



0-94260

Behandling av
flyveaske
ved NOAH's anlegg
på Langøya,
Våle i Vestfold

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
94260	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
3219	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 173, Kjelsås	Televeien 1	Rute 866	Thormøhlensgt 55	Søndre Tollbugate 3
0411 Oslo	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5008 Bergen	9000 Tromsø
Telefon (47) 22 18 51 00	Telefon (47) 37 04 30 33	Telefon (47) 62 57 64 00	Telefon (47) 55 32 56 40	Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 22 18 52 00	Telefax (47) 37 04 45 13	Telefax (47) 62 57 66 53	Telefax (47) 55 32 88 33	Telefax (47) 77 68 05 09

Rapportens tittel: BEHANDLING AV FLYVEASKE VED NOAH'S ANLEGG PÅ LANGØYA, VÅLE I VESTFOLD	Dato:	Trykket:
	2.03.95	NIVA 1995
Forfatter(e): Iversen, Eigil Rune Källqvist, Torsten Efraimsen, Harry	Faggruppe:	
	Miljøteknologi	
	Geografisk område:	
	Vestfold	
	Antall sider:	Opplag:
	70	50

Oppdragsgiver: Norsk Avfallshandtering AS, NOAH	Oppdragsg. ref.:
--	------------------

Ekstrakt: Det er utført et forsøk i pilotskala med innblanding av flyveaske i den prosessen som benyttes for avfallsbehandling på Langøya. Foresøkene viser at prosessen er effektiv m.h.t. behandling av tungmetaller forutsatt at pH holdes over 8. Økotoksikologiske tester tyder på lav toksisitet i avløpsvannet fra prosessen. Betydningen av innhold av organisk karbon i deponiet bør undersøkes nærmere. Det er videre viktig med en god oppfølging av utslippene til resipient.

4 emneord, norske

1. Flyveaske
2. Tungmetaller
3. Organiske mikroforurensninger
4. Toksisitet

4 emneord, engelske

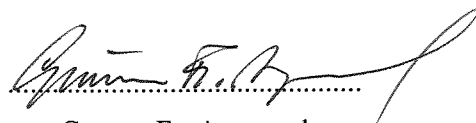
1. Incinerator fly ash
2. Heavy metals
3. Organic micro pollutants
4. Toxicity

Prosjektleder



Eigil Rune Iversen

For administrasjonen



Gunnar Fr. Aasgaard

ISBN82-577-2725-3

Norsk institutt for vannforskning

O-94260

**Behandling av flyveaske ved NOAH's anlegg på
Langøya, Våle i Vestfold**

Oslo, 2. mars 1995

Eigil Rune Iversen
Torsten Källqvist
Harry Efraimsen

Innhold

Samlet vurdering.....	4
1. INNLEDNING.....	5
2. BEHANDLING AV ASKE	5
3. KJEMISKE UNDERSØKELSER	6
3.1. Forsøksopplegg	6
3.2. Uorganiske analyser	6
3.2.1. Vannkvalitet	6
3.2.2. Utvaskingsforsøk.....	8
3.3. Organiske analyser	9
3.3.1. Dioksiner	9
3.3.2. Analyse av PCB, PAH og TBT (tributyltinn)	9
3.3.3. Analyse av organiske mikroforurensninger	9
4. ØKOTOKSIKOLOGISKE TESTER.....	10
4.1. Toksisitet.....	10
4.2. Bioakkumuleringspotensiale.....	13
4.3. Nedbrytbarhet.....	14
5. BILAG	15

Samlet vurdering

Det er utført et forsøk i pilotskala med innblanding av dansk flyveaske i utfellingsprosessen som benyttes på Langøya.

Forsøkene ble utført på Langøya. Hensikten med forsøkene har vært å studere miljømessige forhold vedrørende utlakning og toksisitet. Fremstillingen av prøvemateriale ble utført i full skala ved å blande flyveaske direkte inn i nøytraliseringsprosessen. Undersøkelsene er blitt utført på sediment og overskuddsvann etter nøytraleringen. For tungmetallundersøkelsene ble den etablerte vannrensning med pH-justering simulert i laboratoriet.

Resultatene for de uorganiske analysene viser at ved innblanding av aske i prosessen er det viktig å holde kontroll med pH-verdien for å få en effektiv utfelling av tungmetallene. En effektiv utfelling forutsetter en pH-verdi på over 8. Under slike betingelser gir prosessen en effektiv fjerning av tungmetaller og det synes ikke være vanskelig å oppnå metallkonsentrasjoner i avløpsvannet som er lavere enn det bedriften foreslår som normer i ny søknad om utslippstillatelse.

Prosessen medfører liten reduksjon av organisk karbon. Karbonets betydning i deponiet bør imidlertid studeres nærmere.

Det er utført en rekke analyser av organiske mikroforurensninger i prosessvann til forsøkene, i aske og i avløp etter innblanding av aske. Resultatene viste lave verdier. Det ble imidlertid påvist noe tributyltinn i prosessvannet fra Langøya. Forholdene bør kontrolleres ved prøvetaking av utslippsvannet til resipient.

Det er utført økotoksikologiske tester med prosessvann og blandprøve av avløpsvann fra forsøket. Giftigheten ble undersøkt på bakterier, alger og krepsdyr. Det ble ikke påvist hemming av bakteriene i noen av de uforynnede prøvene. Algetestene tyder på en lav giftighet i både prosessvann og i avløp fra askeprosessen. Det ble også funnet at prøvenes giftighet på krepsdyret *Nitocra spinipes* var lav.

Undersøkelser foretatt av potensielt bioakkumulerbare organiske stoffer viste at både prosessvann og avløp fra askeinnblandingprosessen inneholdt organiske forbindelser som er potensielt bioakkumulerbare.

Undersøkelser av biologisk nedbrytbarhet av løst organisk stoff i prøvene viste at mesteparten av det organiske materialet i avløpet fra askeinnblandingprosessen var lett nedbrytbart.

Våre forsøk gir ikke en helt korrekt etterligning av forholdene på Langøya idet man her i tillegg til selve prosessen også utfører en sluttbehandling av prosessvann før utslipp til resipient. Denne siste etterpoleringen er i denne undersøkelsen kun utført som et enkelt laboratorieforsøk. Denne rapporten tar imidlertid ikke sikte på å vurdere miljøvirkningene i sjøen for et utslipp fra Langøya i forbindelse med behandlingen av flyveaske. Vi anbefaler derfor en grundig overvåking av utslippene til resipient dersom man behandler flyveaske i prosessen.

1. INNLEDNING

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) har etter oppdrag fra Norsk Avfallshandtering AS, NOAH utført undersøkelser med innblanding av dansk flyveaske fra søppelforbrenningsanlegg i den prosessen som benyttes på Langøya for nøytralisering av metallholdige syrer som gir utfelling av metallhydroksider og gips. Utfellingsprosessen ble utført på Langøya 25. november 1994 i pilot-skala i samarbeid med NIVA. Etter sedimentering av gips/metallhydroksidslam ble nødvendig forsøksvann tatt med til NIVA for videre analyser og tester. De kjemiske analysene på vann og aske er utført av NIVA, SINTEF, Norsk institutt for luftforskning (NILU) Institutt for energiteknikk (IFE) og Landbrukets Analysecenter. Giftighetstestene er utført av NIVA og SINTEF.

NIVA har tidligere laget et programforslag for undersøkelser av innblanding av aske i prosessen på Langøya (1992). Programmet ble revidert m.h.t. analyseprogram i henhold til brev fra SFT til NOAH av 6.06.94. Revidert programforslag av 18.08.94 ble lagt til grunn for undersøkelsene som startet 25.11.94.

2. BEHANDLING AV ASKE

Aske fra forbrenningsanlegg er alkalisk og dette er også noe av bakgrunnen for at man ønsker å blande inn slikt avfall i den prosessen som brukes på Langøya idet man vil utnytte askens innhold av alkali til nøytralisasjon av avfallssyren ("Kronos-syre").

Forsøket i dette prosjektet ble utført slik at det antas å være representativt for en fullskala situasjon m.h.t. prosessering av flyveaske. Asken slemmes først opp med prosessvann og deretter tilsettes Kronosyre og kalksteinsslurry (CaCO_3) til pH 4,9. Deretter heves pH til 8,2 med lesket kalk slik at metallhydroksider felles ut sammen med dannet gips. Man regner med at enkelte andre komponenter som en del organiske mikroforurensninger også felles ut ved denne behandlingen. Kronos-syren inneholder store mengder toverdige jern som felles ut som toverdige jernhydroksid etter pH-heving til 8. Etter sedimentering inneholder vannfasen fortsatt mye toverdige jern som gradvis oksiderer til treverdige. Etter en tid oksiderer også overflatelaget til det toverdige jernhydroksidet til treverdige ved hjelp av det oksygenet som tilføres gjennom vannfasen over. Dette kan observeres ved at overflaten av slammet ser brun ut. Oksidasjonen av jern medfører et pH-fall og en ny pH-justering med kalk foretas før vann sendes til avløp.

Prosessavløpet går til sedimentering i Langøyas Nordbrudd. Klarfasen (prosessvann) benyttes bl.a. til lesking av kalk slik at deler av vannet som behandles på Langøya resirkuleres i prosessen. Overskuddsvann fra nedbør og flytende avfall slippes til sjøen etter bedriftens eget kontrollprogram.

Til forsøket ble det laget en kalkslurry på 40 m³ som inneholdt 13 tonn aske. Under prøveprosessen ble det benyttet følgende mengder :

Askeslurry	: 8,0 m ³ /h
Kronosyre	: 28 m ³ /h
Kalksteinsslurry	: 10,5 m ³ /h
pH i første trinn	: 4,9

Lesket kalk	: 5,1 m ³ /h
pH i annet trinn	: 8,2

3. KJEMISKE UNDERSØKELSER

3.1. Forsøksopplegg

De praktiske forsøkene ble utført på Langøya. Etter pH-heving til 8 med lesket kalk ble det tatt ut tre stikkprøver à 250 liter av prosessavløpet. Prøvene ble tatt ut med ca. 2 timers mellomrom den 25.11.94 og satt til sedimentering. Det ble tatt ut prøver av vannfasene etter tre døgns sedimentering den 28.11.94. Etter vurdering av forsøksopplegg og analyseprogram ble det valgt å gjennomføre det uorganiske analyseprogram på vannfasene fra de tre uttakene, mens det ble laget en blandprøve av vannfasene for analyse av organiske komponenter og for toksisitetstester.

3.2. Uorganiske analyser

3.2.1. Vannkvalitet

Programmet for de uorganiske analysene går fram av bilag 1. Det går også fram av bilaget hvor analysene er utført. Resultatene for vannfasene i de tre uttakene fra prosessen er samlet i tabell 1. I tabellen er også tatt med analyseresultater for prosessvannet som benyttes til lesking av kalk. Videre er tatt med resultatene for en blandprøve av vannfasen fra de tre sedimenteringsfatene etter pH-regulering med kalk til pH 8. Prøve av dette forsøket ble tatt ut etter ett døgns sedimentering.

Resultatene viser at pH-verdien har falt betydelig i sedimenteringsfatene fra ca. pH 8 ved utløpet av prosessen til ca. pH 4 etter 3 døgns sedimentering. Dette har sikkert konsekvenser for en del av analyseresultatene, spesielt for flere av tungmetallene. I praksis vil det bli foretatt en etterjustering av pH med kalk før utløp til sjø slik at analyseverdiene egentlig ikke gir uttrykk for forventede konsentrasjoner ved utslipp. Det ble likevel valgt ikke å foreta noen pH-justering i sedimenteringsfatene før prøveuttak til videre undersøkelser. Selv om en foretar en pH-justering av vannfasen, vil porevann med innhold av toverdug jern presses ut i vannfasen etterhvert som gipslammet sedimenterer. Toverdig jern oksideres og pH synker igjen. Vannfasen i deponiet vil derfor trolig ligge på den sure siden. En ser av tabell 1 at det vannet som tas inn i prosessen igjen (prosessvann, 1. kolonne) er surt. For å oppnå en stabil og riktig pH-verdi i utslippsvannet kalkes derfor prosessvann som går til utslipp i et separat trinn.

Konduktiviteten er høyere i sedimenteringsfatene enn i prosessvannet. Dette er en følge av kjemikalietilsetningen og utløsning av salter fra asken. Resultatene viser bl.a. en økning av halogenionekonsentrasjonene i forhold til innholdet i prosessvannet. Innholdet av klorider er betydelig høyere enn bromid og fluorid.

Innholdet av nitrat og totalnitrogen er lavere i sedimenteringsfatene enn i prosessvannet. Det er ikke mulig å gi noen sannsynlig forklaring på dette bortsett fra endringer i sammensetningen av prosessvannet over tid. Prøve av prosessvannet ble tatt samtidig med uttak fra sedimenteringsfatene, d.v.s. tre døgn etter at prosessen ble kjørt. Fosforinnholdet er lavt både i prosessvann og i uttakene fra fatene. Dette skyldes utfelling med kalk og jern.

Innholdet av organisk karbon øker noe som følge av askeinnblandingen. Verdiene er ikke spesielt høye, men det er tydelig at innblanding av aske i prosessen fører til en viss økning i innholdet av organisk karbon i avløpet.

Når det gjelder tungmetallene, viser de fleste av resultatene en økning i forhold til prosessvannet. Dette gjelder spesielt for jern som krever betydelig høyere pH-verdier for å felles ut som toverdug jernhydroksid. Etterhvert som jernet oksiderer i deponiet, vil konsentrasjonen synke selv om pH fortsatt er lav, da optimal pH for felling av treverdug jern er omkring pH 3,3-3,5. Metallkonsentra-

sjonene vil trolig synke ved fornyet pH-justering. Det må likevel bemerkes at kvikksølvkonsentrasjonen har økt vesentlig i forhold til prosessvannet (ikke påvist) som følge av askeinnblandingen.

I nest siste kolonne i tabellen er vist resultatene for metaller og totalt organisk karbon etter en slik pH-regulering til pH 8. Resultatene viser en betydelig reduksjon av konsentrasjonene for de fleste metaller og spesielt for kvikksølv. Det ble ikke observert noen vesentlig reduksjon i blykonsentrasjonen. Det er mulig at dette kan ha sammenheng med at pH fortsatt er noe lav for en optimal felling av bly. På den annen side burde det betydelige innhold av jern føre til en effektiv medfelling av bly. En mer sannsynlig forklaring på forholdet har trolig sammenheng med rent analysetekniske forhold ved at vannfasens høye innhold av sulfat interfererer under blyanalysen og at det ikke var tatt hensyn til slike problemer under analysen. Forholdet kan kontrolleres ved fornyet prøvetaking.

I siste kolonne i tabellen er samlet de nye grenser det søkes om i ny søknad for utslipp til vann. I forhold til disse grenser synes det ikke å by på noen problemer å kunne tilfredsstille slike krav ved en eventuell innblanding av flyveaske i prosessen.

Innholdet av organisk karbon har ikke avtatt vesentlig etter pH-regulering med kalk.

Tabell 1. Analyseresultater for prosessvann og vannfaser etter sedimentering og etter pH-regulering, samt søknad om nye utslippsgrenser.

Parameter	Prosess -vann	Sed.fat 1	Sed.fat 2	Sed.fat 3	Blandprøve 1+2+3 pH-reg. til 8,0 med kalk	Grenser i ny søknad om utslipp
pH	4,48	4,00	3,98	3,81	7,99	7-8,5
Konduktivitet.....mS/m	1640	3130	3300	3260		
Klorid mg Cl/l	5400	9900	10600	10000		
Bromid..... mg Br/l	18,5	38,5	40,5	32,0		
Fluorid.....mg F/l	1,06	14,9	15,5	15,9		
Nitratmg N/l	1,33	0,52	0,39	0,41		
Tot.nitrogen.....mg N/l	11,2	0,550	0,400	0,445		20
Tot.fosfor.....mg P/l	0,042	0,013	0,013	0,014		0,5
Tot.org.karbon .mg C/l	4,2	16,3	19,0	15,5	12,4	
Kadmium.....µg Cd/l	4,9	41,6	54,7	33,2	1,41	200
Krom.....µg Cr/l	1,2	48,7	27,3	28,4	0,7	500
Vanadiumµg V/l	83	147	86	92	<2	500
Kobolt.....µg Co/l	140	210	240	290	160	
Kobber.....µg Cu/l	60	70	70	70	90	500
Jernmg Fe/l	32,8	2010	2320	2570	0,049	2
Kvikksølv.....µg Hg/l	<0,002	0,217	0,110	0,116	0,006	20
Mangan.....mg Mn/l	9,3	141	150	151	3,99	10
Molybden.....mg Mo/l	0,04	0,16	0,13	0,12	0,002	
Nikkel.....mg Ni/l	0,45	0,26	0,24	0,28	0,014	0,5
Bly.....mg Pb/l	0,28	0,55	0,55	0,57	0,48	0,1
Sink.....mg Zn/l	0,36	2,83	3,00	3,80	0,10	0,5
Titan.....mg Ti/l	0,15	0,68	0,43	0,48		
Barium.....mg Ba/l	0,05	0,17	0,19	0,19		
Tinn.....mg Sn/l	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10		
Arsen.....µg As/l	<0,5	2,1	1,4	1,6		500

3.2.2. Utvaskingsforsøk

For å undersøke utvasking av uorganiske komponenter fra det sedimenterte slam ble det utført en utvaskingstest i henhold til tysk standard, DIN 38414 Teil 4. Det ble laget en blandprøve av sedimentert slam fra de tre sedimenteringsfat. En innveid mengde på 100 g fuktig slam ble tilsatt 1 liter prosessavløp og pH ble justert med hydratkalk til 8,3. Blandingen ble tromlet i porselensmølle i 24 timer. pH-verdien var da falt til 7,4. En filtrert prøve av vannfasen ble analysert m.h.t. tungmetaller som angitt i tabell 2. Det samme forsøket ble utført på en tilsvarende mengde av vanlig gipsslammuttatt fra prosessen på Langøya. Vannfasen her hadde en pH-verdi på 8,1 etter 24 timers tromling. Resultatene i tabell 2 er beregnet m.h.t slammets våtvekt. Askeslammets tørrstoffinnhold ble bestemt til 39,9 %, mens gipsslammets hadde et tørrstoffinnhold på 38,8 %.

Tabell 2. Utvaskingsforsøk med aske/gipsslamm fra fellingsforsøk og vanlig gipsslamm fra Langøya.

