

0-  
84035

1961

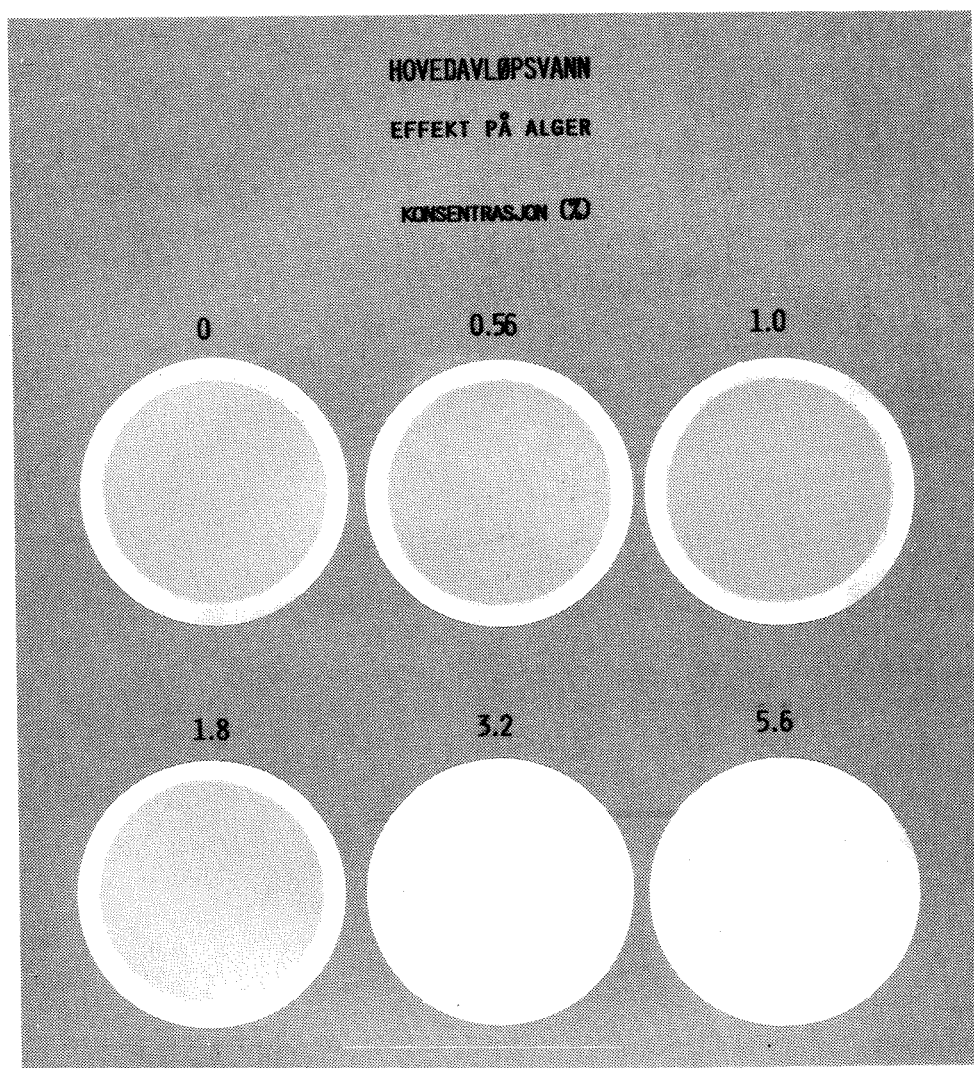
NIVA, O-84035

SI, 840308

# Økotoksikologisk testing av miljøgifter

## Fagrapport 1/87

Innledende karakterisering av avløpsvann  
fra sulfittcelluloseindustri med klorblekeri  
(Saugbruksforeningen i Halden)



Norsk institutt  
for vannforskning



NIVA



**SENTER FOR  
INDUSTRIFORSKNING**

# NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor  
Postboks 333  
0314 Oslo 3  
Telefon (02) 23 52 80

Sørlandsavdelingen  
Grooseveien 36  
4890 Grimstad  
Telefon (041) 43 03 33

Østlandsavdelingen  
Rute 866  
2312 Ottestad  
Telefon (065) 76 75 2

Vestlandsavdelingen  
Breiviken 2  
5035 Bergen - Sandviken  
Telefon (05) 25 97 00

Prosjektnr.:	O-84035
Undernummer:	
Løpenummer:	1961
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel:	Dato:
<b>Økotoksikologisk karakterisering av miljøgifter. Fagrapport 1/87; Innledende karakterisering av avløpsvann fra sulfittcelluloseindustri med klorblekeri (Saugbruksforeningen i Halden)</b>	<b>18.2.87</b>
Forfatter (e):	Prosjektnummer:
<b>Torsten Källqvist</b>  <i>Georg Carlberg (SI)</i>	O-84035
	Faggruppe:
	Analyse
	Geografisk område:
	<i>Østfold</i>
	Antall sider (inkl. bilag):
	48

Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
<b>Norges Naturvitenskapelige Forskningsråd</b> <b>Statens Forurensningstilsyn</b>	<b>1550.11594</b>

Ekstrakt:
<p>Delavløpsvann fra produksjonen av bleket sulfittcellulose ved Saugbruksforeningen i Halden er blitt undersøkt m.h.t. toksisitet og innhold av klorerte organiske forbindelser. Utslippet inneholder 3.6-4.8 kg adsorberbart organisk klor pr. tonn bleket masse. Kloroform fra utslippet ble også funnet i resipienten. Blekeriavløpsvannet inneholdt flere klorerte fenolforbindelser og klorcymener. Blekeriavløpsvannet og kondensatet bidro mest til utslippets toksisitet. Algeveksten ble redusert 50% ved konsentrasjoenn 20-30 mL/L av totalavløpsvannet.</p>

4 emneord, norske:

1. Sulfittcellulose
2. Organiske klorforbindelser
3. Toksisitet
4. Økotoksikologi

4 emneord, engelske:

- 1 Sulphite pulp mill
- 2 Chlorinated hydrocarbons
- 3 Toxicity
- 4 Ecotoxicology

Prosjektleder:

*Torsten Källqvist*

For administrasjonen:

*Ulrik Fjellum*

ISBN 82-577-1196-9

RAPPORT nr :  
Denne rapport : 840308-3  
Denne side :

Økotoksikologisk testing av miljøgifter. Fagrapport  
Fagrapport 1/87: Karakterisering av avløpsvann fra  
sulfittcelluloseindustri med klorblekeri, (Saug-  
bruksforeningen i Halden)

av

*Torsten Källqvist (NIVA)*

Georg E. Carlberg

PROSJEKT :  
OPPDRAGSGIVER : Økotoksikologisk testing  
av miljøgifter  
NINF, SFT (tlf )  
OPPDRAGSGIVERS REF : NINF nr. 1550.11594

---

Avdeling : Analyse og miljøkjemi  
SIs prosjektleder : Alfhild Kringstad  
SIs prosjektansvarlige: Georg E. Carlberg  
Godkjent den : 18.2.87

*Georg E. Carlberg*  
(sign)

---

ISBN :  
4 emneord: Norsk Engelsk  
Sulfittcellulose Sulphite pulp mill  
Organiske klorforbindelser Chlorinated hydrocarbons  
Toksisitet Toxicity  
Økotoksikologi Ecotoxicology

---

Antall sider:

Pris: NOK

NIVA 0-84035  
SI 840308

## ØKOTOKSIKOLOGISK TESTING AV MILJØGIFTER

FAGRAPPORT 1/87:

KARAKTERISERING AV AVLØPSVANN FRA SULFITTCELLULOSEINDUSTRI

MED KLORBLEKERI

(SAUGBRUKSFORENINGEN I HALDEN)

Oslo 13. februar 1987

Forfattere:

Torsten Källqvist, NIVA  
Georg E. Carlberg, SI

Medarbeidere:

Åse Bakketun, NIVA  
Magne Grande, NIVA  
Henry Hovde, Balanus tox test system  
Svein Johansen, SI  
Alfhild Kringstad, SI  
Grete Tveiten, SI

## INNHOLDSFORTEGNELSE

1.	FORORD	3
2.	SAMMENDRAG	4
3.	PROGRAM FOR UNDERSØKELSEN	7
4.	BESKRIVELSE AV FABRIKK OG PROSESSER	8
5	METODER FOR KJEMISK KARAKTERISERING	10
	5.1 Ekstraherbart organisk klor (EOCL) i vannprøver	10
	5.2 Adsorberbart organisk klor (AOX) i vannprøver	10
	5.3 Haloformer i vann og sediment	10
	5.4 Halogenerte cymener i vann og sediment	10
	5.5 Halogenerte fenoler i vann og sediment	11
6.	BIOLOGISKE TESTMETODER	11
	6.1 Bakterier (Microtox)	11
	6.2 Alger	11
	6.3 Rur	11
	6.4 Blåskjell	12
	6.5 Fisk	12
7.	RESULTAT AV KJEMISK KARAKTERISERING AV AVLØPSVANNET	12
8.	ANALYSE AV VANN OG SEDIMENTER FRA IDDEFJORDEN	16
9.	AVLØPSVANNETS TOKSISITET	19
	9.1 Resultat av toksisitetstester	19
	9.2 Sammenheng toksisitet/molekylvekt	22
	9.3 Sammenheng toksisitet/adsorberbarhet	23
	9.4 Sammenheng toksisitet/negative ioner	23
	9.5 Betydningen av pH	25
	9.6 Delavløpsvannenes bidrag til toksisiteten	27
	9.7 Fortynning i resipienten	28
	9.8 Toksisitetens persistens	29
	9.9 Toksiske effekter ved tester og i resipienten	40
	9.10 Sammenligning av toksisitetstestenes følsomhet	41
10.	REFERENSER	47

## 1. FORORD

Prosjektet "Økologisk testing av miljøgifter" har som målsetning å utvikle metoder og kompetanse for økotoksikologisk karakterisering av kjemikalier og industriavløpsvann. Virksomheten omfatter bruk av kjemiske analyser, biologiske tester og matematiske modeller for å beskrive kjemiske stoffers egenskaper, spredningsmønster og biologiske effekter i resipienten.

I 1986 ble arbeidet med karakterisering av avløpsvann fra treforedlingsindustri begynt med en undersøkelse av utslipp fra Saugbruksforeningen i Halden. Arbeidet er utført ved Senter for Industrieforskning og Norsk Institutt for Vannforskning, og har vært finansiert av NTNUs Utvalg for Miljøgifter og Statens Forurensningstilsyn. Konsulent Per Vallner ved Fylkeslaboratoriet i Østfold har tatt prøvene fra Iddefjorden. Toksisitetstester med rur er utført av Henry Hovde, Balanus tox test system.

I denne rapporten er resultatene av de innledende undersøkelsene av delavløpsvann fra Saugbruksforeningen og analyser av prøver fra resipienten sammenstillt.

## 2. SAMMENDRAG

I forbindelse med vurdering av de mest kostnadseffektive rensetiltak for avløpsvann fra produksjonen av silkecellulose er det foretatt en kjemisk karakterisering og biologisk testing av prosessens fem delavløpsvann. Delavløpsvannene består av sulfittavlut og kondensat fra kokeprosessen og klor, alkali og hypokloritt-avløp fra blekeriet. To prøveserier, tatt i mai og oktober 1986 ble undersøkt.

De tre delavløpsvannene fra blekeriet er karakterisert med hensyn på klororganiske forbindelser. Konsentrasjonen av klororganiske forbindelser var gjennomgående høyere i oktoberprøvene enn i mai-prøvene. Om dette skyldes driftsvariasjoner eller andre forhold er ikke klarlagt. For å etablere sikre utslippskonsentrasjoner må flere prøver undersøkes. Utslippet av adsorberbart organisk klor varierte mellom 3.6 og 4.8 kg pr. tonn bleket masse (henholdsvis 33 og 43 kg/time), vesentlig fra klortrinnet. Hovedmengden av klor (75%) er bundet til forbindelser med molekylvekt større enn 1000.

Hovedmengden av klorforbindelsene er vannløselige og bare 15% av forbindelsene lot seg ekstrahere med et upolart organisk løsningsmiddel.

Lettflyktige forbindelser utgjorde hovedmengden av identifiserte enkeltforbindelser i avløpene. I mai- og oktoberprøvene ble det funnet henholdsvis 52 og 170 g kloroform pr. tonn masse. I maiprøven ble det i tillegg påvist høy konsentrasjon av den meget lettflyktige forbindelsen metylenklorid (630 g/tonn). Denne forbindelsen ble ikke påvist i oktoberprøven, noe som kan skyldes produksjonsforhold, prøvetaking eller analyser. Det ble også påvist mono- og diklorcymener (totalt 3.4 og 5.7 g/tonn i de to prøvene). Det ble påvist mellom 3 og 4 g/tonn masse av hver av de tre klorfenoltypene fenol, guajakol og katekol i begge prøveomgangene. Det ble vesentlig funnet klorfenoler med 2 og 3 kloratomer. Mindre enn 20% av de klorerte organiske forbindelsene er identifisert.

Vann- og sedimentprøver fra Iddefjorden ble analysert for de samme enkeltforbindelsene som er identifisert i utslippet. Det ble tatt vannprøver i juli under full produksjon og i begynnelsen av august ved slutten av fellesferien.

I vannprøvene fra juli ble kloroform påvist i både overflatelaget og bunnlaget. Konsentrasjonene varierte fra 0.6 til 3 µg/L. i overflatelaget og i bunnlaget lå konsentrasjonen like over påvisningsgrensen på

0.2 µg/L. Disse konsentrasjonene er litt lavere enn det som er funnet i Iddefjorden tidligere.

Ved slutten av fellesferien ble kloroform ikke påvist i overflate-laget, mens bunnlagene hadde de samme konsentrasjonene som ved full produksjon. Dette viser at overflatelaget hadde blitt fullstendig skiftet ut i tiden mellom de to prøvetakingene, mens dette ikke hadde skjedd med bunnlaget.

Det ble ikke påvist halogenerte cymener eller klorfenoler i vannprøvene.

Diklorcymen ble påvist i alle sedimentprøvene med en tydelig gradient utover i fjorden. Monoklorcymen ble bare påvist nærmest utslippet. Klorcymener er tidligere funnet i fisk fra Iddefjorden.

Klorfenoler og lettflyktige klorforbindelser ble ikke funnet i sedimentene.

Analysene av Iddefjordprøvene viser at kloroform og klorcymener egner seg som indikatorsubstanser for å kartlegge spredning av klorforbindelser fra sulfittblekerier.

Sulfittavluten og kondensatet var de to mest toksiske delavløpsvannene. Veksthastigheten av alger, som var de mest følsomme organismene av de som er testet, ble hemmet ned til konsentrasjoner rundt 0.5 mL/L av disse avløpene.

Når toksisiteten av delstrømmene vurderes i forhold til utslippsmengder fra de ulike prosessene, fremgår at avløpsvann fra blekeriets klor- og alkalitrinn sammen med kondensatet bidrar med hoveddelen av utslippets toksisitet.

Toksisitetstester med fraksjonerte avløpsvannsprøver har vist at toksisiteten i de ulike delstrømmene skyldes forskjellige stoffer. I kondensatet finner man mesteparten av toksisiteten i den fraksjon som inneholder negative ioner, mens fraksjonen uten negative ioner er mest toksisk i klortrinnets avløpsvann.

Fraksjonering med hensyn på molekylvekt viste at blekeriavløpsvannets toksisitet skyldes stoffer med molekylvekt både større enn og mindre enn 1000. Videre fins toksiske forbindelser både i den polare og upolare fraksjonen av avløpsvannet.



Blekeriavløpsvannet er toksisk ved fortynninger hvor konsentrasjonen av klorerte cymener og fenoler er så lav at det kan utelukkes at disse forbindelsene er årsak til de akutt-toksiske effektene.

Det samlede utslippet fra fabrikkene er surt og gir lav pH selv ved forholdsvis stor fortynning i resipientvann. Lav pH bidro til den toksiske effekten overfor fisk, og eventuelt blåskjell. Den registrerte giftvirkningen på alger kan imidlertid ikke forklares av pH-verdien.

I fortynnet avløpsvann skjer en økning av pH, sannsynligvis som resultat av biologisk nedbrytning av sure komponenter. pH-verdien i resipienten er derfor høyere enn hva fortynningsforholdene skulle tilsi.

