



O-90114

KARAKTERISERING AV AVLOPPSVATTEN FRÅN

Statoil Petrokemi AB

Stenungsund



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (02) 23 52 80 Telefax (02) 39 41 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (041) 43 033 Telefax (041) 43 033	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (065) 76 752 Telefax (065) 78 402	Vestlandsavdelingen Breiviken 5 5035 Bergen-Sandviken Telefon (05) 95 17 00 Telefax (05) 25 78 90
--	---	--	--

Prosjektnr.: 0-90114
Undernummer:
Løpenummer: 2518
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Karakterisering av avløpsvatten från Statoil Petrokemi AB, Stenungsund	Dato: 11.12.90
	Prosjektnummer: 0-90114
Forfatter (e): Torsten Källqvist	Faggruppe: Analyse
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 52

Oppdragsgiver: Statoil Petrokemi AB	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.): J. Andersson
--	--

Ekstrakt:
En karakterisering av utgående avløpsvann fra Statoil Petrokemi AB i Stenungsund, Sverige, er utført etter direktiver fra Statens Naturvårdsverk. Programmet omfattet kjemisk og biologisk karakterisering (toksisitet og nedbrytbarhet) av døgnprøver og en ukeblandprøve fra juni 1990. Resultatene viste lav toksisitet, men innhold av tungt nedbrytbare, ikke identifiserte organiske forbindelser. Det ble ikke påvist mineralolje eller EOX og kun meget lave konsentrasjoner av PAH og AOX.

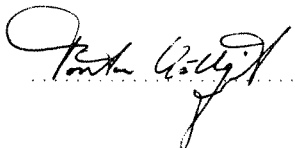
4 emneord, norske:

1. Industriavløpsvann
2. Petrokemi
3. Økotoksikologi
4. Biologisk nedbrytbarhet, Biotester

4 emneord, engelske:

1. Industrial waste water
2. Petrochemistry
3. Ecotoxicology
4. Biological degradation
Toxicity testing

Prosjektleder:



For administrasjonen:



ISBN 82-577-1837-8

Norsk Institutt for Vannforskning

O-90114

KARAKTERISERING AV AVLOPPSVATTEN

FRÅN

STATOIL PETROKEMI AB

STENUNGSUND

Projektledare: Torsten Källqvist, NIVA

Medarbetare:

NIVA

Harry Efraimsen
Randi Romstad
Åse Bakketun

SI

Berit Holestøl

Göteborgs Universitet

Sten Åke Wängberg
Sverker Molander

FÖRORD

Som ett led i kartläggningen av utsläpp från kemisk industri, har Statens naturvårdsverk anmodat Statoil petrokemi i Stenungsund att utföra en kemisk/biologisk karakterisering av avloppsvattnet efter riktningslinjer från Naturvårdsverkets "STORK"-manual. Norsk Institutt for Vannforskning (NIVA), i samarbete med Senter for Industrieforskning (SI) fick i maj 1990 uppdraget att genomföra karakteriseringen.

Utöver de nämnda institutionerna har VBB konsult AB varit ansvarig för provtagning och leverans av prover till Oslo. Tester med marina alger har utförts vid Botaniska Institutionen, Göteborgs Universitet. Analyser av dygnsprover utfördes lokalt vid Berol Nobel (Microtox) och Neste Oxo (DOC). Övriga tester och analyser har utförts vid NIVA och SI.

Oslo december 1990

Torsten Källqvist

INNEHÅLLSFÖRTRECKNING

1. Material och metoder	4.	
1.1. Beskrivning av anläggningen	4.	
1.2. Provtagning	4.	
1.3. Provbehandling	4.	
1.4. Test och analysprogram	5.	
2. Resultat	8.	
2.1. Variationsstudie	8.	
2.2. Veckoblandprov	8.	
2.2.1. Kemisk karakterisering	8.	
2.2.2. Toxicitet	10.	
2.2.3. Nedbrytbarhet	11.	
2.2.4. Kemisk karakterisering efter nedbrytning	12	
2.2.5. Toxicitet efter nedbrytning	13.	
3. Kommentarer	14.	
4. Referenser	14.	
APPENDIX 1	Mineralolja	16.
APPENDIX 2	PAH	22.
APPENDIX 3	Toxicitet, aktivt slam	25.
APPENDIX 4	Toxicitet, Microtox	27.
APPENDIX 5	Toxicitet, Selenastrum capricornutum	33.
APPENDIX 6	Toxicitet, Marina alger	37.
APPENDIX 7	Nedbrytbarhetstester	43.
APPENDIX 8	Metoder	47.

1. MATERIAL OCH METODER

1.1 Beskrivning av anläggningen

Statoil Petrokemi är en petrokemisk anläggning som i huvudsak producerar eten och propen. Som biprodukt fås buten/butadien, vätgas, metan, SCN (Steam Cracked Naphta), CBFS (Carbon black feedstock) och brännolja, genom kracking av propan eller nafta. Krackern anlades 1963 och övertogs av Statoil 1985.

Vatten från strippern (ca. 80 m³/tim) renas i en aktiv slamanläggning och leds tillsammans med processvatten från anläggningen (ca. 150 m³/tim) till en sedimenteringsdam med ca. ett dygns uppehållstid. Dagvatten samt ballast- och dräneringsvatten från uppsamlingstank för restoljor leds också till dammen. (Granmo 1986). Vattnet från dammen blandas med tre kylvattenströmmar (totalt ca. 1300 m³/tim) och ledes ut tillsammans med övrigt kylvatten via s.k. höghastighetsinlagring i ytskiktet.

1.2. Provtagning

Provtagningen genomfördes under en vecka 6-12 juni 1990. För provtagningen användes Statoils fast monterade provtagare för utgående vatten från sedimenteringsdammen. Provtagning skedde var 10:e sekund och totalt provuttag var ca. 10 l/dygn. Provet uppsamlades i en glasdammejeanne som var placerad mörkt. Utgående vattenmängder registrerades kontinuerligt på skrivare.

1.3. Provbehandling

Av varje dygnsprov överfördes 5 l till en glasflaska med inslipad propp. Detta prov förvarades i kyl och transporterades i isolerad förpackning till NIVA.

Av dygnsproverna filtrerades ca. 1 l genom membranfilter med porositeten 0.47 mm för analys av löst organisk kol (DOC) vid Neste Oxo's laboratorium. 0.2 l av proverna sändes till Berol för Microtox-test, samt mätning av pH och ledningsförmåga.

Prover till marin algtest sändes kylda till Göteborgs Universitet. Samtliga delprover förvarades i rena glasflaskor, som sköljdes i destillerat vatten och respektive avloppsvatten före provuttag.

Dygnproverna ankom med flyg till Oslo 13.6. Följande dag blandades dessa proportionellt med dygnsflödet till ett veckoblandprov, som fördelades till de olika testerna och analyserna. Som blandningskar användes en tank av rostfritt stål, som rengjorts med aceton och destillerat vatten. Samma blandningsförhållande användes för veckoblandprovet till testen med marina alger vid Göteborgs Universitet.

Dygnsflödet i avloppsströmmen beräknades från avläsningar på skrivaren varje timma. Proverna togs ut ca. kl. 8 varje dag, och dygnsflödena är därför beräknade från 8⁰⁰-8⁰⁰. Flödesregistreringarna och blandningsförhållandet redovisas i tabell 1.

Tabell 1. Dygnsflöde av avloppsvatten vid provtagningspunkten; utlopp från sedimenteringsdamm, samt blandningsförhållande av dygnsprover i veckoblandprov.

Datum:	6/6	7/6	8/6	9/6	10/6	11/6	12/6
Flöde m ³ /d	3380	3530	3740	3650	3640	3780	3870
Blandningsförhållande %	13	14	15	14	15	15	15

1.4. Test-och analysprogram

Programmet för karakteriseringen är upplagt efter Statens Naturvårdsverks STORK-projekt" (Bengtsson och medarb. 1990), men med vissa modifieringar som specificerats i brev från Statens Naturvårdsverk (Cajsa Walberg) av 3/5-90. I korthet går undersökningen ut på att avloppsvattnet karakteriseras med hjälp av kemiska analyser och biologiska tester. Vid de biologiska testerna undersöks avloppsvattnets giftverkan på olika vattenlevande organismer (toxicitetstester), och den mikrobiella nedbrytbarheten av organiska ämnen i avloppsvattnet.

Programmets uppläggning framgår av figur 1.

I dygnproverna undersöktes giftverkan på bakterien *Photobacterium phosphoreum* med Microtox-test. Dessutom bestämdes provernas elektrolytiska ledningsförmåga och innehållet av löst organisk kol (DOC).

Den kemiska karakteriseringen av veckoblandprovet omfattade följande parametrar:

Kemiskt syreförbrukning	COD	NS 4748
Biokemiskt syreförbrukning	BOD ₇	NS 4749
Totalt organiskt kol	TOC	Standard methods 505
Löst organiskt kol	DOC	Standard methods 505
Adsorberbart organiskt bundet halogen	AOX	Se appendix 8
Extraherbart organiskt bundet halogen	EOX	Se appendix 8
Mineralolja	-	Se appendix 1
Polycykliska aromatiska kolväten	PAH	Se appendix 8
Fenol	-	NS 4738

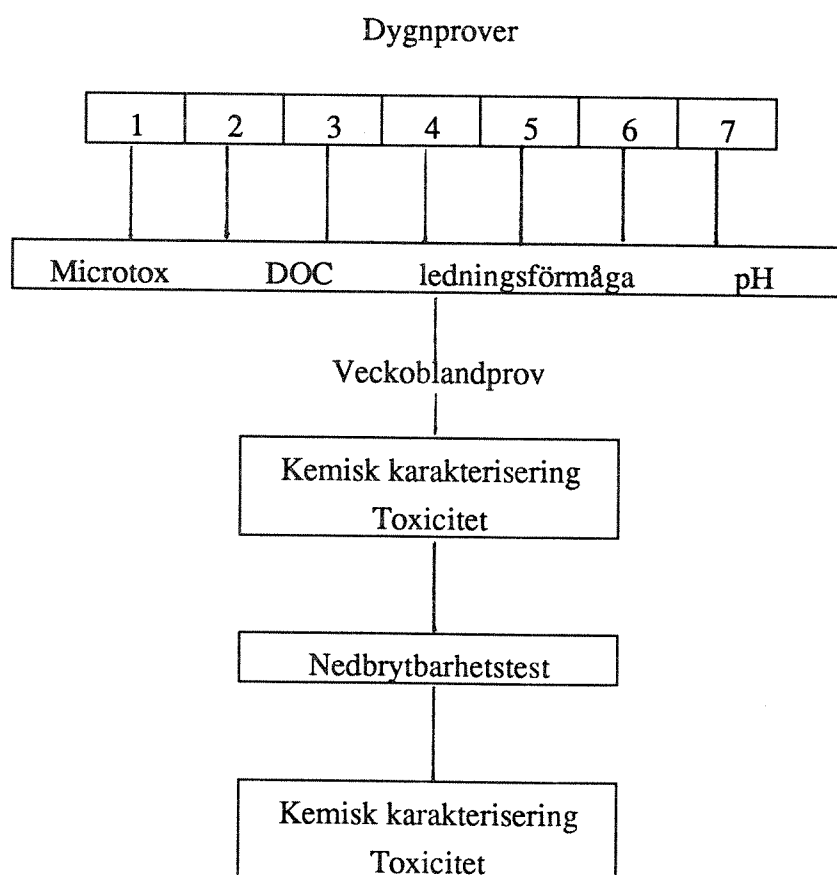


Fig. 1. Skiss av program för karakteriseringen.