Komponent	Askeslam	Gipsslamm
Kadmium.....mg/kg	2,05	2,96
Krom.....mg/kg	7,14	9,88
Kobber.....mg/kg	540	<100
Jern.....mg/kg	133000	3950
Nikkel.....mg/kg	159	44
Vanadium.....mg/kg	36	40
Kobolt.....mg/kg	1250	1280
Mangan.....mg/kg	86600	15200
Molybden.....mg/kg	410	220
Bly.....mg/kg	3300	3450
Sink.....mg/kg	980	99
Kvikksølv.....µg/kg	1,71	<0,02
Totalt org.karbon.....mg/kg	30400	47400

Tungmetallanalysene tyder på at innblanding av aske i prosessen kan føre til en økt utvasking av kobber, nikkel, sink og kvikksølv i forhold til vanlig gipsslamm når slammets utsettes for ekstreme betingelser som i dette forsøk. Det må imidlertid bemerkes at pH-betingelsene under forsøket vil ha betydning for resultatet. På grunn av askeslammets innhold av toverdig jern sank pH-verdien til 7,4 under forsøket. Det er ikke utelukket at en pH-forskjell på 0,7 enheter i dette området kan ha betydning for løseligheten av enkelte av de utfelte metallhydroksidene.

Forsøket viste ingen økt utvasking av organisk karbon i forhold til vanlig gipsslamm. Karbonverdien som er oppgitt, kan trolig for en stor del ha sin årsak i vaskevannets (prosessvannets) opprinnelige innhold av organisk karbon.

3.3. Organiske analyser

3.3.1. Dioksiner

Dioksinanalysen er utført av NILU. Det ble laget en blandprøve av asken ved at flere stikkprøver ble blandet i NILU's prøveflaske. Det ble kun utført dioksinanalyse av asken da resultatene etter vurdering viste lave verdier. NILU's analyserapport er gjengitt i bilag 2.

3.3.2. Analyse av PCB, PAH og TBT (tributyltinn)

Det ble utført analyse av PCB i prosessvann, i blandprøve av vannfasen i de tre sedimenteringsfatene og av asken. Resultatene er samlet i bilag 3. Konsentrasjonene i asken var lave. Det ble ikke påvist PCB i blandprøven.

Det ble likeledes utført analyse av PAH på de samme prøver. PAH-analysene er samlet i bilag 4. I askeprøven ble det ikke påvist cancerogent PAH. PAH-konsentrasjonene i blandprøven var lave og lavere enn i prosessvannet.

Det ble utført TBT-analyse av prosessvann og av blandprøve av vannfase fra sedimenteringsfatene. Resultatene er samlet i bilag 5. Det ble påvist 125 ng/l i prosessvannet, mens konsentrasjonen i blandprøven var 8 ng/l.

3.3.3. Analyse av organiske mikroforurensninger

Det ble utført analyse av Priority Pollutants (PP 70), ekstraherbart organisk klor og brom (EOCl og EOBr), samt utført undersøkelse av toksisitet v.h.a. Microtox-test. Undersøkelsene er utført av SINTEF. Resultatene er samlet i bilag 8. Den prøven som ble tatt ut av vannfasen etter askeinnblandingsprosessen, hadde en pH-verdi under 4. Det ble funnet at prøven var toksisk, men at toksisiteten skyldes den lave pH-verdien. I praksis vil avløpsvannet bli pH-justert før avløp til resipient. Ved pH 7 var ingen av vannprøvene toksiske i Microtox-testen.

I prøve av selve asken ble det påvist meget lavt nivå av EOCl, mens EOBr ikke ble påvist. I askeprøven ble det videre påvist 27 av de 70 Priority Pollutants, hvorav 4 var under kvantifiseringsgrensen.

4. ØKOTOKSIKOLOGISKE TESTER

4.1. Toksisitet

Giftigheten til vannprøver av prosessvann og blandprøve av avløpsvann ble undersøkt på bakterier, alger og krepsdyr.

Effekter av vannprøvene på bakterier ble undersøkt med Microtox-metoden (bilag 8), hvor det benyttes fluorescerende bakterier (*Photobacterium phosphoreum*) i sjøvann. Bakterienes fluorescens måles i et spesielt fotometer. Når bakteriene utsettes for toksisk påvirkning, hemmes lysutskillelsen.

Prøvene ble pH-justert før testing. Det ble benyttet en screeningtest i ufortynnede (99%) saltjusterte prøver. Det ble ikke påvist hemming av Microtox-bakteriene i noen av de ufortynnede prøvene. Det ble også utført en test av blandprøven uten å justere pH-verdien, som var 3,6. I denne prøven ble det påvist reduksjon av bakterienes lysutskillelse. 50% effekt (EC_{50}) etter 5 minutters eksponering var 9.7 vol%.

Algetestene ble utført med den marine kiselalgen *Skeletonema costatum* etter en standard testmetode (ISO 10253). Vannprøvene ble pH-justert til normal pH-verdi for sjøvann (7,8-8,1). Den utfelling som ble dannet ved pH-justeringen, ble fjernet ved filtrering gjennom membranfilter (0,45 μm). De filtrerte vannprøvene ble fortynnet i naturlig, filtrert sjøvann med saliniteten 34 ‰ til ulike konsentrasjoner opp til 25%. Alle blandninger ble tilsatt lik mengde av næringssalter og podet med ca. $5 \cdot 10^6$ celler/l av testalgen. Prøvene ble inkubert i glasskolber på et gyngbord ved ca. 20 °C, med kontinuerlig belysning tilsvarende ca. 70 $\mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Algenes vekst ble registrert ved telling med en elektronisk partikkelteller etter 1, 2 og 3 døgn. Gjennomsnittlig veksthastighet i hver kultur ble beregnet. Veksten i de ulike konsentrasjonene av testprøve ble beregnet som prosent av veksthastigheten i kontrollkulturer. Forsøkene ble gjort med tre paralleller for hver konsentrasjon og 6 kontrollkulturer.

Resultatene av algetestene er vist i figur 1 og 2. Det ble ikke påvist signifikant hemming av algeveksten i prosessvann opp til 25% konsentrasjon. I blandprøven av avløpsvann var det ingen effekt opp til 16% konsentrasjon, men en svak men signifikant hemming ble registrert ved den høyeste konsentrasjonen, 25%.

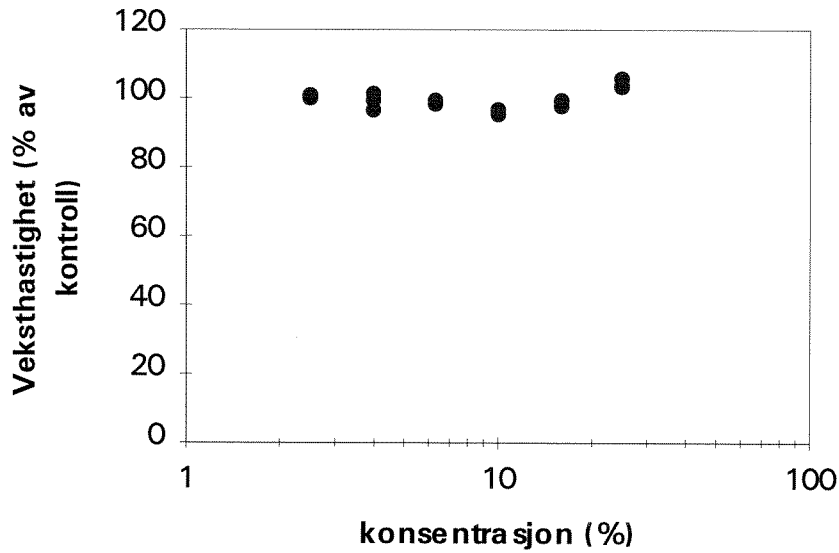


Fig. 1. Effekt av prosessvann på veksthastigheten av *Skeletonema costatum*

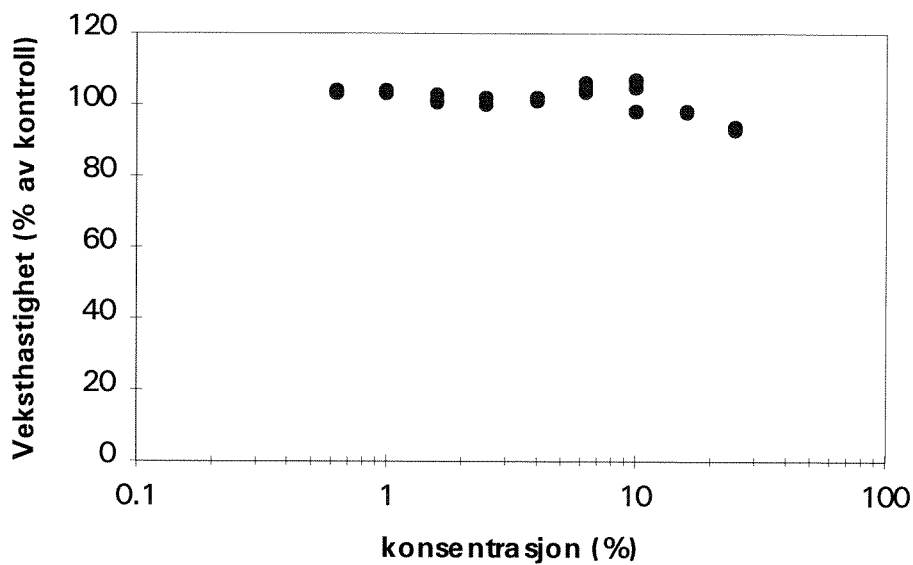


Fig. 2. Effekt av blandprøve av avløpsvann på veksthastigheten av *Skeletonema costatum*.

Resultatene tyder på en lav giftighet i begge vannprøvene etter pH-justering. Det er kjent fra tidligere forsøk at *Skeletonema costatum* hemmes sterkt når pH-verdien i mediet er under 6. Uten foregående pH-justering ville blandprøven av avløpsvann ha hemmet algeveksten ved lavere konsentrasjoner som følge av direkte pH-effekter. pH-verdien ble målt i en fortyningsserie av vannprøver uten pH-justering i sjøvann. Resultatet er vist i figur 3. Det fremgår av figuren at pH-verdien er 6,0 ved 10% konsentrasjon av blandprøven av avløpsvann. For prosessvannet er pH-verdien over 6,5 ved konsentrasjoner opp til 40%.

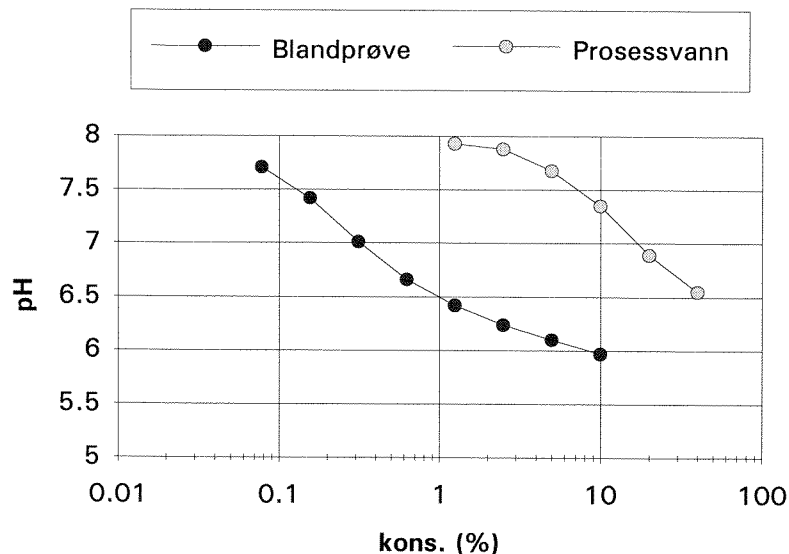


Fig. 3. pH-verdi som funksjon av konsentrasjon av vannprøver blandet i sjøvann med saliniteten 34‰.

Giftighetstestene med krepsdyr ble utført med copepoden *Nitocra spinipes*. Prøvene ble pH justert til ca. 8,0 og luftet over natten. Utfelt materiale ble fjernet ved filtrering gjennom glassfiberfilter GF/C. Prøvene ble fortynnet til forskjellige konsentrasjoner i sjøvann. Saliniteten ble regulert til 9-15 ‰ ved tilsetning av destillert vann. I alt ble 18-27 dyr eksponert i hver testkonsentrasjon i 4 døgn. Inkuberingen skjedde ved 20 °C. Hver dag ble antallet levende og døde dyr registrert.

På grunn av usystematisk variasjon i dødelighet av forsøksdyr ble testene gjentatt tre ganger. Resultatene av samtlige tester er sammenfattet i figur 4 (prosessvann) og 5 (blandprøve av avløpsvann). Dødeligheten i kontrollene var mindre enn 10% ved alle testene. I testene av prosessvann ble det registrert opp til 50% dødelighet ved konsentrasjoner fra 10-40%. De fleste observasjonene viser imidlertid mindre enn 25% dødelighet i dette konsentrasjonsområde og bare 14% dødelighet ved den høyeste testkonsentrasjonen, 63%.

Også i blandprøven av avløpsvann ble det registrert usystematisk dødelighet uavhengig av konsentrasjon. Den største dødeligheten (63%) ble funnet ved 16% konsentrasjon i test nr. 1. To tester med 40% konsentrasjon viste henholdsvis 8 og 38% dødelighet.

Den usystematiske responsen hos *Nitocra spinipes* med hensyn til registrert dødelighet ved ulike konsentrasjoner av de to vannprøvene kan ha sammenheng med en narkotiserende virkningsmekanisme, trolig pga. at ionebalansen i avløpsvannet avviker sterkt fra den i sjøvann. Dyrene ble helt eller delvis lammet eller inaktivert ved samtlige testkonsentrasjoner, særlig det første tiden av eksponeringen. Det var derfor vanskelig å konstatere om dyrene var i live. Mange tilsynelatende livløse dyr levnet til mot slutten av den 4 døgns lange inkuberingen. (Kriteriet for levende dyr i testen er at de skal bevege seg i løpet av 10 sek etter en lett risting av testbeholderen).

Siden det er registrert mindre enn 10% dødelighet i enkelte tester ved konsentrasjoner opp til 40% av begge vannprøvene, kan man konkludere at prøvenes akutte giftvirkning på krepsdyret *Nitocra spinipes* er lav.

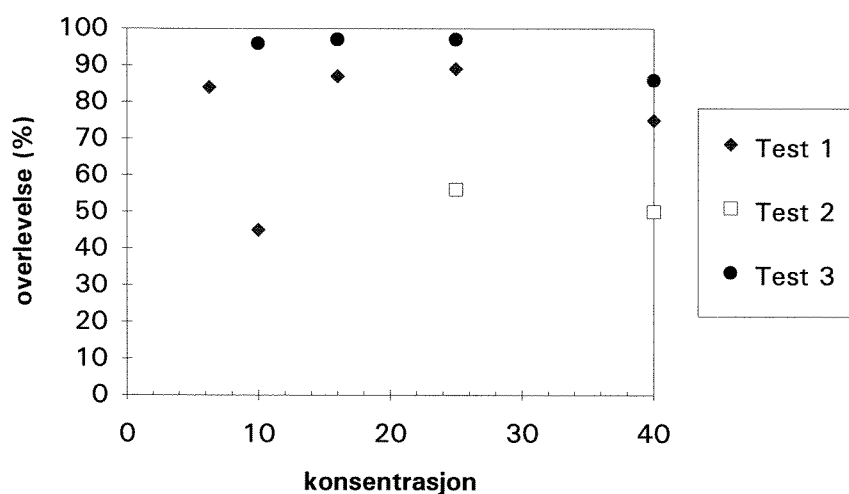


Fig. 4. Effekt av prosessvann på overlevelse av *Nitocra spinipes*.

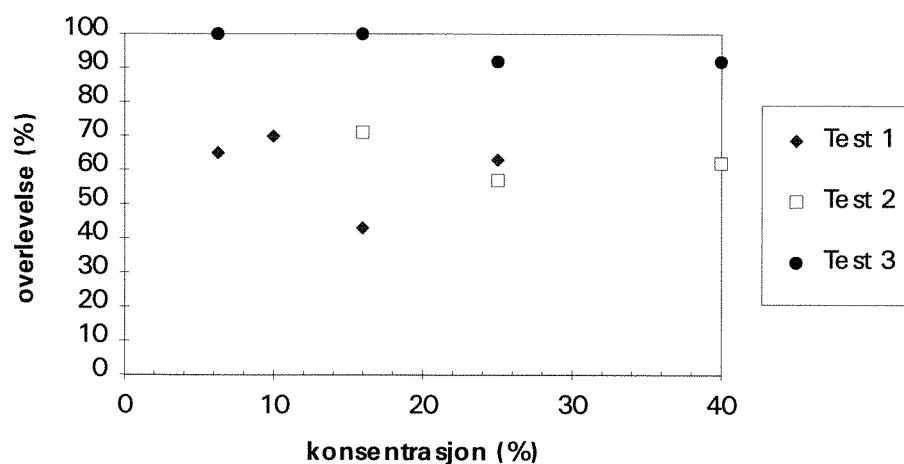


Fig. 5. Effekt av blandprøve av avløpsvann på overlevelse av *Nitocra spinipes*.

Testrapportene er samlet i bilag 6.

4.2. Bioakkumuleringspotensiale

Innehold av potensielt bioakkumulerende organiske stoffer er undersøkt ved en HPLC-metode for bestemmelse av fordelingskoeffisient oktanol/vann. Vurderingen av bioakkumuleringspotensiale bygger på at bioakkumulering er korrelert med fettløselighet. Stoffer med oktanol/vannfordeling over 1000 ($\log P_{ow} > 3$) regnes som potensielt bioakkumulerbare.

Ved analysen ekstraheres den organiske frakjonen i et løsemiddel og opparbeides for analyse på en HPLC-kolonne. Ved eluering av kolonnen fremkommer ulike komponenter som kan detekteres med UV eller RI detektor. Komponentenes P_{ow} bestemmes fra retensjonstiden ved sammenligning med en rekke referansestoffer med kjent P_{ow} .

I begge prøvene ble det funnet flere komponenter som kunne detekteres med UV eller RI. I prosessvannet ble det detektert 6 potensielt bioakkumulerbare komponenter med $\log P_{ow}$ verdier fra 3.0-4.2. I blandprøven av avløpsvann var det bare 3 komponenter med $\log P_{ow} > 3$. Retensjonstidene tyder på at disse var de samme som ble funnet i prosessvannet.

HPLC-analysene viser at begge vannprøvene inneholder organiske forbindelser med en fettløselighet som gjør dem potensielt bioakkumulerbare. Noen av disse komponentene i prosessvannet var ikke til stede i blandprøven av avløpsvann. Analysen gir ikke mulighet for kvantifisering av de ulike komponentene.

