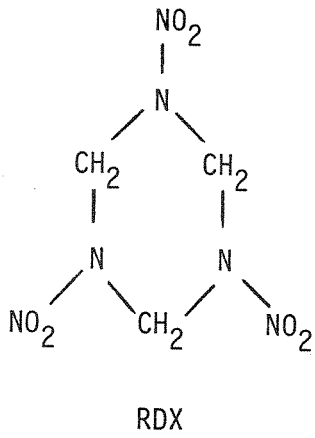
Toksisiteten av RDX og HMX overfor alger, vertebrater og invertebrater er undersøkt i laboratorietester. I tillegg er responsen av stoffene testet i feltforsøk med utvalgte vandige organismer (kap. 3).

Anbefalte "sikre" nivåer for RDX og HMX i vann er utviklet gjennom metoder publisert av American Health Association (1975), National Academy of Science (NAS) (1973) og Environmental Protection Agency (EPA) (1976 og 1978).

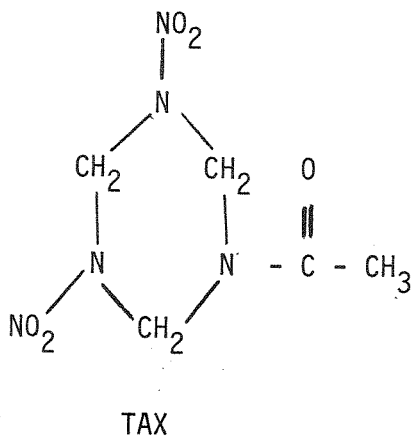
2.2 Kjemiske og fysiske egenskaper

Både RDX og HMX er sykliske sekundære nitraminer og har lignende kjemiske og fysiske egenskaper (fig. 1). De er begge hvite eller fargeløse stoffer. Spesifikk vekt er h.h.v. 1,82 og 1,87 for RDX og HMX. De inneholder begge samme mengdeforhold C, N, H og O. De er lite løselige i vann, men delvis løselige i organiske løsningsmidler. RDX er atskillig mer løselig enn HMX i vann med løselighet på henholdsvis 76 og 6,6 mg/l ved 20-25 °C. Løseligheten av RDX øker til 1400 mg/l ved 83 °C, mens løseligheten av HMX er 11,6 mg/l ved 30 °C. Tabell 1 og 2 gir en oversikt over de ulike navn på RDX/HMX og kjemisk-fysiske egenskaper. Figur 1 viser strukturformlene for RDX, HMX, hexamine, TAX og SEX. Disse to siste er biprodukter fra fremstillingen av RDX/HMX og er til stede i RDX/HMX-avløpsvann. Både TAX og SEX, som er acetylerede nitraminer, er mer vannløselige enn RDX og HMX. Nivåene av TAX og SEX i avløpsvann ved amerikansk fabrikk har vært henholdsvis 60-90 % og 20-40 % av RDX-konsentrasjonene. (Kitchens et al., 1978; referert av Sullivan et al. 1979). Toksisitet og miljømessige effekter av TAX og SEX er ikke klarlagt.

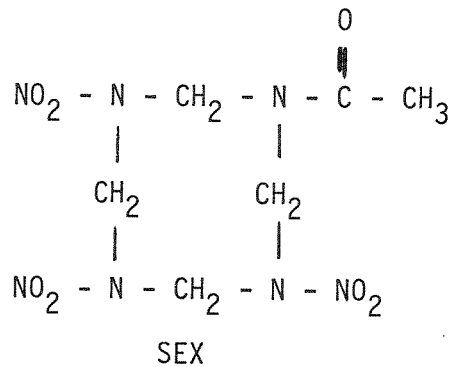
RDX og HMX produseres etter en felles prosess med tilsvarende utslipp av avløpsvann. En porsjon HMX finnes alltid i RDX, og HMX er derfor til stede i utslipp fra RDX produksjon og viderebehandling. HMX er til stede i større konsentrasjoner i avløpsvann ved RDX-produksjon enn ved HMX-produksjon. De fleste vannkjemiske studier av disse stoffene



Hexamethylenetetramine (Hexamine)



(Hexahydro-1,3-dinitro-5-acetyl-s-triamine)



(Octahydro-1-acetyl-3,5,7-trinitro-s-tetramine)

Figur 1. Molekylstruktur for RDX, HMX m.fl.
(Sullivan et al. 1979).

Tabell 1. RDX; navn og egenskaper (Sullivan et al. 1979).

| | |
|-----------------|---|
| Navn: | Cyclotrimetylenetrinitramine, Cyclonite, Hexogen, T ₄ , RDX, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, 1,3,5-Trinitrohexahydro-s-Triazine, sym-Trimetylenetrinitramine |
| Formel: | $C_3H_6N_6O_6$ |
| Molekylvekt: | 222,25 |
| Form: | Fargeløse krystaller med orthorombisk struktur |
| Smeltepunkt: | 204,1 ⁰ C |
| Spesifikk vekt: | 1,816 g/cm ³ |
| Løselighet: | <ul style="list-style-type: none">- Vann 76 mg/l ved 25⁰C; 1400 mg/l ved 83⁰C- Cyklohexanon 7,5 g/100 g ved 25⁰C- Eddiksyreanhydrid 4,9 g/100 ml ved 30⁰C- Løselig i aldehyder og ketoner- Lite løselig i etanol, eter, benzen, toluene, kloroform, karbon, teteaklorid, karbondisulfid og glykol-estere. |

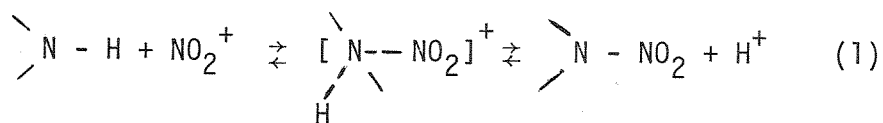
Tabell 2. HMX; navn og egenskaper (Sullivan et al. 1979)

| | |
|-----------------|---|
| Navn: | Cyclotetrametylenetetranitramine, Octogen, RRI, HMX, Octahydro-1,3,5,7,- tetranitroazocine, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocyclooctane, Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine. |
| Formel: | $C_4H_8N_8O_8$ |
| Molekylvekt: | 296,16 |
| Form: | Fargeløse krystaller, 4-polymorfe former |
| Smeltepunkt: | 276 - 280°C |
| Spesifikk vekt: | 1,87 (β -form) |
| Løselighet: | - Vann 6,63 \pm 0,35 mg/l ved 20°C 11,56 \pm 1,92 " " 30°C - Aceton 2,2 g/100 ml ved 30°C - Cyklohexanon 5,3 g/100 ml ved 30°C - Eddiksyreanhydrid 1,3 g/100 ml ved 30°C - Generelt mindre løselig enn RDX |

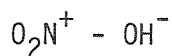
er fokusert mot RDX siden RDX-produksjonen for lengst har passert HMX-produksjonen.

Nitroaminer inneholder en nitrogengruppe bundet til et nitrogenatom. De organiske nitraminer kan betraktes som derivater av nitramin, NH_2NO_2 . Når begge hydrogenatomer er byttet ut med alkyl- eller aryl-gruppen, kalles de sekundære nitraminer. De kalles primære nitraminer når bare ett H-atom er byttet ut. Primære og sekundære nitraminer har forskjellige kjemisk-fysiske egenskaper. RDX og HMX er sekundære poly-nitraminer der nitrogruppene er bundet til nitrogenatomer i en heterosyklisk ring. Fremstillingsprosessen for nitraminer kalles N-nitrering. RDX og HMX er fullstendig N-nitrerte forbindelser med henholdsvis 6 og 8 atomer i ringen.

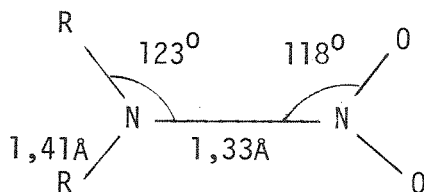
Nitreringen av hexamin igangsettes med nitronium-ionet (Urbanski, 1967):



I Bachmann-prosessen (Bachmann og Sheehan, 1949) brukes eddiksyre og eddiksyreanhydrid for å få dannet NO_2^+ -ionet ved polarisering av HNO_3 -molekylet:



Molekylene har følgende dimensjoner:



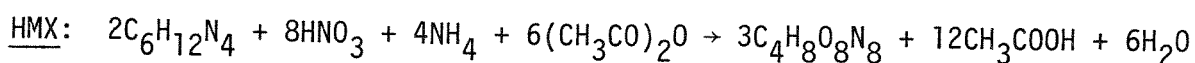
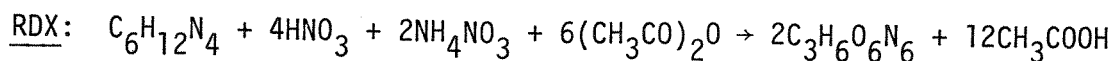
Både N - N og N - O bindingene har delvis karakter av dobbeltbindinger. I RDX-molekylet er N - O bindingene av typen sp^3 og i HMX: 2 pn (Stals, 1969A). Intramolekylære hydrogenbindinger gir RDX og HMX syre-egenskaper.

Ved dekomponering av RDX ved eksplosjon frigjøres bare gass-produkter (CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , N_2 og H_2).

RDX dekomponeres ved elektrofil substitusjon i konsentrert svovelsyre. Generelt dekomponeres nitraminer i svovelsyre. I natriumhydroksyd er de mer stabile.

RDX og HMX fremstilles i USA ved Holston Army Ammunition Plant (HAAP) etter Bachmann-prosessen. Hexamin nitreres med ammoniumnitrat og salpetersyre i en løsning som består av eddiksyre og eddiksyreanhydrid (Kitchens et al., 1978). Etter nitreringen vaskes først produktet for å fjerne syre, deretter rekrystalliseres det og tørkes. Til slutt blandes det med f.eks. TNT og/eller voks.

Prosess-trinnene og råmaterialene er de samme for både RDX- og HMX-produksjonen, men mengdeforholdene mellom startmaterialene er forskjellige. Reaksjonsligningene er:



Sullivan et al. (1979) viser et detaljert flytdiagram for produksjonsprosessene ved den amerikanske fabrikken.

2.3 Avløpsvann

Rekrystalliseringen, avvanningen og blandetrinn er de prosessene som gir størst utslipp av RDX og HMX i avløpsvann. Undersøkelser tyder på at utslippsmengdene og konsentrasjonene varierer innen vide grenser. De fleste rapporterte konsentrasjoner for RDX/HMX ligger mellom 1 og 10 mg/l med ekstremverdier opp mot 50 mg/l.

Ved LAP-fabriker der sprengstoffet settes inn i bomber og prosjektiler forekommer RDX i avløpsvannet fra vasking, smelting av eksplosiver og damprensing av brukte sprenghoder. Avløpsvannets innhold av RDX og andre stoffer varierte svært. Forholdet TNT/RDX er estimert til 1,62 på grunnlag av analyser av ulike typer LAP-avløpsvann. Forholdet varierte mellom 0 og 3,82.

Sprengstoff-rester er fjernet fra LAP-avløpsvann ved diatomittfiltrering etterfulgt av adsorpsjon på aktiv karbon. To fabrikker i USA brukte denne form for rensing i 1979. Konsentrasjonene i ubehandlet og rensert avløpsvann er analysert til hhv. 81 og 1,5 mg RDX/l, 161 og 1,3 mg TNT/l, 90 og 5 mg TOC/l og 24 og 14 mg NO_3 /l.

2.4 Rensing av RDX/HMX-avløpsvann

Studier ved den amerikanske fabrikken viste at aktivslam-metoden var dårlig egnet pga. filamentøs begroing. Tretrinns biologisk behandling (denitrifisering, biofilter, aktiv slam) er også testet og ved seriekopling av de tre enhetene ble det oppnådd bra resultater. Nitraminer ble imidlertid ikke fullstendig fjernet. Et-trinns biologisk rensing ansees ikke for tilstrekkelig for å imøtekomme EPA's anbefalinger/krav til avløpsvann.

Flere andre rensemetoder for RDX, HMX og TNT er også undersøkt i lab.- og/eller pilot-skala. Disse omfatter anaerob nedbrytning, basisk hydrolyse på ionebytterresiner, kjemisk oksydasjon, koagulering, nedbrytning med ultrafiolett lys, omvendt osmose, ionebytting og adsorpsjon på aktiv karbon.

2.4.1 Anaerob nedbrytning

Jackson et al. (1976) har rapportert om 100 % fjerning av RDX og HMX ved anaerob fermentering av avløpsvann som inneholdt 50 mg RDX/l og 15 mg HMX/l. Sukrose, metanol og hydroksyetyl-cellulose var karbonkilde. En blanding av cyklohexanon, aceton og eddiksyre var ikke egnet som substrat for fjerning av nitramin. Nedbrytningen av RDX/HMS gikk raskest med metanol. Oppholdstiden var på 1-5 dager.

2.4.2 Basisk hydrolyse

Koking med 5 % NaOH vil spalte både HMX og RDX. NH_3 , CH_2O , NO_2^- og NO_3^- frigis. HMX er mer resistent enn RDX. Fortynnet svovelsyre dekomponerer også RDX. Sur eller basisk hydrolyse av fortynnete vandige RDX/HMX-løsninger krever store mengder syre/base. Det er også foreslått å konsentrere og destruere RDX på sterkt basiske anionbyttere som regene-

reres med ammoniumhydroksyd. Ulempen med metoden er at andre anioner i avløpsvannet vil også adsorberes og forbruke ionebytterens kapasitet.

2.4.3 Kjemisk oksydasjon

Oksydasjonsmidlene kaliumdikromat, kaliumpermanganat og kalsiumhypokloritt vil spalte nitraminer. Ved en dose på 1,0 g kaliumpermanganat ble 50 mg RDX/l fullstendig oksydert i løpet av 24 timer (Jackson et al. (1976)).

2.4.4 Koagulering

RDX og HMX er forsøkt koagulert med kalk, jern (III)-klorid og Cat-Floc-T (en kationisk polymer). 90 % reduksjon ble oppnådd med en kalkdose på 500 mg/l (Jackson et al. (1976)). Renseeffekten med de andre kjemikaliene er ikke nevnt.

2.4.5 UV-nedbrytning

Ultrafiolett lys er testet som en mulig metode for nedbrytning av vandige løsninger med RDX-innhold på 20-49 mg/l. 98 % RDX-reduksjon ble oppnådd ved 15-sekunders bestråling ved en kvikksølvlampe i en lab.-kolonne. Dette er rapportert av Kubose og Hoffsommer (1977) og gjengitt av Sullivan et al. (1979). Andrews og Osmon (1977) har også rapportert om fullstendig nedbrytning av 45,5 mg RDX/l og 5,6 mg HMX/l i løpet av 2 timers bestråling, referert av Sullivan et al. (1979).