Ved lagring av fortynnet avløpsvann reduseres toksisiteten samtidig som pH-verdien stiger. Ved vurdering av effekter i resipienten må det derfor også tas hensyn til avløpsvannets "alder" i ulike deler av fjorden.

En sammenligning av toksisitetstetresultatene og observasjoner av fauna og flora i Iddefjorden tyder på at testene gir et rimelig godt bilde av påvirkningen i resipienten. De mest følsomme testene indikerer at utslippet kan gi toksiske effekter helt ut mot munningen av Iddefjorden ved normal sommervannføring i Tista.

Sammenligning med undersøkelser av avløpsvann fra treforedlingsindustri utført i Finland og Sverige, tyder på at utslippet fra Saugbruksforeningen har forholdsvis sterk toksisk virkning. Toxicity Emission Factor (TEF) for Skeletonema (se avsnitt 9.6) er høyere enn for noen av de subletale responser som er funnet ved langtidsforsøk og modelløkosystemtester av sulfatcelluloseavløp i Sverige.

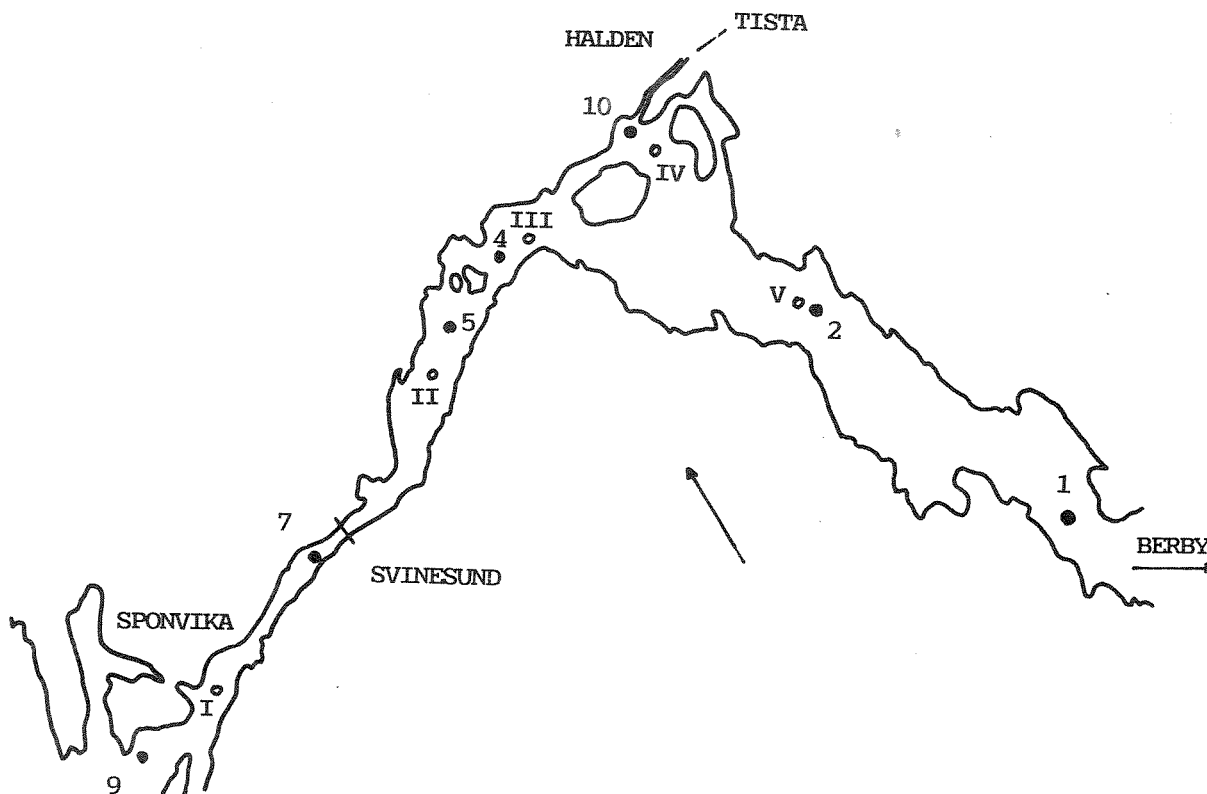
De ulike toksisitetstester som er benyttet ved karakteriseringen gir i hovedsak samme bilde av de ulike delavløpsvannenes relative toksisitet, men det er forholdsvis stor forskjell i følsomhet mellom de ulike testene.

### 3. PROGRAM FOR UNDERSØKELSEN

Prøvetaking av avløpsvann er foretatt to ganger, i mai og oktober 1986. I tillegg til det samlede totalavløpsvannet ble det tatt prøver fra fem delstrømmer fra forskjellige prosesser ved fabrikken:

- Sulfittavlut
- Kondensat til spritfremstilling
- Blekeri - klortrinn
- Blekeri - alkalitrinn
- Blekeri - hypokloritt-trinn

Prøvene ble tatt som blandprøver over 2 døgn av Saugbruksforeningen og transportert i plastkanner til laboratoriet for analyse og tester. Prøvene av delavløpsvannene tatt i mai ble blandet til et "totalavløpsvann" med samme blandingsforhold som i utslippet (tabell 1). I oktober ble en prøve av hovedavløpet tatt ved fabrikken i tillegg til de ulike delavløpsvannene. Det ble innsamlet vann og sedimentprøver fra Iddefjorden 4 juli og 3 august. Stasjonsnettets er vist i figur 1.



Figur 1. Stasjonsplassering for prøvetaking av vann og sedimenter (I-V) og overvåkingsprogrammets stasjoner (1-10) i Iddefjorden.

Vannprøvene ble på hver stasjon tatt som en samleprøve fra 0-2 m og en bunnprøve ca. 1 m over bunnen, med en pleksiglass vannhenter. Sedimentprøvene ble tatt med grabb og toppsjiktet (ca. 1 cm) ble overført til prøveglass. Alle vann og sedimentprøver ble oppbevart kaldt (+4 °C) og mørkt før analysen.

#### 4. BESKRIVELSE AV FABRIKK OG PROSESSER

Saugbruksforeningen produserer ca. 70 000 tonn silkecellulose fra gran pr. år. Fabrikken benytter sulfittprosessen med magnesium som base og har kjemikaliegjenvinning. Et flytskjema for hele prosessen er vist i figur 2.

Veden hugges først opp til flis som deretter kokes for å fjerne mest mulig lignin og andre uønskede forbindelser. Etter kokingen vaskes massen og resten av ligninet fjernes i et tre-steps blekeri med bleketrinnene klor (C), alkaliekstraksjon (E) og hypokloritt (H). Sukker i kokeavluten forgjæres til alkohol (8 millioner L/år).

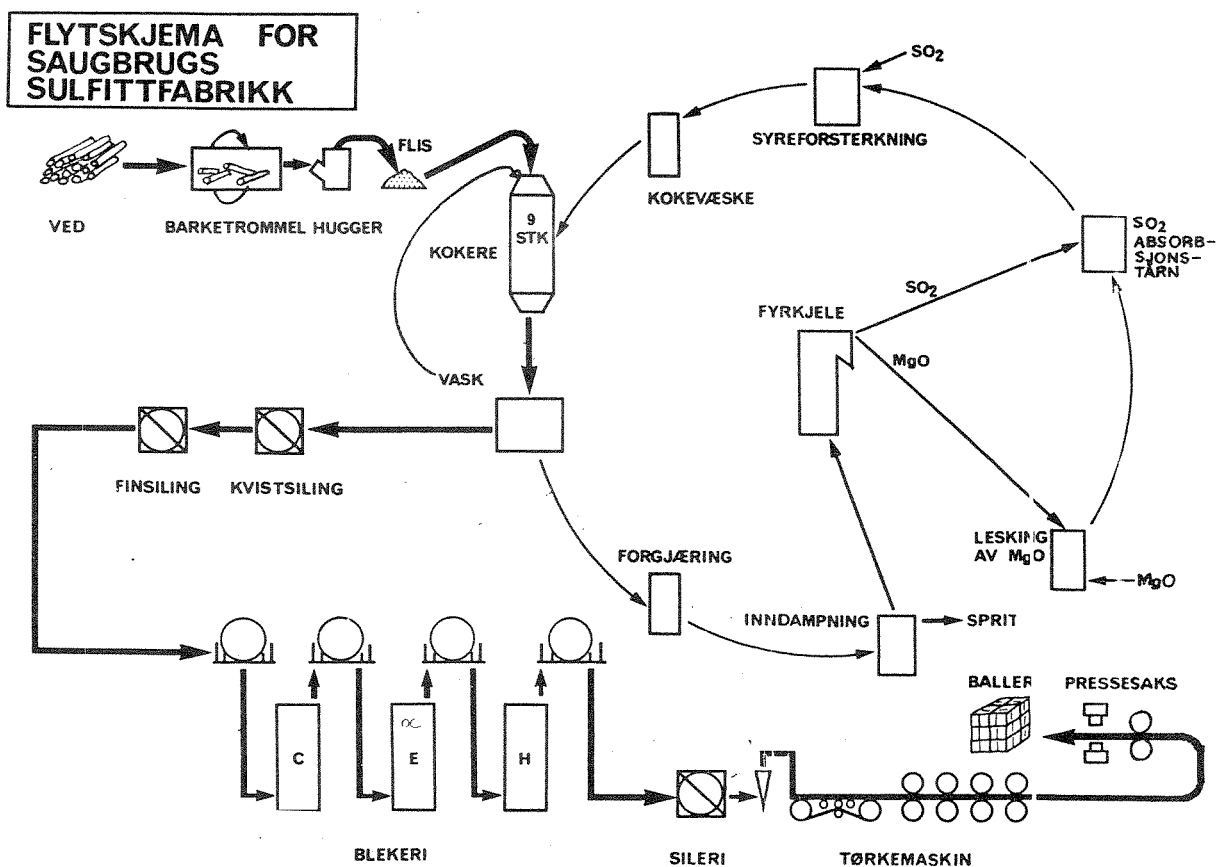
Kjemikaliegjenvinningen foregår ved inndamping og forbrenning av kokeavluten.

Silkecelluloseproduksjon er meget ressurskrevende og utbyttet er bare i underkant av 40%.

I tabell 1 er det satt opp en oversikt over vannforbruk og sammensetning av avløpsvannet fra prosessen. Vannforbruket pr. tonn bleket masse er 450 m<sup>3</sup>.

Tabell 1. Vannforbruk og sammensetning av avløpsvann fra silkecelluloseproduksjonen ved Saugbruksforeningen.

Avløpsvann	m <sup>3</sup> /time	% av total
Sulfittavlut	11.07	0.27
Kondensat til spritfabrikk	80	1.95
Klortrinn	690	16.83
Alkalitrinn	690	16.83
Hypoklorittrinn	150	3.66
Vann	2479	60.45
Sum	4100	100



Figur 2. Flytskjema for prosessen ved Saugbruksforeningen.

## 5. METODER FOR KJEMISK KARAKTERISERING

Vann og sedimentprøver ble analysert med standardiserte analysemetoder.

### 5.1 Ekstraherbart organisk klor (EOCl) i vannprøver

Vannprøvene surgjøres (pH 2) hvis nødvendig og ekstraheres to ganger med cycloheksan. Cykloheksan-ekstraktet vaskes med surt vann og tørkes og EOCl bestemmes ved hjelp av nøytronaktiveringsanalyse (NAA).

### 5.2 Adsorberbart organisk halogen (AOX) i vannprøver

Vannprøvene surgjøres (pH 2), filtreres og fortynnes ca. 100 ganger. De organiske molekylerne adsorberes deretter på aktivkull. Uorganisk klorid fjernes fra kullet ved vasking med  $\text{KNO}_3$ . Kullet forbrennes og mengden organisk bundet halogen bestemmes ved microcoulometrisk titrering. Ved hjelp av ultrafiltrering kan prøvene deles i fraksjoner med molekylvekt (MW) større og mindre enn 1000.

### 5.3 Haloformer i vann og sediment

Vannprøven ekstraheres med pentan. Pentanekstraktet analyseres i en gasskromatograf med en halogenfølsom detektor (ECD). Kvantifiseringen foretas med ekstern standard.

Sedimentprøver ekstraheres med en blanding av pentan og isopropanol (1:1). Pentanløsningen isoleres ved tilsetning av vann (pH 2). Pentanekstraktet behandles med konsentrert svovelsyre før den gasskromatografiske analysen.

### 5.4 Halogenerte cymener i vann og sediment

Ekstraktet fra bestemmelse av EOCl i vann analyseres i gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (FID). Kvantifiseringen foretas med intern standard.

Sedimentprøver ekstraheres med en blanding av cycloheksan og isopropanol (1:1). Cykloheksanekstraktet isoleres ved tilsetning av vann og analyseres på en gasskromatograf.

### 5.5 Halogenerte fenoler i vann og sediment

Vannprøven gjøres alkalisk (pH 10) og de upolare forurensningene fjernes ved cykloheksan-ekstraksjon. Fenolene derivatiseres (acetyleres) deretter direkte i vannfasen. De acetylerede fenolene ekstraheres med cykloheksan og ekstraktet analyseres i gasskromatograf med halogenfølsom detektor. Kvantifiseringen foretas med eksterne standarder.

Sedimentprøvene ekstraheres med en alkalisk buffer og vannekstraktet behandles som vannprøvene ovenfor.

## 6 BIOLOGISKE TESTMETODER

Avløpsvannets toksiske effekter er undersøkt på forskjellige organismer. Metodene er kort beskrevet nedenfor.

### 6.1 Bakterier

Microtox-testen er benyttet for å undersøke effekter på bakterier. Ved metoden benyttes Photobacterium phosphoreum, en bakterie som produserer lys. Hemming av lysproduksjonen ved tilsetning av avløpsvann blir målt i et spesielt fotometer etter 5 og 15 minutters eksponering. Testen foregår i et sjøvannsmedium.  $EC_{50}$ -verdien (den konsentrasjon som gir 50% reduksjon av lysproduksjonen) blir bestemt etter plotting av målt respons mot konsentrasjonen av avløpsvann. Avløpsvannene ble nøytralisert ved tilsetning av NaOH før testing.

### 6.2 Alger

Tester med alger ble utført med den marine kiselalgen Skeletonema costatum i sjøvannsmedium (naturlig sjøvann tilsatt 10% næringsløsning Z8). En eksponensielt voksende kultur av testalgen ble fortynnet i vekstmedium tilsatt forskjellige konsentrasjoner avløpsvann. Algene ble tellt etter ett og to døgn, og den gjennomsnittlige veksthastigheten de to første døgnen ble beregnet.  $EC_{50}$ -verdien for effekten på veksthastigheten ble bestemt etter plotting i konsentrasjon/responsdiagram. Testene ble utført uten foregående nøytralisering av prøvene.

### 6.3 Rur

Ved testen undersøkes bunnslåing og metamorfose av larver av Balanus

improvisus. Det blir benyttet minst 50 dyr i hver testbeholder. Utviklingen av larvene ved forskjellige konsentrasjoner av avløpsvann blir fulgt i ca. 10 dager og bunnslåing, adferd, morfologi og dødelighet blir registrert. Antallet dyr som gjennomgår normal utvikling til voksen-stadiet blir bestemt, og  $EC_{50}$ -verdier beregnet. Som medium benyttes naturlig sjøvann. Nøytralisering av prøvene ble ikke foretatt.

#### 6.4 Blåskjell

Effekten av avløpsvann på filtreringsraten til blåskjell ble undersøkt i beholdere med fem blåskjell og ulike konsentrasjoner av avløpsvann i naturlig sjøvann. Vannet ble skiftet og filtreringsraten målt hver dag i fem døgn. Filtreringsraten ble målt ved tilsetning av alger (Phaeodactylum tricornutum) og etterfølgende tellinger av algene i løpet av 1 time.  $EC_{50}$ -verdier for effekten på filtreringsraten ble beregnet. Testen ble utført uten pH-justering av prøvene.

#### 6.5 Fisk

Effekten av avløpsvannene på dødeligheten av fisk ble utført med laks og stingsild. Testene ble gjort i akvarier med fem fisk for hver konsentrasjon av avløpsvann. Tidspunkt for dødelighet av fisken ble registrert over 4 døgn. Overlevelsestiden ble plottet mot konsentrasjonen for bestemmning av den konsentrasjon som gir 50% dødelighet etter 4 døgn ( $4d LC_{50}$ ). Testene med fisk ble utført i brakkvann med ca.  $16^0/_{00}$  salinitet. Det ble ikke foretatt pH-justering av prøvene utover det fortyningen i brakkvann medfører.