Testresultatene er samlet i bilag 7.

4.3. Nedbrytbarhet

Biologisk nedbrytbarhet av løst organisk stoff er undersøkt i blandprøven av avløpsvann. Oppløst organisk karbon i testvannet ble analysert til henholdsvis 14,3 og 13,4 mg/l før og etter justering til pH 8,0 med 10 M NaOH, og kraftig lufting over flere timer.

Det ble valgt å anvende OECD 306 (Closed bottle test in seawater) som relevant test for denne spesielle vannprøven. På bakgrunn av innhold av organisk karbon ble testen preparert med 40 % testvann i sjøvann tatt fra 60 m dyp i Oslofjorden utenfor NIVAs forsøksstasjon utenfor Drøbak.

Gjennomføringen av testen ble mislykket fordi både abiotisk (kjemisk betinget) og biologisk oksidasjon forårsaket at all tilgjengelig oksygen ble omsatt allerede etter en ukes inkubasjon. Det er klare indikasjoner på at oksiderbart jern var tilstede etter at lufteprosessen var avsluttet og testen var satt igang.

En ny test ble startet med forlenget lufting av prøven og noe høyere pH under luftingen. Denne testen ble gjort med 20% konsentrasjon av blandprøven. Også i denne testen ble det registrert et raskt oksygenforbruk. I en abiotisk kontroll hvor kvikksølvklorid var tilsatt for å hindre mikrobiell aktivitet var imidlertid oksygenforbruket ubetydelig. Dette viser at oksygenforbruket skyldes mikrobiell nedbrytning av organisk stoff og ikke kjemisk oksidasjon. Testen måtte avbrytes etter 7 døgn fordi oksygenet da var oppbrukt. På dette tidspunkt var det samlede oksygenforbruket 6,46 mg/l, som tilsvarer 32 mg/l i uforynnnet prøve. Prøven inneholdt 13,4 mg/l av løst organisk karbon (DOC). Fullstendig oksidasjon av dette organiske stoffet vil kreve ca. 36 mg oksygen/l. Det registrerte oksygenforbruket etter 7 døgn var altså nær opp til det teoretiske oksygenforbruket ved oksidasjon av DOC i prøven. Dette tyder på at det organiske materialet i blandprøven var nesten fullstendig nedbrutt etter en uke.

På grunn av prøvens spesielle kjemiske sammensetning kan interferens ved DOC-analysen ha forekommet. Dette medfører en usikkerhet i beregningen av det teoretiske oksygenforbruket og dermed også av graden av nedbrytning. Den raske utviklingen av oksygenforbruket viser imidlertid at blandprøven inneholdt lett nedbrytbart organisk materiale.

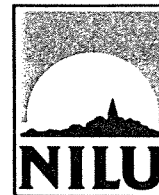
Testresultatene er samlet i bilag 9.

5. BILAG

Bilag 1. Analyseprogram for uorganiske analyser

Parameter	Laboratorium	Anm.	
pH	NIVA	Ikke akkreditert met.	
Konduktivitet	NIVA		
Klorid	NIVA		
Bromid	IFE	Ikke akkreditert met.	
Fluorid, total	NIVA		
Nitrat	NIVA		
Totalnitrogen	NIVA		
Totalfosfor	NIVA		
Totalt organisk karbon	NIVA		
Kadmium	NIVA		
Krom	NIVA		
Vanadium	NIVA		
Kobolt	NIVA		
Kobber	NIVA		
Jern	NIVA		
Kvikksølv	NIVA		Ikke akkreditert met.
Mangan	NIVA		
Molybden	NIVA		
Nikkel	NIVA		
Bly	NIVA		
Sink	NIVA		
Titan	Landbrukets Analysesenter		
Barium	Landbrukets Analysesenter		
Tinn	Landbrukets Analysesenter		
Arsen	Landbrukets Analysesenter		

Bilag 2. Dioksinanalyse



Norsk institutt for vannforskning
v/Egil Iversen
Postboks 173 Kjelsås
0411 OSLO

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING	
J.nr.:	481/95
Sak nr.:	94260
Mottatt:	13.2

Deres ref./Your ref.:
IVE
J.nr. 4363/94
S.nr O-94260

Vår ref./Our ref.:
AaB/MAa/O-1771

Kjeller,
10. februar 1995

Analyse av en askeprøve fra søppelforbrenningsanlegg med hensyn på dioksin

Vi viser til mottak av en askeprøve og en vannprøve den 8.12.94 og oversender analyseresultatet av askeprøven.

Vi legger ved målerapport nr. O-73 og gir følgende tilleggsinformasjon:

Vår metode, NILU-O-1, som er akkreditert etter E-45001, ble benyttet.

Som kvalitetssikringstiltak ble ¹³C-merkete 2,3,7,8-klorsubstituerte isomerer tilsatt prøven før opparbeidelses- og analyseprosedyren. Gjenvinningsstandard tilsettes rett før analyse på GC/MS. Etter vår metode skal gjenvinningen av tilsatte ¹³C-isotopmerkete internstandarder ligge innenfor 40-120% i forhold til en av de tilsatte ¹³C-isotopmerkete gjenvinningsstandardene.

Gjenvinningen er tilfredsstillende for alle komponenter, unntatt for 2,3,7,8-TCDD/TCDF, som er 38%. Resultatene er korrigert for gjenvinning. Ved opparbeidelse av denne prøven ble det benyttet mikrobølgeekstraksjon. Dette er et avvik fra vår akkrediterte metode med Soxhlet-ekstraksjon. Parallellkjøringer med de to metodene viste at mikrobølgeekstraksjon var den beste.

Vennligst adresser post til NILU, ikke til enkeltpersoner/Please reply to the institute.

NILU
P.O. Box 100
Instituttveien 18
N-2007 KJELLER, Norway
Telephone : +47 63 89 80 00
Telefax : +47 63 89 80 50
Telex : 74854 nilu n

NILU-Tromsø
P.O. Box 1245
Strandtorget 2B
N-9001 TROMSØ, Norway
Telephone : +47 77 65 69 55
Telefax : +47 77 65 61 99

Bank: 5102.05.19030
Postgiro: 0813 3308327
Foretaksnr./Enterprise No. 941705561

Da dioksinkonsentrasjonen i askeprøven er så lav som resultatene viser, går vi ut fra at vannprøven ikke skal analyseres.

Med hilsen

Ole-Anders Braathen

Ole-Anders Braathen
Leder, Organisk analyse

Aase Biseth

Aase Biseth
Ingeniør

Vedlegg: Målerapport O-73, analyseresultater samt faktura.

Målerapport nr. O-73

Oppdragsgiver: Norsk institutt for vannforskning (NIVA) v/Egil Iversen

Prosjekt nr.: O-1771

Prøvetaking:

Sted: Norsk Avfallshandtering A.S./NOAH
Ansvar: NIVA
Kommentar:

Prøveinformasjon:

NILU prøvenr.	Kundens prøvemerkning	Prøvetype	Prøven mottatt	Prøven analysert
94/912	Dansk flyveaske	Aske	08.12.94	04.01.-07.02.95

Analyser:

Utført av: Norsk institutt for luftforskning
Postboks 100
N-2007 KJELLER

Målemetode: NILU-O-1
Måleusikkerhet: +25%
Kommentarer: Gjenvinning av 2,3,7,8-TCDD/TCDF er ikke tilfredsstillende (38%).
Det ble brukt mikrobølgeekstraksjon ved ekstraksjonen.

Godkjenning: Kjeller, 10. februar 1995

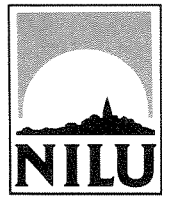
Ole-Anders Braathen

Ole-Anders Braathen
Leder, Organisk analyse

Vedlegg: 1 analyseprøve à 2 sider
Målerapporten og vedleggene omfatter totalt 4 sider

Måleresultatene gjelder bare de prøvene som er analysert. Denne rapporten skal ikke gjengis i utdrag, uten skriftlig godkjenning fra laboratoriet.

PCDF/PCDD-Analyseresultater



Vedlegg til målerapport nr: O-73

NILU-Prøvenummer: 94/912 (mikrobølgeekstraksjon)

Kunde: NIVA / Iversen

Kjeller, 08.02.95

Kundens prøvemerkning: Dansk flyveaske

Prøvetype: Flyveaske

Prøvemengde: 20 g . Tørt materiale

Måleenhet: pg/g

Datafiler: CD779011-CD787011

Komponent	Konsentrasjon	Gjenvinning	TE (nordisk)	
	pg/g	%	pg/g	i-TE pg/g
2378-TCDD	21,0	38	21,0	
SUM TCDD	515			
12378-PeCDD	60,0	54	30,0	
SUM PeCDD	788			
123478-HxCDD	65,1		6,51	
123678-HxCDD	89,8	46	8,98	
123789-HxCDD	70,8		7,08	
SUM HxCDD	1 266			
1234678-HpCDD	834	54	8,34	
SUM HpCDD	1 641			
OCDD	2 134	51	2,13	
SUM PCDD	6 344		84,0	
2378-TCDF	95,9	38	9,59	
SUM TCDF	2 949			
12378/12348-PeCDF	191		1,91	9,55
23478-PeCDF	227	54	114	
SUM PeCDF	3 069			
123478/123479-HxCDF	298	50	29,8	
123678-HxCDF	264		26,4	
123789-HxCDF	109 (i)		10,9	
234678-HxCDF	379		37,9	
SUM HxCDF	3 000			
1234678-HpCDF	787	56	7,87	
1234789-HpCDF	220		2,20	
SUM HpCDF	1 233			
OCDF	1 165	78	1,17	
SUM PCDF	11 416		241	249
SUM PCDD/PCDF	17 760		325	333

TE (nordisk): 2378-TCDD-toksisitetsekvivalent etter nordisk modell

i-TE: 2378-TCDD-toksisitetsekvivalent etter internasjonal modell

<: Lavere enn påvisningsgrensen ved signal:støy 3:1

(i): Isotopforhold avviker mer enn 20 % fra teoretisk verdi.

Dette skyldes mulig interferanse og/eller instrument støy.

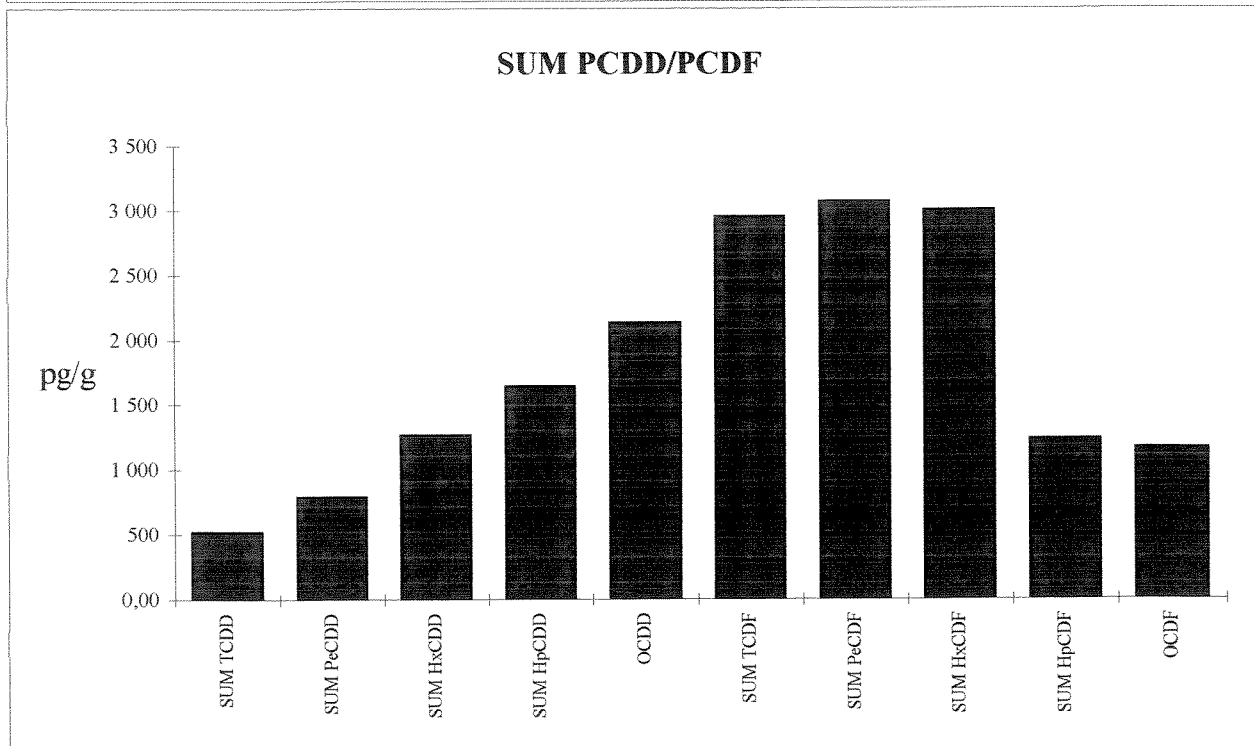
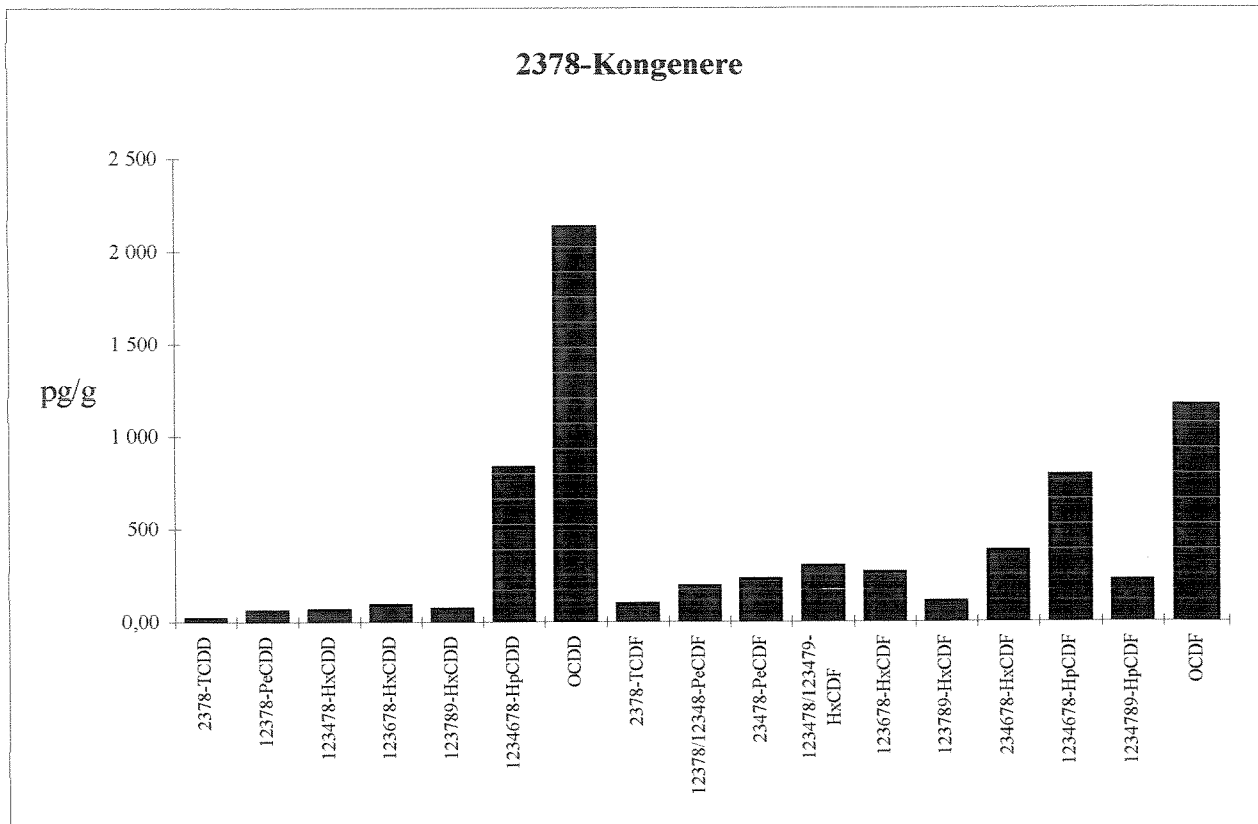
PCDF/PCDD-Analyseresultater



Vedlegg til målerapport nr: O-73

NILU-Prøvenummer: 94/912 (mikrobølgeekstraksjon)

Kjeller, 08.02.95



Bilag 3. PCB-analyse

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : NOAH
 Oppdragsnr. : 94260
 Prøver mottatt : 29.11.94
 Lab.kode : FUZ1-3
 Jobb.nr. : 94/206
 Prøvetype : FUZ1-2 er vann, FUZ3 er aske.
 Kons. i : Vann Ng/l, aske Ug/kg tørrvekt
 Dato : 23.01.95
 Analytiker : SIG Godkjent : EMB

1: Prosessvann 4:
 2: Blandprøve 5:
 3: Aske 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
5-CB	<0.05	<0.05	8.2			
a-HCH	0.2	<0.05	<0.1			
HCB	0.56	<0.05	6.1			
g-HCH	0.33	<0.05	0.1			
PCB 28	<0.05	<0.05	0.2			
PCB 52	<0.05	<0.05	0.1			
OCS	0.12	<0.05	<0.1			
PCB 101	<0.05	<0.05	0.1			
p,p-DDE	<0.05	<0.05	<0.1			
PCB 118	0.11	<0.05	0.1			
p,p-DDD	<0.05	<0.05	<0.1			
PCB 153	0.16	<0.05	0.1			
PCB 105	<0.05	<0.05	<0.1			
PCB 138	0.07	<0.05	0.1			
PCB 156	<0.05	<0.05	<0.1			
PCB 180	<0.05	<0.05	<0.1			
PCB 209	<0.05	<0.05	s.0.4			
SUM PCB	0.34	0	0.7			
SUM SEVEN DUTCH PCB	0.34	0	0.7			
%Fett						
%Tørrstoff			90.1			

s. = Suspekt verdi.