2.4.6 Omvendt osmose

Omvendt osmose er ikke egnet for å fjerne RDX, HMX og TNT fra avløpsvann (Jackson et al. (1978)). Grunnen til dette er ikke nevnt.

2.4.7 Adsorpsjon

Både aktiv karbon og XAD-2 resiner fjernet RDX, HMX og TNT fra HAAP-avløpsvann (Jackson et al. (1976)):

Timer før gjennombrudd:

| | RDX | HMX | TNT |
|--------------------------------|--------|-----|-------------------|
| Karbon | 176 | 176 | Ikke gjennombrudd |
| XAD-2 | 48 | 16 | |
| Konsentrasjoner i testen, mg/l | 1.5-12 | 0-4 | 0-2 |

Aktiv karbon hadde større kapasitet enn XAD-2. Belastningen var 10 gpm/ft³. Andre forsøk tyder på at TNT hindrer adsorpsjonen av RDX på karbon. I nærvær av TNT har aktiv karbon en kapasitet på 76 mg RDX/g, mens kapasiteten var 125 mg RDX/G med bare RDX i innløpet (Vlahakis (1974) og Szachta (1978)).

Erfaringer med rensing av avløpsvann fra ammunisjonsfabrikker med aktiv karbon i full- og pilotskala-anlegg i USA konkluderer med at aktiv karbon er effektivt, men store mengder karbon kreves og hittil er det ikke funnet noen god metode for regenerering av karbonet (Patterson et al. referert av Lindfors et al., 1981). Samme kilden viser til følgende behandlingsresultater fra et aktiv karbon-anlegg ved en amerikansk LAP-fabrikk (Joliet ammunisjonsfabrikk).

| Parameter*) | LAP Influent | Effluent from | | | Overall Percent Removal |
|------------------|--------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| | | Diat.Earth filter | 1. Carbon Column | 2. Carbon Column | |
| pH | 7,9 | 7,9 | 7,8 | 7,7 | - |
| Suspended solids | 138,5 | 108,6 | 8,4 | 1,2 | 99,1 |
| TOC | 121,1 | 121,1 | 24,3 | 12,1 | 90,0 |
| Kjeldahl-N | 17,0 | 15,3 | 7,2 | 4,6 | 72,9 |
| TNT | 178,2 | 175,7 | 14,7 | 3,7 | 97,9 |
| RDX | 145,2 | 148,9 | 30,1 | 19,5 | 86,6 |

*) Alle enheter unntatt pH i mg/l.

2.5 Analysemetoder for RDX/HMX

Tynnsjiktskromatografi (TLC), høytrykks væskrokromatografi (HPLC), gasskromatografi (GC) og polarografi er de tilgjengelige metoder for kvantitative metoder. En rask polarografisk metode for RDX og HMX; > 0,05 mg/l er utviklet av US Navy (Prestia (1975) og Whitnack (1976)). GC og HPLC er de mest brukte metodene for lave nivåer av RDX. HMX har lavt damptrykk og er termisk ustabil, og GC er derfor ikke egnet ved små konsentrasjoner (Stilwell et al. (1977)).

RDX og HMX dekomponerer i lys og må derfor lagres i mørke på glassflasker med teflonkork. Prøver bør lagres kjølig; 4°C. Prøver som inneholder suspendert stoff må filtreres og det partikulære materiale vaskes med tetrahydrofuran. Dette kombineres med filtratet som analyseres (Stilwell et al. (1977)).

Ved GC-analyser kan bare RDX bestemmes i en RDX/HMX-blanding. HPLC er derimot egnet for analyse av RDX og HMX i blanding. Sullivan et al. (1978) nevner at analysetiden er bare ca. 15 minutter. Stilwell et al. (1978) fant at deteksjonsgrensen var 0,05 mg/l for RDX eller HMX. Under 0,1 mg/l var reproduserbarheten $\pm 50\%$ ved HPLC. UV-lys absorpsjon brukes vanligvis for deteksjonen. Sullivan et al. (1979) antyder at HPLC er den beste metoden for analyser av små mengder RDX og HMX i vann.

3. SOLLYSETS NEDBRYTNING AV RDX OG HMX

Kilde: Spanggord et al. 1980: Environmental fate studies on certain munition wastewater constituents. Final report, phase II. Laboratory Studies. September, 1980.

Saksbehandlere: Lars Kirkerud, Øivind Tryland

3.1 Lysabsorpsjon

Organiske forbindelser i vann vil kunne omdannes ved bestråling med naturlig sollys som har bølgelengder større enn 290 nm. Hastigheten for lysabsorpsjon (I_A) av gitt substans (C) ved bølgelengden λ i rent vann er gitt ved ligningen:

$$I_A = 2,3 \cdot r \cdot e \cdot I_\lambda \cdot C = k_a C \quad (1)$$

der e = molare absorpsjon; $l \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I_λ = lysintensitet; $l^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

C = konsentrasjon; $\text{mol} \cdot l^{-1}$

k_a = hastighetskonstant for lysets absorpsjon

r = korreksjonsfaktor for vanddyp

Dersom den andelen av absorbert lys som leder til en kjemisk omdannelse av substansen kalles ϕ , kan omdannelseshastigheten uttrykkes på følgende form:

$$-\frac{dc}{dt} = I_A \cdot \phi = \phi \cdot k_a \cdot C = k_p C \quad (2)$$

$$\text{der } k_p = 2.3re\phi \cdot I\lambda \quad (3)$$

Integrering av ligningen (2) gir

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_p \cdot t \quad (4)$$

der C_0 = konsentrasjon ved tiden $t = 0$

C_t = " " " " t

På grunnlag av denne ligningen kan hastighetskonstanten (k_p) for den fotokjemiske nedbrytningen bestemmes ved en gitt bølgelengde. Når k_p er kjent kan også ϕ beregnes fra ligning 3.

Den fraksjon av absorbert stråling (ϕ) som fører til en kjemisk omdannelsesreaksjon er ifølge Spanggord et al. (1980) tilnærmet uavhengig av bølgelengden. Derfor er hastighetskonstanten for sollys $k_{p(s)}$ gitt som summen av produktene mellom den molare absorpsjonen og lysintensitet i sollys-spekteret, dvs.:

$$k_{p(s)} = \phi \sum e_{\lambda} \cdot I_{\lambda}$$

Halveringstiden for substansen bestrålt i sollys er da

$$t_{\frac{1}{2}}(s) = \frac{\ln 2}{k_{p(s)}}$$

Størrelsen e_{λ} må måles i laboratorietester, mens data om sollysintensiteten I_{λ} finnes i kataloger for bestemte dager, årstider og breddegrader. I forsøkene utført av Spanggord et al. (1980) ble nedbrytningshastighetskonstanten for RDX både beregnet og målt etter bestråling.

3.2 Halveringstid for RDX

Den fotometriske nedbrytning av RDX ble undersøkt i destillert vann og i filtrert og sterilisert ellevann. RDX-innholdet var 1.3 ppm = $5,85 \cdot 10^{-5}$ mol RDX. Bestrålingen foregikk med sollys og med lys med bølgelengde på 313 nm.

Forsøkene med sollys foregikk i perioden 3. januar til 21. januar 1980. Været var da delvis skyet med noe regn og med temperatur fra -2°C til 18°C . Ellevannet som ble brukt inneholdt 0,5 ppm RDX (Holston River).

Hastighetskonstantene for fotolysereaksjonene i sollys var henholdsvis $6,3 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ og $5,8 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ i destillert vann og i ellevann. Dette gir halveringstiden for RDX på 13 døgn i destillert vann og 14 døgn i ellevann.

Halveringstiden for RDX vil variere med årstid og breddegrad. Tiden avhenger også av fotolysekonstanten $k_p(s)$. Den årlige variasjonen i

halveringstid for RDX-fotolysen i vann er beregnet til å variere mellom 1,3 og 12,5 døgn på 50⁰N (Spanggord et al. (1980)).

| Årstid | Halveringstid, døgn* | | |
|--------|----------------------|-------------------|-------------------|
| | 20 ⁰ N | 40 ⁰ N | 50 ⁰ N |
| Sommer | 1,1 | 1,2 | 1,3 |
| Høst | 1,4 | 2,6 | 4,4 |
| Vinter | 1,8 | 5,0 | 12,5 |
| Vår | 1,2 | 1,5 | 2,0 |

*I skyfritt vær

Denne tabellen er beregnet på grunnlag av adsorpsjonsspektra for RDX og en adsorpsjonsfaktor, $\theta = 0,16$. Den målte halveringstid på 13 døgn er over dobbelt så stor som den sammenlignbare halveringstid i tabellen. Det skyldes at forsøkene foregikk utendørs i delvis overskyet vær og dessuten er beregningene i tabellen ovenfor basert på sollysintensitet og bølgelengdefordeling i skyfritt vær.

Spanggord et al. (1980) gjentok forsøket i perioden 24. mars til 28. mars 1980 i klart vær med temperaturer mellom 5 og 20⁰C. Halveringstiden for RDX var da 1,8 dager og dette er i nær overensstemmelse med tabell-verdien på 1,5 døgn for 40⁰N.

3.3 Fotolyseprodukter

I fotolyseeksperimentene nevnt ovenfor ble HPLC brukt for å identifisere eventuelle nedbrytningsprodukter. Bestrålte vannprøver ble ekstrahert med etylacetat og injisert i væskechromatografen som var utstyrt med UV-detektor (254 nm). Ingen nedbrytningsprodukter ble registrert. Det samme var tilfelle når en termisk energi-analysator (TEA) ble brukt som detektor.

Formaldehyd ble registrert som nedbrytningsprodukt ved GC og GC/MS-analyser. Innholdet av nitritt og nitrat økte i takt med nedbrytning av RDX. Produksjonen av formaldehyd og nitritt foregikk i samme takt. Reaksjonsmekanismen som fører til at formaldehyd dannes er ikke klarlagt ifølge Spanggord et al. (1980).

4. TOKSISKE VIRKNINGER I AKVATISK MILJØ

Saksbehandlere: Lars Kirkerud, Øivind Tryland.

4.1 Generelt

Ved Sætre fabrikker slippes avløpsvannet fra høyeksplosiv-produksjonen ut i sjøen. Fortrinnsvis er det derfor giftigheten overfor marine organismer som søkes klarlagt. Direkte informasjon om dette for RDX og HMX savnes i den foreliggende litteratur. Giftigheten overfor ferskvannsorganismer vil imidlertid kunne gi indikasjoner på giftigheten i sjøvann, siden det dreier seg om relativt upolare forbindelser som ikke hydrolyserer i vann. Bentley et al. (1978) fant at giftvirkningen av RDX overfor ferskvannsfisk var lite avhengig av vannkvaliteten.

4.2 RDX

Resultatene av gifttester med RDX overfor ferskvannsorganismer som er samlet og bearbeidet av Sullivan et al. 1979 er sammenfattet i tabell 3.

Dette stoffet kan betraktes som en relativt "lett" miljøgift. Stoffet nedbrytes fotokjemisk i vannmiljøet, men ved det lysklime en har i innlagingsdypet (30-40 m) vil nedbrytningen være svært langsom. RDX akkumuleres lite i fisk; 4-6 ganger vannkonsentrasjonen ifølge Bentley et al. (1977). Det brytes ned og utskilles av pattedyr som enkle organiske forbindelser og CO₂ (cf. Rosenblatt 1980). Forholdet mellom akutt og kronisk toksisk konsentrasjon hos fisk er lavt, ca. 3 (cf. Sullivan et al. 1979), noe som innebærer at stoffet sannsynligvis ikke har kumulativ giftvirkning.

Under kort- og langtidstester med RDX på pattedyr er det ikke påvist kreftlignende celleforandringer. RDX har imidlertid gitt positiv reaksjon på mutagenitet (Ames test).

De testresultater som er sammenfattet i tabell 3 viser at alger reagerer svært ulikt på RDX. 4 av 5 arter er imidlertid forholdsvis resistente sammenlignet med fisk. Krepsdyr viste seg langt mer resistente enn både alger og fisk.

Forsøkene med fiskearten Pimephales promelas gjelder også forskjellige stadier i livssyklus. Egg (96 h LC50 > 100 mg/l) og nyklekt yngel (96 h LC 50 = 43 mg/l) var mer resistente enn eldre fisk (96 h LC50 = 3,8- 16 mg/l) (jfr. Bentley et al. 1977).

Tabell 3. Toksisk virkning av RDX overfor ferskvannsorganismer.

| Organismer | Toksisk parameter | Konsentrasjon mg/l | Referanse |
|--|---|--------------------|-----------------------|
| Kiselalge: Navicula pelliculosa | Laveste konsentrasjon som ga vekstreduk. 96 timers varighet | 10 | Bentley et al. 1977 |
| Grønnalge: Selenastrum capricornutum | Som ovenfor | 0,32 | Som ovenfor |
| Blågrønnalger: Microcystys aeruginosa | " " | 32 | " " |
| Anabaena flos-aquae | " " | 10 | " " |
| Krepsdyr: 3 arter | Laveste konsentrasjon som ga skadeeffekter, 48 timer | > 100 | " " |
| Daphnia magna | Laveste konsentrasjon som ga redusert fertilitet, 14 dager | 4,8 | " " |
| Fisk: | | | |
| Lepomis macrochirus | 96 h LC50, statisk test | 3,7-8,4 | " " |
| Ictalurus punctatus | " " " " | 4,1 | " " |
| Pimephales promelas | " " " " | 3,8-4,3 | " " |
| Salmo gairdneri | " " " " | 6,4 | " " |
| Lepomis macrochirus | 264 h LC50, gjennomstr. | 6,4 | " " |
| Pimephales promelas | " | 5,2 | " " |
| Ictalurus punctatus | " | 11 | " " |
| Ictalurus punctatus | Laveste konsentrasjon som ga redusert overleving, 30 dager | 1,2 | " " |
| Pimephales promelas | Laveste konsentrasjon som ga redusert vekst, 30 dgr. | 3,0 | " " |
| " " | Laveste konsentrasjon som ga redusert vekst, 60 dgr. | 4,9 | " " |
| Vannlevende organismer | Grenseverdi for å beskytte mot skader (proposed EPA) | 0,30 | Sullivan et al. 1979. |

Den toksikologiske mekanisme er ikke undersøkt hos fisk og andre vannlevende organismer. Forsøk med pattedyr tyder imidlertid på at cholinesterase-aktiviteten hemmes, noe som kan ligge under den observerte forstyrrelse av nervesystemet. Andre mekanismer er også antydnet, uten at disse forhold er klarlagt.