### 7 RESULTAT AV KJEMISK KARAKTERISERING AV AVLØPSVANNET

Tabell 2 gir en oversikt over utslippsmengdene av klororganiske forbindelser pr. tonn bleket masse i fabrikkavløpsvannet i prøver tatt i mai og oktober 1986. I de etterfølgende tabellene er konsentrasjonene i hvert bleketrinn tatt med sammen med mer detaljinformasjon. I diskusjonen vil alle resultatene bli kommentert. Fordi det er vanskelig å få helt eksakte tall for vannvolumene i prosessen, må resultatene mer sees som størrelsesorden enn som helt eksakte.

Konsentrasjonen av klororganiske forbindelser var gjennomgående høyere i oktoberprøvene enn i maiprøvene. Det er ikke kjent om denne forskjell skyldes spesielle forhold. For å kartlegge om denne forskjellen er av den størrelsesorden som kan forventes ved

kontinuerlig drift må det tas flere prøver. Den største forskjellen i resultatene er observert for den meget lettflyktige forbindelsen metylenklorid. I maiprøven ble det påvist et utslipp på 5.7 kg pr. time, mens forbindelsen ikke ble påvist i oktoberprøven. Grunnen til dette er ikke klarlagt, men det kan både skyldes forhold ved produksjonen, prøvetakingen og analysen.

Tabell 2 A. Utslippsmengder av klororganiske forbindelser (gram) i blekeriavløpet. Prøver tatt i mai 1986.

	SUMMEPARAMETRE		LETTFLYKTIGE HALOGENERTE FORBINDELSER				KLORCYMENER		SUM KLORFENOLER		
	AOX	EOCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	Mono-	Di-	Fenol	Guajakol	Katekol
Pr. tonn masse	3600	540	630	52	0.3	0.05	2.5	0.9	2.9	3.9	3.0
Pr. time	32700	4900	5700	470	27	0.5	23	8	26	35	27

Tabell 2 B. Utslippsmengder av klororganiske forbindelser (gram) i blekeriavløpet. Prøver tatt i oktober 1986.

	SUMMEPARAMETRE		LETTFLYKTIGE HALOGENERTE FORBINDELSER						KLORCYMENER		SUM KLORFENOLER			
	AOX	EOCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Mono-	Di-	Fenol	Guajakol	Katekol
Pr. tonn masse	4800	780	-	170	1.5	0.07	0.3	0.03	0.2	4.8	0.9	2.9	2.9	4.2
Pr. time	43600	7100	-	1550	13.5	0.6	2.7	0.3	1.8	44	8	26	26	38

Utslippet av adsorberbart organisk halogen varierte mellom 3.6 og 4.8 kg pr. tonn bleket masse. Disse utslippsmengdene ligger på omtrent samme nivå som i utslippene fra produksjon av sulfatcellulose, hvor lignininnholdet før bleking er mer enn 3 ganger så høyt som ved silkecelluloseproduksjon. Resultatene stemmer imidlertid med tidligere resultater fra samarbeidsforsøk mellom Papirindustriens Forskningsinstitutt og SI. Ved\* hjelp av ultrafiltrering ble de klororganiske forbindelsene i mai-prøvene delt i 2 molekylvektfraksjoner, en høymolekylær (MW>1000) og en lavmolekylær (MW<1000). Det høymolekylære materialet ble funnet å utgjøre ca. 75% og det lavmolekylære 25% av klorforbindelsene. Mesteparten av de halogenerte forbindelsene kommer fra klortrinnet.

Mengden ekstraherbare klorforbindelser (EOCl) utgjorde omtrent 15% av totalmengden (AOX). Dette viser at mesteparten av de klororganiske forbindelsene i utslippet består av meget vannløselige forbindelser.

For å kunne akkumuleres i biologisk materiale må klorforbindelsene ha en molekylvekt mindre enn ca. 1000 og være fettløselige. Det finnes



metoder for å bestemme hvor stor del av de ekstraherbare forbindelsene som kan forventes å være akkumulerbare, men den undersøkelsen er ikke foretatt på dette avløpsvannet.

Tabell 3 A. Konsentrasjon av adsorberbart organisk halogen (AOX) og ekstraherbart organisk klor (EOCl) i blekeriavløpsvann (mg/L). Prøver fra mai 1986

Avløp	AOX			EOCl
	Sum	MW>1000	MW<1000	
Klor	33.9	26.8	7.1	4.7
Alkali	11.9	9.0	2.9	1.7
Hypokloritt	10	5.0	5.0	3.6

Tabell 3 B. Konsentrasjon av adsorberbart organisk halogen (AOX) og ekstraherbart organisk klor (EOCl) i blekeriavløpsvann (mg/L). Prøver fra oktober 1986

Avløp	AOX			EOCl
	Sum	MW>1000	MW<1000	
Klor	34.1	ikke analysert		4.1
Alkali	18.9	"	"	4.1
Hypokloritt	24.5	"	"	5.2

Hovedmengden av identifiserte enkeltkomponenter utgjøres av de lettflyktige halogenerte forbindelsene. I maiprøven var det metylenklorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) og kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ). I oktoberprøven ble, som tidligere nevnt, ikke metylenklorid påvist. I oktoberprøven var konsentrasjonen av kloroform mer enn 3 ganger så høy som i mai-prøven. Kloroformkonsentrasjonen påvirkes sterkt av driftsbetingelsene. Høyere pH i hypokloritt-trinnet gir mer kloroform.

Metylenklorid er så lettflyktig at den antageligvis raskt vil fordampe fra vannet. Kloroform har en flyktighet og vannløselighet som gjør den velegnet som en tracer for spredningen av blekeriavløpsvann. Utslippet av kloroform pr. døgn blir ca. 11 og 37 kg for henholdsvis mai- og oktoberprøven. Ved en undersøkelse for ca. 7 år siden ble tilførselen

av kloroform til Iddefjorden bestemt til omlag 8 kg/døgn. De største mengdene metylenklorid ble påvist i klor- og alkalitrinnene, mens hovedmengden av kloroform ble funnet i hypokloritt-trinnet.

Det ble også påvist mindre mengder mono- og diklorcymener i avløpsvannet, vesentlig fra klortrinnet. Dette er upolare forbindelser som tidligere er vist å kunne bioakkumuleres i fisk fra Iddefjorden. (Carlberg og medarbeidere 1981).

Tabell 2 viser at avløpsvannet inneholder omlag like store mengder av de tre typene klorfenoler (fenol, guajakol og katekol). Hovedmengden klorfenoler ble påvist i klortrinnet og det ble ikke påvist noen klorfenoler i hypoklorittavløpet. Det ble vesentlig påvist fenoler med 2 og 3 kloratomer. Av de identifiserte klorfenolene er guajakolene av spesiell interesse fordi disse forbindelsene er vist å være meget bioakkumulerbare i fisk.

Tabell 4 A. Konsentrasjon av lettflyktige halogenerte forbindelser og klorcymener i blekeriavløpsvann ( $\mu\text{g/L}$ ). Prøver fra mai-86.

Avløp	Lettflyktige halogenerte forbindelser				Klorcymener	
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	Mono-	Di-
Klor	4400	60	1	0.7	30	10
Alkali	2500	250	1	-	2	2
Hypokloritt	750	1800	9	-	-	-

- =ikke påvist

Tabell 4 B. Konsentrasjon av lettflyktige halogenerte forbindelser og klorcymener i blekeriavløpsvann ( $\mu\text{g/L}$ ). Prøver fra oktober 1986.

AVLØP	Lettflyktige halogenerte forbindelser							Klorcymener	
	$\text{CH}_2\text{Cl}_3$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	$\text{C}_2\text{Cl}_6$	Mono-	Di-
Klor	-	400	4	1	2	0.5	3	55	6
Alkali	-	1100	9	-	2	-	-	9	4
Hypokloritt	-	3300	31	-	2	-	-	-	2

Tabell 5A. Konsentrasjon av klorfenoler i blekeriavløpsvann ( $\mu\text{g/L}$ )  
Prøver fra mai-86.

AVLØP	FENOL		GUAJAKOL				KATEKOL			SUM KLORFENOLER		
	2,4-Di	2,4,6-Tri	4,5-Di	3,4,5-Tri	4,5,6-Tri	Tetra	4,5-Di	3,4,5-Tri	Tetra	Fenol	Guajakol	Katekol
Klor	8	26	15	3	7	3	6	30	3	34	28	39
Alkali	-	4	21	3	-	-	-	2	$\leq 1$	4	24	$\leq 3$
Hypokloritt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- =ikke påvist

Tabell 5B. Konsentrasjon av klorfenoler i blekeriavløpsvann ( $\mu\text{g/l}$ ).  
Prøver fra oktober 1986.

AVLØP	FENOL		GUAJAKOL				KATEKOL			SUM KLORFENOLER		
	2,4-Di	2,4,6-Tri	4,5-Di	3,4,5-Tri	4,5,6-Tri	Tetra	4,5-Di	3,4,5-Tri	Tetra	Fenol	Guajakol	Katekol
Klor	12	26	13	-	-	7	8	32	2	38	20	42
Alkali	-	5	14	5	-	-	6	-	2	5	19	8
Hypokloritt	-	-	-	-	-	-	5	13	9	-	-	27

- =ikke påvist

## 8 ANALYSE AV VANN OG SEDIMENTPRØVER FRA IDDEFJORDEN

Det ble tatt vannprøver fra Iddefjorden i juli, mens fabrikken var i full produksjon og i august like før slutten av fellesferien. Hensikten med disse prøvetakingene var å etablere nivået av forurensningskomponentene i fjorden ved full produksjon og etter nærmere fire ukers produksjonsstopp. Tabell 6 viser konsentrasjonen av kloroform i vannmassene. Juliprøvene viser at kloroform finnes i hele Iddefjorden ved full produksjon. Konsentrasjonene varierte fra 0.6 til 3  $\mu\text{g/L}$  i overflatelaget og i bunnlaget lå konsentrasjonen like over påvisningsgrensen på 0.2  $\mu\text{g/L}$ . Disse konsentrasjonene er noe lavere enn hva som ble påvist ved en tilsvarende undersøkelse for 7 år siden. (Carlberg og medarb. 1981). Forskjellen skyldes sannsynligvis forskjeller i vannføringen i Tista.

Ved slutten av fellesferien var overflatelaget helt rensert for kloroform, mens bunnlagene hadde de samme konsentrasjonene som ved full produksjon. Dette viser at mens overflatelaget hadde blitt tilnærmet fullstendig skiftet ut mellom de to prøvetakingene, hadde dette ikke skjedd med bunnlaget. Det ble ikke påvist halogenerte cymener

(påvisningsgrense 30-160 µg/L) eller klorerte fenoler (påvisningsgrense 20-160 ng/L) i vannmassene. Det skyldes at konsentrasjonene av disse forbindelsene er lave allerede i utslippet og fortynningen i fjorden gjør det ikke mulig å påvise dem.

Hverken kloroform eller andre haloformer ble påvist i sedimentene. Dette var heller ikke ventet fordi kloroform er ganske vannløselig.

Klorerte fenoler ble heller ikke påvist i sedimentprøver. (Påvisningsgrense 5-120 ng/g tørrvekt). Det var litt uventet fordi disse forbindelsene tidligere er påvist i sedimenter tatt utenfor celluloseblekerier.

Diklorocymen ble påvist i alle sedimentprøvene fra Iddefjorden. Den høyeste konsentrasjonen ble funnet i prøven tatt nærmest utslippet. (Stasjon IV). Prøven fra stasjon IV var den eneste hvor også små mengder monoklorocymen ble påvist.

Klorocymener er tidligere påvist i fisk fra Iddefjorden. Dette er en type forbindelser som er spesifikke for celluloseblekerier og de egner seg derfor godt som indikatorsubstanser.

Tabell 6. Konsentrasjonen av kloroform (µg/L) i vannprøver fra Iddefjorden tatt 4 juli og 3 august 1986. Stasjonsnettets er vist i figur 1.

Stasjon	dyp	CH <sub>1</sub> <sub>3</sub> juli	CH <sub>1</sub> <sub>3</sub> august
I	0-2 m	0.7	-
I	bunn	-	-
II	0-2 m	2	-
II	bunn	≤0.3	0.4
III	0-2 m	3	-
III	bunn	≤0.3	≤0.3
IV	0.2 m	2	-
IV	bunn	0.4	0.4
V	0.2 m	0.6	-
V	bunn	≤0.2	-
Påvisningsgrense		0.2	0.3

- =ikke påvist

Analysene av prøver fra Iddefjorden har vist at kloroform og klorcymener kan brukes som indikatorsubstanser for utbredelsen av klororganiske forbindelser fra sulfittblekerier. Kloroform er en god indikator for de mer vannløselige forbindelsene og klorcymenene for de fettløselige forbindelsene.

Tabell 7. Konsentrasjonen av halogenerte cymener i sedimentprøver fra Iddefjorden tatt i juli 1986. ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  tørt materiale).

Stasjon	Monoklor cymen	Diklor cymen	Monobrom cymen
I	-	-	-
II	-	1000	-
III	-	2000	-
IV	400	5100	-
V	-	1100	-
Påvisn. gr.	60-300	60-300	60-300

- =ikke påvist

## 9 AVLØPSVANNETS TOKSISITET

### 9.1 Resultat av toksisitetstester

Resultatene av toksisitetstestene ( $EC_{50}$  og  $LC_{50}$ -verdier) for de to prøveseriene er sammenstilt i tabellene 8 og 9.

Tabell 8. Resultat av toksisitetstester av avløpsvannsprøver tatt i mai 1986. ( $EC_{50}$  og  $LC_{50}$ -verdier angitt som mL/L)

Avløpsvann	Microtox		Alger	Rur	Stingsild
	$EC_{50}$	15 min	$EC_{50}$	$EC_{50}$	$LC_{50}$
Sulfittavlut	13		2.7	1.5	3.6
Kondensat	10		1.7	7	20
Klortrinn	156		11	100	60
Alkalitrinn	133		10	170	100
Hypoklorittrinn	97		18	370	300
Totalavløpsvann	320		24	150	-
Totalavløp (beregnet)	193		21	137	157

Tabell 9. Resultat av toksisitetstester av avløpsvannsprøver tatt i oktober 1986. ( $EC_{50}$  og  $LC_{50}$ -verdier angitt som mL/L).

Avløpsvann	Microtox		Alger	Blåskjell	Laks	Stingsild
	$EC_{50}$ 5 m	$EC_{50}$ 15 m	$EC_{50}$	$EC_{50}$	$LC_{50}$	$LC_{50}$
Sulfittavlut	8	7	0.38	-	4	5
Kondensat	25	28	0.84	2.4	20	20
Klortrinn	102	75	13	9	40	50
Alkalitrinn	79	56	6.3	19	25	25
Hypoklorittrinn	221	134	-	-	40	50
Totalavløpsvann	236	219	29	39	50	50

Resultatene viser at sulfittavluten har den sterkeste akutt-toksiske virkningen av delavløpsvannene. Algenes veksthastighet og utviklingen av rur ble påvirket av konsentrasjoner ned til under 1 mL/L av sulfittavlut. 50% effekt på rur, alger og stingsild ble funnet i

området 1.5-3.6 mL/L ved tester av prøven fra mai. Microtox-testen (bakterier) var noe mindre følsom ( $EC_{50} = 13$  mL/L).

Konsentrasjon/responskurver for testene av prøver fra mai 86 med alger og rur er vist i figur 3. Forløpet av kurvene viser størrelsen av konsentrasjonsforskjellen mellom ingen og full effekt. Testene med begge organismene viser at konsentrasjon/respons-forløpet er annerledes for sulfittavluten enn for de andre delavløpsvannene. For sulfittavluten er kurven slakkere, hvilket betyr at det er forholdsvis lengre mellom den konsentrasjon som ikke gir påvisbar effekt og  $EC_{50}$ -verdien. Kurvene indikerer 10% effekt allerede ved en konsentrasjon på ca. 0.5 mL/L for begge organismene.

