

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

9296 Tromsø
Telefon (47) 77 75 03 00
Telefax (47) 77 75 03 01

| | | |
|---|---------------------------------------|------------------|
| Tittel Vurdering av miljørisiko ved utslipp av avløpsvann fra Arizona Chemical AS, Greaker | Løpenr. (for bestilling) 4349/2001 | Dato 28.02.01 |
| | Prosjektnr. Undernr. 20226 | Sider Pris 48 |
| Forfatter(e) Torsten Källqvist Torulv Tjomsland | Fagområde 37 | Distribusjon |
| | Geografisk område ØST | Trykket NIVA |

| | |
|---|-------------------|
| Oppdragsgiver(e) Arizona Chemical AS | Oppdragsreferanse |
|---|-------------------|

Sammendrag

Arizona Chemical AS utvinner kjemiske produkter ved destillasjon av tallolje. Avløpsvannet fra produksjonen inneholder en rekke organiske forbindelser med opprinnelse fra tømmer (harpikssyrer, fettsyrer, steroler, terpenener og fenoler). Etter en kjemisk behandling slippes avløpsvannet ut i Glomma ved Greaker via en utslippsledning med diffusor på ca. 9 meters dyp. Avløpsvannet er surt (pH 3), har et høyt kjemisk oksygenforbruk (ca. 5000 mg/l) og er toksisk for vannlevende organismer (LC₅₀ og EC₅₀-verdier fra 0.55-1.96 %). Utslippsmengden er ca. 120 m³/døgn. Tidligere undersøkelser har vist at toksisiteten reduseres ved biologisk nedbrytning. En ny nedbrytbarhetstest viste at 84% av løst organisk karbon i avløpsvannet ble brutt ned i løpet av 28 døgn ved 20 °C. Også fraksjonen med fettløselige og potensielt bioakkumulerbare stoffer ble sterkt redusert ved nedbrytning. En enkel spredningsanalyse viser at kun et meget begrenset område av elven i form av en smal sektor nedstrøms utslippspunktet vil være berørt av konsentrasjoner som kan gi toksiske effekter. Lengden av denne sektor er beregnet til ca. 200 m for akutt toksisitet og 300 m for kronisk toksisitet ved minste vannføring i Glomma. Hovedsakelig stasjonære organismer (bunndyr, planter, begroingsalger) ventes bli berørt i dette området. Skadevirkninger som følge av bioakkumulering av toksiske komponenter er vurdert som usannsynlige, fordi både avløpsvannets toksisitet og innhold av fettløselige (potensielt bioakkumulerbare) organiske komponenter reduseres sterkt ved biologisk nedbrytning.

| | |
|--|--|
| <p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Avløpsvann 2. Treforedling 3. Toksisitet 4. Nedbrytbarhet | <p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Wastewater 2. Wood processing industry 3. Toxicity 4. Degradation |
|--|--|


Prosjektleder


Forskningsleder
ISBN 82-577-3984-7


Forskningssjef

**Vurdering av miljørisiko ved utslipp av avløpsvann
fra Arizona Chemical AS**

Forord

Arizona Chemical AS. har bedt NIVA om å foreta en vurdering av den miljørisiko som utslippet av avløpsvann fra bedriften til Glomma ved Greaker representerer. Vurderingen er basert på tidligere undersøkelser og analyser av avløpsvannet i perioden 1992-2000 og øvrig relevant informasjon som er stilt til rådighet av bedriften.

Supplerende karakterisering av avløpsvannets biologiske nedbrytbarhet er utført av Harry Efraimsen. Bestemming av potensielt bioakkumulerbare forbindelser før og etter nedbrytning er utført av Åse Kristine Gudmunsen Rogne og Torgunn Sætre.

Oslo, 28.02. 2001

Torsten Källqvist

Innhold

| | |
|--|-----------|
| Sammendrag | 5 |
| Summary | 6 |
| 1. Bakgrunn | 7 |
| 2. Karakterisering av avløpsvannet | 8 |
| 2.1 Kjemisk karakterisering | 8 |
| 2.2 Toksisitet | 9 |
| 2.3 Nedbrytbarhet | 11 |
| 2.4 Bioakkumulering | 11 |
| 2.5 Økotoksikologiske egenskaper til kjente komponenter i avløpsvannet | 12 |
| 3. Supplerende tester | 15 |
| 4. Beskrivelse av resipient | 16 |
| 5. Risikovurdering | 17 |
| 5.1 Utslippets spredning i Glomma | 17 |
| 5.2 Ph-senking i resipienten | 18 |
| 5.3 Akutte og kroniske gifteffekter | 18 |
| 5.4 Oksygenforbruk i resipienten | 22 |
| 5.5 Akkumulering av persistente fettløselige stoffer i biota. | 22 |
| 6. Konklusjon | 23 |
| 7. Referenser | 24 |
| Vedlegg A. | 25 |
| Vedlegg B. | 36 |

Sammendrag

Arizona Chemical AS utvinner kjemiske produkter ved destillasjon av tallolje. Avløpsvannet fra produksjonen inneholder en rekke organiske forbindelser med opprinnelse fra tømmer (harpikssyrer, fettsyrer, steroler, terpenier og fenoler). Etter en kjemisk behandling slippes avløpsvannet ut i Glomma ved Greaker via en utslippsledning med diffusor på ca. 9 meters dyp. Avløpsvannet er surt (pH ca. 3), har et høyt kjemisk oksygenforbruk (ca. 5000 mg/l) og er toksisk for vannlevende organismer (LC₅₀ og EC₅₀-verdier fra 0.55-1.96 %). Utslippsmengden er ca. 120 m³/døgn. Tidligere undersøkelser har vist at toksisiteten reduseres ved biologisk nedbrytning. En ny nedbrytbarhetstest viste at 84% av løst organisk karbon i avløpsvannet ble brutt ned i løpet av 28 døgn ved 20 °C. Også fraksjonen med fettløselige og potensielt bioakkumulerbare stoffer ble sterkt redusert ved nedbrytning.

En enkel spredningsanalyse viser at kun et meget begrenset område av elven i form av en smal sektor nedstrøms utslippspunktet vil være berørt av konsentrasjoner som kan gi toksiske effekter. Lengden av denne sektor er beregnet til ca. 200 m for akutt toksisitet og 300 m for kronisk toksisitet ved minstevannføring i Glomma. Hovedsakelig stasjonære organismer (bunndyr, planter, begroingsalger) ventes bli berørt i dette området.

Skadevirkninger som følge av bioakkumulering av toksiske komponenter er vurdert som usannsynlige, fordi både avløpsvannets toksisitet og innhold av fettløselige (potensielt bioakkumulerbare) organiske komponenter reduseres sterkt ved biologisk nedbrytning.

Summary

Title: Environmental risk assessment of wastewater from Arizona Chemical AS, Greaker, Norway

Year: 2001

Author: Torsten Källqvist and Torulv Tjomsland

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-3984-7

Arizona Chemical AS produces chemicals by distillation of tall oil. The wastewater from the process contains a variety of organic compounds originating from wood (resin acids, fatty acids, sterols, terpenes and phenols). The wastewater is discharged to River Glomma at Greaker after chemical treatment. The discharge takes place through a diffusor at 9 m depth in the river. The wastewater is acid (pH approx. 3), has a high chemical oxygen demand (approx. 5000 mg/l) and is toxic to aquatic organisms (LC₅₀ and EC₅₀-values between 0.55-1.96 %). The discharge volume is 120 m³/day. Previous studies have shown that the toxicity is reduced by biological degradation. A new degradation test showed 84% degradation of DOC in 28 days at 20 °C. Also the fraction with lipophilic and potentially bioaccumulating substances was substantially reduced by biodegradation.

Calculations using a simple dilution model showed that a very limited area in the form of a narrow sector downstream of the discharge point will be affected by concentrations that may give toxic effects. The length of this sector is calculated at approx. 200 m for acute toxic effects and approx. 280 m for chronic toxicity at minimum flow in the river (300 m³/s). Mainly stationary organisms (bottom fauna, aquatic plants and benthic algae) are expected to be affected.

The hazard of bioaccumulation of toxic components is also assessed as low because the toxicity and amount of lipophilic substances are effectively reduced by biodegradation.