4.3 HMX

Resultatene av gifttester med HMX overfor ferskvannsorganismer er sammenstilt av Sullivan et al. (1979), men gir få holdepunkter for å fastsette grenseverdier. Til tross for at de samme organismegrupper ble testet som for RDX, ble 96 h LC50 bare bestemt i et tilfelle (15 mg/l for 7 dager gamle larver av fisken Pimephales promelas). For de øvrige fiskearter/stadier var 96 h LC 50 høyere enn 32 mg/l. Overfor 2 av 4 algearter viste stoffet en svak vekststimulans ved konsentrasjoner ned til 10 mg/l, mens 1 av de 4 artene viste en svak vekstreduksjon ved samme konsentrasjon.

Resultatene indikerer at HMX er mindre akutt giftig enn RDX. Men siden det mangler data om kronisk toksisitet og bioakkumulering, er det ikke funnet riktig å foreslå noen bestemt grenseverdi.

4.4 Feltundersøkelser

Virkingen av avløpsvann fra RDX/HMX-produksjonen ved ammunisjonsfabrikken HAAP, som ligger ved Holston River i Tennessee, er undersøkt av Sullivan et al. (1977). Analyser av avløpsvannskomponenter i resipienten ga RDX-verdier fra 0,7 mg/l like ved utslippet, til < 0,005-0,07 mg/l, 1,6 km nedstrøms utslippet. HMX ble ikke funnet i målbare konsentrasjoner.

Stresseffekter på alger og større virvelløse dyr kunne ikke tilskrives RDX/HMX-utslippene. Derimot ble det registrert effekter på begroingsamfunnet (alger, sopp, bakterier m.m. som danner en hinne på stein og andre overflater) ved RDX-konsentrasjoner helt ned i 0.02 mg/l. Effektene omfattet en forskyvning fra autotrof (fotosynteseavhengig) vekst mot heterotrof vekst (avhengig av organisk eller kjemisk energikilde), og akkumulering av RDX.

4.5 Konklusjon

På grunnlag av en kjemisk karakterisering av avløpsvannet fra DYNOs høyeksplosivfabrikk på Sætre (inkludert analyse av RDX, HMX, TAX, SEX og Hexamin), gir de foreliggende giftighetsdata bare adgang til å vurdere virkningen av RDX og delvis HMX. Det anbefales derfor at det i tillegg til de utførte biotestene med sammensatt avløpsvann, også utføres et langtidsforsøk med fisk, gjerne ferskvannsfisk, der også bioakkumulering av de aktuelle eksplosiver og medfølgende stoffer undersøkes. Når RDX har gitt så lav akkumulering i fisk, kan dette henge sammen med enzymatisk nedbryting og ekskresjon. Det er kjent at utrustningen i så måte varierer svært mellom de ulike organismegrupper. Det foreslås derfor at bioakkumulering av RDX, HMX og eventuelt andre stoffer også undersøkes i blåskjell og krepsdyr (sandreke eller strandkrabbe).

5. BIOLOGISK KARAKTERISERING AV AVLØPSVANNET

5.1 Toksisitetstester

ALGER

Saksbehandler: Torsten Källqvist

Effekten av avløpsvannet på veksten av planktonalger ble testet på to sjøvannsalger; Phaeodactylum tricornutum og Skeletonema costatum. Begge er kiselalger som forekommer i Oslofjorden. Skeletonema er som regel den dominerende algen i våroppblomstringen og forekommer ellers med betydelige bestander i hele vekstsesongen.

Metodikk

Testene ble utført i naturlig sjøvann tilsatt næringsløsning for alger (5 % Z8). Stamkulturer av alger i eksponensiell vekst ble fortynnet i vekstmedium. Det ble deretter laget en konsentrasjonsserie av avløpsvannet i vekstmediet fra 1 ml/l til 200 ml/l. Destillert vann ble tilsatt slik at saltholdighet i alle kulturene ble 26 g/l. Det ble satt opp 3 parallelle kulturer for hver konsentrasjon og 3 kulturer uten avløpsvann som kontroll.

Stamkulturer og kontrollkulturer ble inkubert på et gyngebord med konstant belysning (ca. $70 \mu\text{E}/\text{m}^2 \text{ s}$) og temperatur 20°C . Algenes vekst ble fulgt ved telling med en elektronisk partikkelteller hver dag i 4 døgn. For Skeletonema ble mengden alger beregnet som volum (mm^3/l).

Algenes veksthastighet ble beregnet ved lineær regresjon av den eksponensielle delen av vekstkurven (2 døgn for Skeletonema og 3 døgn for Phaeodactylum).

I tillegg til testene med det ubehandlede avløpsvannet ble det gjort tester med Phaeodactylum på to prøver som først ble behandlet ved:

1. Lufting 22 timer for å fjerne flyktige forbindelser.
2. Ekstraksjon med n-oktanol for å separere vannløselige og fettløselige forbindelser. Testen ble utført på vannfasen, hvor altså de fettløselige (upolare) forbindelsene var fjernet.

Resultat

Veksten av algene i kulturer med forskjellige konsentrasjoner av avløpsvann er fremstilt i figurene A og B. For begge algene ble veksten sterkt redusert ved konsentrasjonen 5 ml/l. Ved 10 ml/l var hemningen i det nærmeste fullstendig. I figurene C og D vises resultatene i form av konsentrasjon/response-diagrammer. Fra disse kan EC_{50} -verdiene, dvs. konsentrasjonene som gir 50 % reduksjon av veksthastigheten i forhold til kontrollkulturene, beregnes.

Følsomheten hos de to algene overfor avløpsvannet var ganske lik. EC_{50} -verdiene var 3,96 ml/l for Skeletonema og 4,15 ml/l for Phaeodactylum.

Avløpsvannet etter lufting og etter separasjon av de fettløselige forbindelsene var noe mindre giftig enn det ubehandlede avløpsvannet. Testene av disse ble ikke gjort i tilstrekkelig antall konsentrasjoner for å beregne EC_{50} -verdier, men resultatene for konsentrasjonen 5 ml/l er sammenlignet i figur E.

Konklusjoner

Avløpsvannet inneholder forbindelser som gir toksisk virkning på alger ved fortyninger ned til 2 ml/l. Ved konsentrasjonen 10 ml/l var veksthemningen i det nærmeste total. Forsøk med behandlet avløpsvann viste at den toksiske effekten skyldes ikke-flyktige, vannløselige forbindelser i avløpsvannet.

Phaeodactylum tricornutum

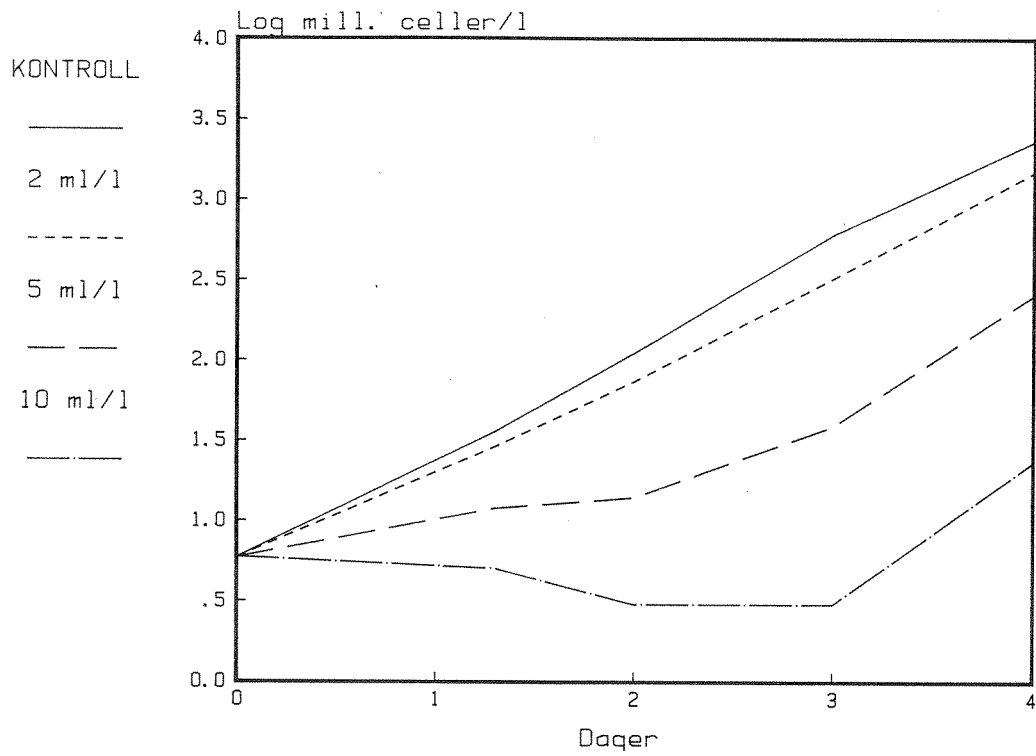


Fig. A. Vekstforløp i kulturer av Phaeodactylum tricornutum med forskjellige konsentrasjoner av avløpsvann.

Skeletonema costatum

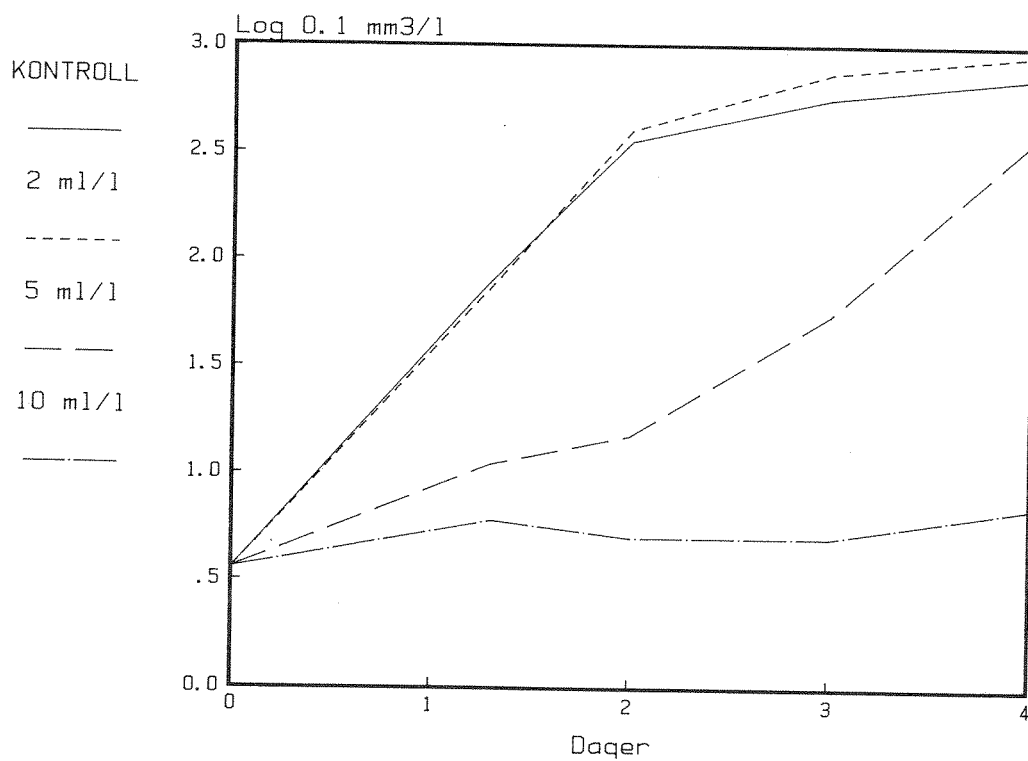


Fig. B. Vekstforløp i kulturer av Skeletonema costatum med forskjellige konsentrasjoner av avløpsvann.

TOKSISITETSTEST VEKSTHASTIGHET 72 t

DYNO - *Phaeodactylum*

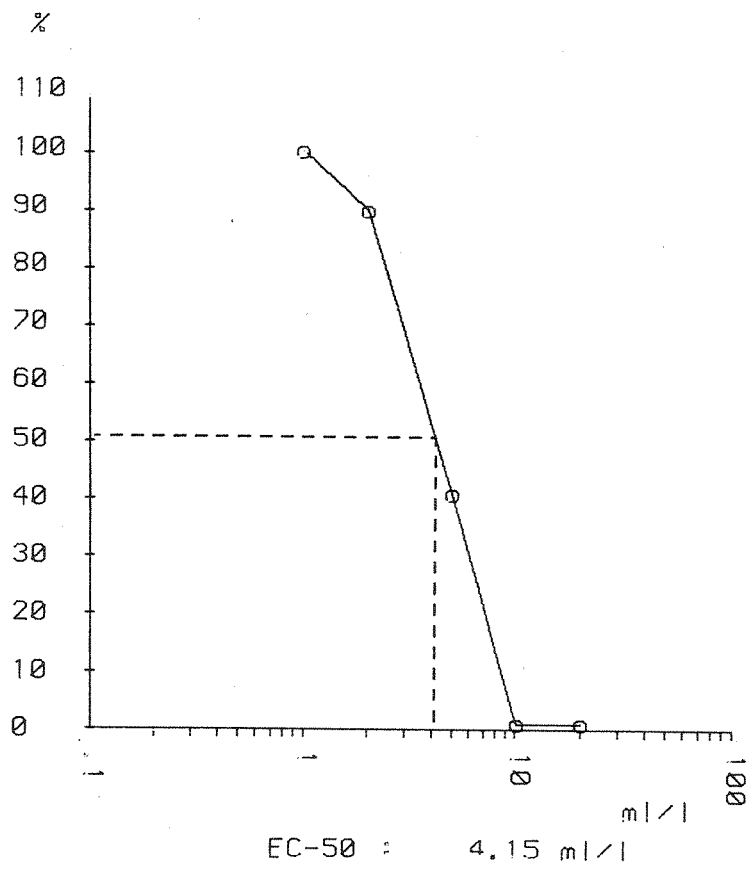


Fig. C. Konsentrasjon/responsediagram for effekten av avløpsvann på veksthastigheten til *Phaeodactylum tricornutum*.