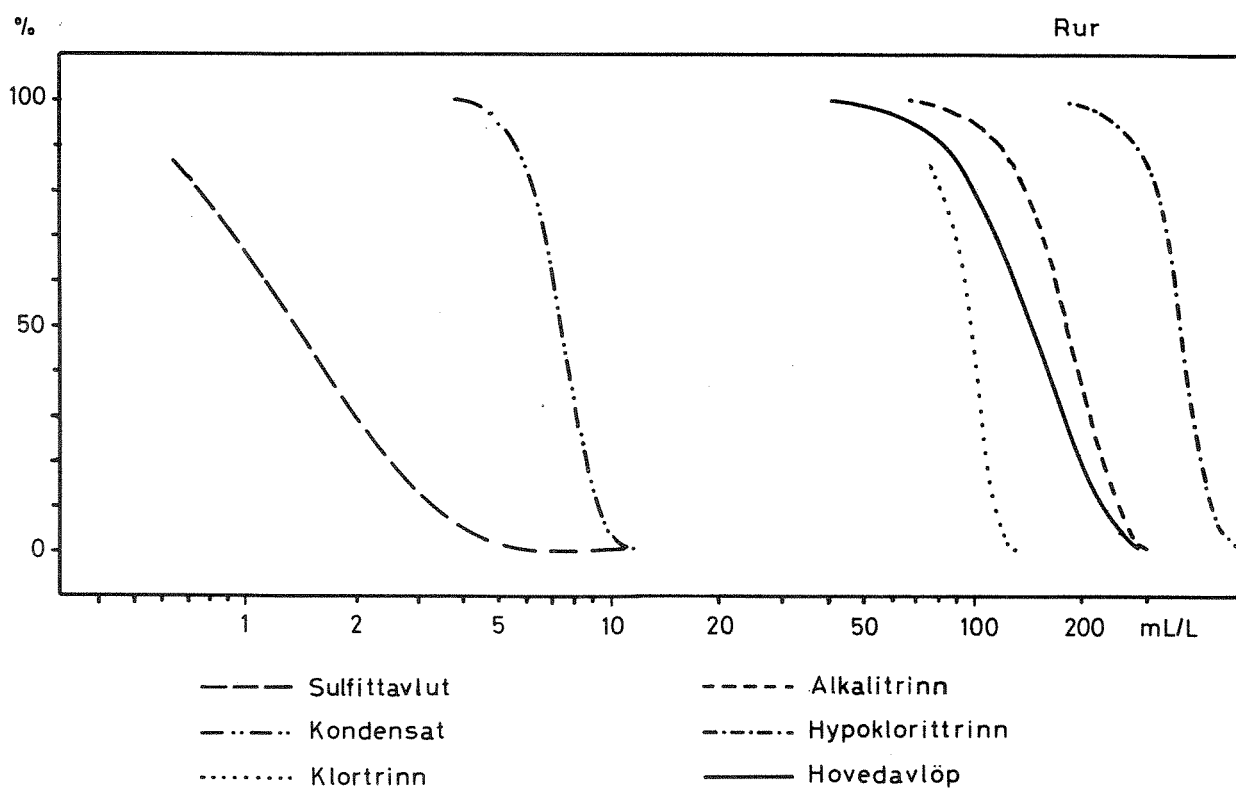
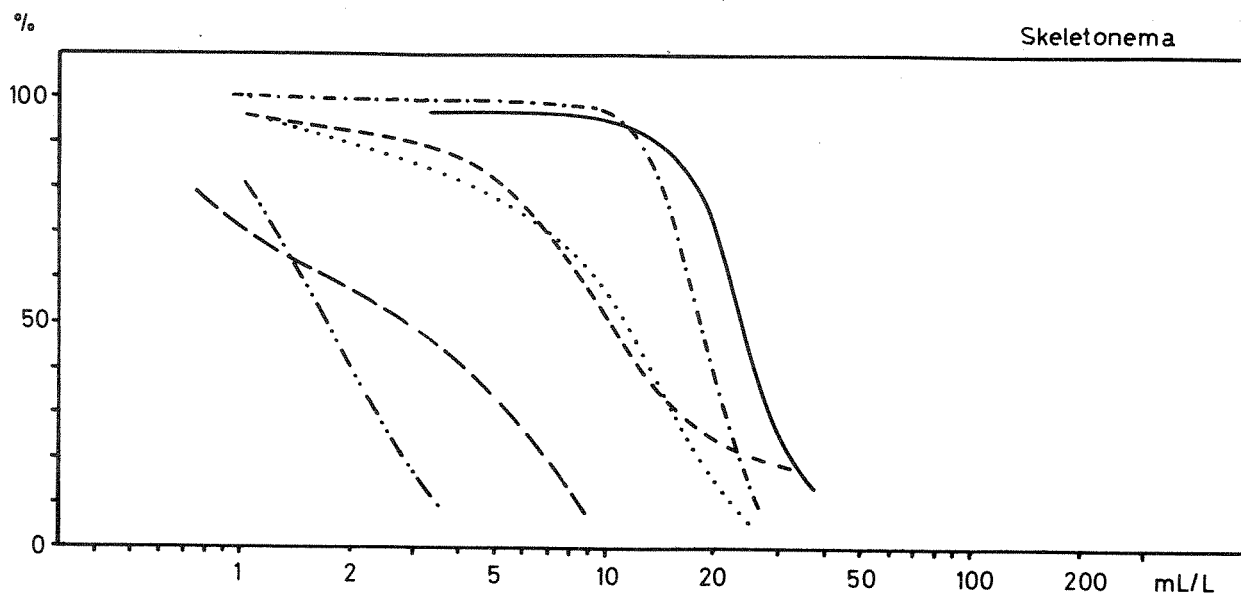
Prøven av sulfittavlut fra oktober var mer toksisk enn maiprøven, med  $EC_{50}$ -verdier på 0.38 mL/L for alger og 7 mL/L for Microtox.

De fleste testene viste at kondensatet til spritfremstilling var noe mindre toksisk enn sulfittavluten. I mai viste imidlertid to av testene (Microtox og alger) høyere toksisitet hos kondensatet. Algene var mest følsomme, med  $EC_{50} = 1.7$  mL/L i mai og 0.84 mL/L i oktober.

Avløpsvannene fra de forskjellige trinn i blekeprosessen var gjennomgående mindre toksiske enn sulfittavluten og kondensatet. Forholdet i toksisitet mellom de tre delavløpsvannene fra blekeriet varierte noe mellom de ulike testorganismene, men de fleste testene viste at hypokloritt-trinnets avløpsvann var minst giftig. For klortrinn og alkalitrinn var  $EC_{50}$ -verdiene 6.3-13 mL/L for alger og størrelsesorden 10 ganger høyere for rur og Microtox.

Testene med stingsild viste betydelig lavere toksisitet av alkali- og hypokloritt-trinnenenes avløpsvann i mai enn i oktober. I de øvrige prøvene var det liten forskjell i toksisiteten mellom de to prøveseriene. I oktober ble også laks benyttet som testorganisme. Det var liten forskjell i følsomhet mellom de to fiskeslagene.

Alle tester unntatt rur-testen i mai viste at totalavløpsvannets giftvirkning var lavere enn de enkelte delavløpsvann.  $EC_{50}$ -verdiene varierer mellom 24 mL/L (alger) og 320 mL/L (Microtox). Den lavere toksisiteten hos totalavløpsvannet i forhold til delavløpsvannene skyldes fortykning med vann som skjer i fabrikkannlegget før utslipp (Se avsn. 4). Bildet på omslaget viser effekten av totalavløpsvannet på produksjonen av alger (oppsamlet på filter).



Figur 3. Konsentrasjon/responsforløp for de forskjellige avløpsvannenes effekt på veksthastigheten til Skeletonema costatum og utviklingen av rur (Balanus improvisus). Effekten er vist som % av kontroller uten avløpsvann.



## 9.2 Sammenheng toksisitet/molekylvekt

Effekten av fraksjonering av blekeriavløpsvannene i molekylstørrelse >1000 og <1000 ble undersøkt med Microtox. Resultatet av testene er gjengitt i tabell 10. Testkonsentrasjonene var ikke høye nok til å beregne  $EC_{50}$ -verdier for alle fraksjoner og resultatene er derfor angitt som  $EC_{20}$ .

Tabell 10. Test av toksisitet med Microtox etter fraksjonering av avløpsvannene i molekylvekt >1000 og <1000.  $EC_{20}$ -verdiene er angitt som mL/L.

Prøver tatt i mai-86

Avløpsvann	molekylvekt<1000		molekylvekt>1000	
	5 min	$EC_{20}$ 15 min	5 min	$EC_{20}$ 15 min
Klortrinn	12	10	7	3
Alkalitrinn	>37	28	53	50
Hypokloritt-trinn	>38	>38	60	53

Prøver tatt i oktober 1986

Avløpsvann	molekylvekt<1000		molekylvekt>1000	
	5 min	$EC_{20}$ 15 min	5 min	$EC_{20}$ 15 min
Klortrinn	27	25	20	40
Alkalitrinn	i.t.	i.t.	75	65
Hypokloritt-trinn	i.t.	i.t.	75	70

i.t.= ingen toksisk effekt registrert

Resultatet viser at toksiske forbindelser opptrer i begge fraksjonene, men resultatene fra de to prøveseriene avviker når det gjelder forholdet i toksisitet mellom de to fraksjonene. I klortrinnets avløpsvann var fraksjonen med  $MW > 1000$  betydelig mer toksisk enn den med  $MW < 1000$  i prøven tatt i mai-86. I prøven fra oktober-86 var forskjellen mellom fraksjonene liten, men fortsatt var  $MW > 1000$  mest toksisk. For alkali- og hypokloritt-trinnene er forholdet i toksisitet mellom fraksjonene mer usikkert fordi det ikke var mulig å fastlegge  $EC_{20}$ -verdier i flere

av testene, men resultatene tyder på at fraksjonen med høye molekylvekter var mest giftig i disse avløpsvannene i oktober. Resultatene indikerer at forholdet var motsatt, d.v.s. at den lavmolekylære fraksjonen var mest toksisk, i alkalitrinnet i mai-86.

### 9.3 Sammenheng toksisitet/adsorberbarhet

En fraksjonering av avløpsvannene etter adsorberbarhet ble gjennomført ved eluering gjennom en Sep. pak kolonne. De minst vannløselige (fettløselige) forbindelsene blir adsorbent på kolonnen.

Effekten av de to fraksjonene på Microtox er vist i tabell 11. Resultatene viser at toksisiteten gjennomgående er størst i den fraksjon som adsorberes på kolonnen. Forskjellen mellom fraksjonene er imidlertid ikke så stor i alkalitrinnet og hypokloritt-trinnet som i de øvrige avløpsvannene.

Tabell 11. Testing av toksisitet med Microtox etter eluering gjennom en Sep. pak kolonne.  $EC_{50}$ -verdiene er oppgitt som mL/L.

Avløpsvann	Adsorbent på Sep. pak		Ikke adsorbent	
	$EC_{50}$ 5 min	$EC_{50}$ 15 min	$EC_{50}$ 5 min	$EC_{50}$ 15 min
Sulfittavlut	80	75	190	145
Kondensat	37	30	110	95
Klortrinn	620	580	i.t.	i.t.
Alkalitrinn	420	430	510	525
Hypokloritt-tr.	410	445	560	595

i.t. = ingen toksisk virkning registrert

### 9.4 Sammenheng toksisitet/negative ioner

Betydningen av negativt ladete ioner for toksisiteten av de ulike delavløpsvannene ble undersøkt etter fraksjonering med en QAE-25 ionebytter. Resultatene av Microtox-tester med de to fraksjonene er vist i tabell 12. Resultatene viser interessante forskjeller mellom de ulike fraksjonenes toksisitet. I klortrinnets avløpsvann er fraksjonen uten negative ioner 20-66 ganger mer giftig enn den negativt ladete fraksjonen. Også i hypokloritt-trinnets avløpsvann er fraksjonen uten

negative ioner mest giftig, men forskjellen mellom fraksjonene er bare 3.2-3.7 ganger.

I sulfittavluten og alkalitrinnets avløpsvann er toksisiteten forholdsvis jevnt fordelt mellom de to fraksjonene, mens fraksjonen med negative ioner er 3-4 ganger mer toksisk enn den andre i kondensatet.

Resultatene av fraksjonering med ionebytter viser at det er ulike kjemiske komponenter som er årsak til de toksiske effektene i de ulike delavløpsvannene.

Tabell 12 A. Testing av toksisitet med Microtox etter separering av negativt ladede ioner i en QAE-25 ionebytter.  $EC_{50}$ -verdiene er oppgitt som mL/L. Prøver fra mai-86.

Avløpsvann	med negative ioner		uten negative ioner	
	5 min	$EC_{50}$ 15 min	5 min	$EC_{50}$ 15 min
Sulfittavlut	140	130	100	110
Kondensat	15	23	70	95
Klortrinn	660	510	10	15
Alkalitrinn	300	255	285	290
Hypokloritt-trinn	330	270	100	85

Tabell 12 B. Testing av toksisitet med Microtox etter separering av negativt ladede ioner i en QAE-25 ionebytter.  $EC_{50}$ -verdiene er oppgitt som mL/L. Prøver fra oktober-86.

Avløpsvann	med negative ioner		uten negative ioner	
	5 min	$EC_{50}$ 15 min	5 min	$EC_{50}$ 15 min
Sulfittavlut	210	290	200	240
Kondensat	24	27	75	80
Klortrinn	580	455	25	20
Alkalitrinn	325	310	260	265
Hypokloritt-trinn	365	350	90	95

## 9.5 Betydningen av pH

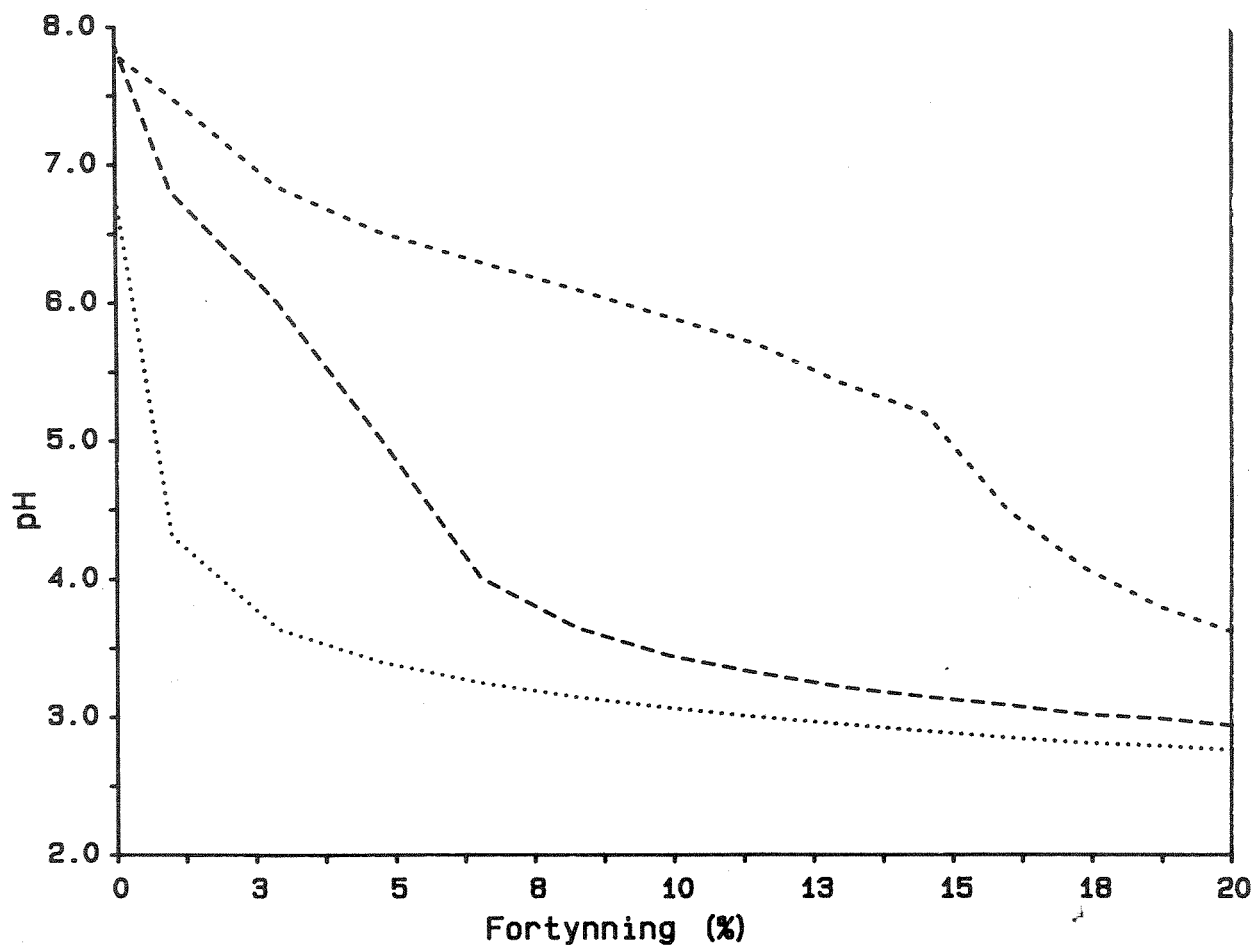
Overvekten av sure komponenter i delavløpsvannene medfører at totalutslippet er gir en reduksjon av pH-verdien i resipientvannet. Hvilken pH-verdi man får ved en gitt innblanding av avløpsvann er avhengig av resipientens buffertkapasitet og pH-verdi.