Avloppsvattnets giftverkan undersöktes med fyra toxicitetstester:

Organismer	parameter	metod
Heterotrofa mikroorganismer (aktivt slam)	EC ₅₀ hämning av syreförbrukning	ISO 8192
Photobacterium phosphoreum	EC ₅₀ hämning av ljusprod.	Microtox
Selenastrum capricornutum	EC ₅₀ hämning av växt	ISO
Marina alger	EC ₀ , EC ₁₀₀ hämning av växt	Blanck & Björnsäter 1989

Bionedbrytning av organiska ämnen i avloppsvattnet undersöktes med en modifierad version av ISO 7827 "Water quality - Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds - method by analysis of dissolved organic carbon (DOC)". Modifieringarna innebär dels att testen utförs i en blandning av avloppsvatten och havsvatten, med havsvattnets mikroflora som ymp, och dels att testen utförs vid +4 °C.

Parallellt med denna nedbrytbarhetstest gjordes en test med samma medium i respirometer (ISO 9408 " Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds"), med daglig registrering av syreförbruket. En tredje respirometertest gjordes vid 20 °C, utan spädning av avloppsvattnet.

Efter nedbrytningen upprepades den kemiska karakteriseringen och toxicitetstesterna (utom testen med aktivt slam) av den persistenta fraktionen.

2. RESULTAT

2.1. Variationsstudie

Resultaten av analyserna av dygnsproverns redovisas i tabell 2.

Tabell 2. elektrolytisk ledningsförmåga, löst organiskt kol (DOC) och EC₅₀ för Microtox i dygnprover.

Datum	-	6/6	7/6	8/6	9/6	10/6	11/6	12/6
Ledningsför-måga	mS/m	236	211	210	211	265	440	450
pH		7.71	7.83	7.63	8.00	8.02	8.05	7.46
DOC	mg/l	8.2	12.2	9.0	21.8	8.7	17	32.2
Microtox	EC ₅₀ (%)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Analyserna tyder på att avloppsvattnets karaktär ändrades något mot slutet av provtagningsperioden. Ledningsförmågan var 210-265 fram till 10/6 för att öka till ca. 450 de sista två provtagningsdagarna. Innehållet av organiskt kol varierade mera under hela veckan (8.2-32.2 mg/l), med högsta värde 12/6.

Gifteffekten på Microtox var för svag för att meningsfulla EC₅₀-värden skall kunna beräknas, även om teoretiska EC₅₀-värden (över 100% koncentration) i en del fall kan estimeras genom extrapolering av dos-responskurvorna.

2.2. Veckoblandprov

2.2.1. Kemisk karakterisering

Resultat av de kemiska analyserna av veckoblandprovet redovisas i tabell 3. Analyserna visar ett något lägre innehåll av löst organiskt kol (DOC) än vad analyserna av dygnproverna visar. Detta kan bero på olika grad av oxidation av organiska ämnen vid de två analysmetoderna. Det är liten skillnad i koncentrationen av DOC och totalt organisk kol (TOC). Värdet för TOC är t.o.m. något lägre än DOC. Detta tyder på att partikulärt organiskt kol är av liten betydelse, eller att det inte blir oxiderat vid den använda uppslutningsprocessen (UV/peroxidsulfat).

Förhållandet mellan den kemiska syreförbrukningen (COD) och TOC är ca. 5, vilket är högt i förhållande till vad som är funnet i andra typer av avloppsvatten (3-4.6) (Hovind 1990). Detta tyder på att avloppsvattnet innehåller tungt oxiderbara organiska ämnen, som blir ofullständigt oxiderade vid DOC- och TOC analyserna.

Den biologiska syreförbrukningen (BOD) var låg (2.7 mg O/l). Denna utgör bara ca. 5% av COD, och betyder att nedbrytningen av det organiska materialet sker långsamt eller ofullständigt.

Det kunde påvisas låga koncentrationer av halogenerade organiska föreningar i avloppsvattnet. Innehållet av adsorberbart organiskt halogen var 0.1 mg/l. Den extraherbara fraktionen (EOX) var under detektionsgränsen (0.02 mg/l för Cl, 0.002 mg/l för Br och I), men analysen visade spår av EOX.

Innehållet av mineralolja var under detektionsgränsen 0.05 mg/l. (Se appendix 1). Innehållet av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) var 78 ng/l. (Se appendix 2). Den dominerande komponenten i denna gruppen var pyren (30 ng/l). Värdena är låga och ligger inom området för bakgrunds nivåer i sjöar och havsområden som inte påverkas direkt av punktkällor. (Knutzen 1989). Det blev inte påvisat innehåll av potentiellt cancerframkallande PAH.

Fenolinnehållet var under metodens detektionsgräns, som är 2 µg/l

Tabell 3. Resultat av kemisk karakterisering av avloppsvatten före och efter 28 dygns nedbrytbarhetstest. Analysresultaten efter nedbrytning har korrigerats för utspädning med havsvatten genom multiplikation med spädningsfaktoren (2x). (i.p.= icke påvisat).

Parameter	enhet	före nedbrytn	efter nedbrytn.
COD	mg O/l	55	- (saltinterferens)
BOD	mg O/l	2.7	<4
TOC	mg/l	10.4	13.2
DOC	mg/l	11.6	9
AOX	mg/l	0.1	0.2
EOX	mg/l	<0.02	i.p.
Mineralolja	mg/l	i.p.	i.p.
PAH	ng/l	78	148
Fenol	µg/l	<2	<4

2.2.2. Toxicitet

Toxicitetstesterna visade låg giftighet i avloppsvattnet. Ingen hämning av syreupptagningen i aktivt slam kunde registreras vid avloppskoncentrationer upp till 90%, och något EC₅₀-värde kunde därför inte bestämmas. (Se appendix 3).

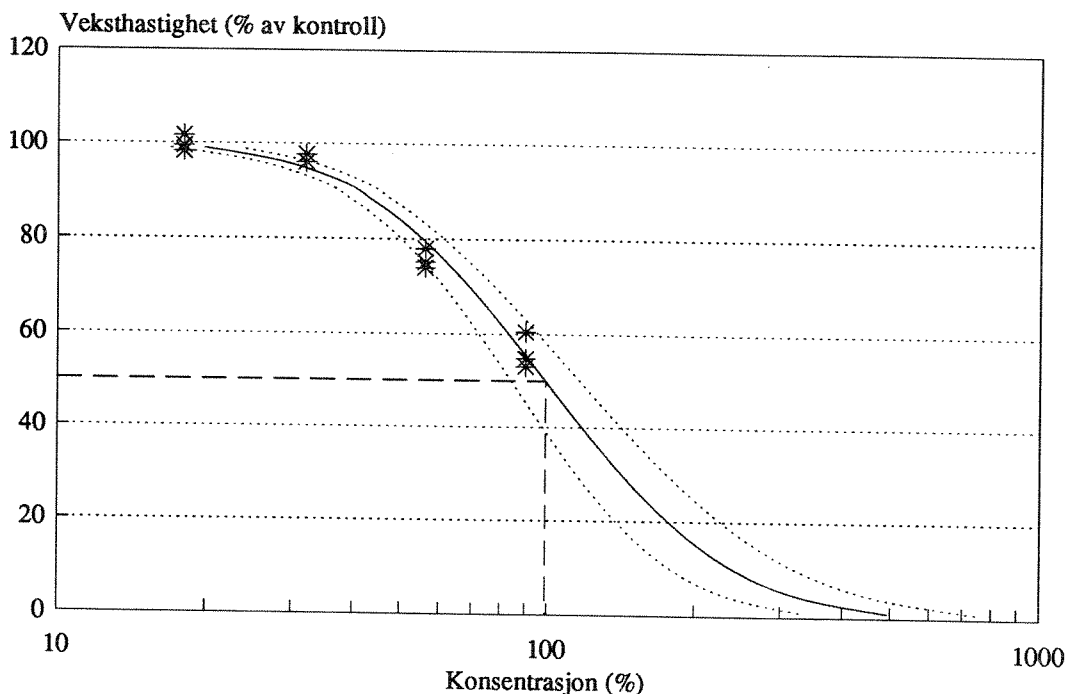
Också Microtox-testen gav EC₅₀-värde över 100% koncentration. En screening-test vid full koncentration visade 9% ljusreduktion. (Se appendix 4).

Växten av grönalgen *Selenastrum capricornutum* hämmades något vid de två högsta koncentrationerna som testades, 56% och 100%) men hämningen var inte signifikant vid 32% eller lägre koncentration. Koncentration/responskurvan för avloppsvattnets effekt på växthastigheten visas i figur 2. EC₅₀-värdet är 99%. I testmetoden föreskrivs också beräkning av EC₅₀-värdet för areal under växtkurvan. Denna responsparameter ger normalt lägre EC₅₀-värden än växthastigheten p.g.a. att små skillnader i växthastighet ger stora skillnader i producerad biomassa. EC₅₀-värdet för areal under växtkurvan var 47%. (Se appendix 5).

I den marina algtesten undersöktes effekten på 8 olika arter. Högsta testkoncentration var 40% avloppsvatten. För en av algerna registrerades en hämmad tillväxt efter 5 dygn vid koncentrationen 10% och fullständig hämning vid 40%. Hämningen var emellertid temporär och ingen effekt påvisades efter 12 dygn. För de andra 7 algarterna konstaterades ingen växthämning. (Se appendix 6).

Tabell 4. Toxicitet i avloppsvatten före och efter nedbrytbarhetstest. (EC-värden angivet som % avloppsvatten).

Test	respons	före nedbr.	efter nedbr.	Appendix
Aktiv slam	EC ₅₀ , syrekonsumtion	>90	-	App. 3
Microtox	EC ₅₀ , ljusproduktion	>100	>100	App. 4
Selenastrum	EC ₅₀ , växthastighet	99 (84-117)	-	App. 5
Selenastrum	EC ₅₀ , areal under växtkurva	47 (41-52)	-	App. 5
Marina alger	EC ₀ , växt	>40	>40	App. 6
Marina alger	EC ₁₀₀ , växt	>80	>80	App. 6



Figur 2. Effekt av avloppsvattnet på växthastigheten hos *Selenastrum capricornutum*. 100% växthastighet=växthastighet i kontrollkulturer. Prickade linjer=95% konfidensintervall för responskurvan (Probit-analys). Streckad linje anger 50% respons (EC₅₀)

2.2.3. Nedbrytbarhet

I nedbrytbarhetstesten med avloppsvattnet utspätt i havsvatten vid temperaturen 4 °C, skedde en långsam reduktion i koncentrationen av DOC genom hela testperioden (28 dygn). DOC-reduktionen var totalt 37%. (se fig. 3 och appendix 7.)

Den manometrisk test vid 4 °C visade att nedbrytningen startade först efter några dagars lag-fas. Störst aktivitet blev registrerat mellan dag 4 og 8. Efter denna period var syreförbrukningen låg. (se fig. 3). Testen vid 20 °C visade ett närmast identiskt syreförbrukningsförlopp, men den totala syreförbrukningen var högre. BOD₇ var 62% av BOD₂₈. Överensstämmelsen i DOC-reduktion vid de tre testerna (35-37%) tyder på att temperaturskillnaden betyder lite för nedbrytningshastigheten.