TOKSISITETSTEST VEKSTHASTIGHET 48 t

DYNO - Skeletonema

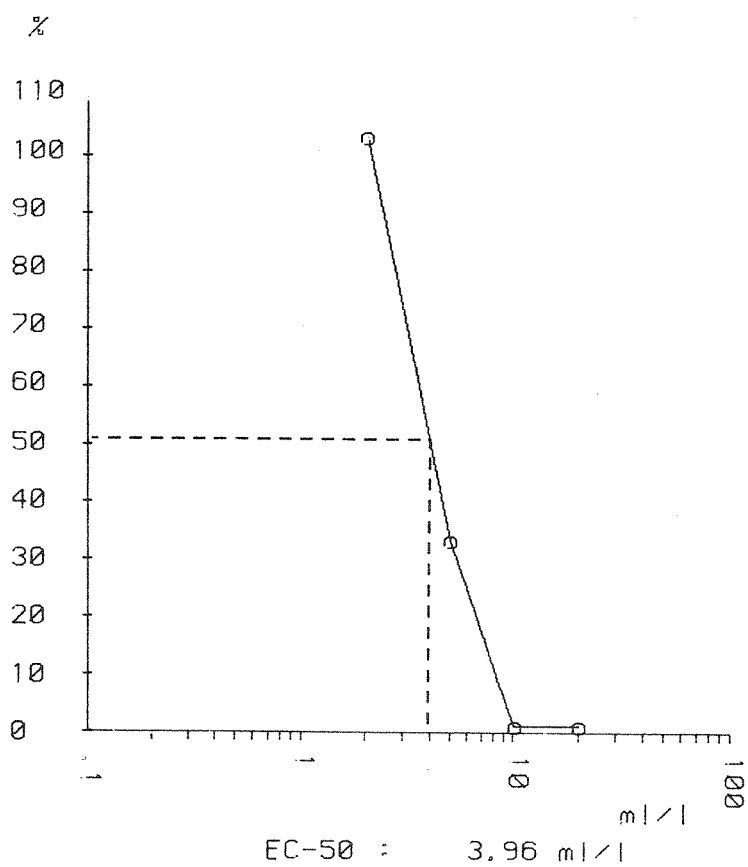


Fig. D. Konsentrasjon/responsediagram for effekten av avløpsvann på veksthastigheten til Skeletonema costatum.

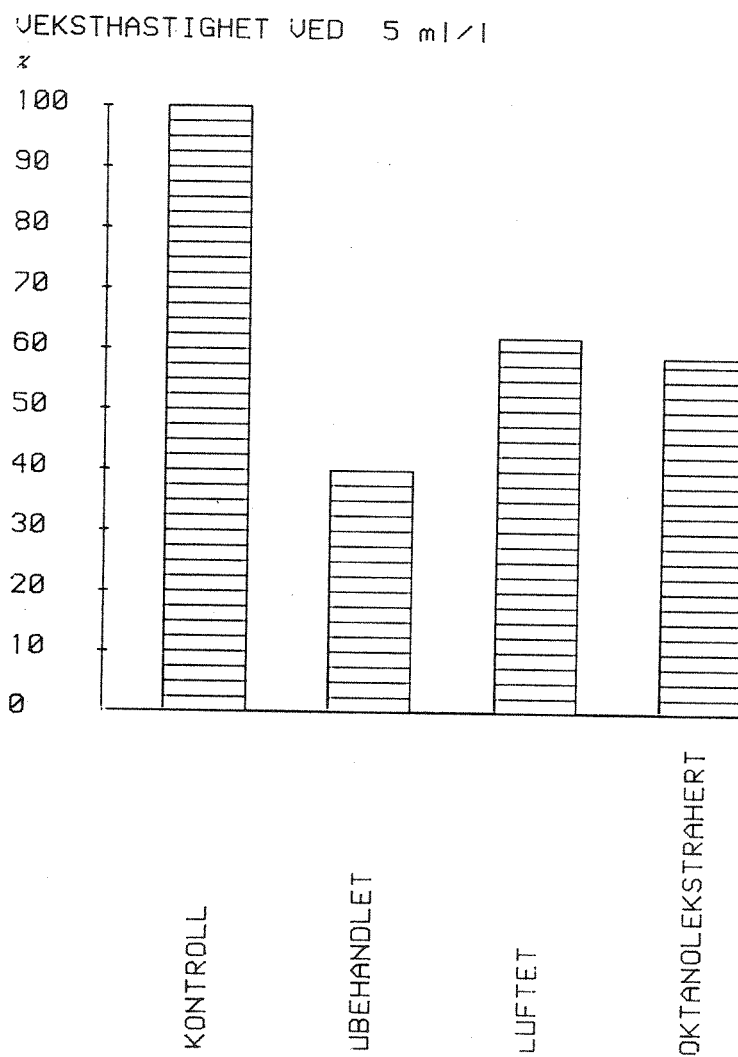


Fig. E. Veksthastigheten til Phaeodactylum tricornutum i ubehandlet avløpsvann, luftet avløpsvann, og oktanoekstrahert avløpsvann i forhold til kontroll.

BAKTERIER (heterotrofe mikrobesamfunn)

Saksbehandler: Harry Efraimsen

Metodikk

Prosessvannets giftighet overfor mikroorganismer (bakterier) ble undersøkt ved å bruke en standardisert testmetode (1. Forslag til Norsk Standard). Metoden går ut på å registrere prosentlig avvik i normal bionedbrytning av et lett nedbrytbart organisk stoff ved økende tilsats av et teststoff, i dette tilfellet avløpsvann.

Metoden ble modifisert ved å benytte sjøvann, tatt fra 40 m dyp ved Solbergstrand forsøksstasjon ved Drøbaksundet som fortynningsvann.

Sjøvannet ble tilsatt nitrogen og fosfor i henhold til metodebeskrivelsen (1).

Ved testkonsentrasjoner høyere enn 10% ble det tilsatt salter, som i OECD syntetisk sjøvann (3) tilsvarende salinitet på 3 ‰.

Testprøver med 5% avløpsvann og høyere ble justert med 1N NaOH til pH 7,5 - 8,0.

Inokulum: 0,2% Standard BOD podemateriale

Inkubasjonstemperatur: 20 °C ± 1°

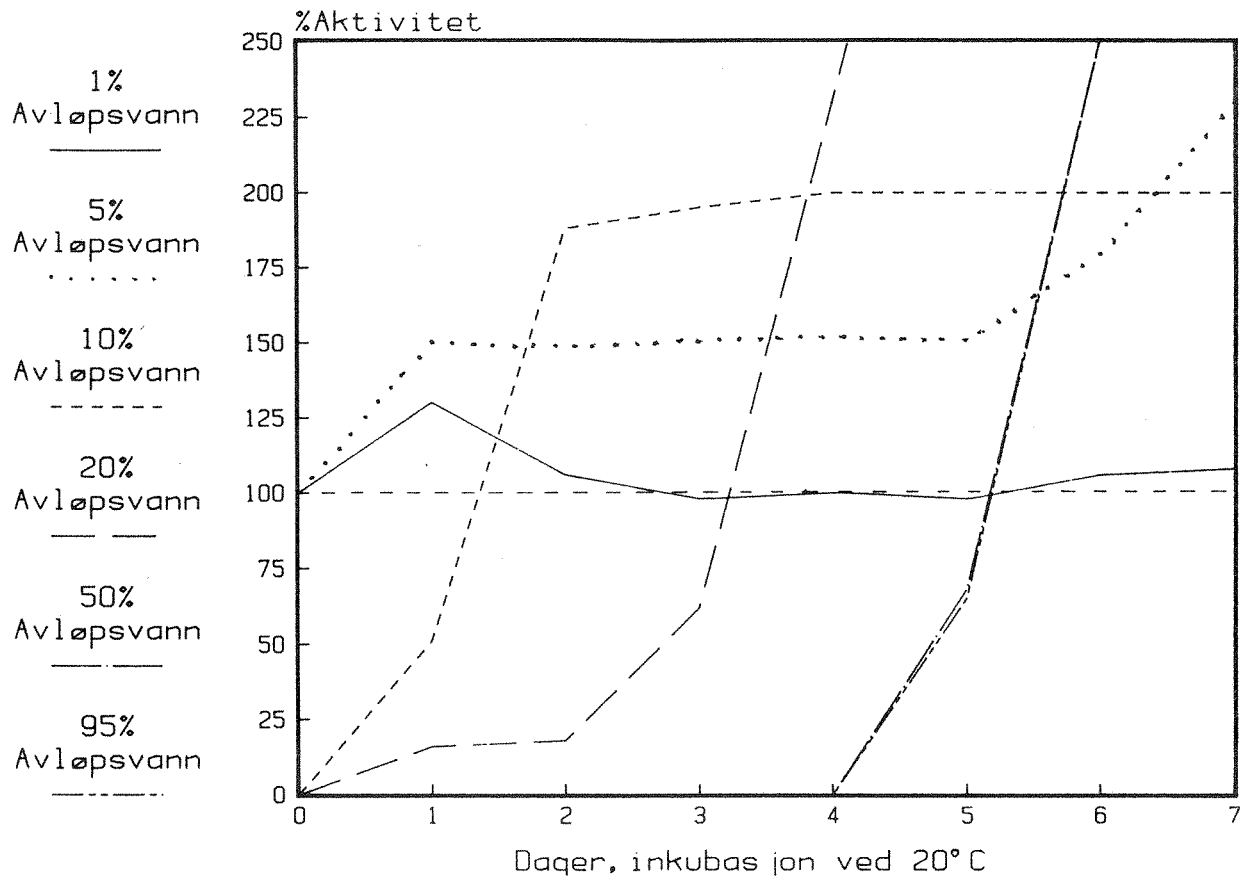
Inkubasjonstid: Maksimum 7 døgn.

Resultater

Resultatet av undersøkelsen er illustrert i figur 1. Det ble ikke funnet giftighet overfor heterotrofe mikroorganismer (bakterier) av en slik grad at EC₅₀-verdi kunne bestemmes, selv ved 95% konsentrasjon av prosessvannet.

Respirasjonsaktiviteten ble påvirket (hemmet) under de to første døgn av inkubasjon ved 10% prosessvannstilsats. Denne hemming, som resulterte i forlenget lag-fase ved økende tilsats av prosessvann, var spesielt markert ved 50 og 95 % konsentrasjon av prosessvannet.

Giftighetstest med bakterier Resp. aktivitet i % av kontrollpr



Figuren viser at det gikk 4 døgn før respirasjonen kom i gang ved disse konsentrasjonene.

Mikroskopering av biomassen i testprøvene avslørte at det var sopp og sopp-sporer som hadde utviklet seg i 50 og 95 % prosessvannsprøvene. Ingen utvikling av bakteriebiomasse og flagellater ble observert. I testprøvene opptil 20% prosessvann ble det observert god utvikling i fnokkdannede stavformede bakterier, med god utbredelse av en uidentifisert liten flagellat.

Denne biomassesammensetning var i god overensstemmelse med hva som ble registrert i kontrollprøven.

Det kan trekkes frem følgende hovedtrekk:

- Mikrofauna i fnokkdannelsen holdt seg tilnærmet uforandret opptil 20% prosessvann.
- Flagellater ble "slått ut" i testprøvene over 20 % prosessvann.
- Sopp og soppsporer dominerte i produsert biomasse over 50 %
- Bakteriebiomasse ikke utviklet ved 95%.

ARTEMIA-NAUPLII (en marin Crustacea - krepsdyr)

Saksbehandler: Harry Efraimsen

Metodikk

Artemiatesten ble utført etter et standardisert opplegg utarbeidet ved Artemia Reference Center (ARC) (State University of Ghent, Belgium), med mindre modifikasjoner.

Nødvendige modifikasjoner i testopplegget var:

1. OECD-rekommendasjon for syntetisk sjøvann, 35⁰/oo (ISO/TC)
2. Prosessvann ble tilsatt de aktuelle salter i mengder tilsvarende OECD-syntetisk sjøvann, 35⁰/oo. (INSTA C12/AG21).

Fortest med syntetisk sjøvann ble utført for å avsløre eventuelle effekter ved bruk av dette fortynningsvann på testorganismene.

Referankestoffet, Na-laurylsulfat, viste en EC₅₀-verdi i god overensstemmelse med hva som er anbefalt i testprosedyren.

OECD-syntetisk sjøvann ble funnet å være likeverdig med anbefalt Standardisert salt fra ARC.

Resultater

Prosessvannet viste seg å ha meget liten effekt på testorganismen Artemia. I løpet av den første timen etter eksponering i konsentrert prosessvann ble det registrert en redusert bevegelsesaktivitet (lammelse) hos testorganismene. Etterpå viste de normal bevegelsesaktivitet.

Hovedkonklusjon: Det ble funnet mindre enn 10 % dødelighet i konsentrert prosessvann.

FISK

Saksbehandler: Lars Kirkerud

I en primærfortynningszone av liten utstrekning kan akutt giftvirkning på fisk være et nyttig kriterium. Siden utslippene fra Dynos fabrikker på Sætre skjer til sjøen, ble en marin fisk brukt som forsøksdyr. Saltholdigheten i testløsningene varierte fra 26 o/oo (minste fortynning) til ca. 33 o/oo. Metodikk og resultat er oppsummert nedenfor:

Metodikk

Organisme:

Torskeyngel (Gadus morhua) ca. 12-15 cm lange

Reaksjon:

Dødelighet, adferd

Varighet:

4 døgn

Dosering:

Semistatisk, 1 utskiftning pr. døgn

Antall fortynninger:

5 + kontroll

Fisk pr. fortynning:

2

Testvolum:

32 liter

Temperatur:

10 ± 1 °C

Spesielle forhold:

For testing av sterkeste løsning ble fisken på forhånd adaptert til redusert saltholdighet (ca. 25 o/oo). For å unngå avdamping av flyktige komponenter ble det ikke brukt gjennomlufting av vannet under forsøket, men stort vannvolum og lett oksygenering før utblanding. Akvariene ble dekket med plstfolie.

Resultat

62,5 ml/l (16x fortynning): Høyeste konsentrasjon uten dødelighet.

125 ml/l (8x fortynning) : 50 % dødelighet etter 3 døgn.

250 ml/l (4x fortynning) : 100 % dødelighet etter 1 døgn.

I sterkeste løsning var pH ved start lav (5,8) og har sannsynligvis bidratt til giftvirkningen. Ved 8x fortynning var pH = 7,6 (7,8 i kontrollen). Dødeligheten må her ha skyldtes andre komponenter i avløpsvannet enn syre. Ved denne anledning måtte Ved denne anledning måtte avløpsvannet fortynnes 8-16 ganger for å unngå akutt giftighet for fisk. For å kunne bedømme om dette er representativt, må innholdet av de mest giftige komponenter bestemmes i testvannet (oppbevart frossent) og i prøver av avløpsvann over en periode.