Bilag 4. PAH-analyse

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : NOAH
 Oppdragsnr. : 94260
 Prøver mottatt : 28.11.94
 Lab.kode : FUZ
 Jobb nr. : 94/206
 Prøvetype : Aske
 Kons. i : Ug/kg tørket materiale
 Dato : 1.2.95
 Analytiker : Brg

1: Aske
 2:
 3:
 4:
 5:
 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	61					
2-M-Naf.	14					
1-M-Naf.	10					
Bifenyl	10					
2,6-Dimetylnaftalen	2					
Acenaftylen	24					
Acenaften						
2,3,5-Trimetylnaftalen						
Fluoren						
Fenantren	51					
Antracen						
1-Metylfenantren						
Fluoranten	51					
Pyren	34					
Benz(a)antracen*						
Chrysen/trifenylen						
Benzo(b)fluoranten*						
Benzo(j,k)fluoranten*						
Benzo(e)pyren						
Benzo(a)pyren*						
Perylen						
Ind.(1,2,3cd)pyren*						
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1)						
Benzo(ghi)perylen						
SUM	257					
Derav KPAH(*)	0					
%KPAH	0.0					
%Tørrstoff						

Deteksjonsgrense 2-10 ug/kg tørrvekt

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

1) Bare (a,h)-isomeren.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : NOAH
 Oppdragsnr. : 94260
 Prøver mottatt : 28.11.94
 Lab.kode : FUZ 1-2
 Jobb nr. : 94/206
 Prøvetype : Vann
 Kons. i : Ng/l
 Dato : 19.11.94
 Analytiker : Brg

1: Prosessvann
 2: Blandprøve
 3:
 4:
 5:
 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	60					
2-M-Naf.	37					
1-M-Naf.	35					
Bifenyl	59	1				
2,6-Dimetylnaftalen	26	1				
Acenaftalen	47	1				
Acenaften	186	3				
2,3,5-Trimetylnaftalen	5	1				
Fluoren	85	1				
Fenantren	64	2				
Antracen	7					
1-Metylfenantren	2					
Fluoranten	10	1				
Pyren	8	1				
Benz(a)antracen*	1					
Chrysen/trifenylen	1					
Benzo(b)fluoranten*	1					
Benzo(j,k)fluoranten*						
Benzo(e)pyren						
Benzo(a)pyren*						
Perylen						
Ind. (1,2,3cd)pyren*						
Dibenz. (a,c/a,h)ant.* 1)						
Benzo(ghi)perylene						
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	634	12				
Derav KPAH(*)	2	0				
%KPAH	0.3	0.0				
%Tørrstoff						

Deteksjonsgrense 1 ng/l

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

1) Bare (a,h)-isomeren.

Bilag 5. TBT-analyse

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Langøya
 Oppdragsnr. : 94260
 Prøver mottatt : 28.11.94
 Lab.kode : FUZ 1-2
 Jobb.nr. : 94/206
 Prøvetype : Ind.avløpsvann
 Kons. i : Ng/l
 Dato : 12.1.95
 Analytiker : Brg

1: Prosessvann 4:
 2: Blandprøve 5:
 3: 6:

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
TBT	125	8				

Bilag 6. Testrapporter akutt toksisitet

Akutt toksisitet *Nitocra spinipes*

Test metode: Norsk Standard 9802. Bestemmelse av toksisitet hos kjemiske produkter og avløpsvann med krepsdyret *Nitocra spinipes*

Testprøve:

Lab kode: B157/1

Test organisme *Nitocra spinipes*, Opprinnelse: Göteborgs Universitet, Zoofysiologiska Institutionen

Utviklingsstadium Voksne fra 3-4 uker gammel kultur

Eksponeeringstid 96 timer

Testperiode 30-11-4.12 -94, 6-10.12 -94 og 17-21.1 -95

Fortynningsvann Sjøvann fra Oslofjorden (Solbergstrand 60 m), GF/C-filtrert og fortynnet med destillert vann til 9‰ salinitet.

Forbehandling av testprøve Prøven ble fortynnet med sjøvann og destillert vann slik at saliniteteten ble 9 - 15 ‰. pH justert til ca. 8.0 med NaOH. Etter lufting over natten ble prøvene pH-justert på nytt, og til slutt filtrert gjennom GF/C-filer.

Testkonsentrasjoner 6.3, 10, 16, 25 og 40%

Antall paralleller 4 med 6-8 dyr i ca. 50 mL

Temperatur 21± 1° C

pH i kontroll Start: 7.9 - 8.1 Slutt: 7.7 - 8.1

pH ved høyeste testkons. Start: 7.8 - 8.4 Slutt: 7.5 - 7.6

Løst oksygen (96 t) Kontroll: 8.4-9.3 mg/L Høyeste testkons.: 7.6 - 8.2 mg/L

Referansestoff $K_2Cr_2O_7$, LC_{50} test 1: ca. 7mg/L, test 2: 13 mg/L, test 3: 19 mg/L

Beregning av LC_{50} * Probit analyse . (Kunne ikke gjennomføres pga. for lav observert dødelighet)

Resultater Dødelighet og andre observasjoner er sammenstilt i tabell 1. Overlevelse som funksjon av konsentrasjon av testprøve er fremstilt i fig. 1.

Tid	Kons. enhet	LC_{50}	95% konf. int.	LC_{20}	0% Effekt	100% Effekt
96 tim.	%	>40	-	-	6.3	>40

Testet av: 
L.B. Skanke

Testet av: 
H. Efraimssen

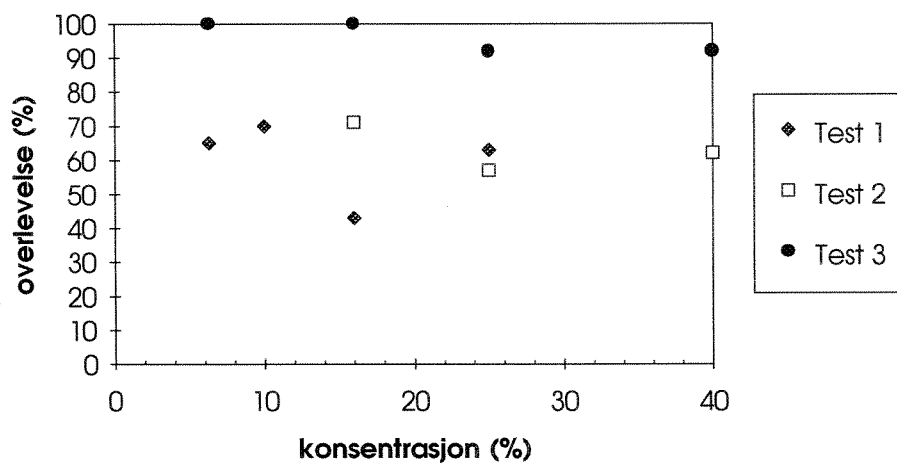
Ansvarlig for test


T. Källqvist

* LC_{50} = Konsentrasjon som gir 50% dødelighet av testorganismene.

Tabell 1. Observasjoner og registreringer ved tester av prøve B157/1

Dato	Kons. %	Ant. dyr	levende 96 t		pH		O ₂ mg/L 96 t
			antall	%	start	96 t.	
30.11.94	0	18	18	100	7.9	7.8	
"	6.3	23	15	65	8.1	7.8	
"	10	20	14	70	7.8	7.7	8.0
"	16	21	9	43	7.8	7.7	8.0
"	25	19	12	63	7.8	7.7	8.0
6.12.94	0	22	21	95		7.73	8.4
"	16	21	15	71	7.9	7.65	8.0
"	25	21	12	57	8.0	7.62	7.8
"	40	21	13	62	7.8	7.62	7.6
17.1.95	0	27	25	92	8.1	8.1	9.3
"	6.3	25	25	100	8.2	7.78	8.5
"	16	25	25	100	8.10	7.40	8.4
"	25	25	2	92	7.97	7.35	8.3
"	40	26	24	92	8.43	7.48	8.2


 Fig. 1. Effekt av blandprøve på overlevelse av *Nitocra spinipes*

Akutt toksisitet *Nitocra spinipes*

Test metode: Norsk Standard 9802. Bestemmelse av toksisitet hos kjemiske produkter og avløpsvann med krepsdyret *Nitocra spinipes*

Testprøve: Prosessvann

Lab kode: B157/2

Test organisme *Nitocra spinipes*, Opprinnelse: Göteborgs Universitet, Zoofysiologiska Institutionen

Utviklingsstadium Voksne fra 3-4 uker gammel kultur

Eksponeringstid 96 timer

Testperiode 30-11-4.12 -94, 6-10.12 -94 og 17-21.1 -95

Fortynningsvann Sjøvann fra Oslofjorden (Solbergstrand 60 m), GF/C-filtrert og fortynnet med destillert vann til 9‰ salinitet.

Forbehandling av testprøve Prøven ble fortynnet med sjøvann og destillert vann slik at saliniteteten ble 9 -15 ‰. pH justert til ca.8.0 med NaOH. Etter lufting over natten ble prøvene pH-justert på nytt, og til slutt filtrert gjennom GF/C-filter.

Testkonsentrasjoner 6.3, 10, 16, 25, 40 og 63 %

Antall paralleller 4 med 6-8 dyr i ca. 50 mL

Temperatur 21± 1° C

pH i kontroll Start: 7.9 - 8.1 Slutt: 7.7-8.1

pH ved høyeste testkons. Start: 8.1 Slutt: 7.4

Løst oksygen (96 t) Kontroll: 8.4-9.3 mg/L Høyeste testkons.: 8.1 mg/L

Referansestoff K₂Cr₂O₇, LC₅₀ test 1: ca. 7mg/L, test 2: 13 mg/L, test 3: 19 mg/L

Beregning av LC₅₀ * Probit analyse . (Kunne ikke gjennomføres pga. for lav observert dødelighet)

Resultater: Dødelighet og andre observasjoner er sammenstilt i tabell 1. Overlevelse som funksjon av konsentrasjon av testprøve er fremstilt i fig. 1.

Tid	Kons. enhet	LC ₅₀	95% konf. int.	LC ₂₀	0% Effekt	100% Effekt
96 tim.	%	>63	-	-		>63

Testet av: L.B. Skanke
L.B. Skanke

Testet av: H. Efraimsson
H. Efraimsson

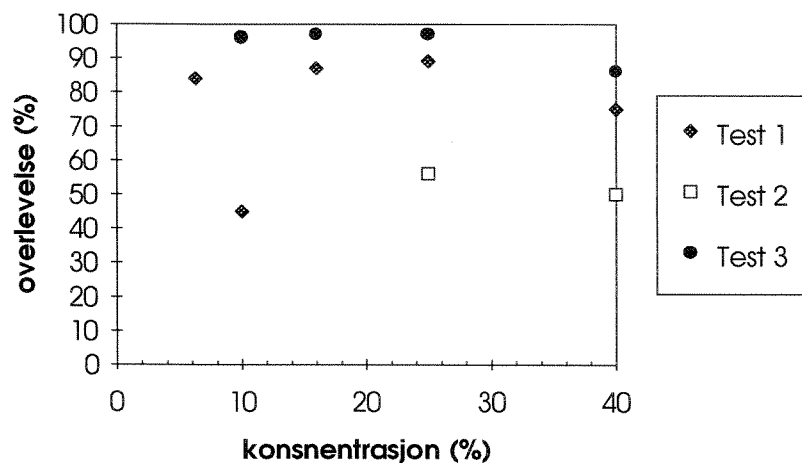
Ansvarlig for test

T. Källqvist
T. Källqvist

* LC₅₀ = Konsentrasjon som gir 50% dødelighet av testorganismene.

Tabell 1. Observasjoner ved tester av prøve B/157/2

Dato	Kons. %	Ant. dyr	levende 96 t		pH		O ₂ mg/L 96 t
			antall	%	start	96 t.	
30.11.94	0	18	18	100	7.9	7.8	
"	6.3	19	16	84	8.3	7.9	
"	10	22	15	45	8.1	7.9	
"	16	23	20	87	7.9	7.9	
"	25	19	17	89	7.8	7.8	
"	40	20	15	75	8.2	7.7	8.0
6.12.94	0	22	21	95		7.7	8.4
"	25	25	14	56	7.8	7.7	8.0
"	40	22	11	50	7.0	7.7	8.2
17.1.95	0	27	25	92	8.1	8.1	9.3
"	10	26	25	96	8.2	7.8	8.3
"	25	29	28	97	7.9	7.65	8.3
"	40	29	28	97	8.0	7.4	8.2
"	63	28	24	86	8.13	7.43	8.1


 Fig. 1. Effekt av prosessvann på overlevelse av *Nitocra spinipes*

Teststoff: Blandprøve avløpsvann

Lab. kode: 157/1

Testbetingelser

Organisme: *Skeletonema costatum* NIVA BAC1
 Testparameter: Veksthastighet fra start til 72 timer
 Stamkultur: Semi-kontinuerlig i nat. sjøvann +10% Z8 vekstmedium (Staub 1961)
 Start dato: 30.11 og 5.12.94
 Konsentrasjoner: 0.63, 1.0, 1.6, 2.5, 4, 6.3, 10, 16 og 25 %
 Test medium: ISO DP 10253 med Fe redusert til 16.5 µg/l, Zn: 15 µg/l, NaEDTA: 100 µg/l
 Forbrhandling av prøve: Prøven ble fortynnet i sjøvann, pH justert til 7.8-8.1. Dereetter filtrert gjennom 0.45 µm membranfilter før vekstmediumkonsentrat ble tilsatt
 Inkuberingsutstyr: Gyngebord
 Dyrkingsflasker: 100 ml ståkolber med 50 ml medium
 Lys: 70 µE m² s⁻¹, kontinuerlig fra dagslys-type lysstoffør
 Temperatur: 21 ± 0.5 °C
 pH i kontroll Start : 8.0 Slutt: 8.8
 pH i høyeste konsentrasjon Start : 8.0 Slutt: 8.4
 Vekstmåling: Coulter Multisizer
 Beregning av EC₅₀ * Probit-transformering og lineær regresjon av probit-verdier mot log konsentrasjon
 Beregning av NOEC * t-test

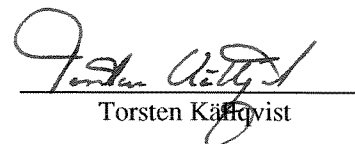
Resultater Celletetthet på hvert målepunkt, det beregnede areal under vekstkurve og veksthastighet i hver kolbe er vist på vedlagt skjema. Middelerverdi for kontroller og ved ulike konsentrasjoner av teststoff er listet lengst ned på skjemaet. Vekstkurver for hver konsentrasjon av teststoffet er vist i figur 1. Konsentrasjon/responskurven er vist i figur 2.

Parameter	Enhet	EC ₅₀	95% konf. int.	EC ₁₀	95% konf. int.	NOEC
Veksthastighet	%	>25	-	>25	-	16

Testet av:


Randi Romstad

Testansvarlig:


Torsten Kärrqvist

* EC₅₀ = Den konsentrasjon som gir 50% reduksjon av testparameteren i forhold til kontrollkulturer

* NOEC = Høyeste testede konsentrasjon uten signifikant effekt

Blandprøve avløp

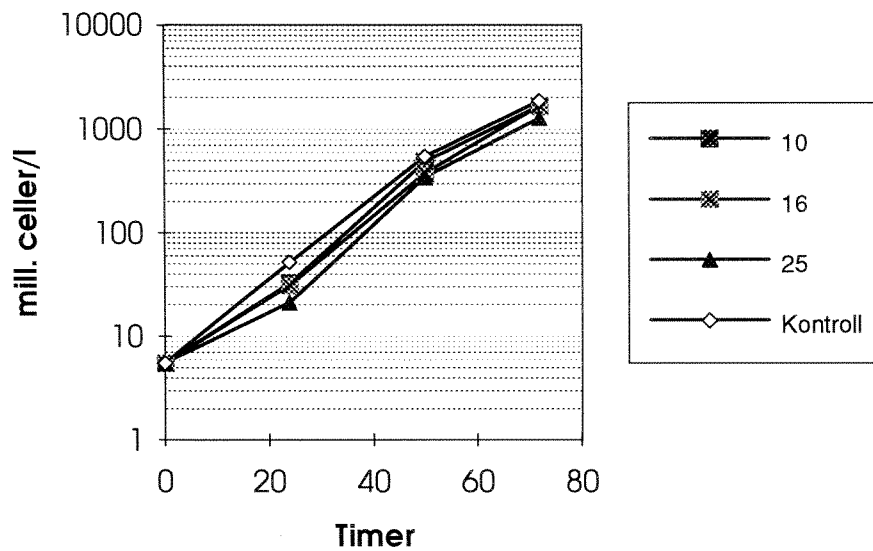


Fig. 1. Vekstkurver for *Skeletonema costatum* i ulike konsentrasjoner av blandprøve, avløpsvann

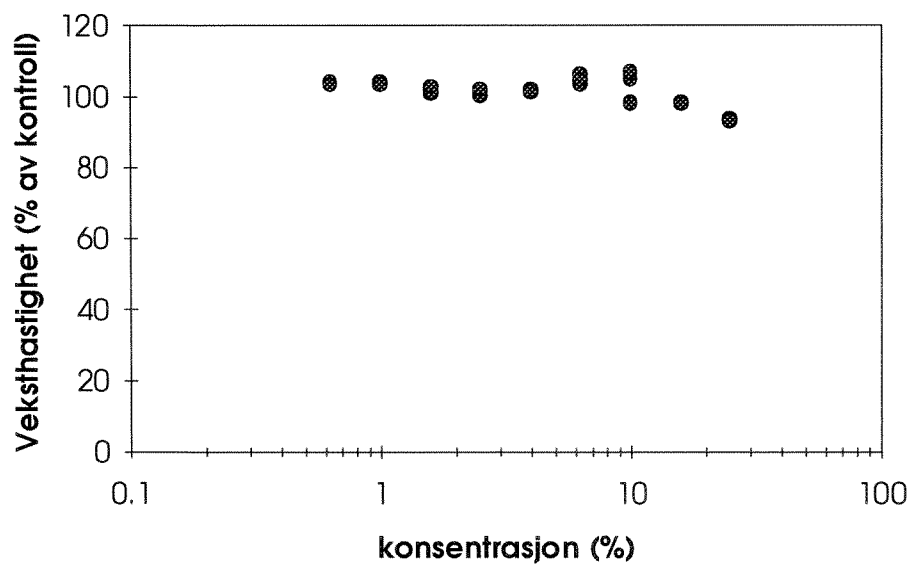


Fig. 2. Effekt av blandprøve, avløpsvann på veksthastigheten til *Skeletonema costatum*.