Figur 4 viser hvilken pH-verdi man får ved tilsetning av hovedavløpsvann (okt. 86) til sjøvann med 34<sup>0</sup>/<sub>00</sub> salinitet, brakkvann med 10<sup>0</sup>/<sub>00</sub> salinitet og ferskvann (Maridalsvann). I ferskvann vil tilsetning av ca. 1% avløpsvann (10 mL/L) kunne gi en pH-verdi som er kritisk for fisk (4.5). Med økende salinitet blir bufferkapasiteten større, men på den annen side er marine organismer normalt mer ømfintlige for lav pH enn ferskvannsorganismer fordi pH i sjøvann er forholdsvis stabil omkring pH 8.

Fire av testene ble utført i sjøvann. En av testene, Microtox, ble utført på nøytraliserte prøver slik at pH ikke kan ha bidratt til toksisiteten i den testen. I de andre (Skeletonema, rur og blåskjell) ble toksiske effekter påvist i så lave konsentrasjoner at innvirkningen av pH bør ha vært minimal. I testene med Skeletonema (okt.86) var pH-verdien ved EC<sub>50</sub> i hovedavløpsvannet ca. 7.8 ved starten av forsøket. I delavløpsvannene var pH ved EC<sub>50</sub> ca. 8 eller høyere. Direkte pH-effekter kan derfor avskrives som årsak til den toksiske virkningen på denne organismen.

For å undersøke betydningen av pH for avløpsvannenes effekt på Skeletonema ble en ny test gjennomført med prøver fra oktober etter justering til pH 7 ved tilsetning av natriumhydroksyd. EC<sub>50</sub> verdiene i ubehandlede og nøytraliserte prøver er sammenstilt i tabell 13. Nøytraliseringen førte til en reduksjon av toksisiteten i alle prøver unntatt avløp fra klortrinnet, hvor toksisiteten var uforandret.

Reduksjonen i toksisitet i de andre prøvene var mellom 42% i hovedavløpsvannet og 83% i kondensatet. At nøytralisering førte til lavere toksisitet, selv om det ubehandlede avløpsvannet var toksisk ved konsentrasjoner som ga ubetydelig pH-senking i sjøvannsmediet, kan skyldes at tilsetning av natriumhydroksyd til konsentrert avløpsvann endrer tilstandsformen til toksiske komponenter i avløpsvannet.



Figur 4. pH-verdi ved fortynning av totalavløpsvannet fra Saugbruksforeningen i:

Ferskvann (Maridalsvann) .....  
 Brakkvann (10<sup>0</sup>/00 salt) ----  
 Sjøvann (34<sup>0</sup>/00 salt) ----

Tabell 13. EC<sub>50</sub>-verdier for Skeletonema i ubehandlede og nøytraliserte prøver av avløpsvann (okt. 86).

Avløpsvann	EC <sub>50</sub> (mL/L)		Reduksjon av toksisitet (%)
	Ubehandlet	Nøytralisert	
Sulfittavlut	0.38	1.5	75
Kondensat	0.84	5	83
Klortrinn	13	12	-5
Alkalitrinn	6.3	14	55
Totalavløpsvann	29	50	42

Ved testen med blåskjell ble 50% effekt på filtreringsraten funnet ved avløpsvannskonsentrasjoner som ga en pH på ca. 7 for alkalitrinnet og høyere for de andre delavløpsvannene. Selv om effekten av pH-endringer i dette området på blåskjell er lite kjent, er det lite sannsynlig at reduksjonen i filtreringsaktivitet ved testen skyldes direkte pH-virkning. Rose og medarb. (1977) registrerte en økning i hjerteslagsfrekvensen hos blåskjell ved pH-verdier under 7. I testene med rur var pH-verdiene ved  $EC_{50}$  mellom 6.5 og 6.9 for de ulike avløpsvannene. En sammenstilling av  $EC_{50}$  data om effekten av lav pH på marine organismer (Knutzen 1981), viser at mange organismer påvirkes negativt av pH-verdier under 7.

Testene med laks og stingsild ble utført i vann med lavere salinitet enn de øvrige testene, og avløpsvannets forsurende virkning var derfor mer markert. Ved de konsentrasjoner hvor dødelighet ble registrert var pH-verdien rundt 4.5 i samtlige avløpsvann, men fisken døde raskere enn hva som kan forklares som en ren pH-effekt. Den akutte virkningen på fisk skyldes altså sannsynligvis en kombinasjon av lav pH og toksiske forbindelser i avløpsvannet. Ved en undersøkelse av effekten av sulfittavlut på laks i Otra, fant Grande (1964) at dødeligheten hos laks var høyere ved tilsetning av sulfittavlut enn ved samme pH-verdi ved tilsetning av svovelsyre eller saltsyre. I Otra, hvor bufferkapasiteten er lav, var grensen for dødelighet mellom 0.1 og 0.5 mL sulfittavlut/L.

Nikunen (1985) rapporterer at harpikssyrer er betydelig mer giftige ved pH-verdier <7, fordi mengden ikke-ioniserte harpikssyremolekyler øker raskt når pH synker under 7.

#### 9.6 Delavløpsvannenes bidrag til toksisiteten

En vurdering av de forskjellige delavløpsvannenes effekter i resipienten må gjøres på grunnlag av delavløpets toksisitet og utslippsmengde. For å sammenligne de enkelte delavløpene bidrag til utslippets toksisitet er det en fordel å innføre begrepet "Toxical Unit" (TU), som er definert slik:

$$TU = \frac{100}{EC_{50}}$$

Hvor  $EC_{50}$  er gitt i % (1% = 10 mL/L)

Av definisjonen fremgår at TU er omvendt proporsjonal med  $EC_{50}$  (eller  $LC_{50}$ ), og derved direkte proporsjonal med toksisiteten.

De enkelte delavløpsvannenes bidrag til toksisiteten kan man finne ved å multiplisere toksisiteten (TU) med utslippsmengden (Q). I tabell 14 er toksisitetsdata for den mest følsomme testen (algen Skeletonema) brukt til å beregne delavløpsvannenes og totalutslippets toksisitet. Resultatene er fra den første prøveserien (mai 1986).

Tabell 14. Beregning av de forskjellige delavløpsvannenes bidrag til utslippets totale toksisitet for Skeletonema costatum. Resultatene er fra prøver tatt i mai 1986.

Avløpsvann	EC <sub>50</sub> %	TU	Q m <sup>3</sup> /t	TU*Q	%
Sulfittavlut	0.22	370	11.07	4100	2.1
Kondensat	0.17	588	80	47040	24.6
Klortrinn	1.1	90.9	690	62727	32.8
Alkalitrinn	1.0	100	690	69000	36.1
Hypoklorittrinn	1.8	55	150	8250	4.3
Sum				191117	99.9

Av tabell 14 fremgår at blekeriets klortrinn og alkalitrinn tilsammen med kondensatet fra spritfremstilling bidrar med over 90% av den totale toksisiteten i utslippet. Selv om sulfittavluten er av de mest toksiske er betydningen altså relativt liten på grunn av de små utslippsmengdene.

Toksisiteten av totalutslippet kan beregnes ved å dividere summen av TU\*Q (191117) med total utslippsmengde (4100 m<sup>3</sup>/t), som gir TU= 46.6. EC<sub>50</sub> for totalutslippet blir da 100/TU = 2.15 % eller 21.5 mL/L. Dette skal sammenlignes med resultatet av testen av en blandprøve, hvor delavløpsvannet var blandet proporsjonalt med de oppgitte utslippsmengder. I denne prøven var EC<sub>50</sub> = 24 mL/L (se tabell 1). At det er samsvar mellom den teoretiske og virkelige effekten tyder på at virkningen av de enkelte delavløpsvannene er additiv, d.v.s. det er ingen tegn på synergistiske eller antagonistiske effekter.

I tabell 15 og figur 5 er resultatene av tilsvarende beregninger av toksisiteten for noen andre testorganismer sammenstilt. Tabellen viser at sulfittavluten betyr forholdsvis mer for den samlede toksisiteten

overfor rur (24%) enn for alger og bakterier (Microtox), men ellers forsterkes inntrykket at det er kondensatet, klortrinnet og alkali-trinnet som er årsaken til det meste av de samlede toksiske effektene.

Tabell 15. Utslipp av "toksisitet" (TU\*Q) fra forskjellige delprosesser beregnet for ulike testorganismer.

Avløpsvann	prøve	TU*Q			
		Microtox	Alger	Rur	Stingsild
Sulfittavlut	mai	851	5037	7380	3075
Kondensat	mai	8000	47040	11429	4000
Klortrinn	mai	5188	62727	6900	11500
Alkalitrinn	mai	4423	69000	4058	6900
Hypoklorittrinn	mai	1546	8250	405	500
Sum		20008	192054	30172	25975

Hvis totalavløpsvannets  $EC_{50}$  og  $LC_{50}$ -verdier beregnes fra tallene i tabell 15 får man de tall som er oppgitt som "beregnet" i tabell 8. For Microtox viste testen av totalavløpsvannet en lavere toksisitet enn den beregnede, mens overensstemmelsen er god for alger og rur.

For sammenligning av resultater fra denne undersøkelsen med andre, lignende undersøkelser av treforedlingsindustriens avløpsvann, bør toksisiteten relateres til produksjonen av cellulose. I det svenske prosjektet "Miljøvenlig tillverkning av blekt massa" (Sluttrapport 1982) har man brukt begrepet "Toxicity Emission Factor" (TEF) som er definert :

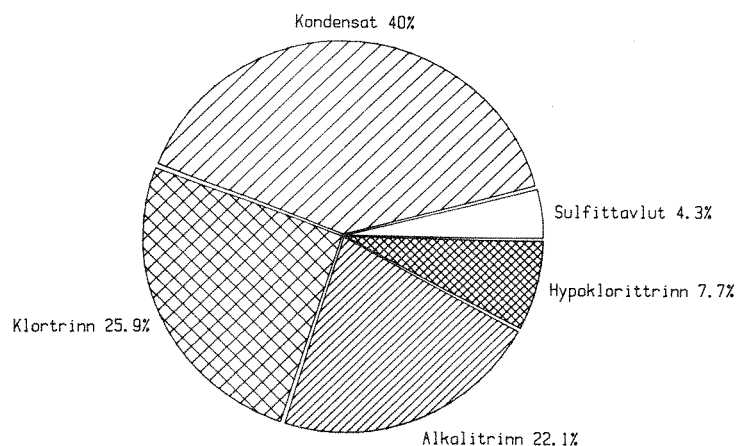
$$TEF = TU * Av$$

hvor TU= Toxical units og Av= mengden avløpsvann ( $m^3$ /tonn masse) Ved Saugbruksforeningen er avløpsvannsmengden  $450 m^3$ /tonn masse. TEF-verdier for totalavløpsvannet ved Saugbruksforeningen er vist i tabell 16.

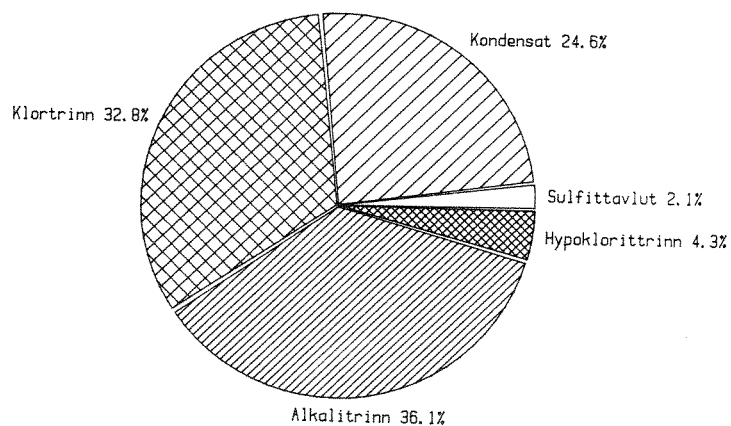
Sammenligning med andre undersøkelser av avløpsvann fra treforedlingsindustri tyder på at utslippet fra Saugbruksforeningen har en forholdsvis høy toksisitet. I mange tilfeller er imidlertid avløpsvannene forbehandlet ved pH-justering og biologisk stabilisering før testing, slik at resultatene ikke er direkte sammenlignbare. I den



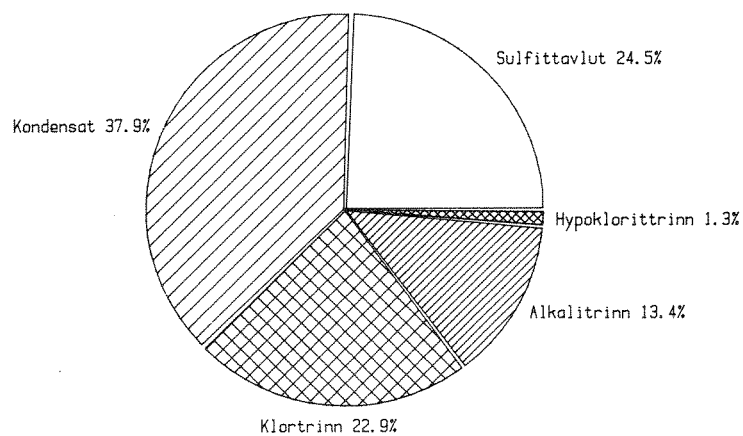
Microtox (*Photobacterium phosphoreum*)



Alger (*Skeletonema costatum*)



Rur (*Balanus improvisus*)



Figur 5. De forskjellige delavløpsvannenes bidrag til utslippets toksisitet overfor *Microtox*, *Skeletonema* og rur.

tidligere refererte svenske undersøkelsen ble det funnet TEF-verdier for akutt toksisitet på mellom 250 og 550 i blekeriavløpsvann fra konvensjonell bartremasse (sulfatcellulose). For effekter på reproduksjon hos fisk var TEF-verdiene 600-4600, mens TEF for effekter på planktonalgenes fotosyntese var fra <1000 til 1700.

Tabell 16. Toxicity emission factors (TEF) for utslippet fra Saugbruksforeningen beregnet for de ulike toksisitetstestene.

Test	TEF mai-86	TEF okt-86
Microtox	1400	2050
Skeletonema	18750	15500
Rur	3000	
Blåskjell	-	11500
Laks	-	9000
Stingsild	-	9000

Ved undersøkelser i modelløkosystem var blæretangens fotosynteseaktivitet og parasittfrekvensen i gjellene hos skrubbeflyndre de effekter som oppsto ved lavest konsentrasjon av avløpsvann. TEF-verdiene for disse effektene var 9000 (blæretang) og 15000 (parasitter). I forhold til akutte gifteffekter på skrubbeflyndre oppsto økt parasittfrekvens ved konsentrasjoner som var 25-30 ganger lavere enn  $LC_{50}$ . Terskelkonsentrasjonen for effekt på blæretangsamfunnets fotosyntese var 15 mL/L. Det ble også påvist en kraftig reduksjon av planktonalgenes fotosyntese ved 25 mL/L.

På grunnlag av laboratorietester og undersøkelser i modelløkosystem og i felt er det antatt at grensen for subletale effekter av avløpsvannet ligger på ca. 1/20 av  $LC_{50}$ -verdien.