1. Bakgrunn

Arizona Chemical AS (Tidligere kjemisk divisjon av Peterson Moss AS og International Paper AS) driver et anlegg for destillasjon av tallolje i Greaker. (Se

Figur 1). Prosessavløpet fra fabrikkens blir etter kjemisk/mekanisk rensing ledet ut i Glomma.

Utslippsmengden er ca. 1.4 l/s (120 m³/d). I perioden 1988-1997 har avløpsvannet vært behandlet i et flotasjonsanlegg basert på bruk av natriumsulfat. Forurensningene separeres av som en olje som består av terpentin, fettsyrer og harpikssyrer. Renseeffekten ved denne behandlingen er beregnet til ca. 95%.



Figur 1. Kart over nedre Glomma hvor utslippet fra Arizona Chemical er markert.

Undersøkelse av avløpsvannet i 1992 viste at avløpsvannet etter rensing hadde forholdsvis høy toksisitet overfor vannlevende organismer. Etter dette har bedriften gjort flere forsøk for å øke effekten av flotasjonsanlegget uten at noen av prøveanleggene har hatt ønsket effekt. I 1997-1998 gjorde bedriften sammen med Kværner pilotforsøk med bruk av en biologisk reaktor. Resultater fra disse forsøkene viste at bio-kulturen fikk for ensidig næring ved bruk av rent avløpsvann. Avløpsvannet måtte spes ut med 4-5 ganger ekstra vann samt få tilførsel av ekstra næringsstoffer i form av råttallolje. På grunn av den økte vannmengden ble anlegget 4-5 ganger større og 2-3 ganger så dyrt. Teoretiske beregninger viste også at fjerningen av organisk stoff i avløpsvannet (målt som kjemisk oksygenforbruk, KOF) var beskjeden selv om giftigheten (målt med Microtox) ble redusert. På grunn av pris, størrelse på anlegget og varierende erfaring fra andre steder med denne type anlegg valgte bedriften å gå bort fra denne løsningen.

I 1999 ble det gjort pilotforsøk med et mekanisk flotasjonsanlegg, Muslingen, og bruk av en kjemisk, organisk koagulant fra BetzDearborn. Med dette anlegget kunne det oppnås ca. 30% reduksjon i KOF, i praksis ble nesten alle ikke-vannløselige komponenter fjernet. Tester på giftighet viste imidlertid at giftigheten ikke ble redusert. Etter positive signaler fra SFT valgte bedriften å bygge et mekanisk

flotasjonsanlegg, IGFU. KOF-reduksjonen etter anlegget er 15-30%. Tester utført i 2000 bekrefter imidlertid at toksisiteten ikke reduseres.

Effluenten fra renseanlegget blir ledet ut i Glomma. Utslippspunktet er på ca. 9 m dyp og 30 m fra strandlinjen. I 1996 ble det montert en diffusor for å øke initialfortynningen. Diffusoren består i et rør med 140 mm diameter med i alt 6 hull med 25 mm diameter. Avstanden mellom hullene er ca. 2 m .

2. Karakterisering av avløpsvannet

Det er utført flere karakteriseringer av det rensede avløpsvannet fra 1992 til 2000 med hensyn til organiske komponenter, toksisitet og nedbrytbarhet.

2.1 Kjemisk karakterisering

En analyse av ekstraktivstoffer i avløpsvannet ble utført av Papirforskningsinstituttet (PFI) i 1992. Resultatet viste et innhold av totalt 6.2 mg/l harpikssyrer og 25.8 mg/l fettsyrer. Analyse av disse komponentene er ikke gjentatt, men det kan antas at installeringen av flotasjonsanlegget har redusert utslippet av harpikssyrer og fettsyrer.

I forbindelse med utprøvingen av Muslingen-anlegget i 1999 ble en utvidet kjemisk karakterisering av organiske forbindelser i avløpsvannet utført av SINTEF. Et organisk ekstrakt (diklormetan) ble analysert med gasskromatografi/massespektrometri (GC/MS). Analysene viste innhold av et stort antall forbindelser med dominans av forbindelser i kokepunktsområdet 170-300 °C. Innholdet av forbindelser i kokepunktsområdet 300-400 °C utgjorde kun en mindre fraksjon av totalen. Den benyttede analysemetoden omfatter ikke svært polare forbindelser som kortkjedede alkoholer, aldehyder og karboksylsyrer og heller ikke lite flyktige forbindelser (kokepunkt >450 °C). Den enkeltforbindelse som ble funnet i høyest konsentrasjon var guaiacol (270 mg/l). Den samlede mengden av identifiserte organiske forbindelser ved denne analysen var 930 mg/l som er ca. 80% av det beregnede totalinnholdet i ekstraktet (1140 mg/l). Analyse av løst organisk karbon (DOC) som ble utført i forbindelse med en nedbrytbarhetstest i samme tidsrom viste imidlertid 1440 mg DOC/l. Den totale karbonmengden tyder på et innhold av organisk stoff i størrelsesorden 3000 mg/l. Dette viser at kun ca. 1/3 av det organiske innholdet er gjort rede for ved den kjemiske karakteriseringen.

Kjemiske analyser av avløpsvannet ble også utført ved utprøving av IGFU-anlegget i 2000. Prøver ble tatt av avløpsvann før og etter rensetrinnet. Også i disse prøvene ble guaiacol identifisert som en hovedkomponent (270-280 mg/l). Totalinnhold av organisk stoff i ekstraktet var 1600 mg/l i urensset og 1060 mg/l i rensset avløpsvann. Resultatene av de kjemiske analysene i 1999 og 2000 er gjengitt i **Tabell 1**

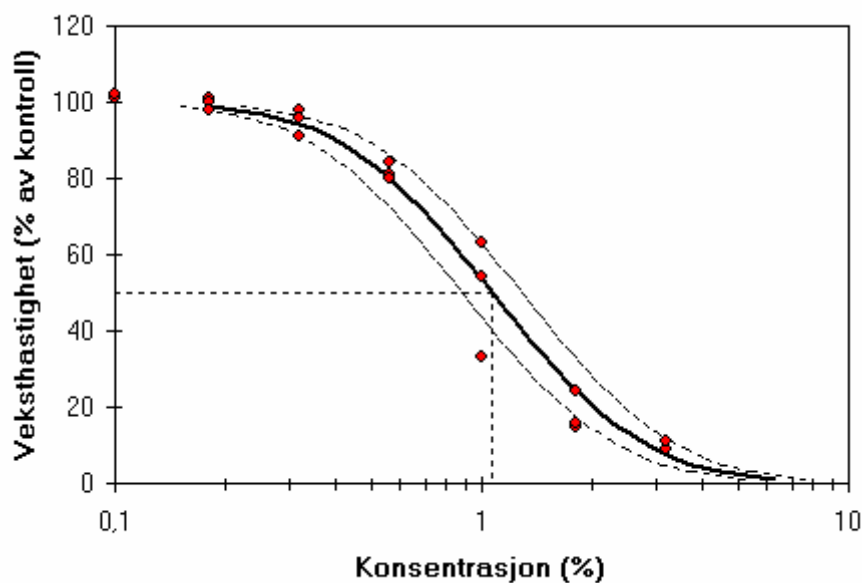
Tabell 1. Identifisering av kjemiske komponenter ved GC/MS analyse av organisk ekstrakt av avløpsvann utført av SINTEF i 1999 og 2000.