Nedbrytbarhetstesterna visar att avloppsvattnet innehåller en mindre fraktion som brytes ned relativt lätt, eventuellt efter några dagars adaptation av mikroorganism-

samhället. Över hälften av det organiska materialet är emellertid av kategorien tungt nedbrytbara eller persistenta ämnen, som inte bryts ned i loppet av 28 dygn.

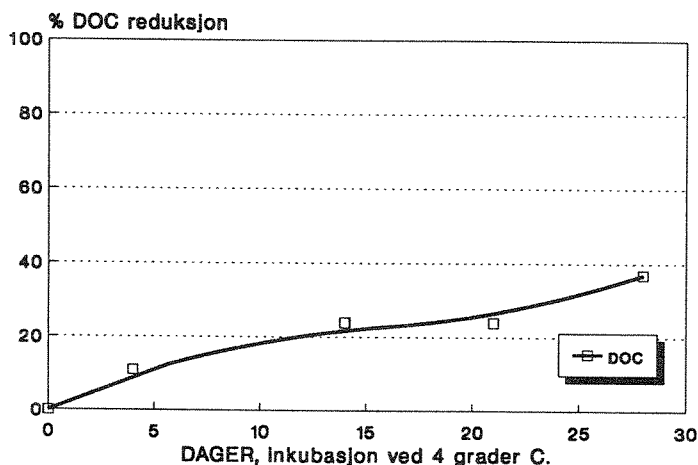


Fig. 3. Koncentrationer av DOC mätt vid nedbrytbarhetstest vid 4 °C.

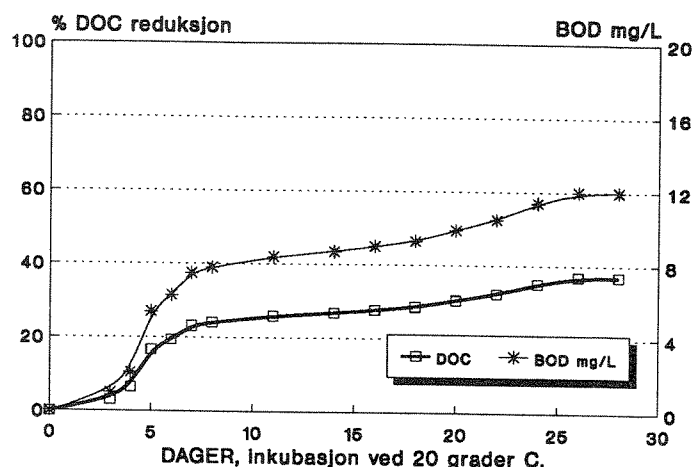


Fig. 4. Syreförbrukning vid nedbrytbarhetstest vid 20°C. Den undre kurvan indikerar DOC-förlopp på basis av syreförbrukning.

2.2.4. Kemisk karakterisering efter nedbrytning

Den kemiska karakteriseringen av avloppsvatten innebar analyser av avloppsvatten/havsvattenblandningen (1/1) efter avslutad nedbrytbarhetstest. Resultaten som är redovisade i tabell 3 har multiplicerats med spädningsfaktorn (2) för att svara till koncentrationerna i det utspädda avloppsvattnet före nedbrytning. Eventuella bidrag från havsvattnet kan inte uteslutas. TOC-koncentrationen i havsvattnet är svår att bestämma exakt vid låga koncentrationer, men analyserna visar koncentrationer i området 1-2 mg/l. COD kan inte heller bestämmas exakt i havsvattnet p.g.a. salt-interferens vid analysen.

TOC-analysen visar en liten ökning i förhållande till provet före nedbrytning, som kan bero på bidraget från havsvattnet. DOC har emellertid minskat något, vilket också nedbrytbarhetstesten visade.

Koncentrationen av AOX var 0.1 mg/l i bägge proverna. När man tar hänsyn till spädningsfaktorn betyder det att koncentrationen i avloppsvattnet skulle ha ökat till 0.2 mg/l vid nedbrytbarhetstesten. Koncentrationerna ligger klart över detektionsgränsen

och bör vara pålitliga. Samtidigt är de betydligt högre än normala bakgrunds nivåer i havsvatten, och något väsentligt bidrag från spädningvattnet bör därför inte ha tillkommit. Interferenser från salter bör också ha undvikits genom att en saltvattenmetod använts vid analysen efter nedbrytbarhetstest.

EOX, mineralolja och fenol kunde inte påvisas efter nedbrytbarhetstesten. PAH-innehållet var ungefär samma i det utspädda avloppsvattnet efter nedbrytning som i det koncentrerade avloppsvattnet innan nedbrytning. Den dominerande komponenten i avloppsvattnet, pyren, hade emellertid minskat till ungefär hälften. Detta kan tillskrivas spädningen. Flera andra komponenter ökade i koncentration och några tillkom. Dessa härstammar alltså från spädningvattnet. Resultatet understryker att avloppsvattnets innehåll av PAH var lågt, och i nivå med bakgrundskoncentrationer i havsvatten.

2.2.5. Toxicitet efter nedbrytning

Gifteffekten i avloppsvattnet (utspätt till 50% med havsvatten) efter nedbrytning var för låg för att EC_{50} -värdet för Microtox kunde beräknas. En screening-test vid full koncentration (50% avloppsvatten) visade en svag hämning (5.8%) av ljusutvecklingen från bakterierna.

På grund av avloppsvattnets ringa giftighet kunde toxicitetstesten med sötvattensalgen *Selenastrum capricornutum* inte genomföras efter nedbrytning. Havsvattnet som tillsatts vid nedbrytbarhetstesten gav för hög salthalt vid de koncentrationer som måste testas.

Den marina algtesten visade samma resultat som testen av provet innan nedbrytning, d.v.s. tendens till övergående växthämning för en av testalgerna (*Emiliana huxleyi*) under testens första fas. För övriga alger registrerades ingen effekt vid koncentrationer upp till 40% (20% avloppsvatten).

På grund av avloppsvattnets ringa gifteffekt, och utspädningen i samband med nedbrytbarhetstesten är det inte möjligt att påvisa någon minskning av toxiciteten vid 28 dygns nedbrytning. Det kan emellertid konstateras att nedbrytningen inte har fört till någon markerad ökning av avloppsvattnets giftighet.

3. KOMMENTARER

Karakteriseringen visar att avloppsvattnet insamlat 6-12/6 1990 från Statoil Petrokemi i Stenungsund, har låg giftverkan på testade organismer (bakterier och alger). Endast för vissa alger kunde en växthämmande effekt påvisas vid höga koncentrationer av avloppsvattnet. Innehållet av organiska föreningar var lågt, men huvuddelen av dessa var svårnedbrytbara eller persistenta. De specifika analyserna av organiska komponenter (mineralolja, fenoler och PAH) visade alla mycket låga koncentrationer. Den persistenta organiska fraktionen kan därför inte identifieras.

En tidigare undersökning av avloppsvatten från anläggningen (dåvarande ESSO) som utfördes 1983 visade också att toxiciteten var låg. (Granmo 1986). De analyser av organiska komponenter som gjordes vid undersökningen 1983 visade, som denna gång, låga halter av organiska ämnen och "priority pollutants", inkluderat fenoler.

Bortsett från nedbrytbarhetstesten, som vid den aktuella undersökningen visade en betydlig andel svårnedbrytbart organiskt material, medan det organiska materialet vid undersökningen 1983 karakteriserades som huvudsakligen lätt nedbrytbart, tyder resultaten på att avloppsvattnets karaktär inte ändrats väsentligt.

4. REFERENSER

Bengtsson, B.E., Björklund, I. och Wahlberg, C. (1990): Effluents from the Chemical Industry - Programme for characterization of persistence and effect (The STORK project). Version 4 (1990-03-08). Statens Naturvårdsverk

Blanck, H. and Björnsäter, B. (1989): The algal microtest battery - A manual for routine tests of growth inhibition. KEMI report 3/89.

Granmo, Å. (1984): Delprojekt vatten. Översiktsplan samt biologiska tester av industriavloppsvatten från Stenungsund. Naturvårdsverket, Rapport SNV PM 1845

Granmo, Å. 1986: Delprojekt vatten. Slutrapport, MUST, Miljøutredningen för Stenungsund. Rapport nr. 36. Statens Naturvårdsverk Rapport 3200.

Hovind, H. (1990): Bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann. NIVA Rapport 2386.

Knutzen, J. (1989); PAH i det akvatiske miljø - opptak/utskillelse, effekter og bakgrunnsnivåer. NIVA Rapport 2205.

APPENDIX 1

Analysér av mineralolja

Mineralolje

Analysemetode

Ved mottak ble prøvene surgjort til pH 1 med svovelsyre og oppbevart ved 4 °C intil de ble analysert.

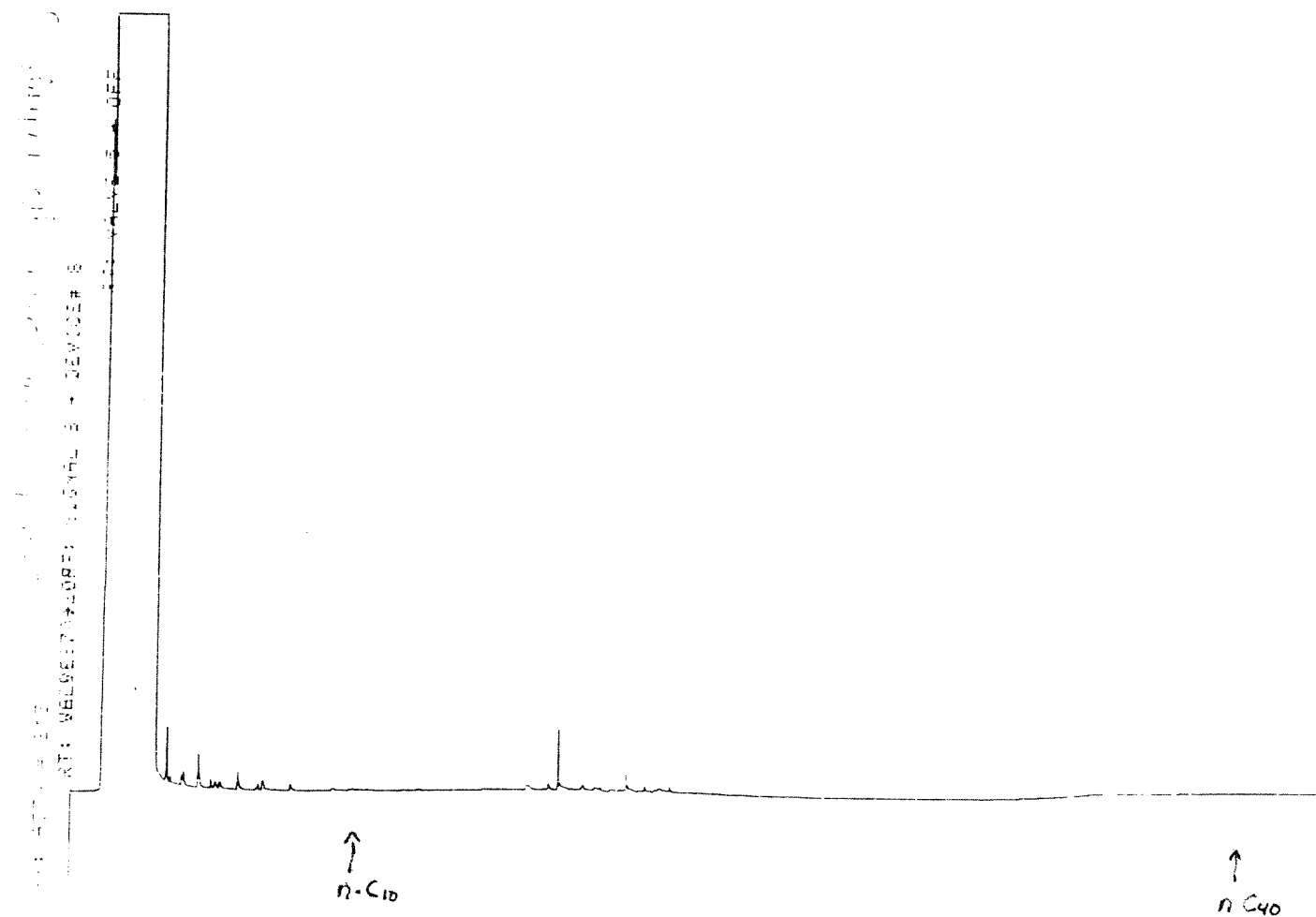
Prøvene ble ekstrahert med diklormetan. Prøveekstraktene ble rensert på en silica kolonne (Bond elut) for å fjerne polare forbindelser, før de ble analysert med gasskromatografi (GC). Denne teknikken gir opplysning om fordeling av ulike komponenter i prøven som funksjon av kokepunkt. Dette vil gi opplysning om hvilken oljetype prøven består av (mønsterkjennetegn). Dersom gasskromatogrammet ikke viser en kjent oljeprofil, vil det være nødvendig med gasskromatografi-massespektrometri (GC-MS) analyse for å fastslå hvilke forbindelser en prøve består av.