Akutt giftvirkning på fisk

I en primærfortynningszone av liten utstrekning, kan akutt giftvirkning på fisk være et nyttig kriterium. Siden utslippene fra Dyno's fabrikker på Sætre skjer til sjøen, ble en marin fisk brukt som forsøksdyr. Saltholdigheten i testløsningene varierte fra 26⁰/oo (minste fortynning) til ca 33⁰/oo. Metodikk og resultat er oppsummert nedenfor:

Organisme:

Torskeyngel (Gadus morhua) ca 12-15 cm lange

Reaksjon:

Dødelighet, adferd

Varighet

4 døgn

Dosering:

Semistatisk, 1 utskiftning pr. døgn

Antall fortynninger:

5 + kontroll

Fisk pr. fortynning:

2

Testvolum:

32 liter

Temperatur:

10 ± 1 °C

Spesielle forhold:

For testing av sterkeste løsning, ble fisken på forhånd adaptert til redusert saltholdighet (ca 25⁰/oo). For å unngå avdamping av flyktige komponenter ble det ikke brukt gjennomlufting av vannet under forsøket, men stort vannvolum og lett oksygenering før utblanding. Akvariene ble dekket med plastfolie.

Resultat:

- 62,5 ml/l (16x fortynning): var høyeste konsentrasjon uten dødelighet.
- 125 ml/l (8x fortynning): ga 50% dødelighet etter 3 døgn.
- 250 ml/l (4x fortynning): ga 100% dødelighet etter 1 døgn.

I sterkeste løsning var pH ved start lav (5,8) og har sannsynligvis bidratt til giftvirkningen. Ved 8x fortynning var pH = 7,6 (7,8 i kontrollen). Dødeligheten må her ha skyldtes andre komponenter i avløpsvannet enn syre.

Ved denne anledning måtte avløpsvannet fortynnes 8-16 ganger for å unngå akutt giftighet for fisk. For å kunne bedømme om dette er representativt, må innholdet av de mest giftige komponenter bestemmes i testvannet (oppbevart frossent) og i prøver av avløpsvann over en periode.

5.2 Nedbrytbarhetstest

Saksbehandler: Harry Efraimsen

Metodikk

På bakgrunn av opplysninger som forelå etter at en litteraturstudie var utført, ble det bestemt at en enkel nedbrytbarhetstest skulle gjennomføres.

Testen ble utført ifølge ISO standard for bestemmelse av aerob bionedbrytning av organiske forbindelser, med løst organisk karbon (LOC) som analyseparameter. (ISO/DIS 7827 - (5)).

Følgende modifikasjoner ble foretatt:

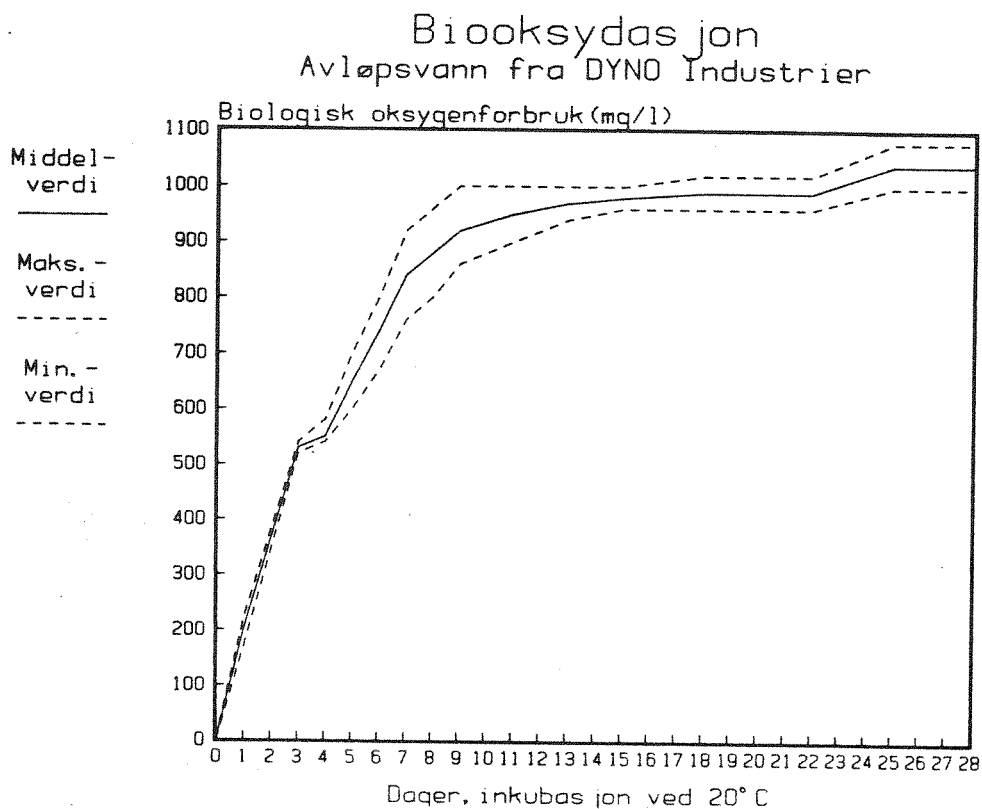
- Avløpsvann ble fortynnet i sjøvann tatt fra Oslofjorden på 40 m dyp utenfor Solbergstrand forsøksstasjon.
- 1/5 av inokulum ble akklimatisert i sjøvann ved at Norsk Standard podemateriale (1) ble anriket på OECD-syntetisk kloakkvann tilberedt i sjøvann.

4/5 av inokulum var podemateriale etter Norsk Standard for BOD-analysen.

Mengde inokulum : 0,5%.

For å få registrert oksygenforbruket under nedbrytningen ble testen utført i HACH-manometriske BOD-apparater. Avløpsvannet ble testet ved 5 og 10 %, og det ble kjørt parallellprøver ved hver testkonsentrasjon.

Inkubasjonstemperaturen var $20 \pm 0,5$ °C med en varighet på 28 døgn.



Resultater

Fig. 2 viser oksygenopptaket under inkubasjonsperioden. Kurven avslører at ca. 90 % av oksygdasjonen skjedde i de 10 første døgn.

Tabellen viser en reduksjon i organisk karbon på over 70 % (5 % avløpsvann).

Tabell 4. Nedbrytbarhet målt som TOC-reduksjon.

| Dyno Industrier | TOC mg/l | | TOC red. mg/l | Reduksjon % |
|-----------------|----------|----------|------------------|----------------|
| | 0 dager | 28 dager | | |
| 5% avløpsvann | 18,75 | 5 | 13,75 | 73 |
| 10% avløpsvann | 37,5 | 16 | 21,5 | 57 |

På bakgrunn av denne test kan det konkluderes med at majoriteten av de organiske komponenter i avløpsvannet er biologisk lett nedbrytbart.

REFERANSER

1. INSTA C12/AGE21 Metode 2, Utgave 2, Mars 1983.
Prøving av hemming og adaptasjon i heterotrofe mikrobefamfunn.
Aerob nedbrytning av organisk stoff.
(Forslag til Norsk Standard)
2. C. Persoone and P. Vauhaecke
Intercalibration exercise on a short-term
standard toxicity test with Artemia nauplii
(Final report) State University of Ghent
B-9000 GHENT, BELGIUM
3. ISO/TC 147/SC 5/WG 3 N 51.
Acute Toxicity Testing in Seawater - UK-proposal to WG3
- Fish Toxicity, 1980.
4. INSTA C12/AG 21: 2. draft: Water Quality: Activated Sludge Oxygen
Consumption Inhibition Test (March 1983).
5. ISO/DIS 7827
Water Quality - Evaluation in an aqueous medium for the "ultimate"
aerobic biodegradability of organic compounds -
Method by analysis of dissolved organic carbon (DOC).



5.3 Mutagenitetstest

SI's saksbehandler

Dato

SVJ/IHA/gmy

10 februar 1984

Oppdragets tittel

Oppdrag nr.

TESTING AV MUTAGEN AKTIVITET I AVLØPSVANN

422-12

SAMMENDRAG

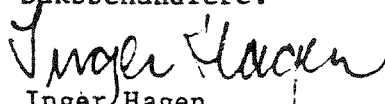
Prøver av avløpsvann fra hovedbasseng (1 prøve) og TNT-strøm (2 prøver, A og B) er testet for mutagen aktivitet i Salmonella/mikrosomtesten med og uten aktivering med leverenzymmer. Ved direkte testing av sterilfiltrerte vannprøver ble det påvist mutagen aktivitet i prøve A uten aktivering i bakteriestammene TA98 og TA100. Aktiviteten var i samme størrelse som deteksjonsgrensen, og resultatet er derfor beheftet med usikkerhet.

Aktiviteten i B og i prøven fra hovedbassenget var under deteksjonsgrensen for begge bakteriestammene.

Testing av konsentrerte diklormetaneekstrakter fra vannprøvene viste mutagen aktivitet i alle prøvene, men aktiviteten var betydelig lavere i hovedbassenget sammenlignet med TNT-strøm. Mutageniteten i prøven fra hovedbassenget (uten bidrag fra TNT-strøm) var også lavere enn i prøve fra hovedbasseng tatt i 1982 (med bidrag fra TNT-strøm).

Saksbehandlere:

Antall sider:


Ingar Hagen
Dr.philos.


Svein Johansen
Ing.

8



BAKGRUNN

I 1982 ble det foretatt en undersøkelse av mutagen aktivitet i avløpsvann fra ulike prosesser ved Dyno Industrier, Nitroglycerin Compagniet (kfr. SI-rapport 422-3 av 19.7.82). I prøven fra hovedbassenget (prøve G) fant man mutagen aktivitet både ved direkte testing av vannprøven og etter ekstraksjon med diklormetan. Man ønsket å klarlegge bidraget fra TNT-strømmen til den mutagene aktiviteten i prøven. TNT-strømmen ble derfor skilt fra, og det ble tatt nye prøver for mutagenitetstesting, to fra TNT-strøm (A og B) og en fra hovedbassenget.

OPPARBEIDING AV PRØVER FOR MUTAGENITETSTESTING

Prøvene ble sterilfiltrert gjennom Gelman Acrodisc filter (0,2 µm) og testet for mutagen aktivitet. Prøvene ble også testet etter ekstraksjon med diklormetan (300 ml diklormetan til 1 liter vann). Ekstraktene ble inndampet forsiktig til nesten tørrhet og tilsatt dimetylsulfoksyd (1 ml). Disse prøvene er altså 1000x mer konsentrerte enn de ubehandlede vannprøvene.

SALMONELLA/MIKROSOMTESTEN

En beskrivelse av testen er gitt i Vedlegg 1. I dette forsøket er følgende bakteriestammer benyttet:

| | |
|-----------------------------|---|
| <u>S. typhimurium</u> TA98 | følsom for mutagener som induserer leserammeforskyvning |
| " TA100 | følsom for mutagener som induserer base-par substitusjon |
| " TA98NR | } mangler spesielle enzymer som trengs for å omvandle nitro-substituerte forbindelser til mutagener (1) |
| " TA98/1.8-DNP ₆ | |

Ved å sammenligne responsen i TA98, TA98NR og TA98/1.8-DNP₆, kan man få en indikasjon på ulike nitroforbindelsers bidrag til den mutagene aktiviteten.

En del forbindelser er mutagene bare etter omvandling (metabolisering) i kroppen. For å simulere denne metaboliseringen, testes prøvene både med og uten tilsats av et leverenzympreparat (S9).



Et vanlig krav til positivt utslag i Salmonella/mikrosomttesten er en dobling av antall mutantkolonier i forhold til bakgrunnen (spontanmutasjoner) og/eller en klar lineær dose-respons sammenheng.

RESULTATER OG DISKUSJON

Prøvene ble først testet direkte etter sterilfiltrering, opptil 500 μ l vann pr plate (Tabell 1). Testresultatene er gitt i Vedlegg 2.

Resultatene viste mutagen aktivitet i prøve A uten aktivering, og aktiviteten var høyest i bakteriestammen TA100 (220 revertanter/ml). Beregningen er foretatt på bakgrunn av en tilnærmet lineær dose-respons sammenheng, men resultatene er beheftet med usikkerhet pga. lave utslag (deteksjonsgrensen ligger på hhv. ca 80 og 200 revertanter/ml for TA98 og TA100).

Ved direkte testing av prøve B og prøven fra hovedbassenget lå resultatene under deteksjonsgrensen av hva som kreves for positivt utslag.

Testing av konsentrerte diklormetaneekstrakter (1000x konsentrering) viste mutagen aktivitet i alle prøvene, men aktiviteten i prøven fra hovedbassenget var betydelig lavere enn i prøvene fra TNT-strømmen (Tabell 2). Testresultatene er gitt i Vedlegg 3. Utslaget var høyest i bakteriestammen TA100 uten aktivering med leverenzymmer for prøvene fra TNT-strømmen (195 mutantkolonier/ml), mens aktiviteten i prøven fra hovedbassenget lå mellom 2 og 5 mutantkolonier/ml for både TA98 og TA100. Til sammenligning fant man 20 mutantkolonier/ml i diklormetaneekstraktet av prøven fra hovedbassenget som ble tatt i 1982. Resultatene viser at hovedbidraget til den mutagen aktiviteten kommer fra TNT-strømmen, og når denne skilles fra, får man også lavere aktivitet i hovedbassenget (\leq 5 mutantkolonier/ml). Til sammenligning kan nevnes at den mutagene aktiviteten i utslipp fra klorblekerier kan ligge rundt 60 mutantkolonier/ml, og drikkevann ca 0,03 mutantkolonier/ml).

I et tilleggsforsøk ble de konsentrerte prøvene av TNT-strømmen (A og B) undersøkt for mutagen aktivitet i bakteriestammene TA98NR og TA98/1.8-DNP₆. I Tabell 3 er gitt relativ mutagen aktivitet i prøvene A og B i bakteriestammene TA98, TA98NR og TA98/1.8-DNP₆. Utslaget i TA98NR representerte hhv. 30 % og 20 % av utslaget i TA98 for prøvene A og B, mens utslaget i TA98/1.8-DNP₆ var 10 % av utslaget i TA98 for begge prøvene.



Resultatene indikerer at nitrosubstituerte forbindelser bidrar vesentlig til den biologiske aktiviteten i avløpsvannet. Det er tidligere påvist over 30 nitroaromatiske forbindelser i avløpsvann fra produksjon av 2,4,6-trinitrotoluen (2). Testing av mutagen aktivitet av 36 nitroaromatiske forbindelser viste at flesteparten (80 %) var mutagene, og bare et fåtall krevde metabolsk aktivering. Aktiviteten var oftest høyest i TA100. Resultatene viste også at den mutagene aktiviteten hovedsakelig var avhengig av bakterienes nitroreduktaseaktivitet (2). Resultatene fra testing av prøver fra TNT-strømmen er således i god overensstemmelse med disse observasjonene.