| Komponent | juli 1999 renset (mg/l) | august 2000 urenset (mg/l) | august 2000 renset (mg/l) |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Dimetylsulfid | 2 | 2 | 2 |
| C4-C5 karboksylsyrer | 8 | 7 | 6 |
| Hexanon (flere isomerer) | 4 | i.a. | i.a. |
| Metylthiopropen | 2 | i.a. | i.a. |
| C8-dien | 5 | i.a. | i.a. |
| Furanlignende forbindelser (MW 110) | 30 | <5 | <5 |
| Fenol | 13 | 0.3 | 0.1 |
| Benzenacetaldehyd | 8 | i.a. | i.a. |
| Hydroksydimetylpentenon | 90 | 75 | 70 |
| Hydroxy-okten-on (flere isomerer) | i.a. | 70 | 45 |
| Guiajakol | 270 | 270 | 280 |
| Metoksymetylphenol | 25 | 37 | 28 |
| Metylisobutylphenol | 8 | i.a. | i.a. |
| Terpenlignende MW 136-140 | 80 | 135 | 60 |
| Terpenlignende Mw 154 | 200 | 190 | 150 |
| Terpenlignende Mw 168 | 5 | 40 | 25 |
| Terpenlignende Mw 180 | 40 | <5 | <5 |
| Sesquiterpener Mw 204 | i.a. | 30 | 10 |
| Dimetoksyphenol | 20 | 60 | 55 |
| Dimetoksymetylbenzen | 20 | 27 | 25 |
| C4-fenol | 6 | 11 | 10 |
| Metoksypropylphenol | 6 | 10 | 3 |
| Hydroxymetoksybenzylaldehyd | 35 | 50 | 50 |
| Dimetylbenzendiol | 30 | i.a. | i.a. |
| Alkoksy-ketofenoler (flere) | 20-40 | 50-80 | 50-80 |
| | | | |
| Totalt tatt med i tabellen over | ca. 930 | ca. 1100 | ca. 900 |

i.a. = ikke analysert

2.2 Toksisitet

Avløpsvannets toksiske effekter på organismer i vann er blitt undersøkt ved tester på bakterier (Microtox), alger, daphnier (vannlopper) og fisk (ørret) ved flere anledninger. Som uttrykk for toksisiteten blir bl.a. EC₅₀ eller LC₅₀-verdier benyttet. EC₅₀ står for den konsentrasjon som gir 50% effekt, f.eks. 50% reduksjon av vekst av alger eller 50% immobilisering av dafnia. LC₅₀ er den konsentrasjon som dreper 50% av testorganismene (feks. fisk) i en test. Eksempel på resultat fra toksisitetstester med alger er vist i **Figur 2**. En sammenstilling av LC- og EC₅₀-verdier fra toksisitetstester av avløpsvannet er vist i **Tabell 2**.



Figur 2. Konsentrasjon/respons-plot som viser avløpsvannets effekt på veksten av grønnalgen *Selenastrum capricornutum* ved en test utført i 1999. Stiplet linje angir EC₅₀-verdien (0.55 %).

Tabell 2. EC₅₀ og LC₅₀-verdier funnet ved toksisitetstester med ulike organismer.

| Prøve/dato | Microtox | Alger | Dafnia | Ørret |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | EC ₅₀ (15 min.) | EC ₅₀ (72 tim.) | EC ₅₀ (48 tim.) | LC ₅₀ (96 tim.) |
| 21.08.90 | 0.26 | | | |
| 16.03.92 | | 1.1 | 0.96 | 0.6 |
| 17.01.96 | | | 0.65 - 1.6 ⁴ | |
| 1998 | 0.6 | | | |
| 1998 ¹ | 8.2-14 | | | |
| 1999 | 0.18-0.32 | | | |
| juli 1999 ² | | 0.55 | 0.88 | |
| 30.08.2000 | | 1.96 | | |
| 30.08.2000 ³ | | 1.60 | | |

- 1) Fra pilotanlegg - biologisk rensing
- 2) Fra Muslingen renseanlegg
- 3) Fra IGFU-anlegget
- 4) Tester utført ved ulike pH-verdier

Testene viser at avløpsvannet gir akutt toksiske effekter på, alger, krepsdyr og fisk i konsentrasjoner ned til ca. 0.5 %. Responsen hos Microtox-bakteriene (*Vibrio fisheri*) ser ut å være noe mer følsom enn de øvrige testene. Av de ulike rensesprosesser som er prøvd har bare pilotanlegget med biologisk rensing gitt en merkbar reduksjon av toksisiteten.

Ved en undersøkelse i 1996 ble tester med *Daphnia pulex* utført ved ulike pH-verdier fra 5.2 til 8.0. Resultatene viste lavest EC₅₀ (høyest toksisitet) ved pH 7.0.

2.3 Nedbrytbarhet

Nedbrytbarheten av organisk stoff i avløpsvannet er blitt undersøkt i to prøver i 1992 og ved utprøvingen av Muslingen renseanlegg i 1999. (Se **Tabell 3**). Nedbrytningen er målt som fjerning av løst organisk karbon (DOC) i henhold til OECD Guideline 301.

Tabell 3. Resultat av nedbrytbarhetstester av avløpsvann fra Arizona Chemical AS.

| Prøve/dato | DOC (mg/l) | COD (mg/l) | BOD ₂₈ (mg/l) | DOC-fjerning (28 døgn) |
|------------|------------|------------|--------------------------|------------------------|
| 16.03.92 | 1440 | | 3975 | 81 % |
| 09.11.92 | 1615 | 4960 | | 69 % |
| juli 1999 | 1600 | 5080 | 2780 | 75 % |

Alle testene har vist et nedbrytningsforløp med en rask startfase etterfulgt av en langsommere fase. Dette tyder på at avløpsvannet inneholder en fraksjon med lett nedbrytbare forbindelser og én som brytes ned langsomt. Det biokjemiske oksygenforbruket ved nedbrytning var betydelig høyere i prøven fra mars 92 enn i 1999 til tross for at DOC var lavere. Dette skyldes trolig nedbrytning av ikke-løst organisk stoff. I prøven fra juli 1999 hvor nedbrytningen kan beregnes både fra BOD/COD-forholdet og DOC-fjerning blir nedbrytningsgraden hhv. 55 % og 75%. Det er normalt at DOC-fjerning gir en høyere nedbrytningsgrad fordi noe av det organisk stoffet blir tatt opp i mikroorganismene, men forskjellen i dette tilfelle er noe høyere enn vanlig. Årsaken er trolig også i dette tilfelle at ikke løste organiske forbindelser bidrar til det kjemiske oksygenforbruket. Selv om DOC-fjerningen ved to av nedbrytbarhetstestene ligger over grenseverdien for klassifisering av enkeltkjemikalier som lett nedbrytbare (70%), viser testene at avløpsvannet inneholder en mindre, persistent eller langsomt nedbrytbar fraksjon av organisk stoff.

En undersøkelse av hvordan avløpsvannets toksisitet endres ved biologisk nedbrytning ble undersøkt i 1992. Toksisiteten ble sammenlignet ved testing med alger, vannlopper og fisk før og etter 28 døgns nedbrytning av avløpsvann fortynnet til 10%. DOC-fjerningen var 69% i løpet av 28 døgn. Dette er noe lavere enn hva som er funnet i tester med lavere konsentrasjoner av avløpsvann, og skyldes trolig en viss hemming av mikroorganismene pga. toksiske forbindelser. Nedbrytningen førte til en vesentlig reduksjon av toksisiteten for alger (10 ganger) og fisk (>17 ganger). Testene med *Daphnia* viste imidlertid bare 3.3 gangers reduksjon av toksisiteten.

Ved utprøvingen av et biologisk renseanlegg i 1999 ble bl.a effekten på toksisitet undersøkt ved tester med *Microtox*. EC₅₀-verdiene viser at toksisiteten ble redusert med mer enn en faktor 10.

Disse undersøkelsene tyder på at de toksiske komponentene i avløpsvannet i hvert fall til en del er biologisk nedbrytbare, slik at toksisiteten gradvis vil reduseres etter at det er fortynnet ned til en konsentrasjon hvor nedbrytning kan foregå. Undersøkingen av avløpsvann fra treforedling, som inneholder de samme toksiske komponentene som ved Arizona Chemical AS, har også vist at biologisk behandling fører til en effektiv reduksjon av toksisiteten (Verta et al. 1996).

2.4 Bioakkumulering

Bioakkumulering innebærer oppkonsentrering av stoffer i levende organismer. For kjemikalier som bioakkumuleres kan konsentrasjonen i feks. fisk være flere hundre ganger høyere enn i vannet fisken lever i. For å kunne avgjøre om et organisk stoff akkumuleres i organismer må det gjøres biologiske tester, men fordi bioakkumulering er avhengig av fettløseligheten brukes ofte fordelingskoeffisienten oktanol/vann (P_{ow}) som en indikasjon på bioakkumuleringspotensiale. Som grense for klassifisering som potensielt bioakkumulert benyttes ofte log P_{ow}>3. Graden av oppkonsentrering i organismene

er imidlertid også avhengig av om organismene kan bryte ned og aktivt skille ut stoffene. De mest problematiske miljøgiftene er derfor de som har høy fettløselighet og samtidig er lite biologisk nedbrytbare (som feks. PCB).