Referanser:

ISO/DIS 10253 : Water quality - Marine algal growth inhibition test

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



Teststoff: Prosessvann

Lab. kode: 157/2

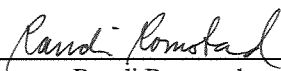
Testbetingelser

Organisme: *Skeletonema costatum* NIVA BAC1
 Testparameter: Veksthastighet fra start til 72 timer
 Stamkultur: Semi-kontinuerlig i nat. sjøvann +10% Z8 vekstmedium (Staub 1961)
 Start dato: 30.11. 94
 Konsentrasjoner: 2.5, 4, 6.3, 10, 16 og 25 %
 Test medium: ISO DP 10253 med Fe redusert til 16.5 µg/l, Zn: 15 µg/l, NaEDTA: 100 µg/l
 Forbrhandling av prøve: Prøven ble fortynnet i sjøvann, pH justert til 7.8-8.1. Dereetter filtrert gjennom 0.45 µm membranfilter før vekstmediumkonsentrat ble tilsatt
 Inkuberingsutstyr: Gyngebord
 Dyrkingsflasker: 100 ml ståkolber med 50 ml medium
 Lys: 70 µE m² s⁻¹, kontinuerlig fra dagslys-type lysstoffrør
 Temperatur: 21 ± 0.5 °C
 pH i kontroll Start : 8.0 Slutt: 8.9
 pH i høyeste konsentrasjon Start : 8.0 Slutt: 8.7
 Vekstmåling: Coulter Multisizer
 Beregning av EC₅₀ * Probit-transformering og lineær regresjon av probit-verdier mot log konsentrasjon
 Beregning av NOEC * t-test

Resultater Celletetthet på hvert målepunkt, det beregnede areal under vekstkurve og veksthastighet i hver kolbe er vist på vedlagt skjema. Middelerverdier for kontroller og ved ulike konsentrasjoner av teststoff er listet lengst ned på skjemaet. Vekstkurver for hver konsentrasjon av teststoffet er vist i figur 1. Konsentrasjon/responskurven er vist i figur 2.

Parameter	Enhet	EC ₅₀	95% konf. int.	EC ₁₀	95% konf. int.	NOEC
Veksthastighet	%	>25	-	>25	-	>25

Testet av:


Randi Romstad

Testansvarlig:


Torsten Källqvist

* EC₅₀ = Den konsentrasjon som gir 50% reduksjon av testparameteren i forhold til kontrollkulturer

* NOEC = Høyeste testede konsentrasjon uten signifikant effekt

Prosessvann

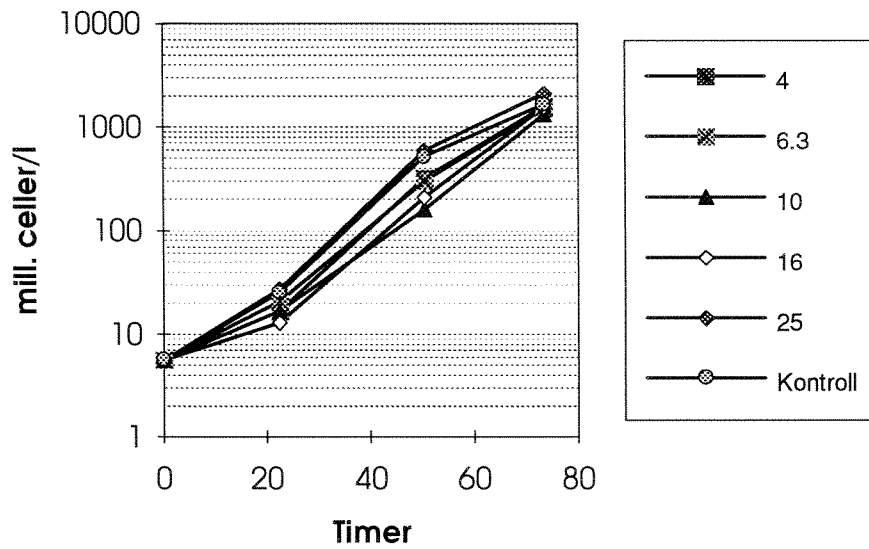


Fig. 1. Vekstkurver for *Skeletonema costatum* i ulike konsentrasjoner av blandprøve, avløpsvann

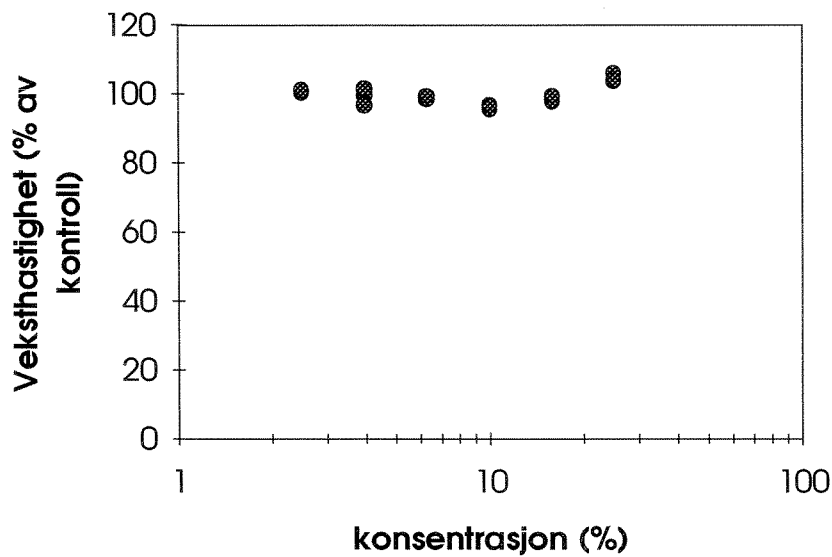


Fig. 2. Effekt av prosessvann på veksthastigheten til *Skeletonema costatum*.

Referanser:

ISO/DIS 10253 : Water quality - Marine algal growth inhibition test

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

Bilag 7. Testrapport. Bioakkumulering

TEST RAPPORT

Bioakkumulering OECD 117

Test substans: Prosessvann

Lab. kode: FUZ 1

Metode:

Bestemmelse av potensiell bioakkumulerbarhet i vann er utført med bakgrunn i OECD metode 117 "OECD guideline for testing of chemicals, Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method."

Analytiske betingelser:

Instrument: Waters HPLC med en Waters 490 Programmable Multiwavelength Detector og en Waters 410 Refractive Index Detector.
 Kolonne: BrownleeLabs, RP-18, Spheri 5, 5µm, 4.6x220 mm.
 For kolonne: RP-18.
 Væskehastighet: 1 ml/min
 Mobil fase: MeOH/H₂O, 70:30 (v/v) pH 2.5 med H₃PO₄
 Bølgelengder, UV: Max. plot: 220, 254 and 278 nm, 0.05 AUFS
 Sensitivitet, RI: 256
 Injeksjons volum: referansestoffer: 10 µl, prøve: 100 µl.
 Konsentrasjon: Referanse substanser, ca. 0.5 mg/ml i MeOH/H₂O, 70:30 (v/v)

Referanse stoffer:

Stoff	retensjonstid, R _t ,	retensjonstid, R _t ,	log P _{OW} (fra tabell)
	UV detektor	RI detektor	
Thiourea	2.47t ₀	2.57t ₀	-
Benzylalkohol	3.25	3.57	1.1
Acetofenon	4.05	4.35	1.7
Anisol	5.82	6.03	2.1
Brombenzen	9.60	9.83	3.0
Etylbenzen	12.78	13.00	3.2
1,2,4-triklorbenzen	22.47	22.67	4.2
Fluoranten	41.77	42.00	4.7
Trifenylamin	64.82	65.18	5.7

Dødtiden i systemet ble bestemt ut fra retensjonstiden til thiourea.

Regresjonslinje for UV detektoren: $\log P_{OW} = 2.34 \log k + 2.03$

Regresjonslinje for RI detektoren: $\log P_{OW} = 2.46 \log k + 1.95$

Opparbeiding:

Vannprøve, 500 ml, ble ekstrahert med cycloheksan/dietyler, 70:30 (v/v), 2 x 50 ml. Vannfasen ble surgjort, pH < 2, med konsentrert H₂SO₄, og ekstraksjonen ble gjentatt. Vannfasen ble gjort basisk, pH > 12, med NaOH perler, og ekstraksjonen ble gjentatt. Alle ekstraktene ble samlet, og tørket over Na₂SO₄. Ekstraktet ble deretter dampet inn til ca. 0.2 ml. MeOH, 2 ml, ble tilsatt ekstraktet, og dette ble deretter dampet ned til ca 1 ml. Ekstraktet ble analysert på en HPLC.

Resultat:

Når vannprøven ble gjort basisk, dannet det seg en hvit utfelling. Ekstraktet inneholdt flere komponenter som det var mulig å detektere med UV eller RI detektor.

Retensjons tid (UV)	Beregnet log P _{ow}
2.78 - 6.10	-0.1 - 2.4
6.67	3.1
10.45	3.2
12.12	3.4
27.37	4.4

Retensjons tid (RI)	Beregnet log P _{ow}
9.52	3.0
23.18	4.2

Konklusjon:

Prosessvannet inneholder flere komponenter som det er mulig å detektere ved hjelp av HPLC/UV eller HPLC/RI. Komponenter med en log P_{ow} verdi over 3.0 forventes å være potensielt bioakkumulerbare. Prosessvannet inneholder noen komponenter med en fordelingskoeffisient over 3.0.

Vannet inneholder bioakkumulerbare komponenter.

NIVA 191294

Torgunn Sætre
 Torgunn Sætre
 Analytiker

Einar M. Brevik
 Einar M. Brevik
 Gruppeleder

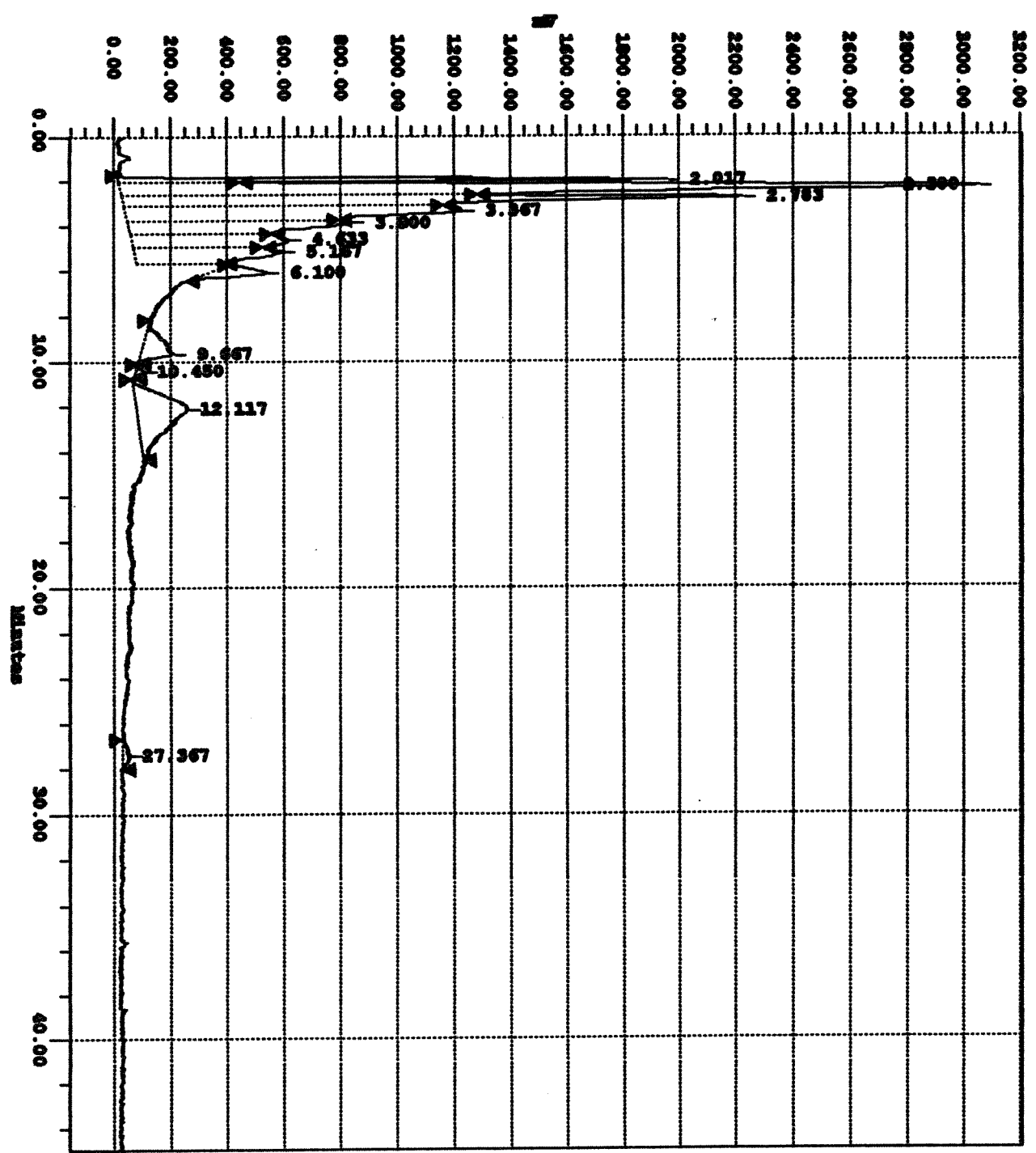


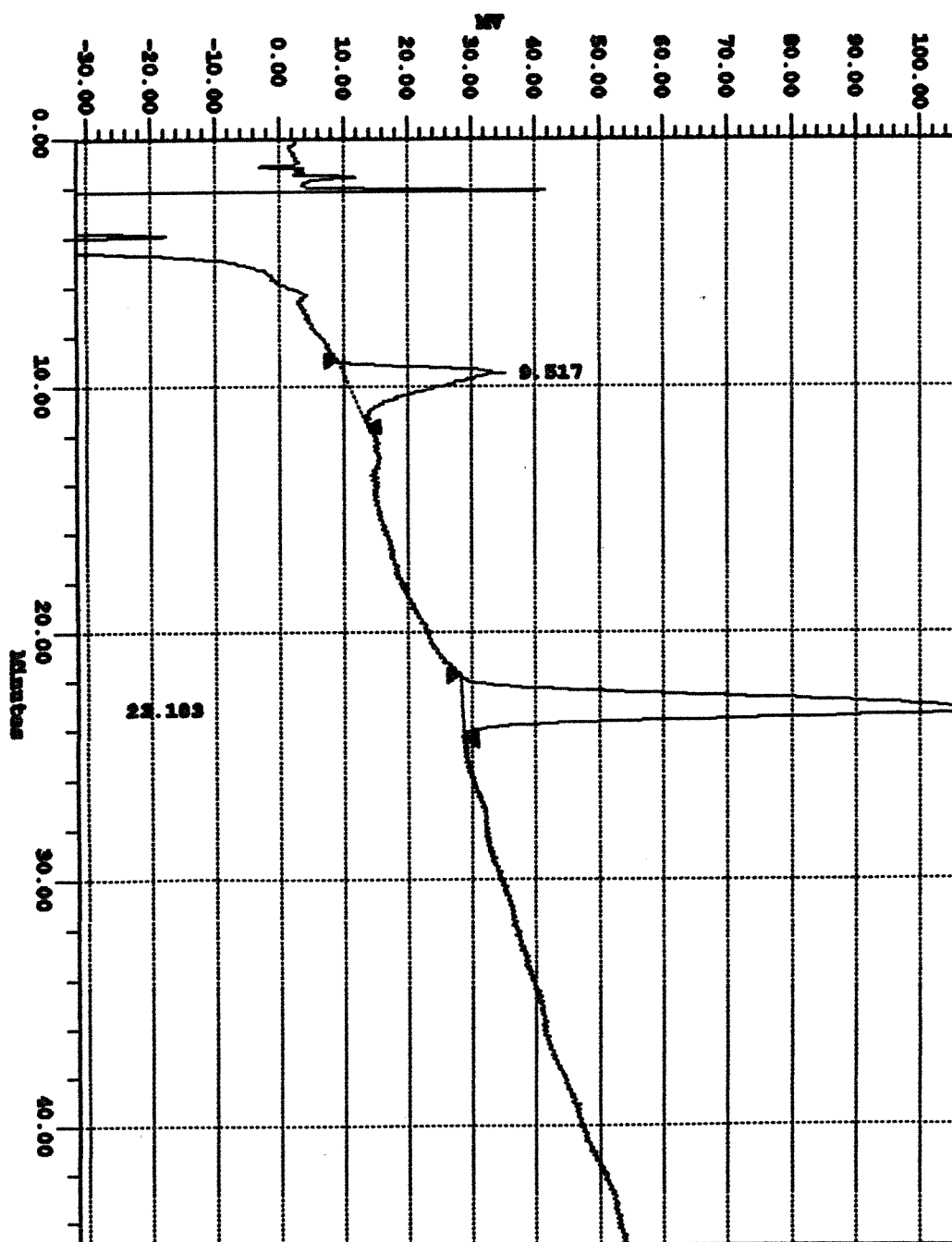
Referanser:

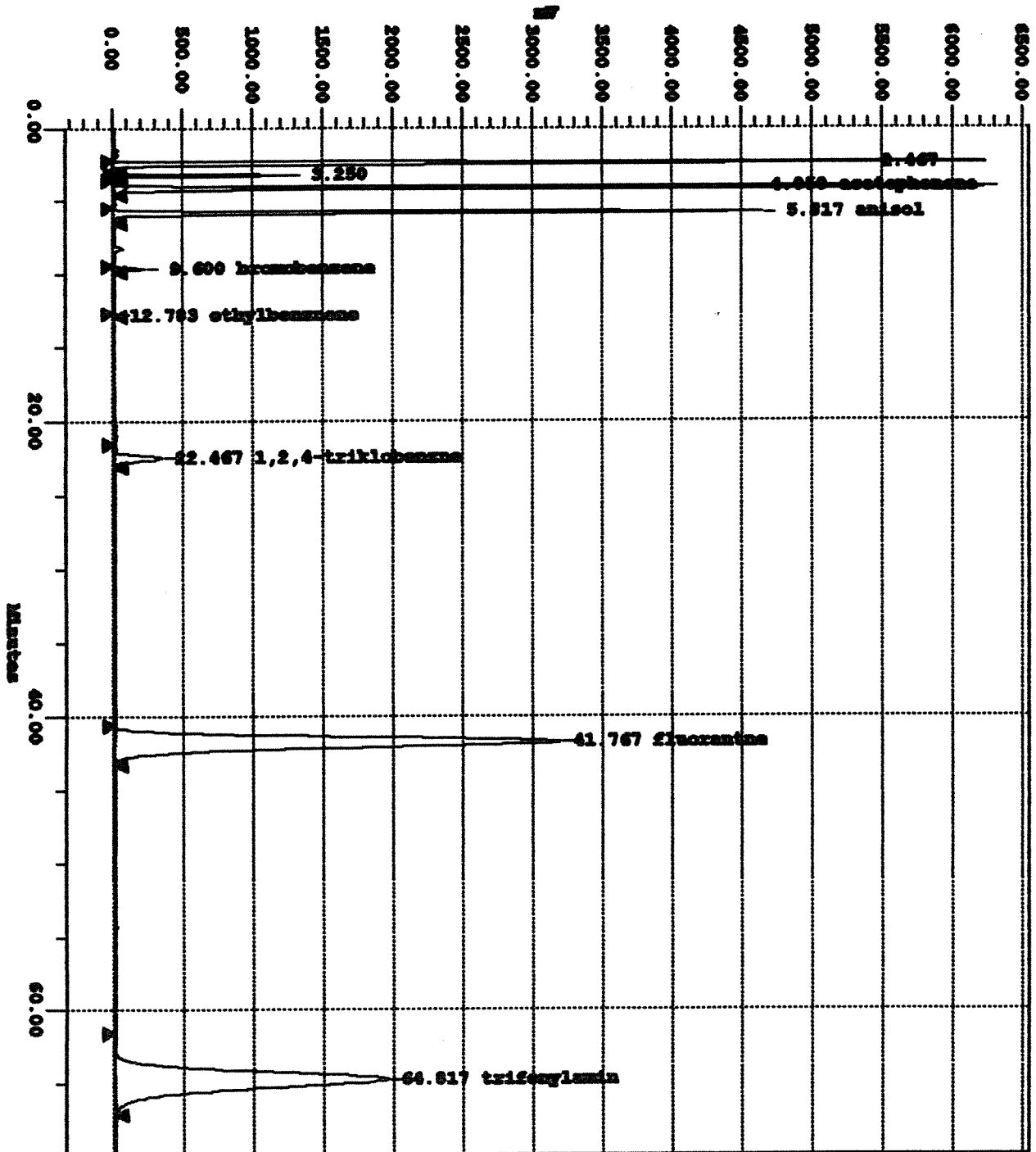
OECD Guideline for Testing of Chemicals. Method 117, adopted 300389: "Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method.