Som blindprøve ble 2 l springvann ekstrahert og opparbeidet nøyaktig som de øvrige prøvene.

Resultat

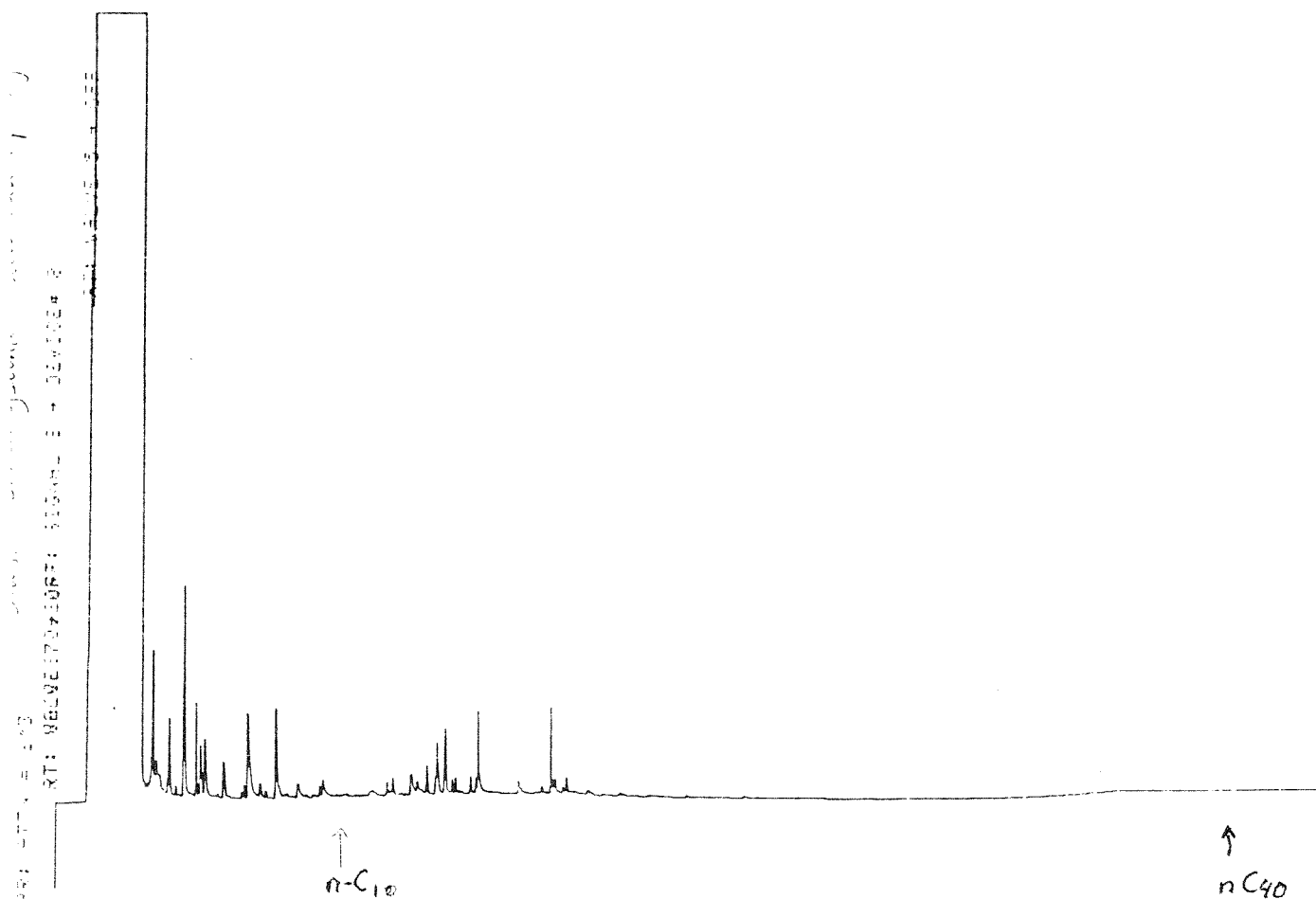
Det kunne ikke påvises hydrokarboner i noen av vannprøvene fra Statoil, Stenungsund. Påvisningsgrensen for denne analysen er satt til 0.05 mg/l.

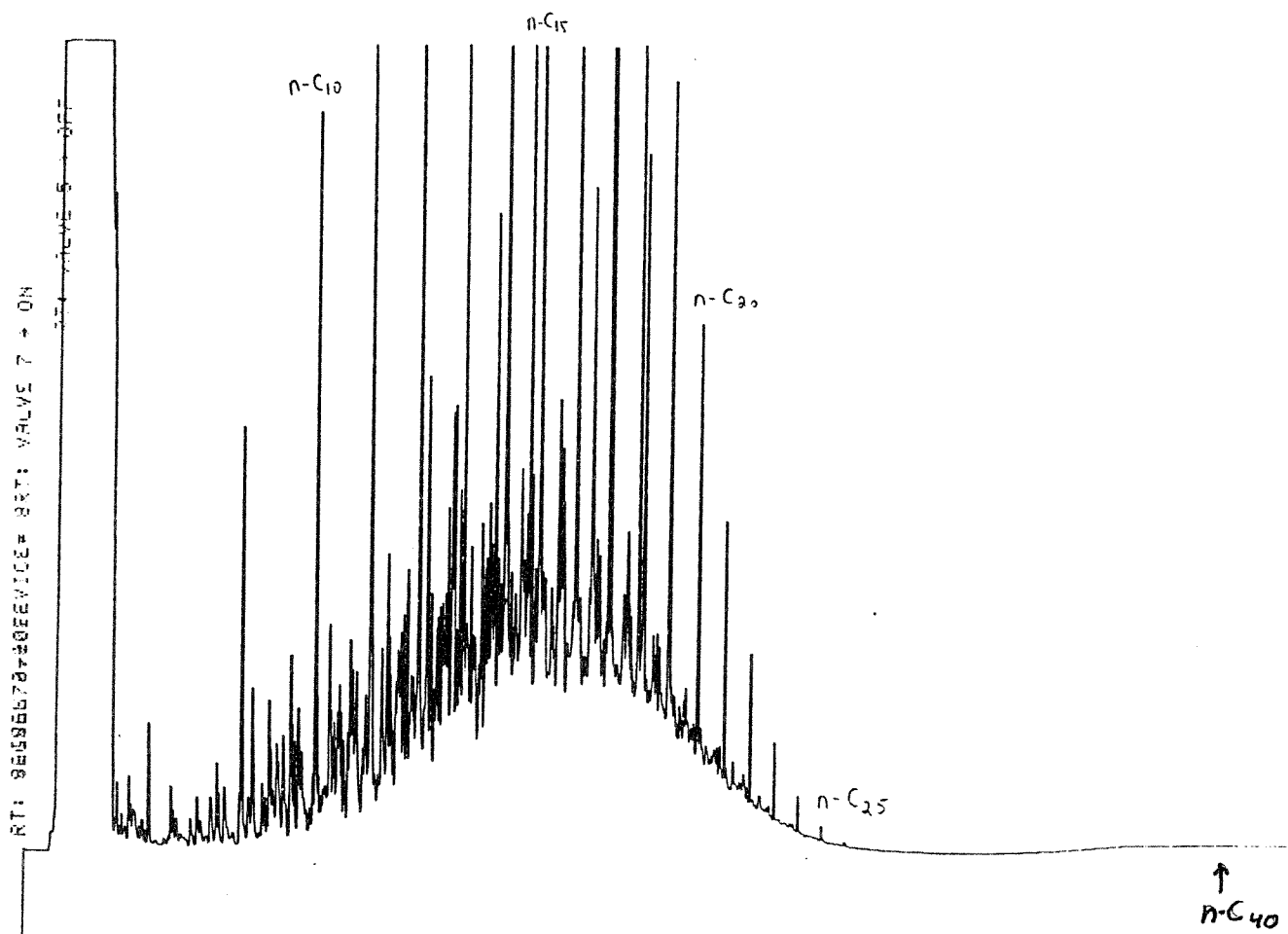
Kromatogrammene for prøvene før og etter nedbrytning er vedlagt.