Det foreligger mindre opplysninger om effekter av sulfittcellulose-avløp enn for den vanligere sulfat-prosessen. Nikunen (1985) oppgir at  $LC_{50}$  for regnbueørret er 400-600 mL/L i utslipp fra sulfittcellulosefabrikker og 150-500 mL/L for sulfatcellulose. Davis and Mason (1973), oppgir imidlertid at sulfittcelluloseavløp er mer toksisk enn avløp fra sulfatcelluloseproduksjon. Ved tester av utslipp fra en sulfatcellulosefabrikk fant man  $LC_{50}$ -verdier for fisk i nøytraliserte prøver fra 220 mL/L og høyere. Det er tydelig at toksisiteten varierer kraftig mellom ulike fabrikker, avhengig av råvare-og produksjonsforhold. Det

kan også forekomme store variasjoner med tiden innenfor en fabrikk. En sammenligning av resultatene fra denne undersøkelsen med andre rapporterte undersøkelser tyder imidlertid på at avløpsvannet fra Saugbruksforeningen har en forholdsvis høy toksisk effekt.

### 9.7 Fortynning i resipienten

Den toksiske virkningen av utslippene fra Saugbruksforeningen viser at fortynningsbehovet for å redusere konsentrasjonene til ikke-toksiske nivåer i resipienten er stort. For å nå ned til  $EC_{50}$ -konsentrasjonen for Skeletonema som var 21 mL/L i mai, er fortynningsbehovet  $53 \text{ m}^3/\text{s}$ . Dette skal sammenlignes med vannføringen i Tista, som i perioden 1926-1976 ble målt til  $23.4 \text{ m}^3/\text{s}$ . Vannføringen er lavest i juli-september ( $10-12 \text{ m}^3/\text{s}$ ). På ukebasis kan vannføringen komme ned under  $5 \text{ m}^3/\text{s}$ . Primærfortynningen av utslippet ved munningen av Tista kan derfor i perioder være meget lav.

Avløpsvannets fortynning i Tista og Iddefjorden kan beregnes fra de målinger av lignin som er foretatt i fjorden under Statens Forurensningstilsyns overvåkingsprogram (Magnusson og medarb. 1983). Middelverdiene for lignin når fabrikken har vært i drift under sommermånedene juni-august, er beregnet for perioden 1978-1982. Resultatene er gjengitt i tabell 16. Middelvannføringen i Tista var i samme periode  $13.2 \text{ m}^3/\text{s}$ . Hvis  $1.14 \text{ m}^3/\text{s}$  av dette passerte gjennom fabrikken gjenstår  $12.1 \text{ m}^3/\text{s}$  til fortynning av utslippet. Avløpsvannet skulle da bli fortynnet til  $1.14/13.2 = 8.6\%$  av utslippskonsentrasjonen.

Hvis man utgår fra at konsentrasjonen ved utløpet av Tista (Stasjon 10), ved vannføringen  $13.2 \text{ m}^3/\text{s}$ , er 8.6%, kan konsentrasjonene videre utover i fjorden beregnes fra de ligninkonsentrasjoner som er målt på overvåkingsstasjonene ved drift av fabrikken i juni- august årene 1978-1982. Resultatet av beregningen er vist i tabell 17. Stasjonenes plassering fremgår av figur 1.

Vannføringen i Tista vil ha stor innvirkning på fortynningsforholdene og konsentrasjonen av avløpsvann i ulike deler av av fjorden vil følgelig variere mye i begge retninger i forhold til situasjonen som er beskrevet i tabell 17.

Tabell 17. Ligninkonsentrasjoner og estimerte avløpsvannskonsentrasjoner i ulike deler av Iddefjorden. (Stasjoner se fig. 1).

Stasjon	Lignin mg/L	Avløpsvann	
		%	mL/L
10	13	8.6	86
4	8.5	5.6	56
5	8	5.3	53
7	5.5	3.6	36
9	1.3	0.86	8.6
2	3.3	2.2	22
1	2.7	1.8	18

#### 9.8 Toksisitetens persistens

Sammenligningen av testresultater fra toksisitetstester og tilstanden i Iddefjorden i det foregående avsnitt tyder på at giftvirkningen i resipienten til dels er mindre enn hva man kan vente ut fra de akutte effektene av avløpsvannet som er funnet ved testene. Årsaken til dette er sannsynligvis at toksisiteten for en del skyldes ikke-persistente eller flyktige stoffer og at effekten derfor avtar med tiden. Davis og Mason (1973) undersøkte effekten av lagring på toksisiteten av prøver fra en cellulosefabrikk med blekeri, og fant at toksisiteten som regel avtok ved lagring, men i noen tilfelle ble isteden økende toksisitet registrert. Man antok at årsaken til at toksisiteten ble mindre var kjemisk oksydasjon og/eller fordamping av flyktige forbindelser.

I tillegg til kjemisk omvandling og fordamping kan biologisk nedbrytning av toksiske stoffer skje, særlig etter fortynning i resipienten. Når man fjerner seg fra utslippsstedet avtar toksisiteten derfor dels ved fortynning og dels ved nedbrytning av toksiske komponenter i avløpsvannet. For å kunne beregne påvirkningen i forskjellige deler av resipienten må derfor også avløpsvannets alder og endringen av toksisitet med tiden være kjent.

Erfaringen fra testene av de forskjellige avløpsvannene fra Saugbruksforeningen tyder på at avløpsvannenes toksisitet ikke endres i særlig grad ved lagring ved lav temperatur. Den lave pH-verdien virker konserverende ved å hemme biologisk nedbrytning. Når avløps-

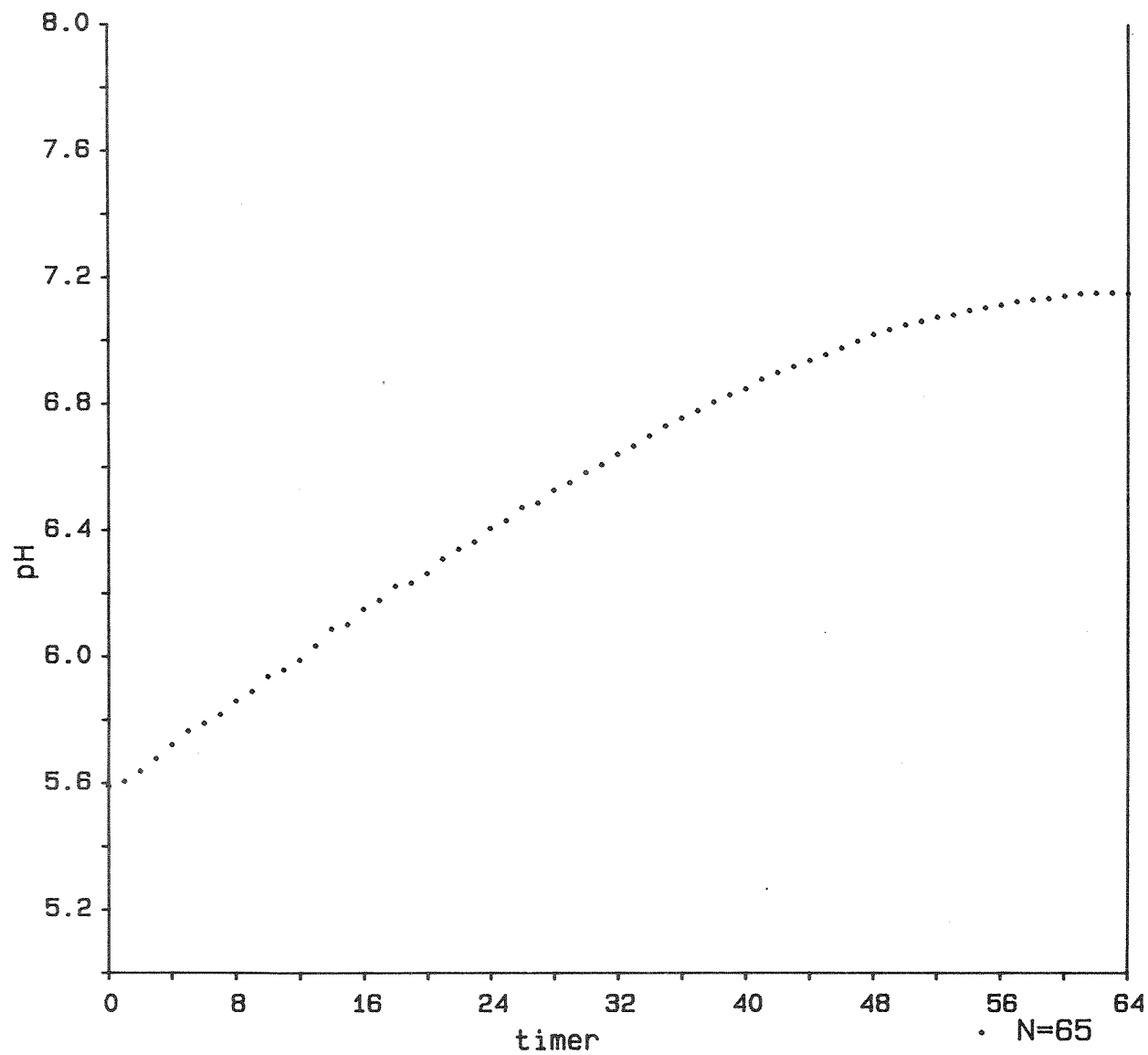
vannet fortynnes i resipientvann slik at pH-verdien blir mindre ekstrem øker imidlertid forutsetningene for nedbrytning. Ved testene ble det ofte observert en utvikling av bakterier ved intermediære konsentrasjoner. Samtidig kunne man registrere en økning av pH-verdien i løpet av testen. Ved testen med 1% sulfittavlut i sjøvann økte f. eks. pH-verdien fra 6.1 til 7.55 i løpet av to dager (Skeletonema-test okt. 86.)

For å studere forløpet i pH-økningen i fortynnet avløpsvann ble pH registrert i en blanding av 10% totalavløpsvann (okt-86) i sjøvann. Resultatet er vist i figur 6. pH øket de første to døgnen med ca. 0.8 enheter /døgn. Etter to døgn så det ut til at pH stabiliserte seg på ca. 7.1.

Selv om toksisiteten overfor alger ikke skyldes lav pH-verdi, er det mulig at endringen i pH-verdi ved lagring av fortynnet avløpsvann er et resultat av samme prosesser som reduserer toksisiteten.

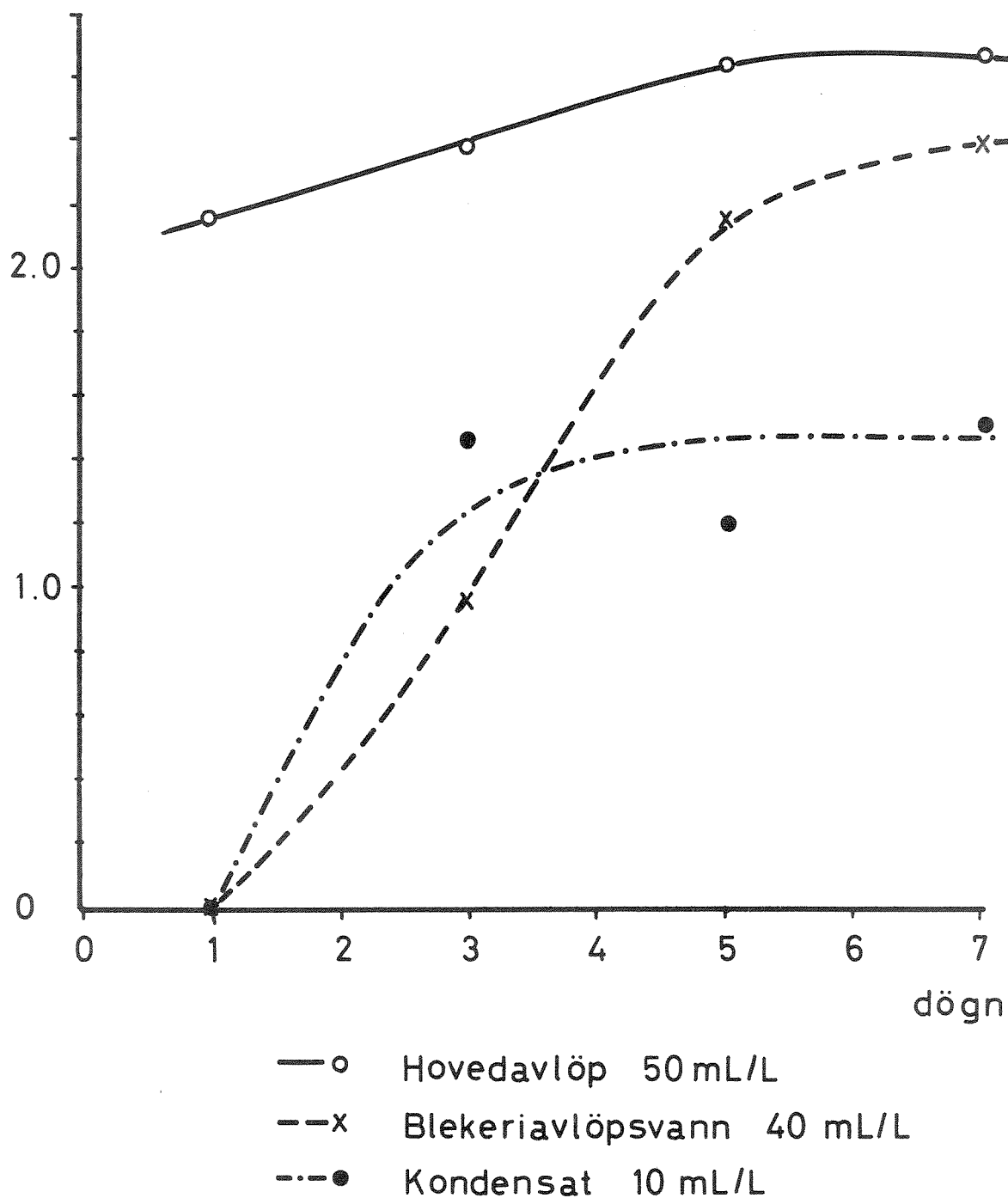
Endringen av toksisitet ved lagring av avløpsvann etter fortynning i resipientvann ble undersøkt med Skeletonema og Microtox. Forsøket med Skeletonema ble gjort med hovedavløpsvann (5 %), blekeriavløpsvann (2% alkalitrinn + 2% klortrinn) og kondensat (1%) med sjøvann+vekstmedium som fortynningsvann. Konsentrasjonene ble valgt slik at de var ventet å gi en sterk veksthemming ved starten. Effekten på algenes veksthastighet ble undersøkt ved start og etter 2, 4 og 6 døgn lagring i mørke ved 15°C. Ved at veksten måles over to døgn ved hver test representerer målingene en gjennomsnittlig lagringstid på 1, 3, 5 og 7 døgn. Resultatene av testene er fremstilt i figur 7. I blekeriavløpsvannet og kondensatet var algeveksten helt inhibert etter et døgn lagring, men øket deretter raskt. I hovedavløpsvannet var veksthastigheten helt fra starten høyere enn ventet ut fra tidligere testing, men øket ytterligere opp til den normale maksimumshastigheten for testalgen i løpet av 5 døgn.

At hovedavløpsvannet ga lavere effekt enn ved tidligere test med samme prøve viser at en viss reduksjon av toksisiteten har skjedd også ved lagring av den konsentrerte prøven. Konsentrert blekeriavløpsvann og kondensat er derimot mindre forandret. Årsaken til hovedavløpsvannets lavere stabilitet er sannsynligvis at det i utgangspunktet er mer fortynnet enn de enkelte delavløpsvannene ved at det i tillegg til delavløpsvannene inneholder 60% prosessvann.



Figur 6. Økning i pH-verdi ved lagring av 10% totalavløpsvann i sjøvann ved romtemperatur.

## Veksthastighet (doblinger / døgn)



Figur 7. Effekten av lagringstid på avløpsvannets virkning på veksthastigheten til Skeletonema.

Effekten av lagring av fortynnede avløpsvannsprøver ble også undersøkt med Microtox. Endringen av  $EC_{50}$ -verdier for de ulike prøvene ved lagring opp til 7 døgn er sammenstilt i tabell 18. Reduksjonen i toksisitet er også vist i figur 8.

Tabell 18. EC<sub>50</sub>-verdier (mL/L) for Microtox før og etter lagring av avløpsvannene ved 15°C opp til 7 døgn. Resultatene er angitt for 5 og 15 minutters eksponeringstid.