Tabell 1:

Mutagen aktivitet i avløpsvann testet direkte etter sterilfiltrering. Tallene angir antall mutantkolonier pr ml vann.

| Prøve \ Bakteriestamme | TA98 | | TA100 | |
|------------------------|-------|--------|---------|------|
| | + S9 | - S9 | + S9 | - S9 |
| TNT-strøm (A) | u.d.* | ≤ 80** | ≤ 200** | 220 |
| TNT-strøm (B) | u.d. | u.d. | u.d. | u.d. |
| Hovedbasseng | u.d. | u.d. | u.d. | u.d. |

* u.d. : under deteksjonsgrensen

** ≤ : resultatene viser svak økning av antall mutantkolonier med økende doser, men ingen dobling i forhold til bakgrunnen (spontanverdiene).

Tabell 2:

Mutagen aktivitet i konsentrert (1000x) avløpsvann etter ekstraksjon med diklorometan. Tallene angir antall mutantkolonier pr ml vann.

| Prøve \ Bakteriestamme | TA98 | | TA100 | |
|------------------------|------|------|-------|------|
| | + S9 | - S9 | + S9 | - S9 |
| TNT-strøm (A) | 24 | 106 | 93 | 195 |
| TNT-strøm (B) | 7 | 32 | 37 | 77 |
| Hovedbasseng | 2 | 5 | 4 | 5 |



422-12

Tabell 3:

Tabellen viser relativ mutagenitet av avløpsvann-ekstrakter med forskjellige bakterier uten levermikrosom-aktivering.

| Prøve | Bakteriestamme | | |
|---------------|----------------|--------|--------------------------|
| | TA98 | TA98NR | TA98/1.8DNP ₆ |
| TNT-strøm (A) | 1 | 0,3 | 0,1 |
| TNT-strøm (B) | 1 | 0,2 | 0,1 |

REFERANSER

1. Mc.Coy, E.C., Rosenkrantz, H.S. og Mennelstein, R., 1981. Evidence for the existence of a family of nitroreductases capable of activating nitrated polycyclics to mutagens. *Env. Mut.* 3: 421-427.
2. Spanggord, R.J., Mortelmans, K.E., Griffin, A.F. og Simmon, V.F., 1982. Mutagenicity in *Salmonella typhimurium* and structure-activity relationships of wastewater components emanating from the manufacture of trinitrotoluene. *Env. Mut.* 4: 163-179.



HVA ER AMES' TEST?

Ames' test (Salmonella-testen) benyttes til orienterende undersøkelser av stoffers mutagene (arvestoffskadende), eventuelt kreftfremkallende virkning. Ved forsøk er det funnet at 80-90% av de stoffer som er kreftfremkallende i dyreforsøk, også er mutagene i Ames' test. Metoden er en korttidstest med Salmonella-bakterier, utviklet av Bruce Ames, Berkeley, California.

Det anvendes spesielle Salmonella-bakterier, som mangler evnen til å gro uten aminosyren histidin, dvs bakteriene formerer seg ikke i fravær av histidin. For å vokse og danne kolonier på et histidin-fritt medium, må bakteriene gjennomgå en mutasjon. Et mutagent stoff vil føre til at et økt antall kolonier vokser opp.

Mange stoffer virker som aktive mutagener eller karsinogener først etter omdanning (metabolisering) i kroppen (indirekte mutagener). Bakterier, som har et meget enklere enzymesystem enn pattedyr, vil normalt ikke metabolisere indirekte mutagener. For å simulere betingelsene i pattedyr, aktiveres testsubstansen ved tilsetning av et leverenzympreparat fra rotter til testsystemet.

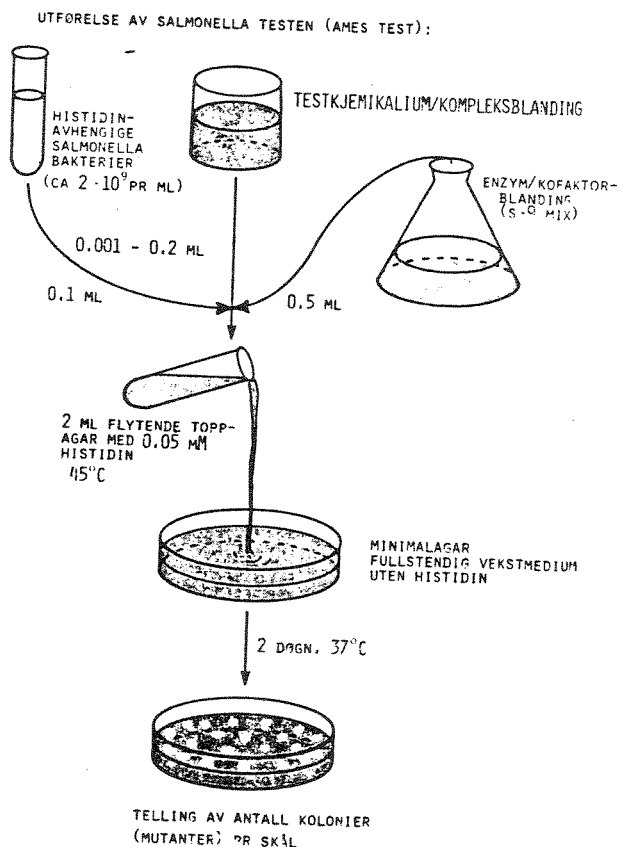
HVORDAN TESTES PRØVER I PRAKSIS?

Metoden utføres som beskrevet av Ames et al. (Mutation Research 31, 1975, 347).

Rent eksperimentelt gjøres følgende:

Til et reagensrør med 2 ml smeltet toppagar (45°C) tilsettes 0.1 ml bakteriekultur (ca 10^8 celler) og testsubstans. Det hele blandes raskt og helles over på vekstplater. (Minimalplater kun tilsatt spor av histidin for igangsettelse av vekst.) Til halvparten av skålene tilsettes leverenzymblanding (S9-mix), 25 mg protein/plate. Platene inkuberes ved 37°C, og etter 2 døgn telles antall kolonier (mutanter) på platene. Et vanlig krav til positivt resultat er en fordobling av antall revertanter i forhold til bakgrunnen, eller en lineær doseavhengighet. Prøvene testes i 3-5 doser, med to paralleller pr dose.

For å kontrollere antall spontanmutasjoner, inkluderes plater uten tilsatt av testsubstans. Som positive kontroller blir benzo(a)pyren (BaP) og 1-nitropyren (1NP) benyttet.





Mutagenitetstesting med Salmonella/levermikrosomtesten av sterilfiltrert avløpsvann testet direkte. Tallene representerer antall brutto mutantkolonier pr plate. Antall paralleller er gitt i parentes.

| Prøve | Prøvevolum μ | Bakteriestamme | | | |
|----------------------------------|-----------------|----------------|---------|----------|----------|
| | | TA98 | | TA100 | |
| | | + S9 | - S9 | + S9 | - S9 |
| TNT-strøm (A) | 200 | 39 (2) | 38 (2) | 176 (2) | 196 (2) |
| TNT-strøm (B) | 400 | 43 " | 56 " | 241 " | 226 " |
| | 500 | 33 " | 73 " | 267 " | 277 " |
| | 200 | 41 (2) | 21 (2) | 133 (2) | 139 (2) |
| | 400 | 39 " | 28 " | 185 " | 159 " |
| | 500 | 37 " | 35 " | 177 " | 179 " |
| Spontan (ubehandlede kontroller) | | 38 (5) | 43 (5) | 159 (5) | 166 (5) |
| Positive kontroller: | | | | | |
| BaP (Benzo(a)pyrene) 5 μg | | 616 (3) | | 2284 (3) | |
| 1NP (1-Nitropyrene) 100 ng | | | 664 | | |
| 1NP (1-Nitropyrene) 1 μg | | | | | 1246 (3) |
| Hovedbasseng | 100 | 30 (1) | 46 (1) | 238 (1) | 248 (1) |
| | 300 | 42 " | 70 " | 232 " | 241 " |
| | 500 | 51 " | 53 " | 198 " | 333 " |
| Spontan (ubehandlede kontroller) | | 45 (5) | 39 (5) | 210 (5) | 205 (5) |
| Positive kontroller: | | | | | |
| BaP, 5 μg | | 480 (3) | | 122 (3) | |
| 1NP, 100 ng | | | 436 (3) | | |
| 1NP, 1 μg | | | | | 848 (3) |



Mutagenitetstesting med Salmonella/levermikrosomttesten av avløpsvann konsentrert 1000x ved inndamping av diklormetaneekstrakter. Tallene representerer antall netto mutantkolonier pr plate.

| Prøve | Prøvevolum μ | Bakteriestamme | | | |
|----------------------------|-----------------|----------------|---------|----------|----------|
| | | TA98 | | TA100 | |
| | | + S9 | - S9 | + S9 | - S9 |
| TNT-strøm (A) 0,5 | | | 28 (1) | 22 (1) | 84 (3) |
| | 1 | 33 (1) | 109 (1) | 86 (3) | 179 (3) |
| | 5 | 101 (3) | 590 (1) | 443 (3) | 1242 (3) |
| | 7 | 129 (3) | 705 (3) | 669 (3) | |
| | 10 | 227 (3) | 962 (3) | 1010 (3) | 1847 (3) |
| TNT-strøm (B) 0,5 | | | 5 (1) | | 9 (1) |
| | 1 | 10 (3) | 37 (3) | 50 (3) | 43 (3) |
| | 5 | 28 (3) | 110 (3) | 168 (3) | 468 (3) |
| | 7 | 42 (3) | 258 (3) | 238 (3) | |
| | 10 | 71 (3) | 284 (3) | 315 (3) | 951 (3) |
| Positive kontroller: | | | | | |
| BaP (Benzo(a)pyrene) 5 μg | | 479 | | 1651 | |
| 1NP (1-Nitropyrene) 100 ng | | | 540 | | |
| 1NP (1-Nitropyrene) 1 μg | | | | | 920 |
| Hovedbasseng 10 | | | 59 (2) | | |
| | 20 | 46 (2) | 87 (2) | 66 (1) | 105 (1) |
| | 50 | 84 (2) | 232 (2) | 193 (2) | 252 (1) |
| | 100 | 178 (1) | | 278 (1) | 564 (1) |
| Positive kontroller: | | | | | |
| BaP, 5 μg | | 595 | | 1671 | |
| 1NP, 100 ng | | | 470 | | |
| 1NP, 1 μg | | | | | 988 |

6. SPREDNINGSTUDIER AV AVLØPSVANNET

Saksbehandler: Jan Magnusson

6.1 Innledning

Formålet med undersøkelsen var å skaffe informasjon om avløpsvannets innlagringsdyp og influensområde.

6.2 Metoder og observasjoner

Farvestoffet Rhodamine B ble tilsatt avløpsvannet og deretter registrert i fjorden med et in situ fluorometer (Variosen). Det ble totalt dosert 12,3 liter farvestoff mot beregnet ca. 20 liter. Avviket var en følge av svikt i doseringspumpen. Dosert mengde var ca. 0,03 ml/s.

Doseringen startet den 12.9.83 kl. 1835 og ble stoppet den 16.9.83 kl. 1615. Vannføringen ble kontinuerlig registrert av DYN0 (ing. Svaeren) og var i middel for perioden $24 \text{ m}^3/\text{time}$. Imidlertid varierte vannføringen kraftig over kortere perioder. Maksimal vannføring var over $40 \text{ m}^3/\text{time}$, med varighet av i størrelse en time.

Observasjoner ble gjort i fjorden den 14., 15. og 21. september 1983. Fluorometret ble før start kalibrert med avløpsvann fra utslippet. Det ble ikke notert noen interferens mellom avløpsvann og farvestoff. Imidlertid ble det mistanke om en mulig interferens i løpet av måleserien den 21.9. Nye prøver av avløpsvann ble testet og nå ble det registrert interferens mellom farvestoff og avløpsvann. Også avløpsvannet selv gav positivt utslag på instrumentet. Dette betyr at observasjoner i området lavere enn $1,2 \mu\text{g/l}$ ikke nødvendigvis er farvestoff, men kan like gjerne være umerket avløpsvann.

Det ble tatt 5 observasjoner den 14.9, 27 observasjoner den 15.9 og 19 observasjoner den 21.9, dvs. totalt 51 observasjoner. De hydrografiske forhold var lite varierende under forsøket.

6.3 Avløpsvannets innlagringsdyp og influensområde

Fig.6.1 viser utslippets posisjon og observasjoner i området. Utslippetsledningen går ca. 100 meter ut fra stranden og er et enkelt p.v.c.-rør (6" diameter med utslippsdyp ca. 38 meter. Ca. 20 meter fra dette utslippet og i samme dyp har bedriften sitt kjølevanninntak. Her pumpes deler av for-
tynnet avløpsvann opp igjen og slippes siden ut i fjæresonen.

Av de observasjoner som ble tatt i området var det bare på to steder som vi fikk negative registreringer (vest Graøya og nord Håøya). På øvrige stasjoner ble det positive utslag mellom 30-48 meters dyp. Maksimal-konsentrasjonen lå mellom 37-44 meters dyp. Nærmest utslippet var innlagringsdyp noe høyere (37-38 meters dyp) enn lengre bort fra utslippet. Fig.6.2 viser maksimalkonsentrasjonene den 15/9 1983. Hovedsaklig spres avløpsvannet nærmest radiært ut fra utslippstedet, og høyere konsentrasjoner ble observert over mot Håøya. Den sekundære fortyningen er middels. De nærmeste 300 metrene avtar konsentrasjonen til 25% av konsentrasjonen ved utslippet, og på 400 meters avstand er den nede i 10%. Ved Håøya ligger konsentrasjonen omkring 2%.

6.4 Avløpsvannets fortykning

Fig.6.3 viser en profil målt 14/9 nesten rett over utslippstedet. Den viser at avløpsvannet innlagres mellom 30 og 46 meters dyp med hovedinnlagringen mellom 34 og 40 meters dyp. Registreringen ble gjort kl. 1120 ved en utslippsmengde på 3-4 l/s, hvilket skulle gi en konsentrasjon mellom 4-6.000 µg/l i avløpsvannet. Maksimale konsentrasjoner på figur 3 ligger mellom 40-45 µg/l, hvilket betyr en primærfortyning på 90-150 ganger. Fig.6.4 viser en observasjon ved utslippet den 15/9 kl. 1530, med en vannføring på 7-10 l/s hvilket gir farvestoffkonsentrasjoner mellom 1.000-2.400 µg/l. I resipienten ble det observert ca. 40 µg/l på innlagringsdyp hvilket gir en fortykning på 40-60 ganger.