Avløpsvannets innhold av stoffer med potensiale for bioakkumulering ble undersøkt i 1992. En tynnsjikt-kromatografisk metode ble benyttet for å fraksjonere ut stoffer med $\log P_{ow} > 6$ og $\log P_{ow}$ 3-6 som så ble kvantifisert ved GC-analyse. Undersøkelsen viste et høyt innhold av lipofile stoffer (21 mg/l i fraksjonen $\log P_{ow} > 6$ og 35 mg/l i fraksjonen $\log P_{ow}$ 3-6). Det er trolig at harpikssyrer og fettsyrer som er kjente komponenter i avløpsvannet inngår i disse fraksjonene. En canadisk undersøkelse har imidlertid vist at harpikssyrer bioakkumuleres i mindre grad enn man kan forvente ut fra P_{ow} -verdiene (Niimi & Lee 1992). Regnbueørret som ble eksponert til en blanding av harpikssyrer med en totalkonsentrasjon på 24 $\mu\text{g/l}$ innholdt totalt 1.4 mg/kg som fri syre etter 20 døgn. Dette tilsvarer en biokonsentreringsfaktor på 58. For de enkelte harpikssyrene ble biokonsentreringsfaktorene bestemt til $< 25 - 130$. I tillegg til frie harpikssyrer ble det funnet varierende mengder konjugerte syrer i fisken som følge av aktiv metabolisering. Etter at fisken ble overført til rent vann minket konsentrasjonene i fisken raskt, og kunne ikke påvises etter 5 døgn. Resultatene viser at harpikssyrer, til tross for høy P_{ow} har lav biokonsentrering i fisk og skilles raskt ut. Tilsvarende informasjon er ikke tilgjengelig for fettsyrer som inngår i avløpsvannet, men det er mest sannsynlig at også disse, vanlig forekommende, naturlige fettsyrer metaboliseres raskt i organismene og derfor ikke utgjør noe problem mht. bioakkumulering.

2.5 Økotoksikologiske egenskaper til kjente komponenter i avløpsvannet

Tilgjengelig informasjon om de kjemiske komponenter som er identifisert ved analyser utført av PFI og SINTEF er søkt i databasene Environ, Aquire og Nordisk stoffdatabase (NSDB) samt i Cambridge Scientific Abstract. Informasjonen som er funnet er sammenstilt i **Tabell 4**.

Tabell 4. Opplysninger om toksisitet, nedbrytbarhet og bioakkumuleringspotensiale for identifiserte organiske forbindelser i avløpsvannet fra Arizona Chemical.

| | Akvatisk toksisitet (E(L)C ₅₀ mg/l) | Nedbrytbarhet | Bioakkumulerings- potensiale | |
|-----------------------|--|---------------|---------------------------------|-----|
| | | | log P _{ow} | BCF |
| Pimaric acid | 0.33-0.8 (fisk) | ikke lett | 5.96 | 72 |
| Isopimaric acid | 0.22-0.3 (fisk) | ikke lett | 6.73 | 34 |
| Sandaracopimaric acid | | ikke lett | 6.73 | 47 |
| Palustric acid | 0.32-0.55 (fisk) | | 6.25 | <25 |
| Abietic acid | 0.41-0.7 (fisk) 6.2 (Nitocra) | | 6.72 | 69 |
| Dihydroabietic acid | 0.75-1.76 (fisk) | ikke lett | 6.81 | 96 |
| Neoabietic acid | | ikke lett | 6.88 | 129 |
| Oleic acid | 205 (fisk) | | 7.73 | |
| Linoleic acid | | | 7.51 | |
| Furan | 61 (fisk) | | | |
| Phenol | 8.3-28 (fisk) 100 (alger) ¹ 7 (Daphnia) | lett | 1.5 | |
| Guiajakol | 8.2 (Daphnia) ¹ | | | |
| "Phenols" | 0.15-10.5 (fisk) ² | | | |

1) Tester utført ved NIVA

2) Data for fenoler i treforedlingsavløp fra Verta et al. 1996

Fra informasjonen om de ulike komponentenes toksisitet kan man gjøre en grov vurdering av hvorvidt de stoffer som er identifisert ved analyse kan forklare den observerte toksisiteten. Man må da forutsette at toksisiteten er additiv, d.v.s. at de ulike komponentene i blanding ikke forsterker eller svekker gifteffekten av enkeltstoffene. Som utgangspunkt for en slik vurdering er de laveste E(L)C₅₀-verdiene i **Tabell 2** valgt og sammenlignet med de høyeste konsentrasjoner som er bestemt ved analyser av avløpsvannet. Toksistetstestene som er utført på avløpsvannet (**Tabell 2**) viser E(L)C₅₀-verdier mellom 0.55-1.96 %. I **Tabell 5** er konsentrasjonene av enkeltforbindelser ved 0.55 % konsentrasjon beregnet. Videre er forholdet mellom konsentrasjon og EC₅₀-verdi beregnet for hver av komponentene. Summen av disse forholdsverdiene er 0.83, som indikerer at konsentrasjonen av de identifiserte komponentene forklarer over 80% av den observerte toksiske effekten dersom EC₅₀-verdien for avløpsvannet er 0.55 %. Av enkelt-komponentene svarer guiajakol for det klart største bidraget (18% av toksisiteten).

En rekke fenoler er identifisert ved analysene med samlet konsentrasjon mellom 62 og 118 mg/l. Det er ikke funnet informasjon om toksisiteten av disse enkeltkomponentene, men i en artikkel av Verta et al. (1996) er LC₅₀-verdier for fenoler i treforedlingsavløp angitt til 0.15-10.5 mg/l. Ved beregningen i **Tabell 5** er samlet konsentrasjon av fenoler (andre enn ren fenol) satt til 100 mg/l og gitt en LC₅₀-verdi = 1 mg/l. Med disse antagelser kan fenoler svare for så mye som 55 % av avløpsvannets toksisitet.

I følge beregningen er det samlede toksisitetsbidraget fra harpikssyrene bare ca. 9 %. Ved undersøkelsen av pH-verdiens effekt på avløpsvannets toksisitet som ble utført i 1996 ble det ikke funnet en økende toksisitet med økende pH-verdi som man kunne vente dersom toksisiteten skyldes

harpikssyrer. Disse er vist å være mest toksiske ved høy pH, hvor de foreligger som salter (såper). Observasjonen tyder på at andre komponenter enn harpikssyrer er hovedårsak til avløpsvannets toksisitet. Dersom installasjonen av flotasjonsanlegget har redusert innholdet av disse stoffene kan betydningen av harpikssyrer i dagens utslipp være enda mindre enn beregningen viser.

De kjemiske analysene (Se **Tabell 1**) viser at ulike terpenlignende forbindelser utgjør en vesentlig andel av de ekstraherbare organiske komponentene (200-300 mg/l). Fordi denne stoffgruppen ikke er fullstendig identifisert og tilgangen på informasjon om terpenes toksisitet er begrenset, er de ikke tatt med i beregningen av komponentenes bidrag til avløpsvannets toksisitet i **Tabell 5**.

Tabell 5. E(L)C₅₀-verdier og konsentrasjoner av identifiserte komponenter i avløpsvannet. Kolonne D angir konsentrasjonene når avløpsvannet er fortynt til 0.55%, som er laveste EC₅₀-verdi for avløpsvannet. Kolonne E viser de enkelte komponentenes bidrag til avløpsvannets toksisitet dersom E(L)C₅₀-verdien for avløpsvann er 0.55%. Komponentenes toksisitet er antatt å være additiv.

| A | B | C | D | E |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------|
| | E(L)C ₅₀ (mg/l) | konsentrasjon i avløp (mg/l) | kons. ved 0.55% (mg/l) | D/B |
| Pimaric acid | 0,33 | 1,58 | 0,00869 | 0,026333 |
| Isopimaric acid | 0,22 | 0,73 | 0,004015 | 0,01825 |
| Sandarcopimaric acid | 0,3 | 0,26 | 0,00143 | 0,004767 |
| Palustric acid | 0,32 | 0,66 | 0,00363 | 0,011344 |
| Abietic acid | 0,41 | 1,45 | 0,007975 | 0,019451 |
| Dihydroabietic acid | 0,75 | 1,53 | 0,008415 | 0,01122 |
| Neoabietic acid | | | | |
| Oleic acid | 205 | 8,96 | 0,04928 | 0,00024 |
| Linoleic acid | 200 ¹ | 13,58 | 0,07469 | 0,000373 |
| | | | 0 | |
| Furan | 61 | 30 | 0,165 | 0,002705 |
| Fenol | 8,3 | 13 | 0,0715 | 0,008614 |
| Guiajakol | 8,2 | 270 | 1,485 | 0,181098 |
| Andre fenoler | 1 ² | 100 | 0,55 | 0,55 |
| SUM: | | | | 0,834396 |

(1) antatt verdi fra likhet med oleic acid

(2) Verdi valgt fra tabell 4.