Døgn — Avløpsvann	EC <sub>50</sub>							
	0		1		3		7	
	5 m.	15 m.	5 m.	15 m.	5 m.	15 m.	5 m.	15 m.
Sulfittavlut	8	7	8	8	15	12	28	22
Kondensat	28	25	30	25	35	28	65	50
Klortrinn	102	75	110	75	125	85	150	135
Alkalitrinn	79	56	85	60	90	65	225	180
Hypokloritt.	221	134	220	130	255	150	310	280
Hovedavløp	236	219	245	225	270	230	370	290

Figur 8 viser at toksisiteten i sulfittavluten minker med konstant hastighet under hele forsøket. Endringen i toksisitet beskrives av ligningen:

$$TU = 4.96 * e^{-0.167 * t}$$

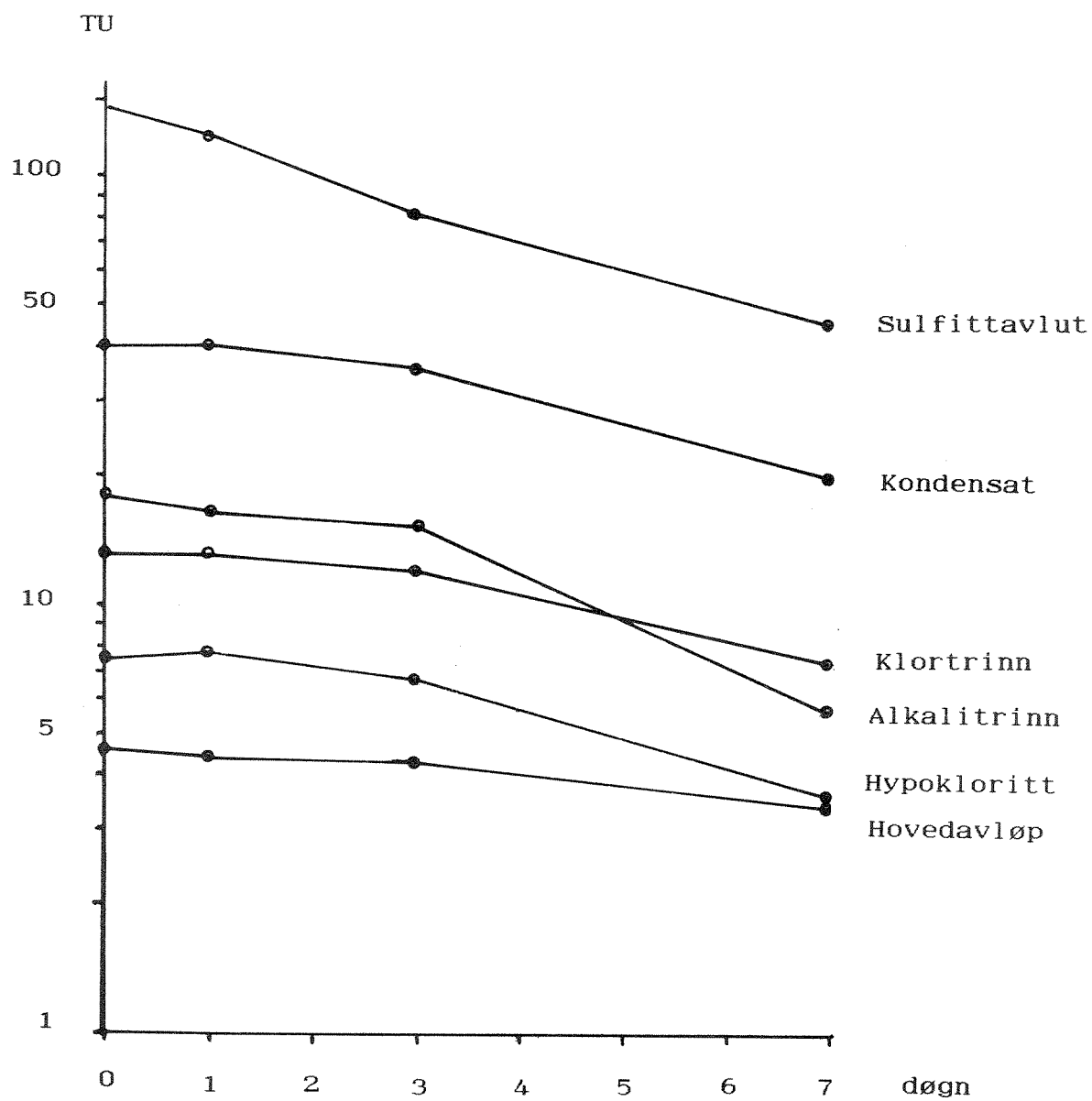
hvor TU= Toxical Units og t= tiden i døgn. Dette tilsvarer en halveringstid for toksisiteten på ca. 6 døgn. I de øvrige delavløpsvannene tyder resultatene på en lag-fase i nedbrytningen de første dagene. Under den senere delen av forsøket minker toksisiteten med lignende hastighet som i sulfittavluten.

I hovedavløpsvannet avtok toksisiteten forholdsvis langsomt. Halveringstiden for toksisiteten var ca. 16 døgn.

Lagringsforsøkene viser at den toksiske virkningen av utslippet fra Saugbruksforeningen og i de mest toksiske delavløpsvannene ikke er persistent. De forbindelser som er årsak til den akutte giftvirkningen blir m.a.o. fjernet ved fordamping, kjemisk omvandling eller nedbrytning. Det er vanskelig å spekulere i hvilken eller hvilke typer forbindelser det er tale om. Avløpsvannet inneholder flere forbindelser som kan ventes å være ustabile som f. eks. eddiksyre, harpikssyrer, fettsyrer og svoveloksyder. Det synes trolig at den akutte giftvirkningen av avløpsvannet skyldes forbindelser fra disse stoffgruppene og ikke de mer persistente, klorerte fenolene og guajakolene. De konsentrasjoner av disse forbindelsene som er funnet ved den kjemiske karakteriseringen er heller ikke så høye at de kan forklare de observerte akutte toksiske effektene ved tester med forskjellige



organismer.



Figur 8. Endring i toksisitet (TU) ovenfor Microtox ved lagring av fortynnede avløpsvannsprøver.

Lagringsforsøk med fortynnet blekeriavløpsvann er også utført av Kuivasniemi og medarbeidere (1986), som fant at toksisiteten overfor alger ble redusert 2.2 til 3.7 ganger ved 7 døgns lagring:  $EC_{50}$ -verdiene etter lagring var 60-100 mL/L. Konsentrasjonen av klorerte fenoler ble også redusert, men nedgangen i toksisitet var ikke korrelert til innholdet av klorerte fenoler, og det ble konkludert at andre forbindelser var årsak til den toksiske effekten.

Oversikter over toksisiteten av klorerte fenol-forbindelser som er sammenstilt av Kuivasniemi og medarbeidere (1985) og i sluttrapporten for prosjektet "Miljøvenlig tillverkning av blekt massa", viser at klorerte guajakoler og katekoler er mest toksiske, med  $LC_{50}$ -verdier ned til 0.2 mg/L. Klorerte fenoler med 2-3 kloratomer har  $LC_{50}$ -verdier som regel over 1 mg/L. Det betyr at de konsentrasjoner som er funnet i blekeriavløpsvannet ligger klart under det nivå som kan ventes å gi akutte toksiske effekter selv i ufortynnede prøver. (Se tabell 5).

Forsøk med behandling av avløpsvann fra treforedlingsindustri i luftede dammer har vist at dette reduserer den akutte toksisiteten i avløpsvannet. Suanamäki (1985) rapporterer fullstendig fjerning av toksisiteten ovenfor vannlopper ved behandling av vann fra sulfat-celluloseindustri i luftet dam. Samtidig minket harpikssyrene med 60-90% og klorfenolene 40-60%. I dammer hvor bakterieaktiviteten var hemmet ved tilsetning av penicillin, var reduksjonen av avløpsvannets toksisitet betydelig lavere. Dette tyder på at mikrobiell nedbrytning er den viktigste mekanismen for fjerning av toksisitet i luftede dammer. I forsøk i Sverige har man funnet at reduksjonen av klorerte fenoler er ubetydelig og at noen fenolforbindelser kan øke i konsentrasjon i luftede dammer, sannsynligvis ved nydanning fra høymolekylære klorerte forbindelser. (Sluttrapport "Miljøvenlig tillverkning av blekt massa" 1982).

I Iddefjordens overflatevann hvor saliniteten øker fra ca. 5<sup>0</sup>/<sub>00</sub> utenfor Tistas utløp til ca. 15<sup>0</sup>/<sub>00</sub> ved munningen skulle utslippet fra Saugbruksforeningen i følge figur 4 gi en markert senkning av pH i overflatevannet i store deler av fjorden. Målinger utført 1979-1985 viste imidlertid at pH ved utløpet av Tista ikke var lavere enn 6.4-7.1 (Knutzen 1986). Hvis man tar utgangspunkt i den beregnede konsentrasjonen av avløpsvann på dette punkt, som er 8.6% ved en vannføring på 13.2 m<sup>3</sup>/s i Tista (tabell 17), skulle pH-verdien i følge figur 4 være under pH 4. Selv om vannføringen ved de tidspunkter da pH-målingene er gjort ikke er kjent, er det mest sannsynlig at de prosesser som fører til en økning av pH-verdien (og reduksjon av toksisiteten?) ved lagring av fortynnet avløpsvann er virksomme også i

resipienten. Det er behov for å studere dette forhold nærmere. For å vurdere de toksiske effektene av utslippet i resipienten er det også behov for å beregne avløpsvannets "alder" i ulike deler av fjorden.

### 9.9 Toksiske effekter ved tester og i resipienten

De ugunstige fortynningsforholdene i Iddefjorden medfører at konsentrasjonen av avløpsvann i en stor del av fjordens overflatelag ligger på et nivå som i følge toksisitetstestene kan gi akutte toksiske effekter. Dette fremgår klart ved en sammenligning av  $EC_{50}$ -verdiene (tabell 8 og 9) med fortynningssituasjonen som er vist i tabell 17. Algen Skeletonema vil f. eks. bli hemmet mer enn 50% helt ut til den ytre delen av fjorden.

Påvisning av toksiske effekter som følge av utslipp fra Saugbruksforeningen på fauna-og flora i Iddefjorden kompliseres av den naturlige stresspåvirkning som følge av varierende salinitet, temperatur og vannstand, isskuring m.m. Forurensningspåvirkningen vil også variere sterkt avhengig av ferskvannstilførel samt vind og strømforhold. En oversikt over de biologiske forhold i Iddefjorden er gitt av Knutzen (1986).

De undersøkelser av plante-og dyreliv i strandsonen som er foretatt i Iddefjorden viser begrenset forekomst av rur innenfor Svinesund. Afzelius (1979) angir bare en episodisk opptreden av rur sommeren 1978 i området mellom Svarte Jan og Dragonkullen. I følge beregningene ovenfor skulle konsentrasjonen av avløpsvann i dette området om sommeren være i størrelsesorden 5-6%, som er det konsentrasjonsområde hvor testene viste en begynnende påvirkning av utviklingen av rur. (Se fig. 3). Utenfor Svinesund, hvor den beregnede konsentrasjonen av avløpsvann er under det nivå hvor effekter på rur ble registrert ved testen, er denne organismen registrert av Afzelius (1979).

Utbredelsen av blåskjell i fjorden tyder på forurensningspåvirkning ut til Svinesund, hvor denne organismen bare ble funnet et stykke ned hvor vannet er mindre forurenset. (Afzelius 1979). Toksisitetstesten av hovedsavløpsvannet viste 50% reduksjon av blåskjellenes filtreringsrate ved ca. 4% konsentrasjon, som man ifølge beregningene vil finne omtrent ved Svinesund ved gjennomsnittlig sommervannføring.

Toksisitetstestene med Skeletonema tyder på at veksten av alger kan være hemmet helt ut til munningen av Iddefjorden. Det er imidlertid ofte stor forskjell i følsomhet hos ulike algearter. Undersøkelser av

klorofyllinnhold i fjorden i 1982 viste en betydelig forekomst av planktonalger og at denne sannsynligvis hadde økt i forhold til i 1975. (Magnusson og medarbeidere 1983). Giftvirkningen på planktonalger i fjorden er følgelig betydelig mindre enn hva toksisitetstestene med Skeletonema kan tyde på.

Utbredelsen av fastsittende alger har vist tegn på at forholdene i fjorden er blitt noe bedre som følge av reduksjoner i utslipp i 1978, men den indre grense for de forskjellige arter tyder fortsatt på toksisk påvirkning (Efraimsen og medarb. 1984, Knutzen 1986). Toksiske effekter av vann fra Tista på fastsittende alger er påvist eksperimentelt av Lein og medarbeidere (1974). Det er usikkert hvor representativ testen med Skeletonema er for forskjellige arter av fastsittende alger, men utbredelsen av fastsittende alger i fjorden tyder ikke på så omfattende giftpåvirkning som testresultatene skulle tilsi.

#### 9.10 Sammenligning av toksisitetstestenes følsomhet

Ved en sammenligning av følsomhet mellom ulike testorganismer som brukes ved toksisitetstester skal man være klar over at den relative følsomheten overfor toksiske stoffer hos et utvalg av testorganismer normalt varierer sterkt, avhengig av stoffenes egenskaper og toksikologi. En rangering av stoffer i forhold til toksisitet blir derfor ofte forskjellig for ulike organismer. Etter en undersøkelse av 156 stoffer med tre forskjellige forsøksorganismer konkluderer f. eks. Bringmann og Kühn (1980): "Ecotoxicological testing of potential water pollutants to evaluate their toxicity involving only one model organism would give an incomplete and biased picture of the effects of pollutants".

Mange faktorer bidrar til forskjeller i respons mellom ulike tester, bl. a. fysiologiske forskjeller mellom organismer, forskjeller i testprinsipp, eksponeringstid, testmedium m.v. Noen tester er dessuten basert på registrering av akutte effekter (som regel letalitet), mens andre registrerer kroniske og/eller subletale effekter som vekst, reproduksjon og utvikling.

På grunn av de forhold som er nevnt ovenfor er det vanlig å bruke et batteri av tester med ulike organismer ved økotoksikologiske karakteriseringer av kjemikalier og avløpsvann. Man strever som regel etter å benytte organismer som representerer forskjellige viktige taksonomiske og funksjonelle grupper i naturlige økosystem. På denne måten

oppnår en mindre "maskevidde" i det "garn" som man benytter for å få tak i de toksiske stoffene.

Variasjonene i relativ følsomhet mellom ulike organismer og testmetoder gjør at man ikke kan vente en god korrelasjon mellom testresultat med ulike metoder hvis man tester mange prøver eller kjemikalier med ulik virkemåte. Hvordan forholdet er ved testing av ulike avløpsvann med tildels svært forskjellig sammensetning er vanskelig å forutsi. Man kan tenke seg at en blandning av flere forskjellige toksiske komponenter vil utjevne de store forskjellene i relativ følsomhet mellom ulike organismer for enkeltforbindelser, slik at mer generelle forskjeller i følsomhetsnivå fremtrer. Selv om materialet i denne undersøkelsen er svært begrenset er det gjort et forsøk på å analysere toksisitetsdata med henblikk på å korrelasjon og relativ følsomhet.

Analysen er gjort med utgangspunkt i Microtox-testen, fordi den er utført på samtlige vannprøver, og fordi den er interessant som en enkel og rask test. Korrelasjonen mellom Microtox-resultatene ( $EC_{50}$ ) og de andre testene ( $EC_{50}$  eller  $LC_{50}$ ) er vist i tabell 19. Regresjonsligningene har formen  $Y = A * X + B$ . Faktoren A viser forskjellen i følsomhet mellom testene X og Y. Hvis  $A < 1$  er test Y mer følsom enn X. Hvis  $A > 1$  er test Y mindre følsom enn test X.

Regresjonskoeffisienten (R) gir en indikasjon på hvor godt måledata svarer til den beregnede ligningen. Maksimal verdi er 1. Jo lavere verdi desto svakere er sammenhengen mellom de to testresultatene. Tallet "n" i tabellen angir antallet observasjoner som beregningene er basert på.

I figur 9 og 10 er noen av sammenligningene av testresulter plottet. Sammenligningen viser at Mikrotoxtesten er forholdsvis godt korrelert med Skeletonema, blåskjell og laks, mens det er dårlig sammenheng mellom Microtox og rur og Microtox og stingsild. Den lave regresjonskoeffisienten for forholdet mellom Microtox og disse to organismene skyldes særlig den store forskjellen i respons på avløpsvann fra hypokloritt-trinnet i mai-86, som ga en forholdsvis høy  $LC_{50}$ -verdi for stingsild og rur.

Tabell 19. Regresjonsligninger for forholdet mellom resultater av de forskjellige testmetodene.