Mengden avløpsvann fra DYN0 varierer kraftig over kortere tid (timer). Maksimalt kan ca. 40 m³/time slippes ut. Middel for doseringsperioden var ca. 24 m³/time, dvs. 6,7 l/s. Den mest representative målingen burde derfor være gjort den 15/9. Normal fortykning på utslippet ligger da ved 60 gangers fortykning, men kunne altså variere fra 40-150 ganger.

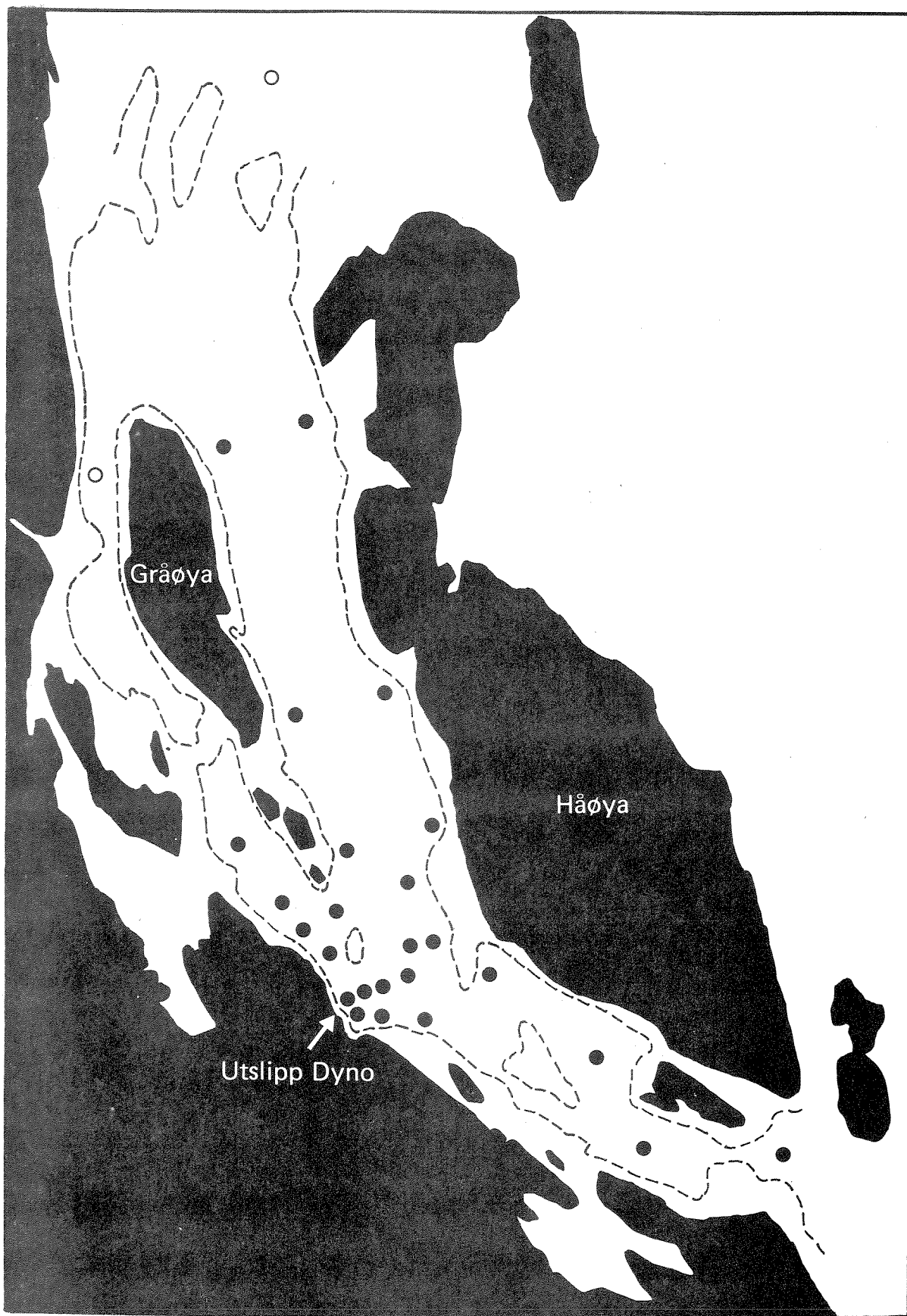


Fig. 6.1 Stasjoner med positiv (●) resp. negativ (○) registrering av avløpsvann fra DYNO