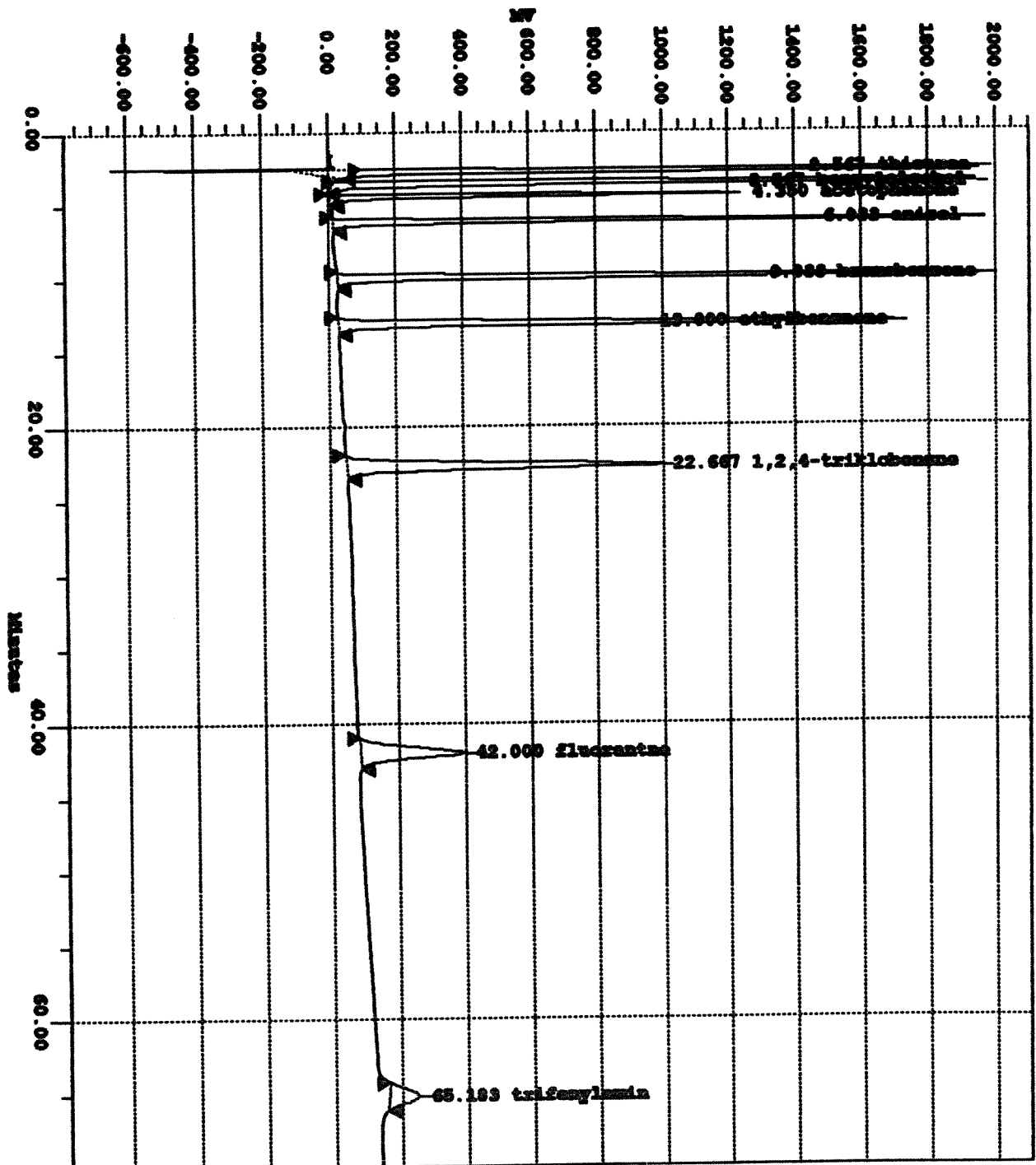
Hynning, P-Å; Bestämning av potentiellt bioackumulerbara substanser i industriella avlopp: separation, identifiering och kvantifiering. Institutet för vatten och luftvårdsforskning, Stockholm december 1993.

Antall vedlegg: 4









TEST RAPPORT

Bioakkumulering OECD 117

Test substans: Blandprøve

Lab. kode: FUZ 2

Metode:

Bestemmelse av potensiell bioakkumulerbarhet i vann er utført med bakgrunn i OECD metode 117 "OECD guideline for testing of chemicals, Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method."

Analytiske betingelser:

Instrument: Waters HPLC med en Waters 490 Programmable Multiwavelength Detector og en Waters 410 Refractive Index Detector.
Kolonne: BrownleeLabs, RP-18, Spheri 5, 5µm, 4.6x220 mm.
For kolonne: RP-18.
Væskeshastighet: 1 ml/min
Mobil fase: MeOH/H₂O, 70:30 (v/v) pH 2.5 med H₃PO₄
Bølgelengder, UV: Max. plott: 220, 254 and 278 nm, 0.05 AUFS
Sensitivitet, RI: 256
Injeksjons volum: referansestoffer: 10 µl, prøve: 100 µl.
Konsentrasjon: Referanse substanser, ca. 0.5 mg/ml i MeOH/H₂O, 70:30 (v/v)

Referanse stoffer:

Stoff	retensjonstid, R _t , UV detektor	retensjonstid, R _t , RI detektor	log P _{OW} (fra tabell)
Thiourea	2.47 _{t₀}	2.57 _{t₀}	-
Benzylalkohol	3.25	3.57	1.1
Acetofenon	4.05	4.35	1.7
Anisol	5.82	6.03	2.1
Brombenzen	9.60	9.83	3.0
Etylbenzen	12.78	13.00	3.2
1,2,4-triklorbenzen	22.47	22.67	4.2
Fluoranten	41.77	42.00	4.7
Trifenylamin	64.82	65.18	5.7

Dødtiden i systemet ble bestemt ut fra retensjonstiden til thiourea.

Regresjonslinje for UV detektoren: $\log P_{OW} = 2.34 \log k + 2.03$

Regresjonslinje for RI detektoren: $\log P_{OW} = 2.46 \log k + 1.95$

Opparbeiding:

Vannprøve, 500 ml, ble ekstrahert med cycloheksan/dietyler, 70:30 (v/v), 2 x 50 ml. Vannfasen ble surgjort, pH < 2, med konsentrert H₂SO₄, og ekstraksjonen ble gjentatt. Vannfasen ble gjort basisk, pH > 12, med NaOH perler, og ekstraksjonen ble gjentatt. Alle ekstraktene ble samlet, og tørket over Na₂SO₄. Ekstraktet ble deretter dampet inn til ca. 0.2 ml. MeOH, 2 ml, ble tilsatt ekstraktet, og dette ble deretter dampet ned til ca 1 ml. Ekstraktet ble analysert på en HPLC.

Resultat:

Når vannprøven ble gjort basisk, dannet det seg en grønn utfelling. Ekstraktet inneholdt flere komponenter som det var mulig å detektere med UV eller RI detektor.

Retensjons tid (UV)	Beregnet log P _{ow}
2.88 - 6.10	0.2 - 2.4
8.37	2.9
11.60	3.4
Retensjons tid (RI)	Beregnet log P _{ow}
9.63	3.0
23.18	4.2

Konklusjon:

Vannet inneholder flere komponenter som det er mulig å detektere ved hjelp av HPLC/UV eller HPLC/RI. Komponenter med en log P_{ow} verdi over 3.0 forventes å være potensielt bioakkumulerbare. Vannet inneholder noen komponenter med en fordelingskoeffisient over 3.0.

Vannet inneholder bioakkumulerbare komponenter.

NIVA 191294

Torgunn Sætre
Torgunn Sætre
Analytiker

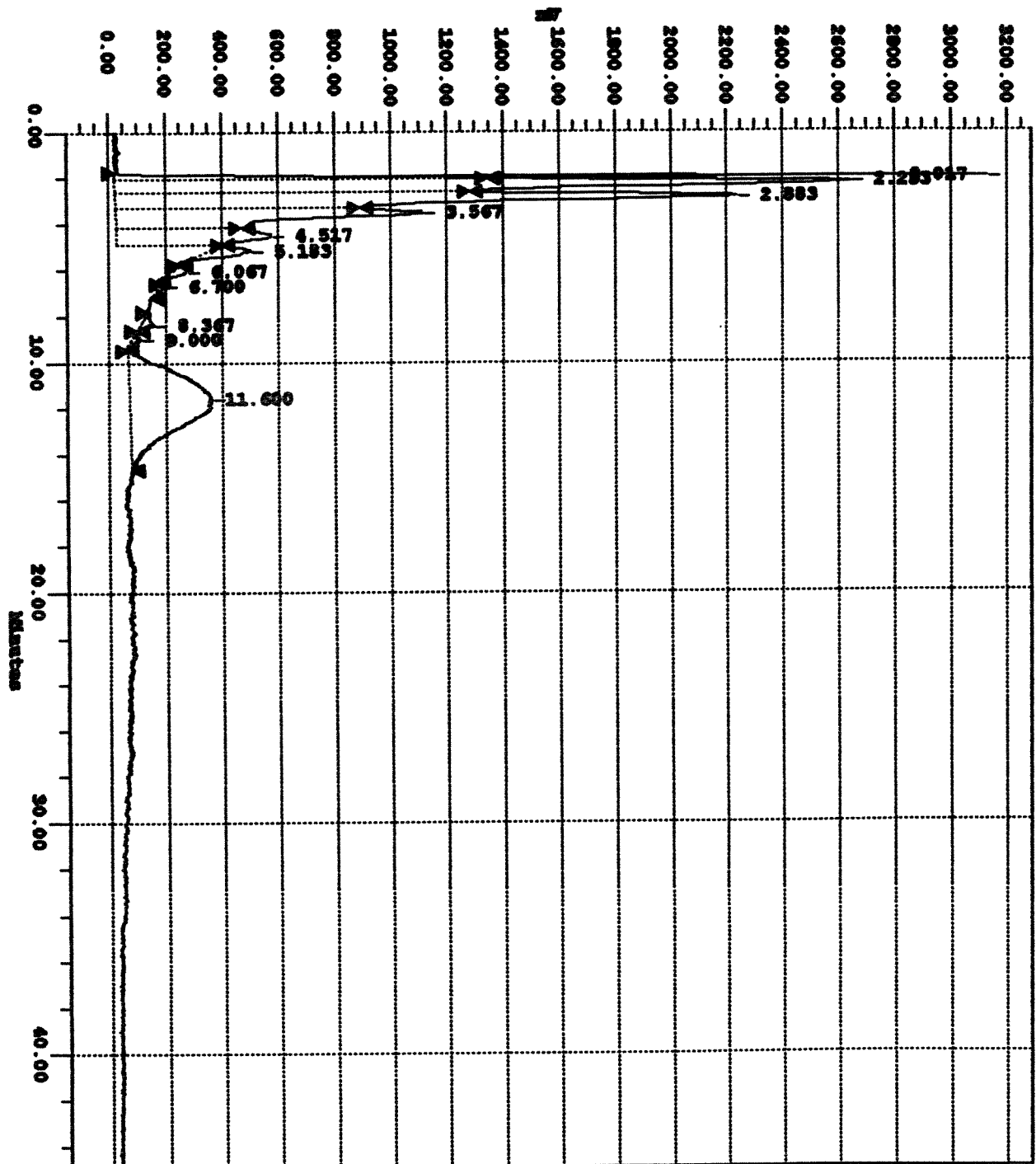
Einar M. Brevik
Einar M. Brevik
Gruppeleder

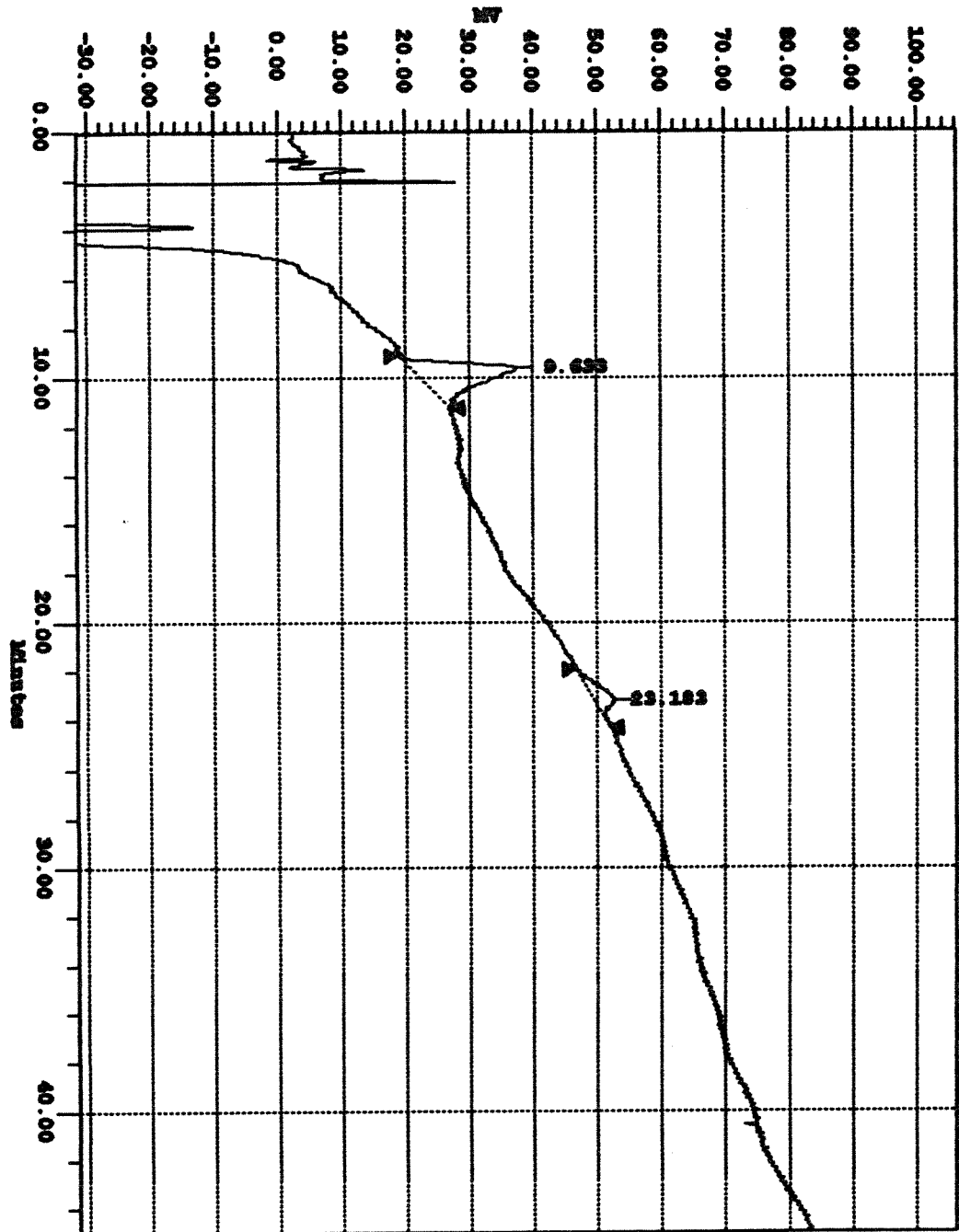
Referanser:

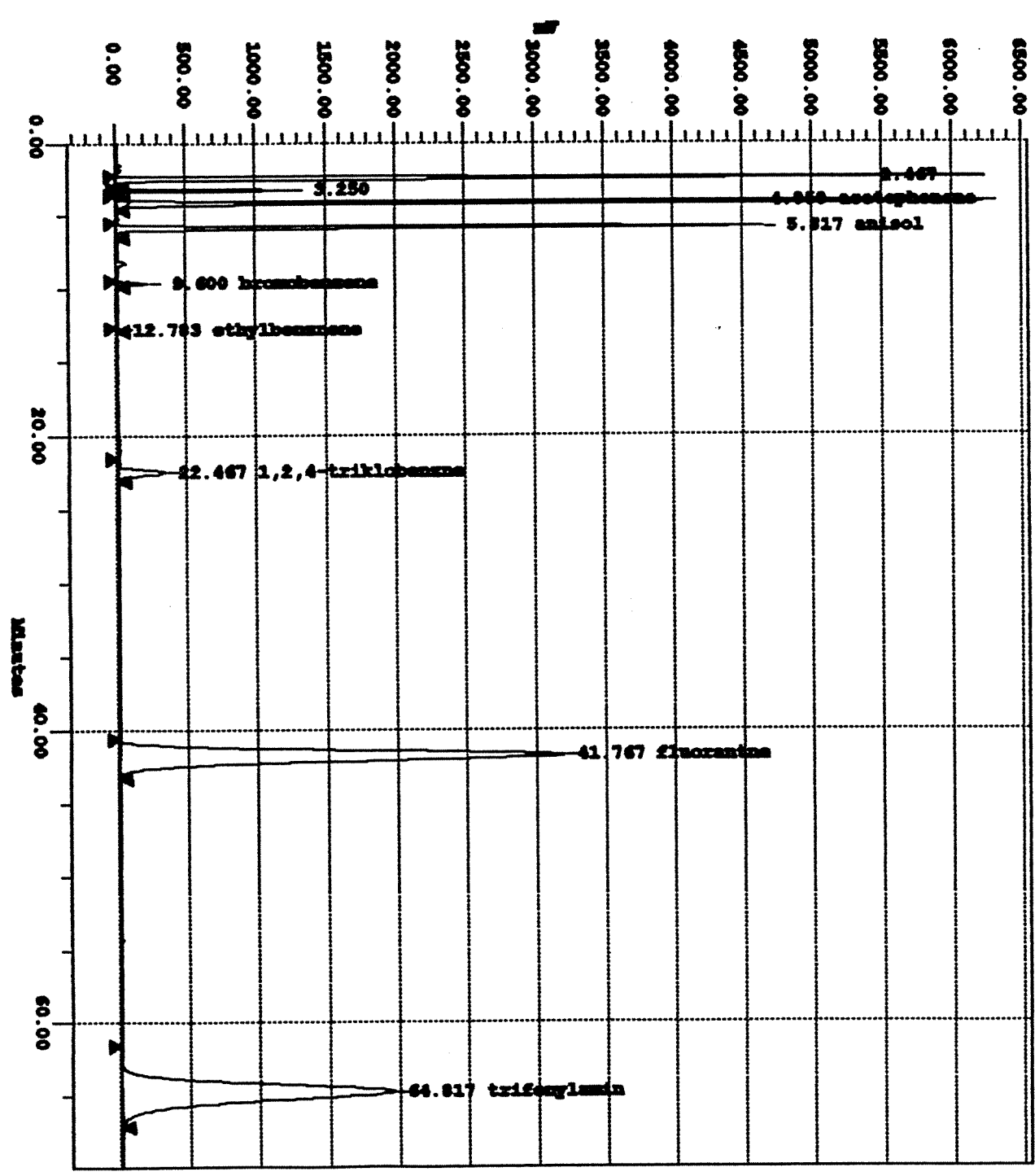
OECD Guideline for Testing of Chemicals. Method 117, adopted 300389: "Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method.

Hynning, P-Å; Bestämning av potentiellt bioackumulerbara substanser i industriella avlopp: separation, identifiering och kvantifiering. Institutet för vatten och luftvårdsforskning, Stockholm december 1993.

Antall vedlegg: 4







Bilag 8. Analyse av organiske mikroforurensninger

NIVA
Postboks 173
Kjelsås
0411 Oslo

Att: Eigil Iversen

Rapport

Deres ref.:
IVE
J.nr. 4363/94
s.nr. o-94260

Vår ref.:
KAM/BHO/HDR
Journal 92-9
Journal 93-41

Direkte innvalg:
22067985

Oslo,
1995-01-25

Oppdrag nr.:
270255.17
Prøveserie:
1994-843

Oppdragets tittel:

ANALYSE AV ORGANISKE MIKROFORURENSNINGER

Sammendrag

Ingen av vannprøvene var toksiske i Microtox-testen ved pH 7. "Blandprøven" var toksisk ved pH 3,6 og ga en EC_{50} -verdi = 9,7 vol% (8,8-10,7). Tallene i parentes angir 95% konfidensintervall. Toksisiteten kan skyldes lav pH i prøven. Det ble påvist meget lavt nivå av EOCl. EOBr ble ikke påvist i askeprøven. Videre ble det i askeprøven påvist 27 av de 70 Priority Pollutants, hvorav 4 var under kvantifiseringsgrensen.

Innledning

Prøver av prosessvann, blandprøve (vann) og flyveaske ble mottatt fra NOAH Norsk Avfallshåndtering AS 08.12.94 for analyse av Priority Pollutants (PP 70), EOCl/EOBr samt Microtox-test av vannprøvene. Askeprøven ble analysert for EOCl/EOBr og PP 70 og vannprøvene ble testet for toksisitet. Innholdet av forurensningsnivået i askeprøven skulle vurderes før det tas stilling til om vannprøvene også skal analyseres for PP og ekstraherbart organisk bundet halogen (EOCl/EOBr).

Eksperimentelt

Analyse av PP 70

Fra askprøven, Limsnr. 1994-843-003, : " Aske NOAH 28/11-1994, 0-94260" ble det tatt ut ca 15 g. Til prøven ble det tilsatt deutererte interne standarder, ekstrahert basisk og surt med diklormetan og analysert vha gasskromatograf / massespektrometer (GC/MS).

Resultat

Resultatene gitt i mg/kg tørrvekt er vist i Tabell 1. 27 av de 70 Priority Pollutants forbindelsene ble funnet i prøven, hvorav 4 var under kvantifiseringsgrensen. Kvantifiseringsgrensene står oppført i Tabell 2. De er ca 0.01 mg/kg for de fleste komponentene.

I denne type prøver, aske, sot o.l., kan organiske forbindelser være så fast absorbert i prøvematerialet at de kan være vanskelige å ekstrahere. Derfor kan vi ikke utelukke at mengdeangivelsene av de forbindelsene som er funnet i prøven er for lave, eller at det er forbindelser i prøven som ikke er blitt påvist.

Figur 1 viser et GC/MS-kromatogram av prøven. Metodebeskrivelse er vedlagt (vedlegg 1).

Analyse av EOCi/EOBr

Fra askeprøven ble det tatt ut ca 15 g som ble ekstrahert med en blanding av upolart/polart løsningsmiddel. Den upolarer fasen ble isolert og rensert for uorganisk halogen ved vasking med vann og nitratholdig vann. En delprøve av det rensede ekstraktet ble analysert for ekstraherbart organisk bundet klor og brom ved nøytronaktiveringsanalyse (NAA). Ca 1 g av askeprøven ble tatt ut til tørrstoffbestemmelse.

Resultat

Askeprøven inneholdt 0,33 µg/g ts EOCl og <0,30 µg/g ts EOBr.

Microtox bestemmelse av vannprøvene

To vannprøver , Limsnr.1994-843(1-2) ble analysert for toksisitet med Microtox. Prøvene var merket: "Prosessvann" og Blandprøve fra forsøk tatt ut 28.11.94".

Eksperimentelt

Begge prøvene inneholdt noe bunnfall og dette ble fraseparert ved sentrifugering. pH i begge prøvene var 3,6.

Det optimale området for Microtox-bakteriene er pH 6,8-7,2. Fast prosedyre er at pH derfor justeres innen dette området før målinger med Microtox.

Nøytralisering av "Blandprøven" med natriumhydroksyd til pH 7 ga kraftig utfelling.

Utfellingen ble fjernet ved sentrifugering og Microtox bestemmelse ble utført på supernatanten. Etter avtale med Oppdragsgiver ble det også parallelt målt på "Blandprøven" uten justering av pH, ved pH 3,6.

Justering av pH til 7 i "Prosessvann" ga ingen utfellinger.

Ved denne undersøkelsen ble to forskjellige Microtox-metoder benyttet, henholdsvis Standardmetoden (for toksiske prøver), se vedlegg 2 og 100% Screeningmetoden (for lite toksiske prøver der EC₅₀-verdien ikke kan måles), se vedlegg 3. "Blandprøven" målt ved pH 3,6 var så toksisk at den var målbar med standardmetoden. "Prosessvann" og "Blandprøven" målt ved pH 7 var så lite toksiske at 100% Screeningmetoden ble benyttet.

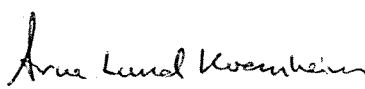
Resultat og diskusjon

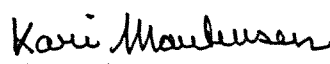
Resultatene er gitt i testrapportene 1, 2 og 3

Ingen av prøvene var toksiske i Microtox-testen ved pH 7.

"Blandprøven" var toksisk ved pH 3,6 og ga en EC₅₀-verdi= 9,7 vol% (8,8-10,7) Tallene i parentes angir 95% konfidensintervall. Toksisiteten kan skyldes lav pH i prøven. Tallverdien virker dessuten ikke pålitelig fordi dose/responskurven er meget steil. (se vedlagte Microtox data sheet).

Med hilsen
SINTEF Industriell kjemi


Arne Lund Kvernheim
Laboratorieleder
Seksjon for Miljøteknologi og analyse


Kari Martinsen
Prosjektleder

Prosjektmedarbeider:

Ans. for PP: Hilde Drangsholt
Ans. for Microtox: Berit Holestøl
Ans. for EOCl/EOBr Kari Martinsen

Vedlegg:
Tabell 1. og 2. PP resultater og PP kvantifiseringsgrenser
Vedlegg 1. PP metode
Fig 1. GC/MS kromatogram av askeprøven
Vedlegg 2. Microtox Standardmetode
Vedlegg 3. Microtox 100%-Screening metode
Vedlegg 4. Microtox data sheet
3 Testrapporter Microtox testing

Spesielle betingelser

Resterende prøvemateriale oppbevares på SINTEF Industriell kjemi i 6 måneder etter at oppdraget er utført om ikke annet avtales med oppdragsgiver. Analyseresultater rapportert i dette dokument er frembragt ved analyse av de anførte prøver i den stand de ble mottatt ved SINTEFs analyselaboratorium. SINTEF tar intet ansvar for oppdragsgivers bruk av resultatene eller for konsekvenser av slik bruk. *Delvis* kopiering av denne rapport er ikke tillatt uten skriftlig samtykke fra SINTEF.

Tabell 1. Priority Pollutants i askeprøve NOAH 28/11-1994. 0-94260 (mg/kg ts)

Mono og bicykliske aromater:

Benzen.....	0,08
Toluen	0,33
Etylbenzen	0,18
m-/p-Xylen).....	1,12
o-Xylen	0,64
Styren	*
Naftalen.....	0,21
2-Metylnaftalen	0,04
1-Metylnaftalen	0,02
2,3-Dimetylnaftalen	
2,3,5-Trimetylnaftalen	
Bifenylyl	0,03

Polycykliske aromatiske hydrokarboner:

Dibenzofuran.....	0,05
Fenantren	0,25
Dibenzotiofen	0,01
Pyren	0,10
Fluoranten.....	0,19
Benzo(b)fluoren	
Benzo(a)antracen	
Krysen/Trifenylen	
Benzo(e)pyren	
Benzo(a)pyren	
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	
Benzo(ghi)perylene	
Benzo(b/j/k)fluoranten	

Klorerte aromater:

Klorbenzen	
1,3-Diklorbenzen	
1,4-Diklorbenzen	
1,2-Diklorbenzen	
1,2,4-Triklorbenzen	
Pentaklorbenzen.....	0,05
Heksaklorbenzen.....	0,05
Oktaklorstyren	
Tetraklorbifenylyl	
Pentaklorbifenylyl	
Heksaklorbifenylyl	

Aromatiske nitrogen-forbindelser:

Nitrobenzen

Fosfat-estere:

Tri-n-butylfosfat
Trifenylylfosfat
Triakresylfosfat

Fenoler:

Fenol	0,09
o-Kresol	
m-/p-Kresol	
2-Nitrofenol.....	*
p-Nonylfenol	
2,4,6-Triklorfenol	0,05
Pentaklorfenol.....	*
Tetraklorguajakol	

Pesticider:

Lindan
4,4'-DDE
4,4'-DDD
4,4'-DDT

Ftalater/adipater:

Dimetylyftalat	
Dietylyftalat.....	*
Di-n-butylftalat	0,08
Butylbenzylftalat	
Di-(2-etylheksyl)ftalat	4,0
Di-(2-etylheksyl)adipat	

Halogenerte alifater:

Diklorometan.....	0,15
Kloroform	
Bromdiklorometan	
Dibromdiklorometan	
Bromoform	
Tetraklorometan	0,03
Trikloretan	
1,1,1-Trikloretan.....	0,03
1,1,2-Trikloretan	
Tetrakloreten	
Heksakloreten	

Etere:

Dioksan

*: Mengden er under kvantifiseringsgrensen.

!: Mengden er over kvantifiseringsgrensen.

Tabell 2. Kvantifiseringsgrenser for Priority Pollutants i aske (mg/kg ts)

Mono og bicykliske aromater:

Benzen.....	0,05
Toluen	0,05
Etylbenzen	0,01
m-/p-Xylen.....	0,01
o-Xylen.....	0,01
Styren	0,01
Naftalen.....	0,01
2-Metylnaftalen	0,01
1-Metylnaftalen	0,01
2,3-Dimetylnaftalen.....	0,01
2,3,5-Trimetylnaftalen.....	0,01
Bifenyl	0,01

Polycykliske aromatiske hydrokarboner:

Dibenzofuran.....	0,01
Fenantren	0,01
Dibenzotiofen	0,01
Pyren	0,01
Fluoranten.....	0,01
Benzo(b)fluoren.....	0,01
Benzo(a)antracen.....	0,01
Krysen/Trifenylen	0,01
Benzo(e)pyren	0,01
Benzo(a)pyren	0,01
Indeno(1,2,3-c,d)pyren.....	0,01
Benzo(ghi)perylene.....	0,01
Benzo(b/j/k)fluoranten.....	0,01

Klorerte aromater:

Klorbenzen.....	0,01
1,3-Diklorbenzen	0,01
1,4-Diklorbenzen	0,01
1,2-Diklorbenzen	0,01
1,2,4-Triklorbenzen	0,01
Pentaklorbenzen.....	0,05
Heksaklorbenzen.....	0,05
Oktaklorstyren	0,05
Tetraklorbifenyl.....	0,1
Pentaklorbifenyl	0,1
Heksaklorbifenyl.....	0,1

Aromatiske nitrogen-forbindelser:

Nitrobenzen.....	0,01
------------------	------

Fosfat-estere:

Tri-n-butylfosfat.....	0,05
Trifenyfosfat.....	0,05
Trikresylfosfat.....	0,05

Fenoler:

Fenol	0,01
o-Kresol	0,01
m-/p-Kresol	0,01
2-Nitrofenol.....	0,01
p-Nonylfenol.....	0,01
2,4,6-Triklorfenol	0,01
Pentaklorfenol.....	0,05
Tetraklorguajakol	0,05

Pesticider:

Lindan	0,01
4,4'-DDE	0,01
4,4'-DDD.....	0,01
4,4'-DDT	0,01

Ftalater/adipater:

Dimetylfталат	0,1
Dietylfталат.....	0,1
Di-n-butylftalat	0,1
Butylbenzylftalat	0,1
Di-(2-etylheksyl)ftalat	1,0
Di-(2-etylheksyl)adipat	0,1

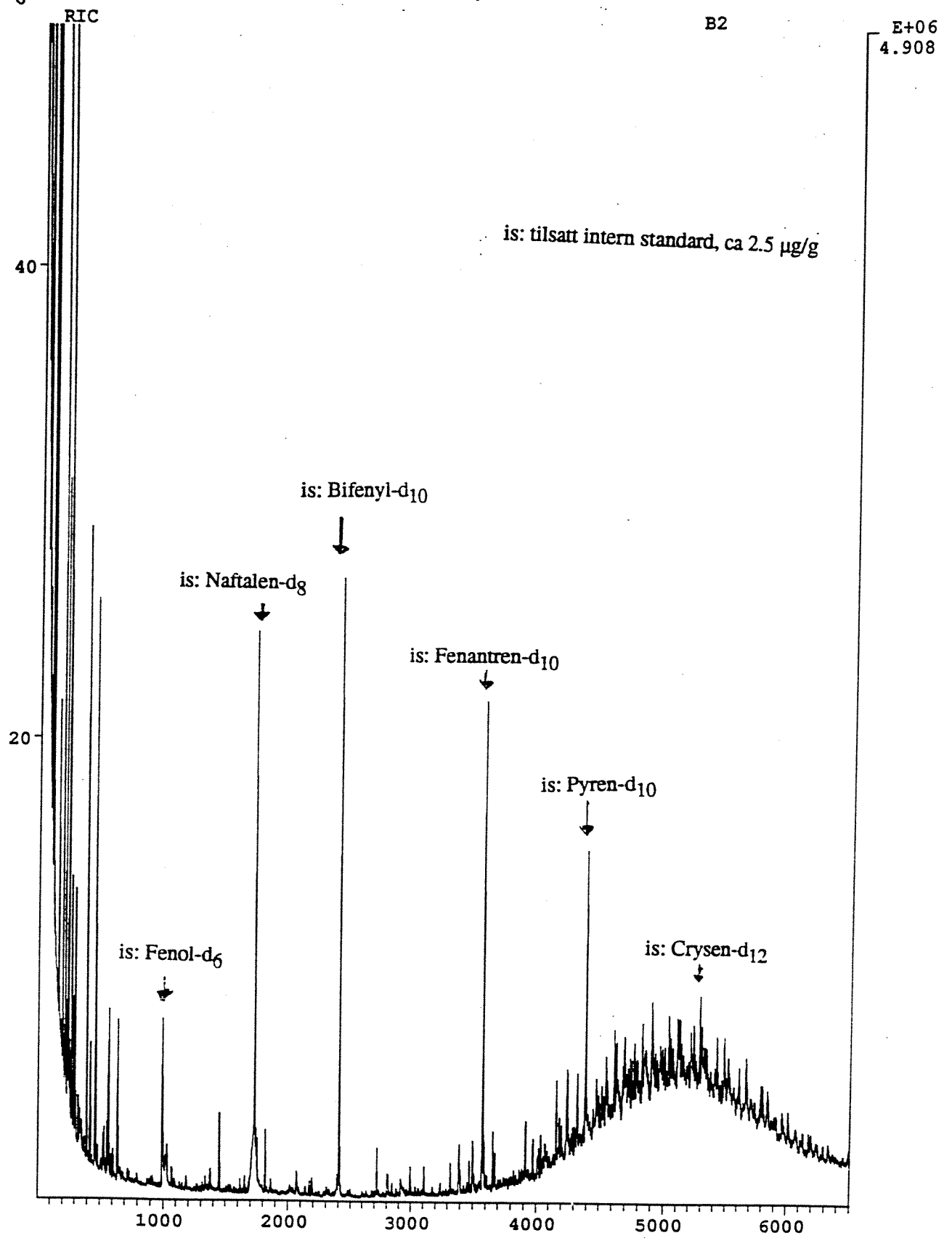
Halogenerte alifater:

Diklorometan	0,05
Kloroform.....	0,05
Bromdiklorometan	0,05
Dibromklormetan.....	0,05
Bromoform	0,05
Tetraklorometan	0,1
Trikloreten.....	0,01
1,1,1-Trikloreten.....	0,03
1,1,2-Trikloreten.....	0,05
Tetrakloreten.....	0,03
Heksakloreten.....	0,1

Etere:

Dioksan	0,5
---------------	-----

Fig.1



Figur 1. GC/MS kromatogram av askeprøve "NOAH 28/11-1994, 0-94260"

Vedlegg 1

Analysevedlegg:

Priority Pollutants i jord/sediment/slam/aske

Ca 15 g prøve ble tilsatt deutererte standarder av toluen, naftalen, bifenyl, phenanthren, pyren, crysen og fenol, 25 µg av hver. Prøven ble først ekstrahert basisk (pH 12) med 2 x 50 ml dest. vann. Vannekstraktet ble ekstrahert basisk og surt med diklormetan (DCM-1). Sediment-fasen ble surgjort med 1N svovelsyre til pH-2 og ekstrahert med med 2 x 50 ml vann/ metanol (1:1). Vann/metanol-fasen ble ekstrahert med diklormetan (DCM-2). Til slutt ble sediment-resten ekstrahert med 2 x 25 ml diklormetan (DCM-3). De tre DCM-ekstraktene ble slått sammen, dampet ned til 1 ml og analysert med GC/MS.