Test (organisme)		Ligning			
X	Y	A	B	R	n
Microtox	Skeletonema	Y= 0.09 X +	1.94	0.87	11
Microtox	Rur	Y= 0.38 X +	86.41	0.32	6
Microtox	Stingsild	Y= 0.36 X +	31.57	0.30	11
Microtox	Blåskjell	Y= 0.17 X +	0.91	0.93	4
Microtox	Laks	Y= 0.19 X +	13.41	0.89	6
Microtox	Skeletonema*	Y= 0.23 X -	1.25	0.99	5
Skeletonema	Stingsild	Y= 4.70 X +	19.9	0.49	10
Skeletonema	Rur	Y= 10.9 X +	11.56	0.70	6
Laks	Stingsild	Y= 1.13 X -	0.28	0.97	6

\* Nøytraliserte prøver

At faktoren A er mindre enn 1 ved alle sammenligninger av Microtox-testen med øvrige tester betyr at Microtox har vært mindre følsom enn de andre testmetodene i de fleste tilfelle. Skeletonema-testen var f. eks. ca. 10 ganger mer følsom. Til den lave følsomheten hos Microtox i forhold til de andre testene kan imidlertid den foregående nøytraliseringen av prøvene ha bidratt. Ved sammenligning med Skeletonema-testen av pH-justerte avløpsvann er forskjellen i følsomhet mindre (Skeletonema ca. 4 ganger mer følsom). Regresjonskoeffisienten (0.99) viser også at korrelasjonen mellom testresultatene var bedre for tester av nøytraliserte prøver.

Det var godt samsvar i responsen hos laks og stingsild. Følsomheten var forholdsvis lik (A=1.13) og regresjonskoeffisienten 0.97. pH-verdiens medvirkning til den toksiske effekten ved disse testene (se avsn. 9.5) har sannsynligvis bidratt til at responsen ble forholdsvis lik.

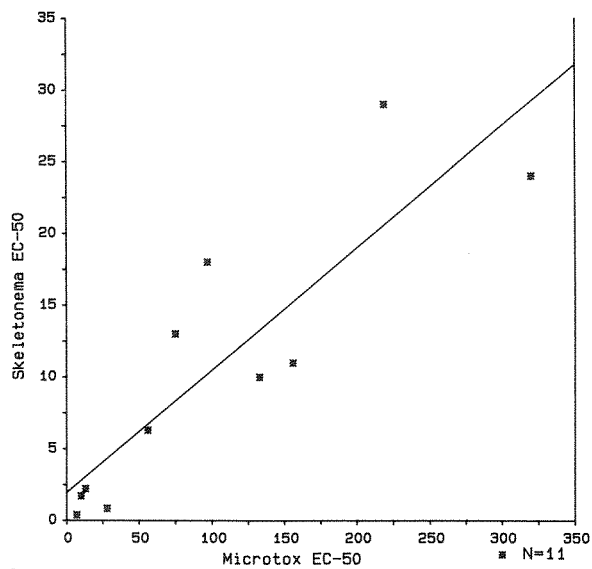
Sammenligningen av testresultatene viser at det er forholdsvis god korrelasjon i resultatene mellom noen av testene. Forskjellene i følsomhet er imidlertid stor mellom enkelte tester. Dette er ikke uventet siden testene representerer vidt forskjellige organismer og responstyper. I dette tilfelle var planktonalgen Skeletonema den klart

mest følsomme organismen. Det er mulig at mange alger er spesielt følsomme for utslipp fra treforedlingsindustri. Undersøkelser i Finland og Sverige kan tyde på det, men alger er en heterogen gruppe, og følsomheten kan variere mye innenfor denne gruppe. Skeletonema som ble benyttet ved denne undersøkelsen er en av de vanligste kiselalgene i norske kystområder. Forekomsten i Iddefjorden er ikke kjent, men saliniteten i fjorden er sannsynligvis for lav for denne arten.

På grunn av de ofte store forskjellene i følsomhet, er det motivert å bruke et batteri av testorganismer for undersøkelser av toksiske effekter av avløpsvann eller kjemikalier. Etter at forskjellige organismers respons på et avløpsvann er kartlagt, kan man imidlertid gå videre med spesielle undersøkelser av betydningen av delavløpsvann, eller fraksjoner av avløpsvann og utprøving av rensemetoder med en eller noen få toksisitetstester. For dette formål er det ikke nødvendig å etterstreve størst mulig følsomhet. Microtox-metoden eller andre raske og billige alternative teknikker kan være tilstrekkelig i slike orienterende undersøkelser.

NIVA: 1987-1 -30

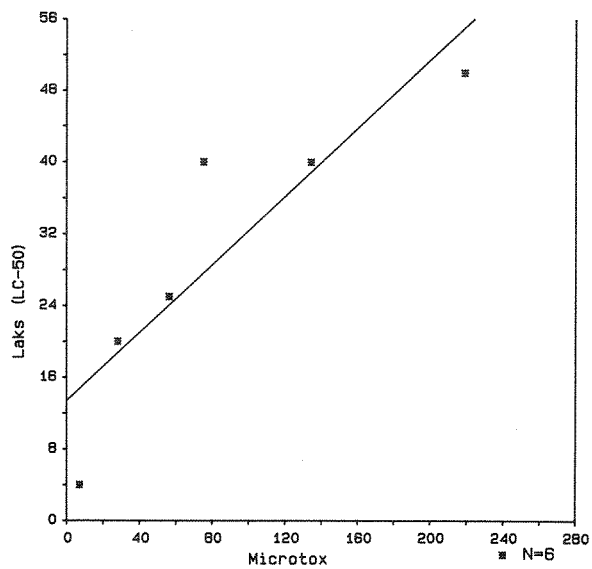
## Microtox/Skeletonema



$$Y = 0.09X + 1.94 \quad R = 0.87 \quad P < 0.001 \quad SD = 0.08$$

NIVA: 1987-1 -30

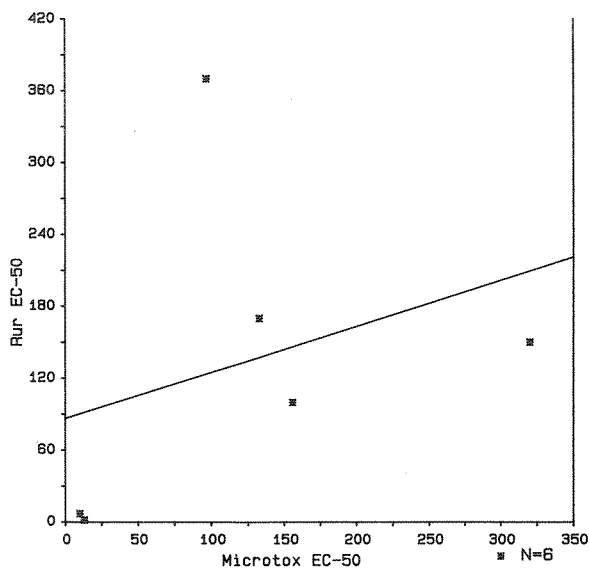
## Microtox/Laks



$$Y = 0.19X + 13.41 \quad R = 0.89 \quad P < 0.050 \quad SD = 0.14$$

NIVA: 1987-1 -30

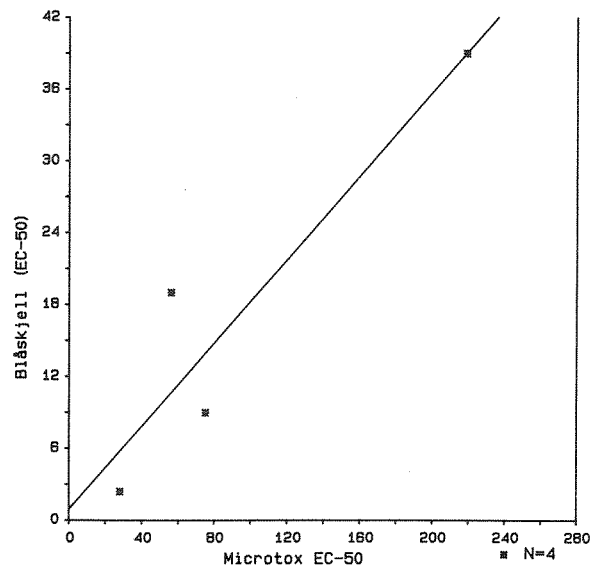
## Microtox/Rur



$$Y = 0.38X + 86.41 \quad R = 0.32 \quad P < 1.000 \quad SD = 0.38$$

NIVA: 1987-1 -30

## Microtox/Blåskjell



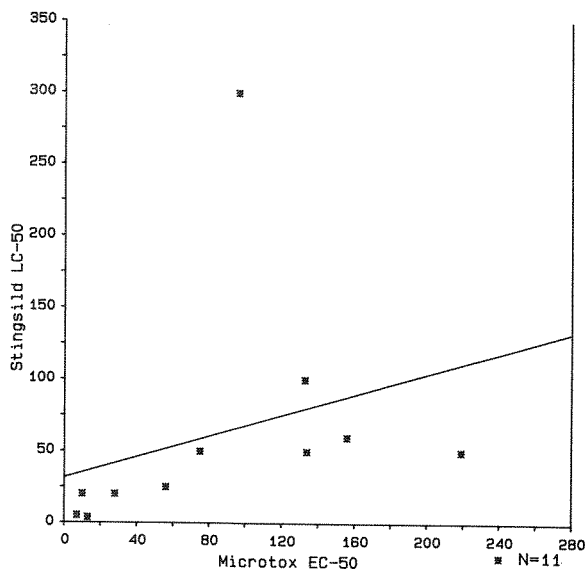
$$Y = 0.17X + 0.91 \quad R = 0.93 \quad P < 0.100 \quad SD = 0.14$$

Figur 9. Regresjonsplot av  $EC_{50}$  eller  $LC_{50}$ -verdier for ulike tester av avløpsvann (data fra tabell 8 og 9).



## Microtox/Stingsild

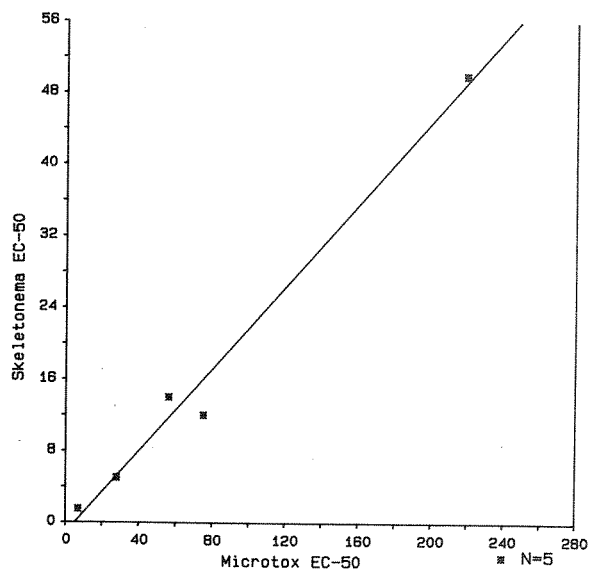
NIVA: 1987-1 -30



$$Y = 0.36X + 31.57 \quad R = 0.30 \quad P \leq 1.000 \quad SD = 0.36$$

## Microtox/Skeletonema (pH-justert)

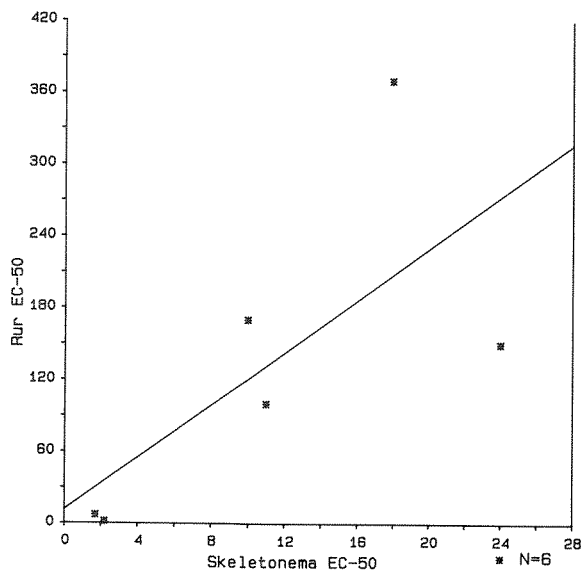
NIVA: 1987-1 -30



$$Y = 0.23X - 1.25 \quad R = 0.99 \quad P \leq 0.001 \quad SD = 0.22$$

## Skeletonema/Rur

NIVA: 1987-1 -30



$$Y = 10.90 X + 11.56 \quad R = 0.70 \quad P \leq 1.000 \quad SD = 10.90$$

Figur 10. Regresjonsplot av  $EC_{50}$  eller  $LC_{50}$ -verdier for ulike tester av avløpsvann (data fra tabell 8 og 9).

## 10 REFERENSER

Afzelius, L. (1979). Nasjonalt program for overvåking av vannressurser. Utvikling og status i Iddefjordens biologi. NIVA-rapport 0-38/75 VII, 52 s.

Bringmann, G. og Kühn, R. (1980). Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae and protozoa in the cell multiplication inhibition test. Water Research, Vol. 14, pp. 231-241.

Carlberg, G.E., Drangsholt, H., Gjøs, N. og Tveten, G. (1981). Miljøpåvirkning av klorerte hydrokarboner fra klorblekerier. Analyse av vann, sedimenter og fisk fra Iddefjorden. 17. Nordiske Symposiet om Vattenforskning, Porsgrunn 4-7/5 1981. NORDFORSK. Miljøvårdsserien Publ. 1981:1

Davis, J.C. og Mason, B.J. (1973). Bioassay procedures to evaluate acute toxicity of neutralized bleached kraft pulp mill effluent to Pacific salmon. J. Fish. Res. Bd Can., Vol. 30, s. 1565-1573.

Efraimsen, H., Christie, H., Green, N. og Pedersen, A. (1984). Overvåking av Iddefjorden 1983. Rapport 141/84 innen Statlig program for forurensningsovervåking. 28 s. ISBN 82-577-0845-3

Grande, M. (1964). Water Pollution studies in the River Otra, Norway. Effects of pulp and paper mill wastes on fish. Int. J. Wat. Poll., Vol. 8, s. 77-88.

Lein, T. E., Rueness, J. og Wiik, Ø. (1974). Algologiske observasjoner i Iddefjorden og Singlefjorden. Blyttia Vol. 32, s. 155-168.

Knutzen, J. (1981). Effects of decreased pH on marine organisms. Marine Pollution Bulletin, Vol. 12, No. 1, s. 25-29.

Knutzen, J. (1986). Utredning om Iddefjordens tilstand og aktuelle tiltak ved Saugbruksforeningen. NIVA Rapport 0-86055, 88 s. ISBN 82-577-1149-7.

Kuivasniemi, K., Eloranta, V. og Halttunen-Keyriläinen, L. (1986). Ageing of bleached kraft mill effluent studied by degradation of chlorinated phenolic compounds and Selenastrum algal assays. Environmental Pollution (Series A), Vol. 41, s. 247-262, 1986.

Magnusson, J., Christie, H., Efraimsen, H., Green, N. og Pedersen, A. (1983). Supplerende basisundersøkelser og rutineovervåking i Iddefjorden 1982. Rapport 45/82. Statlig program for forurensningsovervåking, 56 s. ISBN 82-577-0691-4.

Miljøvenlig tillverkning av blekt massa. Slutrapport. Svenska Cellulosa och Pappersbruksforeningen. 1982

Nikunen, E. (1985). Toxiciteten hos avloppsvatten från den kemiska träförädlingsindustrin och metoder att bestämma den. SCAN Forsk rapport 460/1985, 125 s.

Rose, C.D., Williams, W.G., Rollister, T.A. and Parrish, P.R. (1977). Method for determining acute toxicity of an acid waste and limiting permissible concentrations at boundaries of an oceanic mixing zone. Environmental Science and Technology, Vol. 11, No. 4, s. 367-371.

Saunamäki, R. (1985). Minskning av toxicitet och syreförbrukande ämnen i avloppsvatten vid biologisk och kemisk behandling. SCAN Forsk rapport 458/1985. 28 s.

Wu, R.S.S. og Levings, C.D. (1980). Mortality, growth and fecundity of transplanted mussel and barnacle populations near a pulp mill outfall. Marine Pollution Bulletin, Vol. 11, s. 11-15.