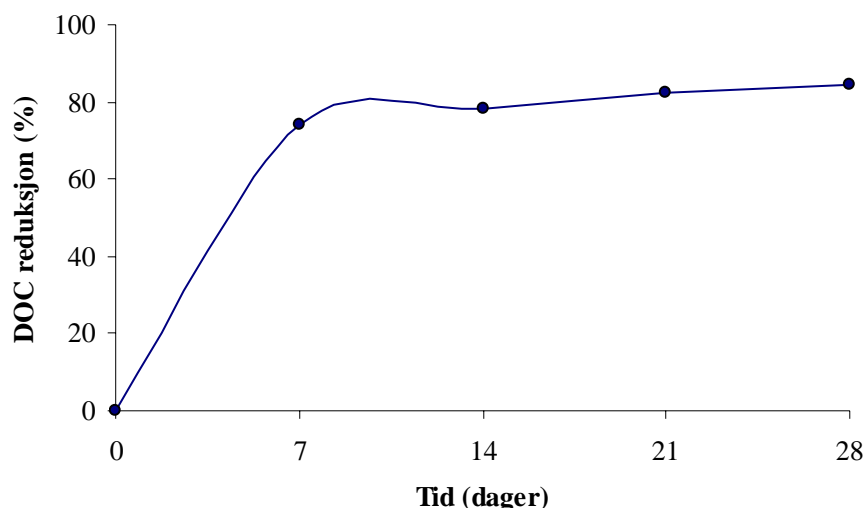
Når det gjelder nedbrytbarhet er det lite informasjon å finne om identifiserte komponenter i tilgjengelige databaser. I Nordisk Stoffdatabase er alle harpikssyrene angitt som "ikke lett nedbrytbare" sannsynligvis på grunnlag av struktur/aktivitets-beregninger (QSAR). Det er imidlertid påvist at harpikssyrer kan brytes ned av mikroorganismer i både aerobt og anaerobt miljø (Martin et al. 1999, Tavendale et al. 1997a), I Biologiske renseanlegg for treforedlingsavløpsvann oppnår man ofte mer enn 90% fjerning av harpikssyrer, men dette er ikke bare et resultat av nedbrytning, men også adsorpsjon til slam (Liu et al. 1996). Etter utslipp til vannresipienter skjer nedbrytningen trolig langsomt. Analyser av harpikssyrer i et anaerobt sediment tyder på halveringstid på ca. 260 døgn (Tavendale et al 1997b).

De ikke-grenede fettsyreene regnes som lett nedbrytbare.

3. Supplerende tester

Ved en tidligere undersøkelse (1992) ble innholdet av potensielt bioakkumulerbare forbindelser i avløpsvannet kartlagt. For å vurdere den miljørisiko slike forbindelser kan innebære er det foretatt en supplerende undersøkelse, hvor bioakkumulerbare forbindelser ble bestemt i avløpsvann før og etter en 28 døgns biologisk nedbrytbarhetstest.

Nedbrytbarhetstesten ble utført i henhold til ISO 7828. Avløpsvannet ble fortynnet 1:50 i et standard nedbrytbarhetsmedium med næringssalter. Prøven ble podet med mikroorganismer fra aktivt slam og inkubert i mørke ved 20 °C i 28 døgner. DOC-konsentrasjonen ble bestemt ved start og hver 7 dag deretter. Resultatet av testen er vist i vedlegg A. DOC-konsentrasjonen sank raskt den første uken fra ca. 44 til 12 mg/l. (Se **Figur 3**). Deretter skjedde en langsom reduksjon av DOC til ca. 7 mg/l etter 28 døgner. Den totale DOC-reduksjonen var 84%. Nedbrytningsforløpet er likt det som er funnet ved tidligere undersøkelser.



Figur 3. Nedbrytningsforløp målt som fjerning av DOC i nedbrytbarhetstest av avløpsvann fortynnet 1:50

Innholdet av forbindelser som kunne ekstraheres med heksan ble redusert fra 135 mg/l til 1.1 mg/l etter 28 døgns biologisk nedbrytning. (Se **Tabell 6**). Andelen som ble gjenfunnet etter fraksjonering med tynnsjikt-kromatografi var lav i prøven før nedbrytning. Dette skyldes trolig dårlig utbytte ved ekstraksjonen fra tynnsjiktspalten. Fire fraksjoner fra tynnsjikt-kromatogrammet ble kvantifisert med GC. Applikasjonssonen inneholder de mest lipofile forbindelsene som ikke vandrer på tynnsjiktspalten. Bortsett fra i applikasjonssonen var innholdet av forbindelser betydelig lavere etter nedbrytning. Reduksjonen var ca. 96% i alle fraksjonene. Sammenlignet med den tidligere undersøkelsen av bioakkumulerbare forbindelser, som ble utført av SINTEF i 1992, var innholdet av ekstraherbare og potensielt akkumulerbare forbindelser betydelig lavere. Dette skyldes trolig at installeringen av flotasjonsanlegget førte til en reduksjon av de lite vannløselige forbindelsene. Det må imidlertid presiseres at GC-analysen kan anses som semi-kvantitativ fordi responsen på FID-dektoren som benyttes kan variere opp til 50% for ulike stoffer. I tillegg vil ekstraksjonsutbyttet for de enkelte komponentene kunne variere. Forholdet mellom prøvene før og etter nedbrytning, som ble analysert samtidig bør imidlertid gi et kvantitativt mål på nedbrytningsgraden av de ulike komponentene. Denne var altså 96% for alle fraksjoner unntatt applikasjonssonen. Dersom også applikasjonssonen tas med blir reduksjonen i fraksjonene med $\log P_{ow} > 3,8$ 88%.

Det er overraskende at nedbrytningen av de lipofile organiske forbindelsene er like høy eller høyere enn for summen av organisk stoff målt som DOC. Harpikssyrer, som trolig utgjør en vesentlig del av den lipofile fraksjonen regnes ikke som lett nedbrytbare og burde altså bli fjernet i mindre grad enn mange andre organiske komponenter i avløpsvannet. Forklaringen kan være at harpikssyrene er blitt delvis nedbrutt til mer vannløselige stoffer. Andre nedbrytningsprodukter kan ha blitt mer lipofile, hvilket kan forklare økningen i innhold i applikasjonssonen etter nedbrytning.

Tabell 6. Konsentrasjon av organiske komponenter i ekstrakt og ulike fraksjoner av ekstraktet fra avløpsvann

| Prøve | Kons. i ekstrakt | Fraksjon 1 applikasjonszone | Fraksjon 2 $\log P_{ow} > 5.7$ | Fraksjon 3 $3,1 < \log P_{ow} < 5.7$ | Fraksjon 4 $\log P_{ow} < 3.8$ |
|--------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| før nedbr. | 135 | 0.08 | 2.5 | 2.4 | 7.0 |
| etter nedbr. | 1.1 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.3 |

Fullstendig rapport av bioakkumuleringsstudien fins i Appendiks B.

4. Beskrivelse av resipient

Avløpet fra Arizona Chemical slippes ut i Glomma like ovenfor samløpet med Visterflo (Se **Figur 1**).

Nedre Glomma mottar forurensning i form av avløpsvann fra en rekke industrier i tillegg til kommunalt avløpsvann fra Sarpsborg og Greaker. Regnet som organisk stoff eller kjemisk oksygenforbruk (COD) gir utslippet fra Arizona Chemical (195 tonn COD/år) et lite bidrag til den totale belastningen fra industri (ca. 32000 tonn COD/år). Dersom også COD fra kommunalt kloakkvann i Sarpsborg regnes med (ca. 500 tonn i 1993) representerer utslippet fra Arizona bare ca. 0.6 % av de lokale tilførselene av organisk stoff til nedre Glomma.