De halogenerte alifatene ble analysert med Headspace-GC/MS teknikk.

INSTRUMENTBETINGELSER:

Massespektrometer:	Finnigan MAT SSQ 700
Gasskromatograf:	Varian 3400
Datasystem:	DecStation 5000/133
GC-kolonne:	30m x 0.25mm, 0.25 µm DB-5ms

Temperaturer:

Kolonne:	30 °C (2min)-4°C/min-320 °C(20min)
Injektor:	270 °C
Interface:	270 °C
Ionekilde:	150 °C
Bæregass:	Helium
Ionisering:	70 eV
Scan frekvens:	0.6 sec/scan
Masseområde:	35-400
Injeksjon:	1 µl splitless

Identifikasjon og kvantifisering:

Priority Pollutants-komponenter identifiseres og kvantifiseres vha. standardløsninger. Forbindelsene blir bestemt ved å integrere molekylionprofilene og sammenligne disse med tilsvarende profiler i referanseforbindelsene.

Vedlegg 2

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."

Vedlegg 3

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 $\text{InSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Følgende formel ble benyttet ved utregningen:

Lysreduksjon i %:

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

Vedlegg 4

MICROTOX(r) DATA SHEET

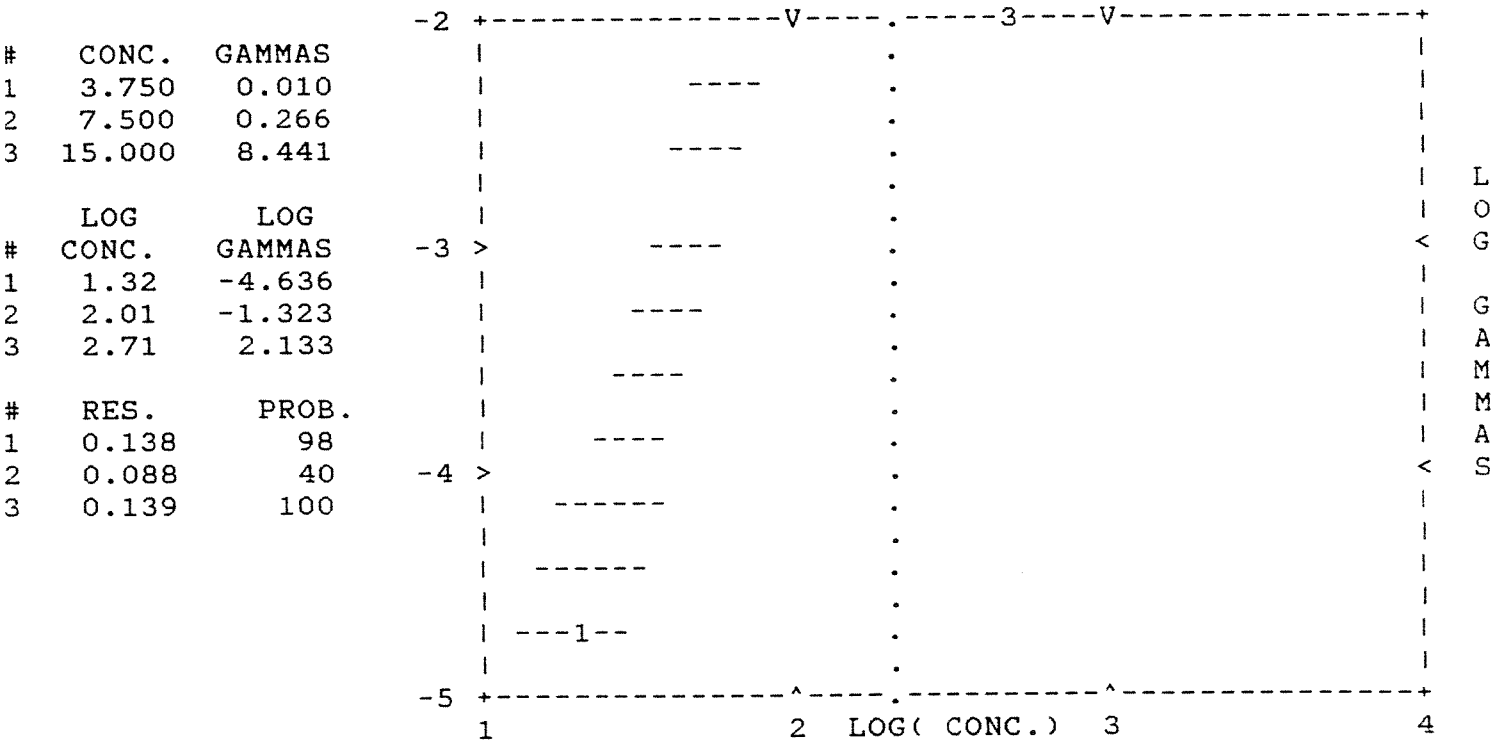
Blankprøve tatt 28.11.94, pH=3,6, 94-843-2, 5min eksp.

PAIR #	CONC.	Io/It	G-OBS	G-EST
1	3.750	69.0/ 68.7	0.010	0.009
2	7.500	63.5/ 60.8	0.266	0.279
3	15.000	63.4/ 48.4	8.441	8.242

BLANK Bo/Bt= 66.2 / 64
 BLANK RATIO= 0.9668

EC 50 = 9.738 (8.842 TO 10.725)
 EC 20 = 7.331 (6.716 TO 8.003)
 EC 80 = 12.935 (11.453 TO 14.608)

R = 0.99993 SLOPE = 0.2048 INTERCEPT = +2.2760



MICROTOX is a Registered Trade Mark of the Microbics Corporation.

TESTRAPPORT

Microtox, 100% screening - test
med luminescerende (lysutsendene) bakterier
(for lavtoksiske stoffer)

Prøve: Blandprøve fra forsøk 28.11.94
SINTEF - kode: 1994-843-2
Oppdragsnr:270255.17
Anm: pH i prøven justert fra 3,6 til 7,0 med 2 n NaOH, utfelling fraseparert og måling tatt på supernatanten.
Prøve mottatt: 8.12.94

Testdata:

Apparatur: Testen ble utført på Microtox modell 2055, Beckman Instruments (fotometer og termostatstyrte inkubasjonskamre)

Metode: Microtox Application Note M-111, Microtox Corp.1989. Metoden ble benyttet fordi prøven var spesielt lavtoksisk slik 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.

Testorganisme: Photobacterium Phosphoreum (bakteriebatch nr.innkjøpt frysetørret fra Microbics Corp. USA.) Bakteriene ble suspendert i dejonisert vann like før bruk.

Testmedium / Temperatur: Natriumklorid, 2% løsning / 15°C

pH-justering: pH justert med 2n NaOH fra 3.6 til 7.0

Utførelse: Luminescensen fra bakteriene ble målt med fotometer i en 93,8% saltjustert prøve (3 paralleler av prøven, 3 paralleler av blind dvs.bakteriekulturen i 2% natriumkloridløsning) Eksponeringstiden var 5 min.

Beregninger :
$$\text{Lysminskning } A = \frac{\bar{X}_{\text{blind}} - \bar{X}_{\text{prøve}}}{\bar{X}_{\text{blind}}} \times 100$$

Resultater:

Prøven er ikke toksisk

Arne Lund Kvernheim
Arne Lund Kvernheim
Laboratorieleder

Lysminskning

15 min. eksponering
0 %

Kontrollstoff: ZnSO₄·7H₂O=3,63 mg/l (3,05-4,3)

Berit Holestøl
Berit Holestøl
Testansvarlig

TESTRAPPORT

Microtox, 100% screening - test
med luminescerende (lysutsendene) bakterier
 (for lavtoksiske stoffer)

Prøve: **Prosessvann**
 SINTEF - kode: 1994-843-1
 Oppdragsnr: 270255.17
 Anm: Ingen utfelling ved pH justering.
 Prøve mottatt 8.12.94

Testdata:

Apparatur: Testen ble utført på Microtox modell 2055, Beckman Instruments (fotometer og termostatstyrte inkubasjonskamre)

Metode: Microtox Application Note M-111, Microtox Corp. 1989. Metoden ble benyttet fordi prøven var spesielt lavtoksisk slik 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.

Testorganisme: Photobacterium Phosphoreum (bakteriebatch nr. innkjøpt frysetørret fra Microbics Corp. USA.) Bakteriene ble suspendert i dejonisert vann like før bruk.

Testmedium / Temperatur: Natriumklorid, 2% løsning / 15°C

pH-justering: Prøven justert fra pH 3.6 til 7,0

Utførelse: Luminescensen fra bakteriene ble målt med fotometer i en 99% saltjustert prøve (3 paralleller av prøven, 3 paralleller av blind dvs. bakteriekulturen i 2% natriumkloridløsning.) Eksponeringstiden var henholdsvis 5 min. og 15 min.

Beregninger : Lysminskning $A = \frac{\bar{X}_{\text{blind}} - \bar{X}_{\text{prøve}}}{\bar{X}_{\text{blind}}} \times 100$

Resultater:

Prøven var ikke toksisk

Lysminskning
15 min. eksponering
0 %

Berit Holestøl
 Berit Holestøl
 Prosjektleder

Kontrollstoff: ZnSO₄·7H₂O=3,63 mg./l (3,05-4,3)
Arne Lund Kvernheim
 Arne Lund Kvernheim
 Laboratorieleder

TESTRAPPORT

Microtox - test

Akkutt toksisitet med luminescerende (lysutsendene) bakterier

ISO/TC 147/SC 5/WG 1 N 110

Prøve: Blandprøve fra forsøk 28.11.94
SINTEF - kode:1994-843-2
Oppdragsnr:270255.17
Anm: pH ble ikke justert før måling med microtox og var 3,6.
Prøve mottatt: 8.12.94

Testdata:

Apparatur: Testen ble utført på Microtox modell 2055, Beckman Instruments (fotometer og termostatstyrte inkubasjonskamre)

Testorganisme: Photobacterium Phosphoreum (bakteriebatch nr.innkjøpt frysetørret fra Microbics Corp. USA.) Bakteriene ble suspendert i dejonisert vann like før bruk.

Testparameter: Luminescens som funksjon av prøvekonsentrasjon.

Testmedium / Temperatur: Natriumklorid, 2% løsning / 15°C

pH-justering: pH ble ikke justert og var 3,6.

Utførelse: Luminescensen fra bakteriene ble målt med fotometer før og etter at bakteriene ble eksponert for forskjellige prøvekonsentrasjoner. (45%-22,5%-11,25% og 5,63%) Eksponeringstiden var henholdsvis 5 min.

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

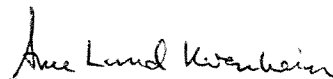
EC₅₀-verdi: Den konsentrasjon av prøven som gir 50 % lysreduksjon i forhold til bakteriekulturen uten prøve.

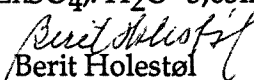
Resultater:

Prøven er toksisk og kan skyldes lavt pH i prøven (pH 3,6)

EC ₅₀ 5 min. eksponering
9,7vol% (8,8-10,7)

Tallene i parentes angir 95 % konfidensintervall
Kontrollstoff: ZnSO₄·7H₂O=3,63mg/l (3,05-4,3)


Arne Lund Kvernheim
Laboratorieleder


Berit Holestøl
Testansvarlig

Bilag 9. Nedbytbarhetstester

NIVA



TEST RAPPORT

Norsk
Institutt
for
Vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo
Tel: 22 18 51 00
Fax: 22 18 52 00

Nedbrytbarhet i sjøvann

OECD 306 Closed bottle test

Kunde: Norsk avfallsbehandling AS 3081 Holmestrand

Test produkt: Blandprøve av avløpsvann

Lab. kode: B157/1

Prøve mottatt: 28.11. 1994 **Lagringsbetingelser:** 2-4 °C.

Test periode: 27.februar til 6. mars 1995

Testbetingelser:

- Apparatur:** 300 mL SBW-glassflasker med NS 19 glasspropp.
- Sjøvanns-
medium:** Vann med salinitet 34 ‰, tatt fra 60 m dyp, den 24.02. og lagret ved 20 °C i 3 døgn før bruk. Anvendt sjøvann ble sifonert over i en målekolbe for å minimalisere partikkelinnholdet, og tilsatt standard saltløsninger.
- Nærings-
løsning:** OECD 301 Standard saltløsninger, 1 mL/L. Ammonium: 0,13 mg N/L testløsning.
- Inokulum:** Mikroorganismer som var naturlig tilstede i sjøvannet.
Kimtall bestemt etter NS 4791: $1,8 \cdot 10^5$ pr. mL
- Inkubasjon:** Temperatur: 20 ± 1 °C. Varighet: 7 dager.
- pH:** Start 7,8 Slutt: 7,8
- Referense:** Anilin, 2,0 mg C/l.
- Giftighets-
kontroll:** Anilin, 2,0 mg C/l + 20 % avløpsvann i testmedium

Preparering av prøve:

Avløpsvannet ble tilsatt konsentrert NaOH til pH 8.8 og kontinuerlig luftet i ca. 20 timer. En Wisa luftpumpe og et gassfordelingsrør ble benyttet. Til luftesystemet var det påmontert en gassvaskeflaske med destillert vann, som skulle øke fuktigheten og redusere avdunstningen fra prøven under selve luftingen. Etter sedimentering av utfelt jernholdig slam ble vannfase dekantert av og filtrert gjennom Whatman GF/C filter. Avløpsvannet ble blandet med luftet sjøvannsmedium i forhold 1:5 (20 %). Parallele flasker ble tilsatt HgCl_2 for å avsløre abiotisk oksygenforbruk.

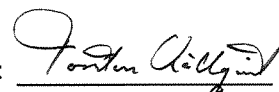
Resultater:

Teststoff	BOD ₇	DOC ₀	Nedbrytningsgrad:
Blandprøve, avløpsvann	>32 mg/l	13,4 mg/l	$D \% = \frac{>32 \cdot 100}{ThOD(2,67 \cdot 13,4)} \approx 100$

Oslo, den 14. mars 1995

Testet av: 
Harty Efraimsen

Kvalitetsansvarlig:


Torsten Källqvist

ANALYSER OG RESULTATER:

Test periode: 27.februar til 6. mars 1995

Test produkt: Blandprøve, Avløpsvann

Lab. kode: B157/1

Oksygenbestemmelse

Metode : elektrode

			Oksygenforbruk mg /L etter n dager						
			0 dag		7 dager		14 dager		
			Avlest	korr.	Avlest	korr.	Avlest	korr.	
Blank	Fl. nr.								
Sjøvann 3,4 % tilsatt OECD mineral-løsninger	B17	b1	8,54	6,99	8,17	6,68	7,56	6,18	
	B33	b2	8,54	6,99	7,95	6,50	7,95	6,50	
	B67	b3	8,54	6,99	8,06	6,59			
		B snitt		6,99		6,59			6,34
Teststoff Sjøvann tilsatt OECD mineral-løsninger	A3	S1	8,46	6,92	0,03	0,02			
	A1	S2	8,35	6,83	0,03	0,02			
		S snitt		6,88		0,02			
Referanse, Anilin 2,0 mg C/L Sjøvann tilsatt OECD mineral-løsninger	B28	R1	8,51	6,96	2,13	1,74	1,92	1,57	
	B57	R2	8,51	6,96	2,18	1,78	2,04	1,67	
		R snitt	8,51	6,96	2,16	1,76	1,98	1,62	
Giftighetstest Anilin + 20 % teststoff	B4	G1	8,44	6,90	0,05	0,04			
	B48	G2	8,41	6,88	0,05	0,04			
		G snitt		6,89		0,04			
Abiotisk kontroll	A221		8,52	6,97	8,35	6,83			
	A271		8,54	6,98	8,46	6,92			

Oksygenforbruk:

Oksygenforbruk		7 dager	14 dager
Teststoff (avløpsvann fortynnet 1:5)	S - B	6,46	
Beregnet forbruk i uforynnet prøve		> 32 mg/L	
Referanse (anilin)	R - B	4,81	4,70

% nedbrytning:

$$\text{Teststoff: } D \% = \frac{> 32 \cdot 100}{\text{ThOD}(2,67 \cdot 13,4)} \approx 100$$

$$\text{Referanse, anilin 2,587 mg/L: } D \% = \frac{4,7 \cdot 100}{\text{ThOD}(3,09 \cdot 2,587)} = 59$$

Analytiske betingelser:

Biokjemisk oksygenforbruk i testløsningen er bestemt med oksygen probe, (WTW OXI 2000) målt ved start og slutt. NO₃-N er analysert etter NS 4745 (Autoanalyser Method).

REFERENSE:

2.OECD Guideline for Testing of Chemicals, 306 "Closed bottle test," Biodegradability in Seawater. Adopted: 1992.

NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2725-3