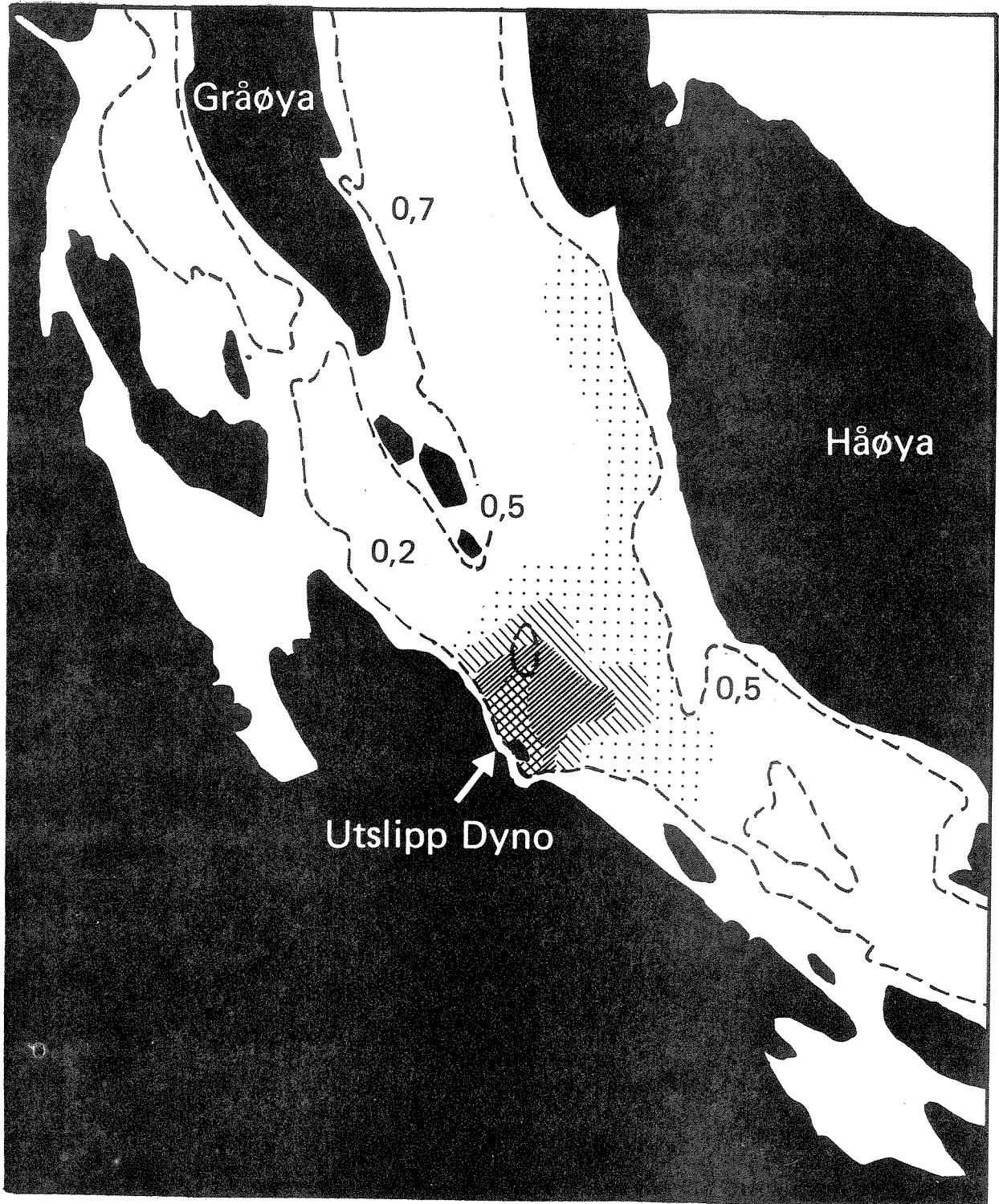


Fig. 6.2 Maksimalkonsentrasjonen på inntagningsdyp 15/9-83

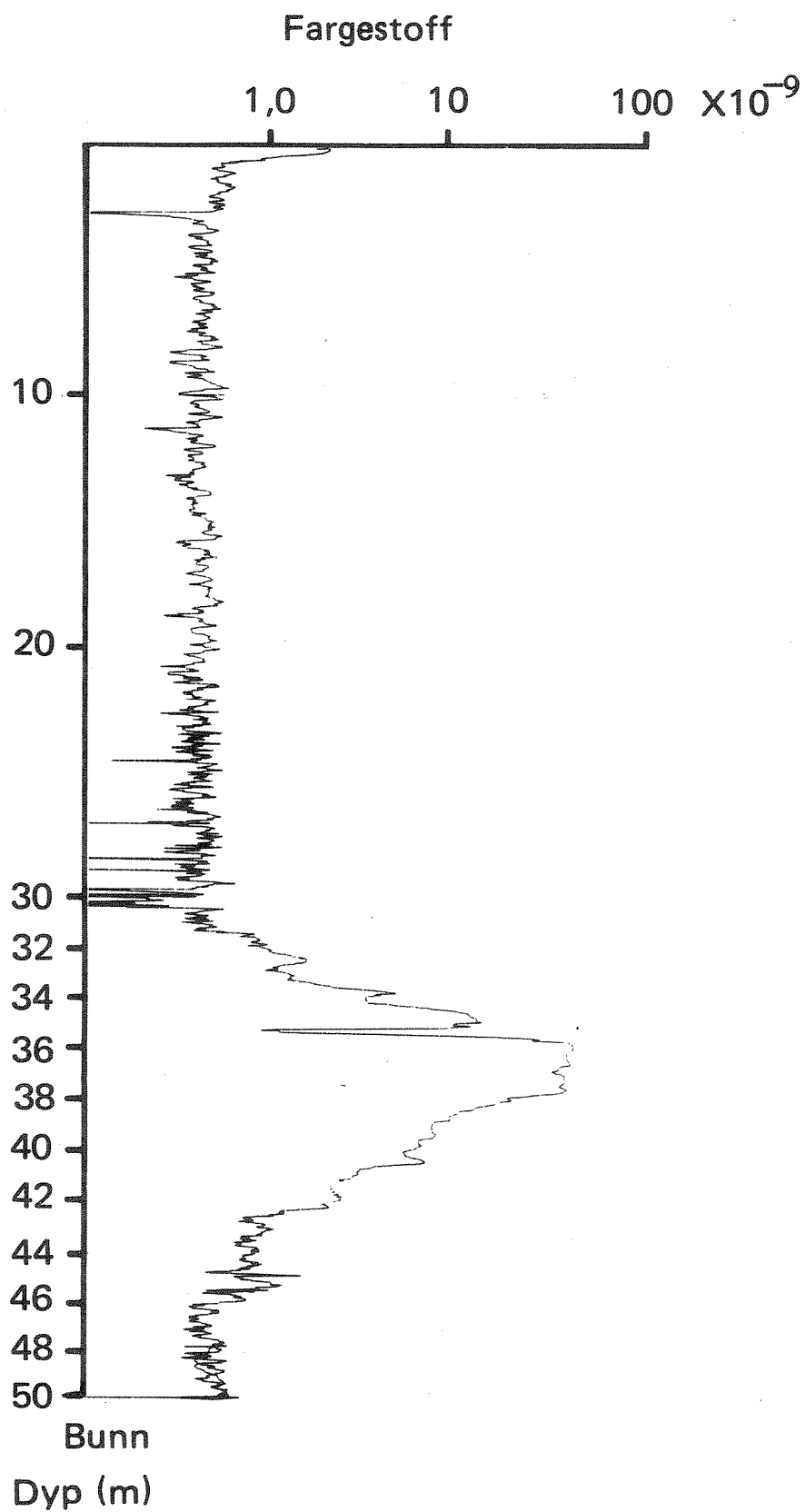


Fig. 6.3 Observasjoner 14/9-83 kl. 11.20 nær utslippsledningen

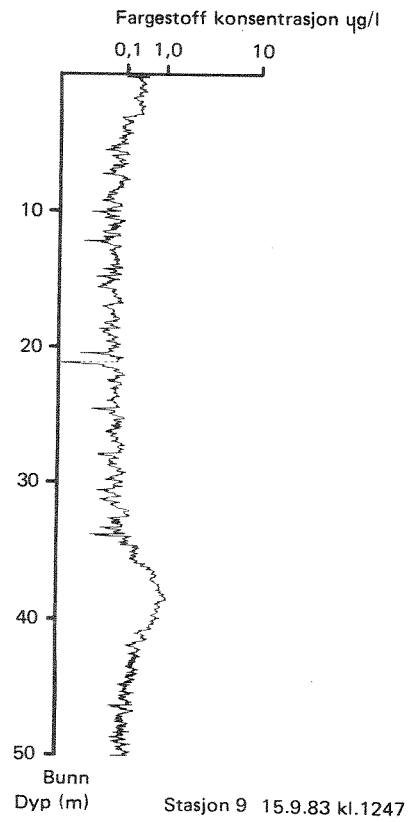
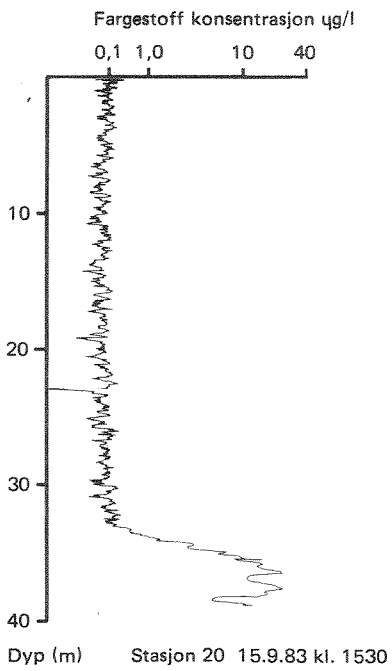
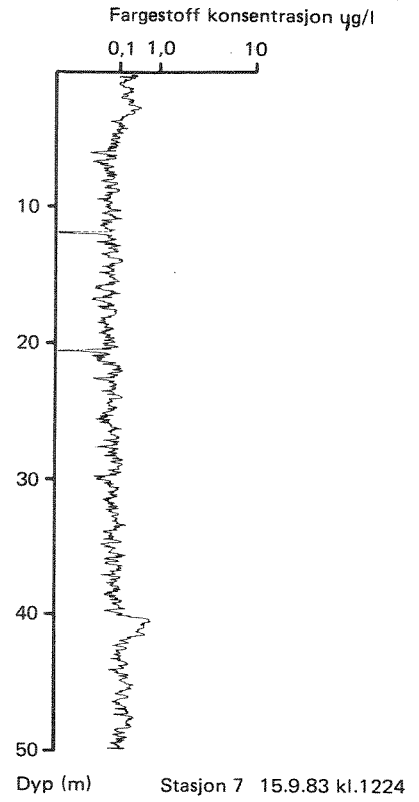
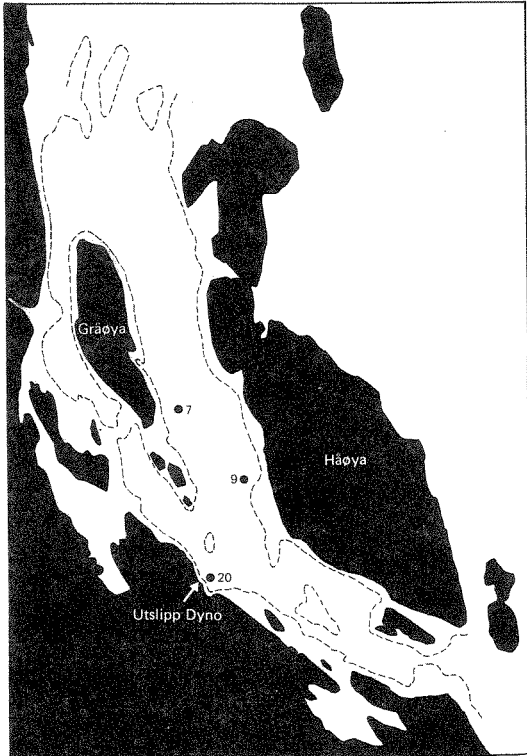


Fig. 6.4 Vertikalprofiler av sporstoff (avløpsvann) på ulike avstander fra utslippet

Med økende avstand fortynnes avløpsvannet ytterligere. Fig.6.4 viser observasjoner på økende avstand fra utslippet. Fig.6.5 viser hvor stor konsentrasjon av avløpsvann som kan forventes etter primærfortynning og med økende avstand. 500 meter fra utslippet kan vi komme ned i 1^o/oo konsentrasjonen i avløpsvannet. Imidlertid forutsetter dette at vi ikke får innblanding av gammelt avløpsvann. Tabell 1 viser nitratkonsentrasjoner fra dypet med maksimalkonsentrasjoner av Rhodamine på 4 stasjoner samt konsentrasjonene av farvestoff.

Tabell 1. Maksimal Rhodaminekonsentrasjon og nitratkonsentrasjonen på samme dyp 15/9 1983.

| Stasjon | NO ₃ -N µg/l | Farvestoff µg/l | Avstand fra utslipp (m) |
|---------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| 19 | 480 | 22,0 | 100 |
| 16 | 410 | 7,0 | 500 |
| 15 | 390 | 1,2 | 700 |
| 32 | 390 | 1,0 | 950 |

Normalt er konsentrasjonen av nitrat på denne tiden av året og på dette dyp i indre Oslofjord, mellom 160-200 µg/l.

Overkonsentrasjonene skyldes i dette tilfelle utslippet til DYN0. Vi ser at fortynningen blir den samme for nitrat og farvestoff hvis vi forutsetter at fortynningsvannet utgjøres av eldre avløpsvann med konsentrasjoner omkring 390 µg/l nitrat og 1,0 µg/l "farvestoff". Ved stasjon 16 er nitratkonsentrasjonen avtatt til 20% og dette gjelder også for farvestoffet (30%). Ved stasjon 15 ligger konsentrasjonen ved omtrent 5% av stasjon 19 forutsatt at vi blander inn nytt avløpsvann med gammelt. For å studere dette videre må forsøket strekke seg over lengre tid enn det var lagt opp til.

6.5 Konklusjoner

Avløpsvannet til DYN0 som slippes ut på ca. 38 meters dyp i Håøyafjorden, innlagres omkring utslippsdyp og spres videre i nivåer omkring 37-40

meters dyp, maksimalt mellom 30-48 meters dyp. Primærfortynningen varierer mellom 40-150 ggr, med et middel omkring 60 ggr. I hele fjordområdet vest Håøya kan avløpsvannet spores, derimot ikke utenfor dette bassenget. Laveste konsentrasjon i området er vanskelig å beregne med den usikkerhet som ligger i resirkulasjon under korttidsforsøk.

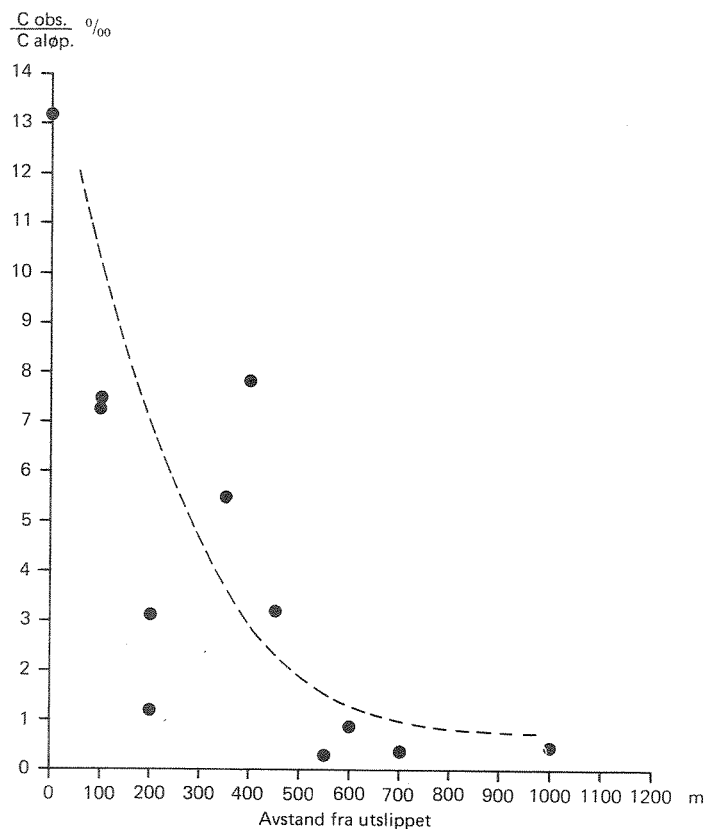


Fig. 6.5 Fortynning av avløpsvannet etter avstand fra utslippet

7. KONKLUSJONER OG ANBEFALINGER

De litteraturstudiene som er gjennomført synes å være tilfredsstillende med hensyn på å gi en kvalitativ beskrivelse av avløpsvannet, og med hensyn på akutte gifteffekter. Det er imidlertid behov for en ytterligere fordypning i litteraturen for å avklare eventuelle erfaringer med langtidseffekter. Det synes rasjonelt at dette gjøres som et samarbeid mellom DYNO og NIVA.

De utførte biotestene for å karakterisere avløpsvannet gir informasjon om akutt giftighet, med unntak for alger, hvor toksisitetstesten også kan karakteriseres som en langtidstest. Resultatene av de enkelte testene er gitt i kapittel 5.

For å kunne vurdere testresultatene bedre er det nødvendig med en kvalitativ og kvantitativ kjemisk analyse av de mest giftige komponentene i avløpsvannet. Dette bør gjøres både i avløpsvann som er benyttet til testene og i prøver av avløpsvannet over en periode.

Det er også behov for å klarlegge langtidseffekter med utvalgte organismer. Slike langtidforsøk bør om mulig gjennomføres på DYNO med assistanse fra NIVA.

Mutagenitetstestene viser at de store effektene er knyttet til avløpsvannet fra TNT-produksjonen. Dette avløpet bør derfor vies spesiell oppmerksomhet.

Den gjennomførte spredningsundersøkelsen avklarte avløpsvannets influensområde i resipienten, men det bør gjennomføres en mer langvarig undersøkelse med større Rhodamin-doseringer for å avklare bl.a. resirkuleringsproblemer.

En av målsettingene med den foreliggende undersøkelsen har vært å fremskaffe et grunnlag for en beslutning om hvor omfattende en biologisk resipientundersøkelse skal være. Utover det som er sagt foran er det vanskelig å argumentere for en større resipientundersøkelse med formål å klarlegge effektene av utslipp fra DYNO. Årsaken til dette er at influensområdet fra DYNOs utslipp også er påvirket av andre tilførsler på en slik måte at det sannsynligvis vil være vanskelig, for ikke å si umulig, å relatere effekter i resipienten til utslipp fra DYNO med unntak av nærsonen.

Det er derimot et behov for å etablere en økologisk status for denne delen av Oslofjorden (Vestfjorden) for å kunne dokumentere effekter av tiltak mot forurensning som industri og forvaltning iverksetter. NIVA vil derfor anbefale SFT å ta initiativet til en større resipientundersøkelse i hele dette fjordavsnittet, uten å relatere undersøkelsen spesifikt til utslippene fra Dyno Industrier A/S.

REFERANSER

- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control of Water and wastewater. 14th edition. APHA. Washington, D.C.
- Andrews, C.C. and Osmon, J.I. 1977. The effects of UV light on TNT and other explosives in aqueous solution. Weapons Quality Engineering Center. Naval Weapons Support Center. Crane, Indiana.
- Bachmann, W.E. and Sheehan, J.C. 1949. A new method of preparing the high explosive RDX. J. Amer. Chem. Soc. 71: 1842.
- Bentley, R.E.; Dean, J.W.; Ellis, S.J.; Hollister, T.A.; LeBlanc, G.A., Sauter, S. and Sleight, B.H. III 1977. Laboratory evaluation of the toxicity of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) to aquatic organisms. Final Report. U.S. Army Medical Research and Development Command. Contract No. DAMD-17-74-C-4101. EG&G. Bionomics, Warehan, Massachusetts.
- Environmental Protection Agency, 1976. Quality criteria for water. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA-440/9/76/023.
- Environmental Protection Agency, 1978. Guidelines for deriving water quality criteria for the protection of aquatic life. Ed. T.C. Jorling. Federal Register 43(97). 21506-21518.
- Glennon, J.P.; Pearson, G.G.; Dacre, J.C.; Warner, M.C. and Rosenblatt, D.H., 1977. Munitions environmental quality standards research status report. U.S. Army Medical Bioengineering Research and Development Laboratory Technical Report 7709. Fort Detrick, Frederick, Maryland.
- Jackson, R.A.; Green, J.M. and Hash, R.L., 1976. Nitramine removal study. Holston Defense Corporation Contract No. DAAA 09-73-C-0079. Kingsport, Tennessee.
- Kitchens, J.F.; Harward, W.E., III; Lautar, D.M.; Wentzel, R.S. and Valentine, R.S., 1978. Final Report. U.S. Army Medical Research and Development Command Contract No. DAMD-17-77-Q-7057. Atlantic Research Corporation, Alexandria, Virginia.
- Kubose, D.A. and Hoffsommer, J.C., 1977. Photolysis of RDX in aqueous solution. Initial studies. Naval Surface Weapons Center. White Oak Laboratory, Silver Spring, Maryland.
- Lindfors, L.F.; Kulander, K.E. og Solyom, P. 1981. Utredning av aromatiske kväveföreningars behandlingsbarhet. IVL-rapport, Stockholm.
- National Academy of Sciences, 1973. Water quality criteria: 1972. Environmental Protection Agency publication, EPA-R3-73-033.
- Prestia, J.V., 1975. Polarography of ordinance compounds. Naval Material Command. Office of Support Technology, Washington, D.C.
- Rosenblatt, D.H., 1980. Toxicology of explosives and propellants. pp. T332 - T340 in Encyclopedic of Explosives, publ. ARADCOM (Picatinny Arsenal) U.S. vol. 9.

- Spanggard, R.J.; Mill, T.; Chou, T.W.; Mabey, W.; Smith, J.H. and Lee, S., 1980. Environmental fate studies on certain munition wastewater constituents. Final report, Phase II - Laboratory Studies. U.S. Army Medical Research and Development Command. Contract No. DAMD-17-78-C-808. Stanford Research Institute, Menlo Park, California.
- Stals, J., 1969A. The chemistry of aliphatic unconjugated nitramines. II. intramolecular properties and crystal packing. Australian J. Chemistry, 22. 2505-2514.
- Stilwell, J.M.; Eischen, M.A.; Margard, W.L., Matthews, M.C. and Stanford, T.B., 1977. Toxicological investigations of pilot treatment plant wastewaters at Holston Army Ammunition Plant. Final Report. U.S. Army Medical Research and Development Command Contract No. DAMD-17-74-C-4123. Dattelle. Columbus, Ohio.
- Sullivan, J.H., Jr.; Putnam, H.D.; Keirn, M.A.; Swift, D.R. and Pruitt, B.C., Jr., 1977. Aquatic field surveys at Holston Army Ammunition Plant, Kingsport, Tennessee. U.S. Army Medical Research and Development command Contract No. DAMD-17-75-C-5049. Washington, D.C.
- Sullivan, J.H., Jr.; Putnam, H.D.; Keirn, M.A.; Pruitt, B.C., Jr.; Nichols, J.C. and McClave, J.T., 1979. A summary and evaluation of aquatic environmental data in relation to establishing water quality criteria for munitions-unique compounds. Part 4: RDX and HMX. Final report. U.S. Army Medical Research and Development Command Contract No. DAMD-17-77-C-7027. Water and air research, Inc. Gainesville, FL 32602, USA.
- Szachta, J.M., 1978. Analysis of carbon versus resin. Chemical Systems Laboratory, Aberdeen Proving Ground, Maryland.
- Urbanski, T., 1967. Chemistry and technology of explosives. III. Pergamon Press. Warsaw. 717 pp.
- Vlahakis, J.G., 1974. A laboratory study of RDX absorption by carbon. Army Equipment Research and Development Command. Naval Facilities Engineering Command, Alexandria, Virginia.
- Whitnack, G.C., 1976. Analysis of RDX and HMX in admixture by single sweep polarography. Naval Weapons Center. Gina Lake, California.