Når det gjelder potensiale for toksisk påvirkning fins det ikke data for ulike forurensningskilders bidrag. For å få et kvantitativt mål på det totale toksiske potensialet av et utslipp kan man benytte begrepet "toxic emission factor" (TEF). TEF beregnes fra $E(L)C_{50}$ -verdier (volum%) og utslippsmengder ($Q \text{ m}^3/\text{d}$):

$$TEF = \frac{100}{E(L)C_{50}} * Q$$

De laveste $E(L)C_{50}$ -verdien som er funnet for avløpsvannet fra Arizona Chemical er ca. 0.6%¹(se **Tabell 2**) og utslippsmengden er ca. 120 m^3/d . Det gir:

$$TEF = \frac{100}{0.6} * 120 = 20000$$

Det blir ikke foretatt rutinemessig kontroll av toksisitet i ulike utslipp og TEF-bidraget fra Arizona Chemical kan derfor ikke sammenliknes med andre utslipp i området. En kartlegging av utslipp fra kjemisk industri i Sverige viste TEF-verdier fra <350 til 125000 (beregnet på grunnlag av EC_{50} -verdier for alger).

¹ Resultater av Microtox-tester er ikke tatt med her fordi de vanligvis ikke benyttes til miljørisikovurdering.

Sammenlignet med andre undersøkte utslipp fra treforedlingsindustri i Norge er avløpsvannets toksisitet høy. Moderne papirindustri basert på termomekanisk produksjon av masse og med biologisk rensing av avløpsvannet gir avløpsvann med E(L)C₅₀-verdier over 50%. Utslippsvolumet (m³/d) fra disse anleggene er imidlertid betydelig større enn hos Arizona Chemical AS.

5. Risikovurdering

Miljøeffekter av utslipp av avløpsvannet i Glomma kan tenkes å omfatte:

- Oksygenforbruk som følge av nedbrytning av organisk stoff
- Senking av pH-verdien
- Akutte og kroniske gifteffekter på vannlevende organismer
- Akkumulering av persistente, bioakkumulerbare stoffer i organismer

Omfanget av miljøeffektene er avhengig av avløpsvannets spredning og fortykning i resipienten.

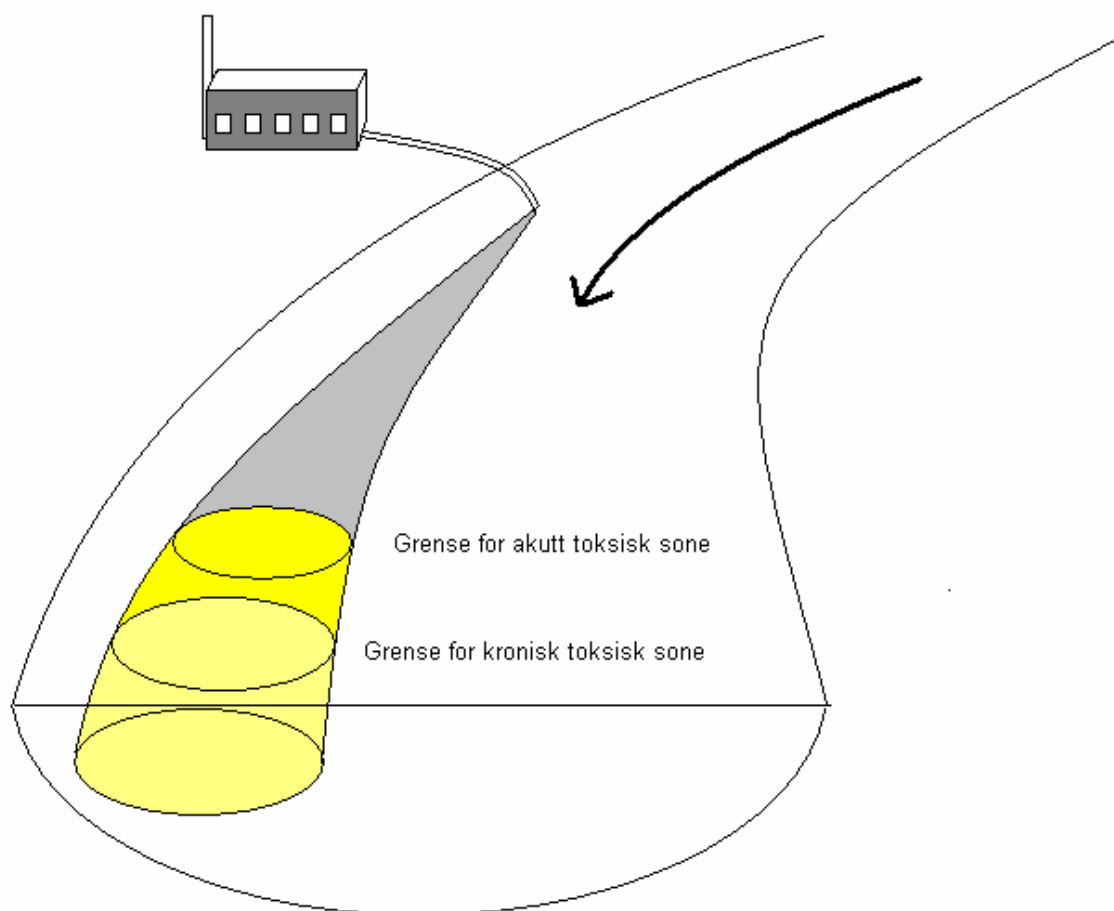
5.1 Utslippets spredning i Glomma

Dagens utslipp foregår på ca. 9 meters dyp gjennom et rør med diameter på 0.13 m. I 1996 ble det påmontert en diffusor i form av et rør med 6 hull med ca. 2 meters mellomrom. Hullenes diameter er 25 mm. Med denne utformingen blir farten på hver av utslippstrålene økt og man oppnår en umiddelbar bedre fortykning av hver av delstrålene. Utslipet fra hvert hull antas å spre seg nedover i elveløpet i en kjegleform. Vi har beregnet hvordan utbredelsen av disse idealiserte "kjeglene" er etter at fronten av den har oppnådd en karakteristisk fortykning. Vi har også beregnet hvordan utslippet ville bli uten bruk av diffusor. Beregningsmetoden som er anvendt er den samme som er rapportert av Grøterud (1992) og Myhrstad (1995).

I følge beregningene spres avløpsvannet seg som en kjegle nedover elven som vist i **Figur 4**, og vil bli innblandet i hele tverrsnittet av Glomma etter ca. 5 km ved normal vannføring. Avstanden fra utslippsted til fjorden er ca. 10 km.

Som utgangspunkt for beregningene er det identifisert kritiske konsentrasjoner, som dersom de blir overskredet kan gi miljøeffekter som følge av lav pH-verdi, akutt toksisitet og kronisk toksisitet. For hver av disse konsentrasjonene er det foretatt beregning av hvor stort område i resipienten som er berørt.

Stoff som transporteres nedover en elv tar del i turbulente virvler slik at stoffet spres på tvers av strømretningen i elvens lengderetning. Det er spesielt turbulensen, som er avhengig av vannets fart, bunnforhold m.m., som er meget vanskelig kvantifisere. I Glomma blir forholdene komplisert av innblanding av sjøvann som en saltvannskile langs bunnen og av flo og fjære. Vi må følgelig ikke betrakte beregningsresultatene som eksakte tall. Verdiene forventes likevel å være tilstrekkelig pålitelige til å anslå karakteristiske utbredelsesforløp som er egnet som grunnlag for å vurdere virkninger av utslippet i Glomma.



Figur 4. Skisse av spredningsmønster for punktutslipp i elv.

5.2 Ph-senking i resipienten

Siden avløpsvannet har et surt pH (ca. pH 3) vil det føre til en lokal senking av pH i utslippsområdet. En titrering av Glommavann med avløpsvannet som ble utført i 1996 viste at tilsetning av 0.5% avløpsvann førte til en pH-reduksjon fra 7.1 til 6.5. For å senke pH-verdien til 5.5 krevdes tilsetning av 1.7 % avløpsvann. Undersøkelser av forursagingskader viser at negative effekter på bunnfauna opptrer først når pH-verdien kommer under 5.5. (Bækken & Aanes 1995). Følgelig vil pH-effekter av betydning være begrenset til det område i resipienten hvor konsentrasjonen av avløpsvann overstiger 1.7 % (< 60 gangers fortykning). Vi skal her se på hvor stort område nedstrøms utslippet som trengs for å oppnå en fortykning på 60 ganger og dermed senke pH verdien til 5.5.