Figur 5

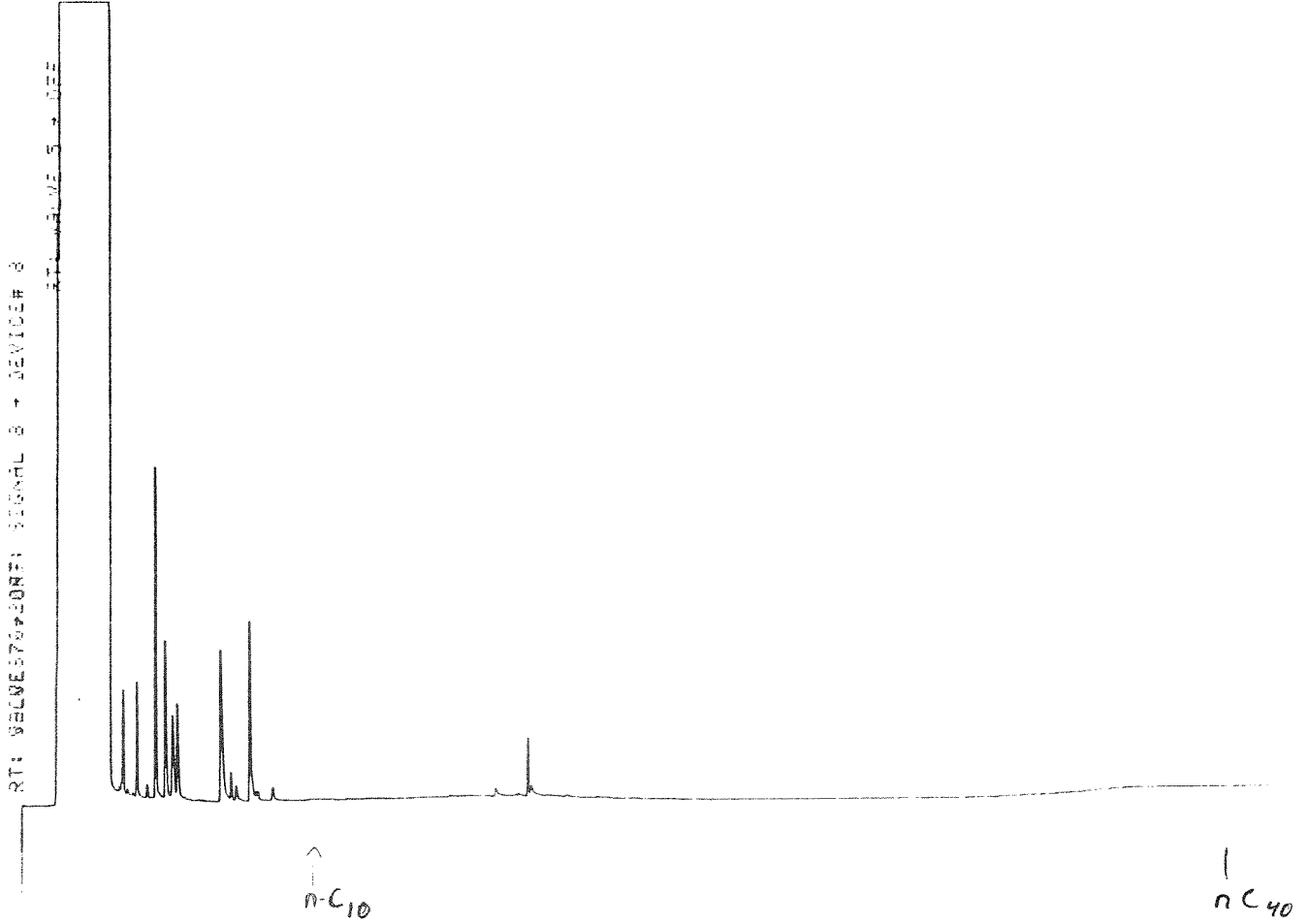
Statoil, Stenungsund før nedbryting
Prøvevolum: 2047 ml
Ekstraktvolum: 1 ml
Mengde hydrokarboner: < 0.05 ppm

**Figur 6****Statoil, Stenungsund etter nedbryting****Prøvevolum: 2007 ml****Ekstraktvolum: 1 ml****Mengde hydrokarboner: < 0.05 ppm**



Figur 12

Standard marin diesel



Figur 11

Blindprøve, springvann

Prøvevolum: 2000ml

Ekstraktvolum: 1 ml

Mengde hydrokberboner: ≤ 0.05 ppm

APPENDIX 2
Analyser av PAH

Navn/lokalitet : Statoil, Stenungsund - Før nedbrytning.

Oppdragsnr. : 90114
 Prøver mottatt : 15/6-90
 Lab.kode : FGC
 Jobb nr. : 90/76
 Analysedato : 26/10-90
 Analytiker : Brg

Prøvebetegnelse:

1 : FGC
 2 :
 3 :
 4 :
 5 :
 6 :

Konsentrasjoner i: ng/l

PAH	1	2	3	4	5	6
Naftalen	1					
2-Metylnaftalen	9					
1-Metylnaftalen	5					
Bifenyl						
Acenaftylen						
Acenaften						
Dibenzofuran	2					
Fluoren	5					
Dibenzotiofen						
Fenantren	3					
Antracen	6					
2-Metylantracen	2					
1-Metylfenantren	4					
9-Metylantracen						
Fluoranten	5					
Pyren	30					
Benz(a)antracen *						
Trifenylen/Chrysen	4					
Benzo(b)fluoranten *	x) 1					
Benzo(j+k)fluoranten *						
Benzo(e)pyren						
Benzo(a)pyren *	1					
Perylen						
Indeno(1,2,3-cd)pyren *						
Dibenz(a,c og/eller a,h)antracen * 1)						
Benzo(ghi)perylene						
Anthanthrene						
Coronen						
Dibenz(a,e+a,h+a,i+a,l)- pyren *						
Sum	78					
Derav KPAH (*)						
% KPAH						
% Tørrstoff						

x) Inkl. benzo(j,k)fluoranten

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A og 2B (sannsynlige + trolige cancerogene). Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomeren *

Navn/lokalitet : Statoil, Stenungsund - Etter nedbrytning.

Oppdragsnr. : 90114
 Prøver mottatt : 13/7-90
 Lab.kode : FQG
 Jobb nr. : 90/90
 Analysedato : 26/10-90
 Analytiker : Brg

Prøvebetegnelse:

1 : FQG
 2 :
 3 :
 4 :
 5 :
 6 :

Konsentrasjoner i:ng/l

PAH	1	2	3	4	5	6
Naftalen	2					
2-Metylnaftalen	12					
1-Metylnaftalen	8					
Bifenyl						
Acenaftalen	1					
Acenaften	7					
Dibenzofuran						
Fluoren	2					
Dibenzotiofen	1					
Fenantren	1					
Antracen	5					
2-Metylantracen	2					
1-Metylphenantren	3					
9-Metylantracen	3					
Fluoranten	2					
Pyren	17					
Benzo(a)antracen *						
Trifenylen/Chrysen	6					
Benzo(b)fluoranten *	x) 1					
Benzo(j+k)fluoranten *						
Benzo(e)pyren						
Benzo(a)pyren *	1					
Perylen						
Indeno(1,2,3-cd)pyren *						
Dibenz(a,c og/eller a,h)antracen * 1)						
Benzo(ghi)perylene						
Anthanthrene						
Coronen						
Dibenz(a,e+a,h+a,i+a,l)- pyren *						
Sum	74					
Derav KPAH (*)						
% KPAH						
% Tørrstoff						

x) Inkl. benzo(j,k)fluoranten

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A og 2B (sannsynlige + trolige cancerogene). Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomeren *

APPENDIX 3

Toxicitetstest med Aktivt slam

TESTRAPPORT ISO 8192**HEMNING AV OKSYGENOPPTAK I MIKROORGANISMER I AKTIV-SLAM
(TEST FOR INHIBITION OF OXYGEN CONSUMPTION OF ACTIVATED SLUDGE) METODE A**

TESTSTOFF: Avløpsvann STATOIL Stenungsund

TESTORGANISMER: Aktiv-slam produsert av OECD syntetisk kloakkvann i lab-skala, (Husmann unit).

FORBEHANDLING: Slammet ble sentrifugert og resuspendert i isotonisk saltvann. Behandlingen ble utført 2 ganger og suspensjonen ble kontinuerlig luftet under gjennomføringen av testingen.

TESTDATO: 14.06. 1990.

BETINGELSER FOR TESTPRØVER:

Testkonsentrasjoner: 1. serie, 10, 18, 25, 50 og 80 % avløpsvann.
2. serie, 25, 60 og 90 %.

Slamkonsentrasjon i testprøvene; 1. testserie: 50 mg STS/L
2. testserie: 70 " "

pH i testprøvene: 7,4
Testtemperatur: 20± 2° C

Abiotisk oksygenforbruk i fysisk-kjemisk kontroll < 0,1 mg/L
REFERANSESTOFF: 3,5-diklorfenol: EC₅₀-verdi på testslammet: 8,4 mg/L

RESULTATER:

Ingen hemning ble registrert.

Kommentarer:

Sammenlignet med kontrollene, viste samtlige testede konsentrasjoner av avløpsvann - opptil 90 % - stimulering av respirasjon.

APPENDIX 4

Toxicitetstest med Microtox

MICROTOX, STANDARD METODE

Testen er utført etter standardmetoden (Microtox TM System Operating manual Beckman 1982.)

Microtox-apparatet ble startet 2 timer før forsøk ble satt i gang for at temperaturen i inkubasjonskamrene skulle stabiliseres. Temperaturen i bakterie-oppbevaringskammeret ble justert til 3°C og i de andre kamrene til 15°C.

De frysetørrede bakteriene ble suspendert i 1 ml. destillert, dejonisert vann og plassert i bakterieoppbevaringskammeret.

Før en normal toksitetstesting settes i gang, må det kjøres en "screening-test for nye prøver, for å finne ut hvilke konsentrasjoner som skal velges for å komme inn på kurven hvor den ønskete EC-verdien kan avleses.

Ved en standard toksisitetstesting ble 15 kuvetter plassert i inkubasjonskamrene. Til 10 av disse (reaksjonskuvetter) ble 0,5 ml. 2% NaCl-løsning pipettert. I fire av de resterende fem kuvetter ble det gjort en fortyningsserie av testprøven, basert på resultatene fra forforsøket. Den siste kuvetten var beregnet for blindprøve, og denne ble tilsatt 1ml. 2% NaCl-løsning.

Til de 10 reaksjonskuvettene ble 10 µl bakteriesuspensjon tilsatt, og etter 10 min. akklimatisering ble den initiale luminescensen (I_0) målt i de respektive kuvetter. Deretter ble det med jevne tidsintervaller tilsatt 0,5 ml. av de respektive prøvekonsentrasjoner i reaksjonskuvettene. Luminescensen I_t ble målt etter 5 og 15 min. eksponeringstid. Det ble målt på to paralleller av hver testkonsentrasjon.

Som kontrollsubstans for bakteriene ble benyttet $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Før måling ble pH justert til ca. 6,8-7,2 i prøven.

Data av resultatene ble beregnet etter Microtox manual okt.89 "How to run the microtox calculation program on an IBM PC-computer."

UTREGNING AV EC-VERDIEN

Luminescensen $I^0 \times I_t$ til hver reaksjonskuvette ble nedtegnet, og ut fra disse data kan EC-verdien regnes. Bakteriesuspensjonens lysproduksjon minsker gradvis etter overføring til reaksjonskuvettene. For å korrigere for denne minskningen, som skyldes forltyningseffekt ved prøvetilsetting, regnes det ut en reduksjonsfaktor, R_t .

$$R_t = \frac{I_t \text{ (blind)}}{I \text{ (blind)}}$$

Minskningen i luminescensen anses å være et mål på prøvens giftighet overfor bakteriene ved de ulike konsentrasjoner. Denne responsen, Γ_t , kan regnes ut etter følgende formel:

$$\Gamma_t = \frac{R_t (I_0 - I_t)}{I_t}$$

Ved beregning av EC-verdien plottes testkonsentrasjonen mot Γ -verdien i et log-log diagram. Ut fra denne kurven bestemmes EC_{50} -verdien ved å avlese konsentrasjonen som tilsvarer $\Gamma = 1$. Ved rød- eller brunfargede løsninger må det korrigeres for hvor mye fargen nedsetter luminescensen. Til dette formål er det laget en spesialkuvette som består av et tynt rør omgitt av en kappe. Røret er beregnet for bakteriesuspensjon, og i kappen fylles den fargede løsningen. Ved denne testen må det utvises nøyaktighet, så ikke bakteriesuspensjonen blir kontaminert med prøveløsningen. Spezialkuvetten plasseres i tårnet og bakteriesuspensjonen tilsettes bakterierøret, hvoretter I_0 avleses. Så fylles kappen som omgir bakterierøret opp med den fargede prøven og I avleses. Ut fra disse verdiene beregnes adsorpsjonen LA , som skyldes fargen A_f :

MICROTOX, 100%-SCREENING METODE

Metoden er beskrevet i Microtox Applicatin Note M-111. Microtox Corp. 1987.