Det er meget sjeldent at pH-verdiene blir lavere enn 5.5 lenger enn 40 meter nedstrøms avløpsrøret (Se **Tabell 7**), Under 0.03 prosent av Glommas tverrsnitt og enda mindre andel av Glommas totale volum på denne strekningen vil bestå av såpass surt vann. En fisk som svømmer tilfeldig omkring på denne elvestrekningen vil kun oppholde seg i vann med pH under 5.5 i noen sekunder

5.3 Akutte og kroniske gifteffekter

Når det gjelder toksiske effekter er det vanlig å skille mellom akutte og kroniske effekter, som oppstår ved hhv. kort- og langtids eksponering av organismer til toksiske kjemikalier. Disse begrepene bør strengt tatt sees i relasjon til organismenes livssyklus, men for krepsdyr og fisk kan man si at akutte toksiske effekter kan oppstå ved eksponering opp til noen dager, mens kroniske effekter oppstår ved

eksponering over uker-måneder. Ved et punktutslipp til en elv vil eksponeringen som ulike organismer blir utsatt for være avhengig av levemåten. Planktonorganismer som transporteres passivt av vannstrømmen vil, når de kommer inn i utslippsplumen bli eksponert til en stadig synkende konsentrasjon etterhvert som fortynningsgraden øker med avstanden fra utslippspunktet. Aktivt svømmende, større organismer kan teoretisk tenkes oppholde seg på et hvert punkt i resipienten og dermed bli eksponert til den konsentrasjon som råder på stedet. Mer sannsynlig vil imidlertid disse organismene flytte seg tilfeldig i området og oppleve en varierende eksponering som ikke kan forutsies. Dersom organismene kan sanse utslippet og reagerer negativt på det vil de unngå området og dermed få en lavere eksponering enn ved en tilfeldig forflytting i resipienten.

Fastsittende eller mer stedbundne organismer, som feks vannplanter og bunndyr vil oppleve en mer konstant eksponering av avløpsvannet som svarer til den fortykning som råder på det aktuelle oppholdsstedet.

På grunn av at organismenes levemåte påvirker eksponeringssituasjonen i resipienten er det vanskelig å forutsi hvilke og hvor mange organismer som vil være utsatt for en bestemt eksponering. Dog kan man anslå hvor stort område som er influert av konsentrasjoner som har potensiale for å gi feks. akutte eller kroniske effekter. Ved risikovurderinger brukes begrepet PNEC (Predicted No Effect Concentration) som terskelkonsentrasjon for toksiske effekter i resipienten. PNEC-verdier beregnes fra effektkonsentrasjoner bestemt ved toksisitetstester med feks. alger, krepsdyr og fisk som beskrevet i veiledning fra SFT (Benestad et al. 2000). Når det foreligger resultater av akutt-tester med disse tre organismegruppene brukes en applikasjonsfaktor på 10 på den laveste E(L)C₅₀-verdien for beregning av PNEC_{akutt}. For kroniske effekter, som kan oppstå ved lavere konsentrasjoner, brukes applikasjonsfaktoren 20 for beregning av PNEC_{kronisk}. Tester av flere vannprøver fra Arizona Chemical har vist E(L)C₅₀-verdier <1% for både alger, dafnier og fisk, og den laveste EC₅₀-verdien er 0.55% (alger, se tabell 1). Med utgangspunkt i denne konsentrasjon kan PNEC-verdiene beregnes til:

$$PNEC_{akutt} = \frac{0.55}{10} = 0.055\%$$

$$PNEC_{kronisk} = \frac{0.55}{20} = 0.0275\%$$

Det betyr at fortynningsbehovet er 1800 ganger for å unngå akutt toksisitet og 3600 ganger for kronisk toksisitet. Utbredelsen av områder hvor konsentrasjonen av avløpsvann ventes overstige grenseverdier for akutt og kronisk toksisitet kan estimeres ved beregning av avløpsvannets spredning og fortykning i resipienten.

Ved midlere vannføring i Glomma, ca. 700 m³/s, vil utslippstrålen være akutt toksisk, dvs mindre enn 1800 ganger fortennet, i ca. 130 meter nedenfor utslippet. (Se **Tabell 7**) Grensen for kroniske effekter, dvs. 3600 ganger fortykning, inntreffer etter 190 meters transport. Ved lavere vannføring i Glomma avtar transporthastigheten og det trengs noe lenger transportavstand før det oppnås en tilsvarende fortykning. Ved en vannføring i Glomma på 300 m³/s, vil utslippstrålen være akutt toksisk til 200 m nedstrøms utslippet og deretter kronisk toksisk til 280 meter. 300 m³/s er nær laveste midlere månedvannføring i Glomma ved Solbergfoss i perioden 1957-1988.

Beregningene basert på den tidligere utslippsordningen, uten diffusor, viser at utbredelsen av områdene som var berørt av konsentrasjoner over de toksiske grenseverdiene var omtrent dobbelt så lange som nå. (Se **Tabell 8**).

Vi har ovenfor beskrevet hvor langt nedover vi kan forvente å finne uheldige konsentrasjoner. Vi skal nå se på hvor stor del av det totale elveløpet som blir påvirket av utslippet på denne strekningen. Utslippstrålens frontflate ved 3600 ganger fortykning utgjorde ifølge de idealiserte beregningene

under 2 % av elvens tverrsnittareal. Vi kan for enkelthets skyld tolke dette som at en fisk som svømmer oppover elven har under 2 prosenters sjans for å bli påvirket av vann med konsentrasjoner over kronisk nivå. Tilsvarende blir sjansen for å svømme inn i sone for akutt toksisk påvirkning under 1 prosent. Disse resultatene blir de samme både med og uten diffusor.

Volumet av de seks fortynningskjeplene som har en frontflate fortynnet 3600 ganger ($PNEC_{kronisk}$) er på under 2200 m^3 og 1800 ganger fortynnet ($PNEC_{akutt}$) er under 800 m^3 . Dette er under halvparten av de tilsvarende volumene uten bruk av diffusor. Volumet av de seks fortynningskjeplene som har en frontflate fortynnet 3600 ganger utgjør under 0.6 % av den totale vannmengden i Glomma på den samme elvestrekningen ved lav vannføring. Tilsvarende tall for fortykning på 1800 ganger blir 0.2%. Det vil si at en fisk som svømmer tilfeldig rundt i dette området vil oppholde seg under 0.6 prosent og under 0.2 prosent av tiden i henholdsvis akutt toksisk vann og kronisk toksisk vann. Ved høyere vannføring i Glomma blir prosenttallene mindre. Prosenttallene er de samme både med og uten diffusor.

Fisk som svømmer tilfeldig omkring vil maksimalt oppholde seg noen få minutter i vann med uheldig kvalitet.

Planktonorganismer som transporteres passivt med vannstrømmen vil kunne komme inn i kjeplene av avløpsvann og oppleve en minkende konsentrasjon etterhvert som de transporteres nedover i elva. Den lengste eksponeringstiden i konsentrasjoner over $PNEC_{akutt}$ vil oppstå dersom en organisme kommer inn i kjeplene nær utslippspunktet ved lav vannføring i Glomma. Lengden på kjeplene for akutt toksisitet er da ca. 200 m og strømningshastigheten 0.22 m/s. Organismens oppholdstid i kjeplene blir da ca. 15 minutter.

At avløpsvannets toksisitet reduseres ved nedbrytning er gunstig med tanke på langtidsvirkning av eventuelle akkumulerende stoffer, men har liten betydning ved risikovurdering av kroniske effekter i resipienten, fordi avløpsvannets oppholdstid i det området som kan tenkes bli berørt av slike effekter er mindre enn én time.