Metoden ble benyttet i de tilfeller der prøven var spesielt lav-toksisk slik at en dose-respons kurve ikke kunne oppnås. Dette betyr at målinger utført på denne måten bare angir % lysreduksjon i en ufortynnet prøve, ikke EC50-verdien.

I motsetning til Standard-metoden, som går ut på å eksponere de luminescerende bakterier for forskjellige prøvekonsentrasjoner (høyeste prøvekonsentrasjon 45 %) omfatter 100% screeningtesten kun måling av prøven i en konsentrasjon (99% saltjustert prøve)
Målingene ble utført i 3 paralleller av prøven, samtidig med 3 paralleller av blindprøven av 2% natriumkloridløsning. Eksponeringstid for bakteriene med prøveløsning ble holdt til 5 min. eventuelt 15 min.
Prøvene ble justert til pH ca.6.8-7,2 før måling.
Som kontrollsubstans for bakteriene ble benyttet $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Følgende formel ble benyttet ved utregningen:

Lysreduksjon i %:

$$A = \frac{\bar{X}_{\text{blind}} - \bar{X}_{\text{prøve}}}{\bar{X}_{\text{blind}}}$$

100% - kjøring

DATO	9/7-70
FØLSOMHET	x1
BATCH	no 910
KJØRTAV	1340

PRØVE STATOIL	900618-101	UKPRØVE
UL		SL
pH i UL		Korr. til
		med

JOS	J5
98.7	90.6
96.3	80.1
91.1	84
\bar{X}_{OS}	\bar{X}_5
95.4	87.2
T5	A5
	90%

J015	J15
79.2	75.8
85.2	66.8
92.8	73.2
\bar{X}_{015}	\bar{X}_{15}
85.7	71.9
T15	A15
	19%

Beregninger:

$$T' = \frac{\bar{X}'_{BLANK} - I}{\bar{X}'}$$

Lysminskning i %

$$A = \frac{\bar{X}'_{BLANK} - \bar{X}'}{\bar{X}'_{BLANK}} \times 100$$

100% - lysning

DATO	10/0 - 90
FØLSOMHET	x 1
BATCH	910
KJØRTAV	040

PRØVE	statistisk eller nedbr.
UL	SL
PH i UL	_____ korr. tLL _____ med _____

$\sum J_{05}$	$\sum J_5$
87.5	73.8
76.1	73
73.2	76
\bar{X}_{05}	\bar{X}_5
78.9	74.3
T_5	A_5
	5.0%

$\sum J_{015}$	$\sum J_{15}$
86.8	66.0
81.8	66.8
78.8	70.8
\bar{X}_{015}	\bar{X}_{15}
82.5	67.5
T_{15}	A_{15}
	18%

Beregninger:

$$T' = \frac{\bar{X}'_{BLANK} - 1}{\bar{X}'}$$

Lysminskning i %

$$A = \frac{\bar{X}'_{BLANK} - \bar{X}'}{\bar{X}'_{BLANK}} \times 100$$

APPENDIX 5

Toxicitetstest med *Selenastrum capricornutum*

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

TOKSISITETSTEST MED ALGER

ISO/DIS 8692 Water quality - Algal growth inhibition test.

Prøve: Avløpsvann fra Statoil, Stenungsund, veckoblandprov
6-12/6 1990

Organisme: Selenastrum capricornutum NIVA CHL 1, dyrket i vekstmedium
10% Z8 (Staub 1961).

Test Start dato: 18/6-90 Varighet: 72 t
dok: Testede konsentrasjoner: 5.6, 10, 18, 32, 56 og 90 %

Inku- 50 ml kulturer i 100 ml rundkolber. Inkubert på gyngebord
bering: Lys: 70 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$, kontinuerlig fra "dagslys"-lysstoffrør
Temperatur: 20 °C
pH i kontroll ved start: 7.2, pH ved slutt: 8.5
Måling av celletetthet: Partikkel telling med
Coulter Multisizer

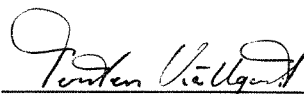
Resultat: Tabell 1 viser celletetthet ved hvert målepunkt, beregnet areal under vekstkurven og veksthastighet i hver kolbe. Middelerverdier for hver konsentrasjon og for kontrollene er listet nederst i tabellen. Vekstkurvene for hver konsentrasjon er vist i figur 1. Konsentrasjon/respons-kurver for veksthastighet og areal under vekstkurve er vist i henholdsvis fig. 2 og 3.

	Veksthastighet	Areal under vekstkurve
EC ₅₀ :	99%	47%
95 % koinf. lim.	84 - 117%	41 - 52%
NOEC	32%	32%

EC₅₀ (Konsentrasjon som gir 50% effekt på veksthastighet eller areal under vekstkurve) er bestemt ved lineær regresjon av probit-transformert respons mot logaritmen for konsentrasjon. NOEC (No Effect Concentration) = høyeste testede konsentrasjon uten signifikant inhibering. (t-test).

Ref: Staub (1961): Ernährungsphysiologische-autökologische Untersuchungen an der planktischen Blaualge *Oscillatoria rubescens* D.C. Schweiz. Z. Hydrol. 23: 82-198.

Testansvarig:


Torsten Källqvist

TEST:>> ISO/DIS 8692

Dato>>> 18.6.90

TESTSTOFF>>>> Statoil, Stenungsund

TESTALGE>>>> Selenastrum capricornutum

Medium> ISO

INOKULUM>>>>>

10 mill. celler/l

Timer:		Dag 1	Dag 2	Dag 3	Areal	Areal %	V. hast.	V. hast %
		24 mill/l	48 mill/l	72 mill./l				
Kons. 1 %	90	31	55	166	3456	10	0.94	53
		29	75	186	4128	12	0.97	55
		31	96	246	5400	15	1.07	60
Kons.2 %	56	32	149	544	10272	29	1.33	75
		33	144	514	9816	28	1.31	74
		39	188	632	12432	36	1.38	78
Kons. 3 %	32	50	360	1630	28800	83	1.70	96
		43	326	1630	27816	80	1.70	96
		54	370	1790	31056	89	1.73	97
Kons. 4 %	18	55	318	1860	30672	88	1.74	98
		49	378	2230	36408	104	1.80	102
		61	376	1940	33168	95	1.76	99
Kons. 5 %	10	61	362	2010	33672	96	1.77	100
		62	344	2270	36384	104	1.81	102
		79	354	2250	36792	105	1.81	102
Kons. 6 %	5.6	60	324	2100	33816	97	1.78	100
		59	332	2150	34584	99	1.79	101
		56	334	2020	33000	95	1.77	100
Kons. 7								
Kontroll		63	416	2110	36216	104	1.78	101
		59	386	2090	35160	101	1.78	100
		54	376	2450	39120	112	1.83	103
		66	388	1930	33456	96	1.75	99
		62	364	1850	31824	91	1.74	98
		62	394	1940	33624	96	1.76	99

MIDDELVERDIER

90.00 Mv:	30.33	75.33	199.33	4328.00	12.40	0.99	55.94
St. d.	0.94	16.74	33.99	806.14	2.31	0.06	3.10
56.00 Mv.	34.67	160.33	563.33	10840.00	31.06	1.34	75.64
St. d.	3.09	19.67	50.08	1141.00	3.27	0.03	1.64
32.00 Mv.	49.00	352.00	1683.33	29224.00	83.74	1.71	96.25
St. d.	4.55	18.83	75.42	1356.28	3.89	0.01	0.83
18.00 Mv.	55.00	357.33	2010.00	33416.00	95.75	1.77	99.55
St. d.	4.90	27.82	158.95	2348.27	6.73	0.03	1.46
10.00 Mv.	67.33	353.33	2176.67	35616.00	102.05	1.79	101.07
St. d.	8.26	7.36	118.13	1384.67	3.97	0.02	1.04
5.60 Mv.	58.33	330.00	2090.00	33800.00	96.85	1.78	100.33
St. d.	1.70	4.32	53.54	646.76	1.85	0.01	0.48
0.00 Mv.							
St. d.							
Kontroll Mv.	61.00	387.33	2061.67	34900.00	100.00	1.77	100.00
St. d.	3.74	16.03	196.16	2337.48	6.70	0.03	1.72

Statoil Stenungsund Senastrum, vekstkurver

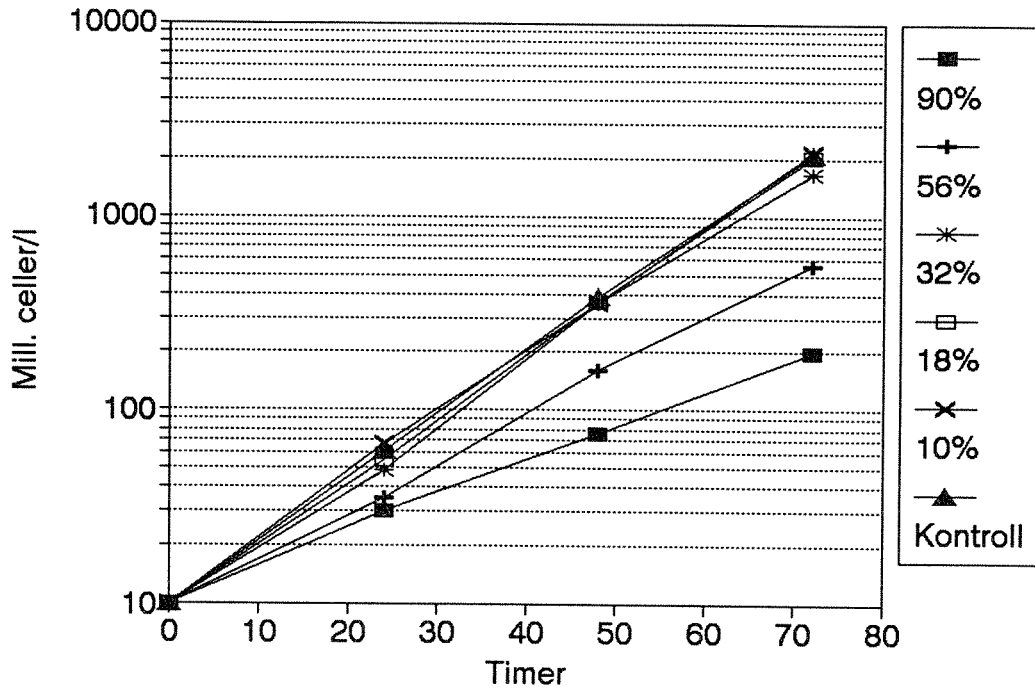


Fig. 1. Vekstkurver for *Sennastrum capricornutum* i ulike konsentrasjoner av avløpsvann.

Statoil, Stenungsund Senastrum, veksthastighet

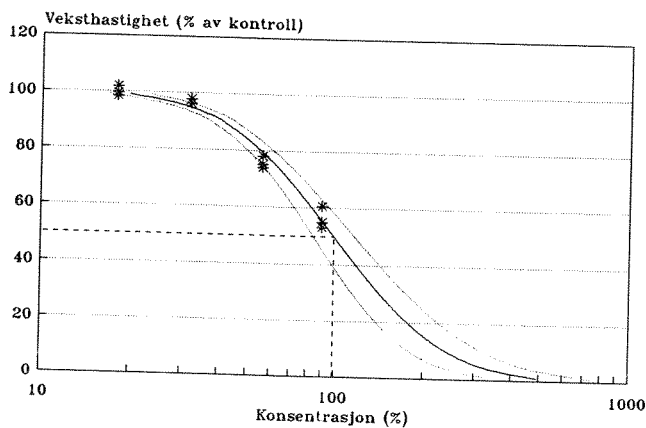


Fig. 2. Effekt av avløpsvann på veksthastigheten hos *Sennastrum capricornutum*

Statoil, Stenungsund Senastrum, areal under vekstkurve

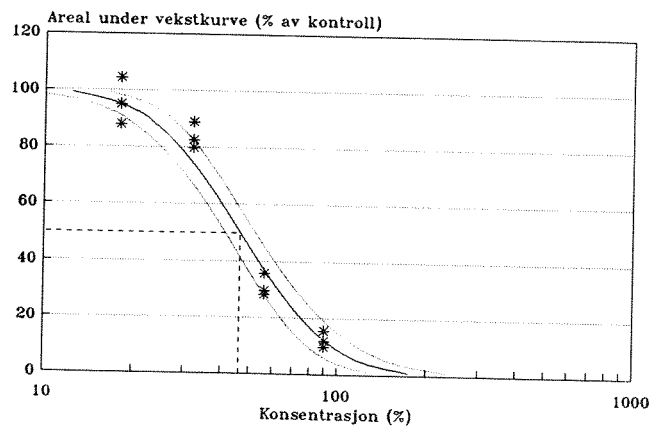


Fig. 3. Effekt av avløpsvann på areal under vekstkurve for *S. capricornutum*

APPENDIX 6

Toxicitetstester med marina alger

Undersökning av algtoxiciteten hos avloppsvatten från Stenungssundsområdet - STORK.

Sten-Åke Wängberg och Sverker Molander, Avdelningen för Fysiologisk Botanik, Göteborgs Universitet

METODER

Tillvägagångssättet följer i stort sett det som gjordes i MUST-utredningen (Wängberg et al, 1984). Några förändringar har gjorts för att anpassa det hela till den standard som utvecklats (Blanck och Björnsäter, 1989). Den viktigaste förändringen är att näringsmediet har ändrats så att odlingen nu skett i ISO-medium (12%) med berikning av silikat (1.15 mg/l) och vitaminer (thiamin 12.5 $\mu\text{g/l}$, biotin 0.125 $\mu\text{g/l}$ och B₁₂ 0.125 $\mu\text{g/l}$). Ljusstyrkan under odlingen var 45 $\mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (kontinuerligt ljus). Som saltvatten användes djupvatten från Kristineberg vilket antogs ha en salinitet på 33 ‰. Detta späddes med destillerat vatten till en salinitet på 26 ‰ i näringsmedierna.

Utläggningen på plattorna framgår av figur 1. Av denna framgår att vi för varje koncentration har gjort en salinitetskontroll för att kontrollera att den toxicitet som visade sig inte var beroende av salinitetseffekter. I denna späddes destillerat vatten på samma sätt som avloppsvattnet. Den högsta koncentration som testades var 40% avloppsvatten vilket gav en salinitet på 18.6 ‰ i salinitetskontrollen.

Avläsningen av tillväxt skedde visuellt på ljusbord efter 5 och 12 dagars inkubering. Vid avläsningen noterades om det skett någon synbar växt över huvud taget och om den bildade algbiomassan var lägre än kontrollen. Den lägsta koncentration där ingen tillväxt skett betecknas EC100 medan den högsta koncentration där tillväxten är lika stor som kontrollen betecknas EC0. Vissa avloppsvatten skapade förändringar i sedimentationen och pelletbildning i mikrotiterplattan. Dessa förändringar har inte tagits med i sammanställningen av resultat om det inte var uppenbart att biomassan var mindre än kontrollen.

I tabell 1 ges även geometriska medelvärden samt range för de olika vattnen vid de olika avläsningstillfällena. När tillväxten var densamma i den högsta testade koncentrationen som i kontrollen har EC0-värdet satts till 40% vid beräkningen

av geometriskt medelvärde och då tillväxt skedde även i den högsta koncentrationen sattes EC100-värdet till 80%.

Testade algarter

Följande stammar av alger testades:

CHLOROPHYCEAE

Dunaliella tetriolecta Butcher MBL

PRASINOPHYCEAE

Platymonas subcordiformis (Willie) Hazen CCAP 161/19

Tetraselmis sp. CCAP 66/8

PRYMNESIOPHYCEAE

Emiliana huxleyi (Lohm.) Hay et Moher NIVA-7/82

Hymenomonas carterae (Braarud & Fagerl.) Braarud CCAP 961/8

DINOPHYCEAE

Prorocentrum minimum Schiller NIVA-2/85

RHODOPHYCEAE

Porphyridium cruentum (Ag.) Nägeli UTEX 161

BACILLARIOPHYCEAE

Phaeodactylum tricornutum Bohlin UTEX 642

MBL = Marinbiologiskt Laboratorie, Helsingör

CCAP = The Culture Collection of Algae and Protozoa, Cambridge

NIVA = Norsk Institutt for vannforskning, Oslo

UTEX = The Culture Collection of algae at the University of Texas at Austin.

RESULTAT

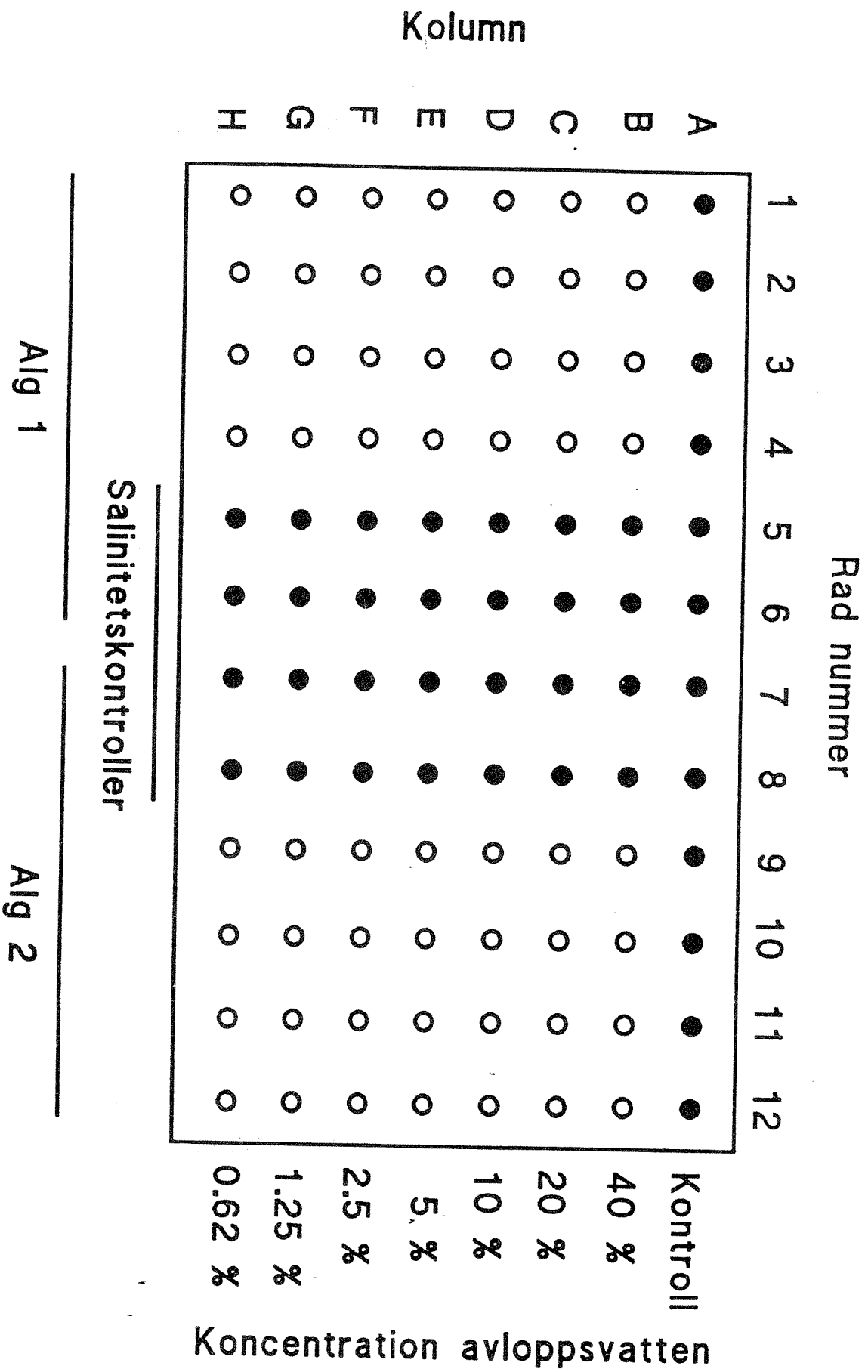
En sammanställning av resultaten ges i Tabell 1. Något förvånande visade det sig att åldringen av vatten inte minskade toxiciteten, snarare ökade den i flera fall. För att kontrollera att detta inte var något misstag reproducerades testen med vattnen från Neste och Statoil för två alger (Phaeodactylum och Prorocentrum) vilket gav samma resultat. Prorocentrum visade en dålig tillväxt vilket gör att 5-dagars värden inte var möjliga att avläsa med den teknik som använts. Emiliana uppvisade ibland minskad tillväxt i salinitetskontrollen för den högsta koncentrationen vilket ingen annan alg gjorde.

REFERENSER

Blanck H., Björnsäter B. (1989): The algal microtest battery - A manual for routine tests of growth inhibition. KEMI report 3/89.

Wängberg S.-Å., Molander S., Blanck H. (1984) Inverkan av åtta industriella avloppsvatten på tillväxt av arton marina mikroalger. i Granmo Å: Delprojekt Vatten, MUST rapport nr 1. SNV PM 1845.

Figur 1



Tabell 1 forts

5-dagars avläsning ECO (%)

	Statoil Färskt	åldrat
Dunaliella bioculata	>	>
Platymonas subcordiformis	>	>
Tetraselmis sp.	>	>
Emiliana huxleyi	10	10
Prorocentrum minimum	-	-
Porphyridium cruentum	>	>
Phaeodactylum tricornutum	>	2.5
Hymenomonas carterae	>	>
geom.medel	32.813	22.082
range	10->	2.5->

5-dagars avläsning EC100

	Statoil Färskt	åldrat
Dunaliella bioculata	>	>
Platymonas subcordiformis	>	>
Tetraselmis sp.	>	>
Emiliana huxleyi	40	>
Prorocentrum minimum	-	-
Porphyridium cruentum	>	>
Phaeodactylum tricornutum	>	>
Hymenomonas carterae	>	>
geom.medel	32.813	80.000
range	10->	>

12-dagars avläsning ECO

	Statoil Färskt	åldrat
Dunaliella bioculata	>	>
Platymonas subcordiformis	>	>
Tetraselmis sp.	>	>
Emiliana huxleyi	>	>
Prorocentrum minimum	>	>
Porphyridium cruentum	>	>
Phaeodactylum tricornutum	>	>
Hymenomonas carterae	>	>
geom.medel	40.000	80.000
range	>	>

12-dagars avläsning EC100

	Statoil Färskt	åldrat
Dunaliella bioculata	>	>
Platymonas subcordiformis	>	>
Tetraselmis sp.	>	>
Emiliana huxleyi	>	>
Prorocentrum minimum	>	>
Porphyridium cruentum	>	>
Phaeodactylum tricornutum	>	>
Hymenomonas carterae	>	>
geom.medel	80.000	80.000
range	>	>

APPENDIX 7

Nedbrytbarhetstester

TESTRAPPORT**NEDBRYTBARHETSTEST: REDUKSJON I LØST ORGANISK KARBON OVER 28 DØGN**

Metode: Modified (Seawater) ISO 7827 Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds.
Analysis of DOC in Seawater

TESTSTOFF: STATOIL STENUNGSUND. Avløpsvann, 1:2 i sjøvann

TESTBETINGELSER

APPARATUR: 25 L beholder (glassflaske), med magnetrørverk.

TEST-MEDIUM: Sjøvann (fra 40 m dyp utenfor Solbergstrand forsøksstasjon) lagret i 3 døgn ved 4 °C før bruk. Dekantert sjøvann ble blandet med avløpsvann og tilsatt 1 ml/L av løsn. a,b,c,d. 5 mg/L NH₄Cl ble tilsatt. Bl.forhold, avl./sjøv. 1:2.

INOKULUM: Mikroorganismer fra luftet kom. avløpsvann (NS 4749) og effluent fra Husmann enhet (OECD) lab. anlegg.
Kimtall = 4 x 10⁵ /ml. Tilsetning, 0,5 ml/L
Sjøvannets kimtall= 750/ml

INKUBASJON: Temperatur: 4-5 °C . Varighet: 28 dager.

Dato for test-start: 27.06. 1990

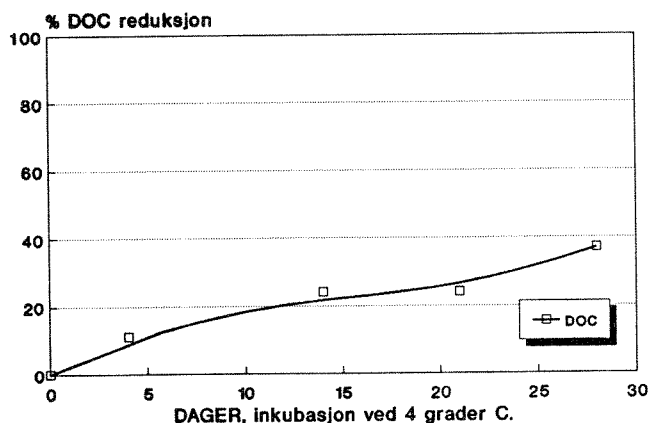
RESULTATER:Løst organisk karbon DOC

STATOIL Stenungsund	Konsentrasjon etter x dager (mg/l C)					
	0	4	7	14	21	28
Avl.vann 1:1 i sjøvann tils.næringsalter	7,1	6.3	-	5,4	5.4	4.5

Evaluering av DOC-data

Døgn fra start	% DOC reduksjon etter x dager				
	4	7	14	21	28
DOC-reduksjon	11	-	24	24	37

Diagram:



TESTRAPPORT**BIOOKSIDASJON AV LETT NEDBRYTBART ORGANISK STOFF**

Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds. ISO 9408

TESTSTOFF: Avløpsvann, STATOIL Stenungsund.

TESTAPPARATUR: Manometrisk respirometer, WtW 2001

NÆRINGSLØSNING: ISO/DIS 9408, Saltløsn. A, 1 ml/L (1,3 mg N/L) i SJØVANN, 1:1

INOCULUM: Effluent fra biologisk lab. enhet (Husmann unit) dyrket i OECD syntetisk kloakk og luftet kom. avløpsvann (NS 4749).
Kimtall/ml: $4,0 \cdot 10^5$. Tilsetning: 2 ml/L testløsning.

INKUBASJON: Temperatur: $4 \pm 1^{\circ} \text{C}$. Varighet: 28 dager.
pH: Start 7,8 Slutt: 8,6

Testperiode: 04.07 -01.08.1990

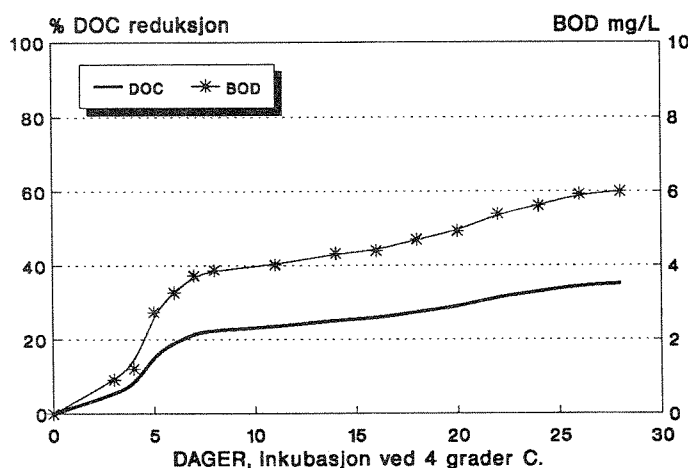
Testkonsentrasjon: Ikke fortynnet. 11.6 mg/L DOC

TOC-verdiene på MF-filtrerte prøver ved start (dag₀) og etter 28 døgn bio-nedbrytning er ikke korrigert for DOC₀ og DOC₂₈ i blank-prøve (inoculum).

RESULTATER: BOD₂₈ = 6,0 mg/L DOC-reduksjon = 35 %

Testprøve	Analyser, mg/L			% DOC-reduksjon
	BOD ₂₈	DOC ₀	DOC ₂₈	
	6	6,9	4,5	35 %

BOD-utvikling:



BOD, middelverdi av duplikater

Kommentarer: Etter en akklimatisering, ble det registrert aktivt oksygenforbruk inntil 8 døgn. Etterpå qd døgn utviklet biooksidasjon seg stagnerte omsetningen for å vise en økning i siste del av inkubasjonen.

Testansvarlig: H. Efraimsen

REFERANSE: 1. ISO/DIS 9408 Water Quality- Evaluation in a aqueous medium of the "ultimate" biodegradability of organic compounds- Method by determining the oxygen demand in closed respirometer. 2. TOC og DOC (filtrert, mf 0,45 µm) er analysert på ASTRO mod. 2001 TOC/TC analysator. Oppslutningsmetoden er en UV katalysert kjemisk oksidasjon med peroxodisulfat

TESTRAPPORT

BIOOKSIDASJON AV LETT NEDBRYTBART ORGANISK STOFF

Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds. ISO 9408

TESTSTOFF: Avløpsvann, STATOIL Stenungsund.

TESTAPPARATUR: Manometrisk respirometer, WtW 2001

NÆRINGSLØSNING: ISO/DIS 9408 Saltløsn. A, 10 ml/L (1,3 mg N/L)

INOCULUM: Effluent fra biologisk lab. enhet (Husmann unit) dyrket i OECD syntetisk kloakk og luftet kom. avløpsvann (NS 4749).
Kimtall/ml: $4,0 \cdot 10^5$. Tilsetning: 2 ml/L testløsning.

INKUBASJON: Temperatur: $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Varighet: 28 dager.
pH: Start 7,6 Slutt: 8,6

Testperiode: 04.07 -01.08.1990

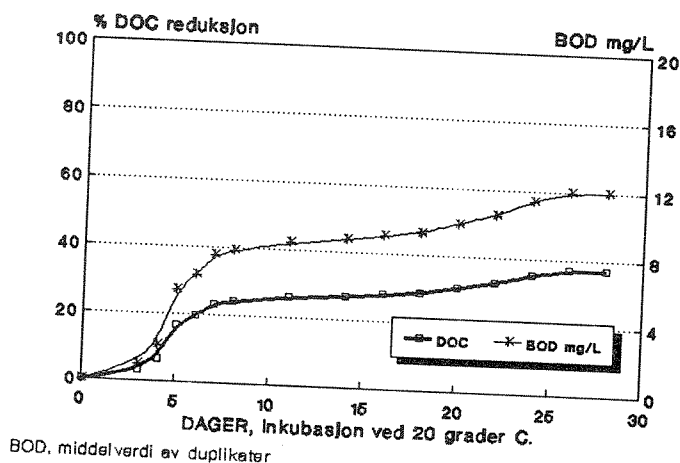
Testkonsentrasjon: Ikke fortynnet. 11.6 mg/L DOC

TOC-verdiene på MF-filtrerte prøver ved start (dag₀) og etter 28 døgn bio-nedbrytning er ikke korrigert for DOC₀ og DOC₂₈ i blank-prøve (inoculum).

RESULTATER: BOD₂₈ = 12 mg/L DOC-reduksjon = 36 %

Testprøve	Analyser, mg/L			% DOC-reduksjon
	BOD ₂₈	DOC ₀	DOC ₂₈	
	12	11,6	7,38	36 %

BOD-utvikling:



Kommentarer: Etter en lag-fase de 3 første døgn utviklet biooksidasjon seg raskt, for å stagnere etter 7 inkubasjon. BOD₇ var 62 % av BOD₂₈ som viser nedbrytning av en delfraksjon i avløpsvannet.

Testansvarlig: H. Efraimsen

REFERANSE: 1. ISO/DIS 9408 Water Quality- Evaluation in a aqueous medium of the "ultimate" biodegradability of organic compounds- Method by determining the oxygen demand in closed respirometer. 2. TOC og DOC (filtrert, mf 0,45 µm) er analysert på ASTRO mod. 2001 TOC/TC analysator. Oppslutningsmetoden er en UV katalysert kjemisk oksidasjon med peroxodisulfat.

APPENDIX 8

Metoder

Metodebeskrivelser

TOC (Totalt organisk karbon)

Totalt organisk karbon er analysert på ASTRO mod. 2001 TOC/TC analysator. Oppslutningsmetoden er en UV-katalysert oksidasjon med peroxodisulfat.

DOC (Løst organisk karbon)

Analysert som TOC etter filtrering gjennom 0.45 mm membranfilter.

AOX (Adsorberbart organisk halogen)

Metoden baserer seg på adsorpsjon av organiske molekyler til aktivkull. Apparaturen som brukes er en Dohrmann DX-20 analysator. Prøvene filtreres og fortynnes om nødvendig. pH justeres til pH 2 med kons. HNO_3

50-100 ml prøve elueres gjennom to aktivkullkolonner koblet i serie (ca. 40 mg kull pr kolonne). Uorganisk klorid fjernes fra kullet ved KNO_3 -vasking. Kullet forbrennes, og mengden organisk bundet halogen blir bestemt ved microcoulometrisk titrering med sølvioner.

Usikkerheten av resultatene er beregnet til ca. 3-4 %. Deteksjonsgrense: 1 μg AOX/l.

EOX (Ekstraherbart organisk halogen , klor, brom eller jod)

Vannprøven ble surgjort med vann (pH ca. 2) og ekstrahert to ganger med hexan. Hexanekstraktene ble kombinert og en eventuell emulsjon fjernet ved utsalting med natriumklorid. Ekstraktene ble vasket med surgjort vann (pH ca. 2) og tørket med natriumsulfat. Ekstraktet ble oppkonsentrert ved 40 °C med svakt vakuum og N_2 -strøm til ca. 2-4 ml. EOX ble bestemt i en delmengde av ekstraktet ved nøytronaktivering (NAA). Nøytronaktiveringsanalysen ble utført på Institutt for Energiteknikk, Kjeller.

Deteksjonsgrensen for nøytronaktiveringsanalysen:

EOCl 10-20 $\mu\text{g/l}$ vannprøve

EOBr 1-2 " "

EOJ 1-2 " "

PAH

PAH er ekstrahert med syklohexan. Ekstraktet renses på silikage. Analysert med GC/MSD i SIM-mode. Kvantifisert ut fra tilsatte deuterte PAH som indre standarder.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69, Korsvoll
0808 Oslo 8