Tabell 7. Utbredelse av soner med konsentrasjoner av avløpsvann over grenser for kronisk og akutt toksisitet og med pH-verdi lavere enn 5.5 ved utslipp til Glomma gjennom en diffusor med 6 hull.

| | | | | | | |
|--|---------|-------|---------|--------|-------|---------|
| Glomma - vannføring (m ³ /s) | 700 | 700 | 700 | 300 | 300 | 300 |
| Glomma - bredde (m) | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 |
| Glomma - middeldyp | 9.2 | 9.2 | 9.2 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| Avløpets vannføring (l/s) (pr. hull) | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 |
| Avløpsrørets diameter (m) | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 |
| Fart ut av avløpsrører (m/s) | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 |
| Uslippets effekt i Glomma | pH=5.5 | Akutt | Kronisk | pH=5.5 | Akutt | Kronisk |
| Utslipp – antall ganger fortynnet | 60 | 1800 | 3600 | 60 | 1800 | 3600 |
| Utslippstrålens lengde (m) | 24 | 134 | 190 | 36 | 197 | 279 |
| Utslippstrålens tverrsnittsareal (m ²) | 0.6 | 5.3 | 11 | 0.2 | 12 | 23 |
| Utslippstrålens diameter (m) | 6 * 0.2 | 6*1.1 | 6*1.5 | 6*0.3 | 6*1.6 | 6*2.2 |
| Utslippstrålens volum (m ³) | 0.12 | 240 | 678 | 6 | 756 | 2142 |
| Strålens andel av elvens tverrsnitt (%) | 0.01 | 0.4 | 0.7 | 0.03 | 0.8 | 1.7 |
| Strålens andel av elvens volum (%) | 0.004 | 0.1 | 0.2 | 0.01 | 0.3 | 0.6 |

Tabell 8. Utbredelse av soner med konsentrasjoner av avløpsvann over grenser for kronisk og akutt toksisitet og med pH-verdi lavere enn 5.5 ved utslipp til Glomma fra åpent avløpsrør uten diffusor.

| | | | | | | |
|---|--------|-------|---------|--------|-------|---------|
| Glomma - vannføring (m ³ /s) | 700 | 700 | 700 | 300 | 300 | 300 |
| Glomma - bredde (m) | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 |
| Glomma - middeldyp | 9.2 | 9.2 | 9.2 | 8.5 | 8.5 | 8.5 |
| Avløpets vannføring (l/s) | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |
| Avløpsrørets diameter (m) | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 |
| Fart ut av avløpsrør (m/s) | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| Uslippets effekt i Glomma | pH=5.5 | Akutt | Kronisk | pH=5.5 | Akutt | Kronisk |
| Utslipp – antall ganger fortennet | 60 | 1800 | 3600 | 60 | 1800 | 3600 |
| Utslippstrålens lengde (m) | 60 | 331 | 468 | 89 | 486 | 687 |
| Utslippstrålens tverrsnittsareal(m ²) | 0.2 | 5.4 | 11 | 0.4 | 12 | 24 |
| Utslippstrålens diameter (m) | 0.5 | 2.6 | 3.7 | 0.7 | 3.9 | 5.5 |
| Utslippstrålens volum (m ³) | 4 | 599 | 1695 | 12 | 1897 | 5364 |
| Strålens andel av elvens tverrsnitt(%) | 0.01 | 0.4 | 0.7 | 0.03 | 0.8 | 1.7 |
| Strålens andel av elvens volum (%) | 0.004 | 0.1 | 0.2 | 0.01 | 0.3 | 0.6 |

5.4 Oksygenforbruk i resipienten

Som nevnt tidligere er oksygenforbruket som den organiske belastningen fra avløpsvannet representerer ubetydelig i forhold til de samlede utslipp fra industri til nedre Glomma. Likeså er den mulige effekten på oksygenforholdene i elva ubetydelig. Det teoretiske oksygenforbruket ved fullstendig nedbrytning av organisk stoff i avløpsvannet kan settes lik det kjemiske oksygenforbruket som er målt til ca. 5000 mg/l. Nedbrytbarhetstestene har vist at oksygenforbruket er ca. 1700 mg/l de første tre døgnene, dvs. ca. 570 mg/l.d. Ved laminær strømming er oppholdstiden fra utslippspunktet til Glommas munning ca 0.5 døgn ved lav vannføring (300 m³/s). Turbulent strømming vil forlenge oppholdstiden noe. Dersom man regner med at oppholdstiden er ett døgn betyr det at avløpsvannet når det når Glommas munning har forbruket 570 mg oksygen/liter avløpsvann. Dette oksygenforbruket vil bli tatt fra de ca. 214000 liter Glommavann som hver liter avløpsvann er fortennet med. Det gir 0.0027 mg O₂/l, det vil si helt ubetydelig i forhold til normale verdier i Glomma som antas være nær metningsnivået (feks. ca. 9.9 mgO₂/l ved 15 °C og 1000 millibar).

5.5 Akkumulering av persistente fettløselige stoffer i biota.

Avløpsvannet har vist seg å inneholde forholdsvis høye konsentrasjoner av organiske forbindelser med log P_{ow}>3. Dette er ikke overraskende fordi det er kjent at fettsyrer og harpikssyrer er blant hovedkomponentene i avløpsvannet. Som omtalt tidligere er imidlertid disse stoffene lite

bioakkumulerbare til tross for høye log P_{ow} -verdier. Dette skyldes trolig metabolisering og rask aktiv utskilling fra organismene. I tillegg viser analysen av potensielt akkumulerbare stoffer etter biologisk nedbrytning at konsentrasjonen av stoffer med $P_{ow}>3.7$ reduseres kraftig (ca. 90 %) ved nedbrytning. Resultatene tyder på at utslippet trolig ikke fører til akkumulering av stabile, skadelige forbindelser i organismer i resipienten.

6. Konklusjon

Avløpsvannet fra Arizona Chemicals har en høy giftighet som medfører fare for akutt toksisk virkning ved konsentrasjoner over 0.055 % og kronisk toksisitet over 0.0275 %. Årsaken til toksisiteten er innhold av organiske forbindelser med opprinnelse i tømmer. Undersøkelsen indikerer at forbindelser av fenolisk karakter gir et vesentlig bidrag til toksisiteten, mens fettsyrer og harpikssyrer trolig har mindre betydning.

Flere av de organiske komponentene i avløpsvannet er fettløselige og har dermed høye fordelingskoeffisienter i oktanol/vann (log $P_{ow}>5$). Høy P_{ow} kan indikere potensiale for bioakkumulering, men det er vist at harpikssyrer, som er hovedkomponenter i den fettløselige fraksjonen blir omsatt og skilles ut av fisken slik at den reelle bioakkumuleringen er lav.

Mesteparten av de organiske forbindelsene i avløpsvannet brytes raskt ned, men en mindre fraksjon er tyngre nedbrytbar. Avløpsvannets toksisitet minker ved nedbrytning, hvilket viser at de toksiske komponentene er nedbrytbare. Også de fettløselige fraksjonene (log $P_{ow} >3.7$) reduseres sterkt ved nedbrytning. Dette betyr at innholdet av persistente stoffer med potensiale for bioakkumulering er lavt. En definitiv identifisering og kvantitativ bestemmelse av slike stoffer er imidlertid ikke gjort.

Avløpsvannet slippes ut gjennom en diffusor med 6 utslippshull på 9 meters dyp i Glomma. Avløpsvannet spres i kjegleform nedover i elva og fortynnes gradvis til det er innblandet i hele elvas vannmasser etter ca. 5 km. Området som er berørt av avløpsvann i konsentrasjoner som kan gi akutte toksiske effekter er begrenset til ca. 200 m nedstrøms utslippet ved minstevannføring i Glomma. Utslppsstrålens areal på dette punktet er 12 m², som er 0.8 % av elvas tverrsnitt. Det er altså en meget liten del av elven hvor akutt giftvirkning på vannlevende organismer kan forekomme. Bare stasjonære organismer (bunndyr, planter, påvekstalg) i dette området vil være utsatt for en kontinuerlig eksponering til avløpsvannet. Undersøkelse av bunnfauna og begroing i dette området vil kunne avdekke om utslippet faktisk medfører biologiske effekter.

Planktoniske organismer vil bare bli eksponert når de passerer forbi utslippsområdet. For disse organismene vil eksponeringen derfor være av meget kort varighet (minutter). Fisk vil også bli lite eksponert dersom de beveger seg tilfeldig i elven. Fisk vil imidlertid trolig sanse utslippet og unngå å oppholde seg i nærområdet, slik at de unngår eksponering til akutt giftige konsentrasjoner av avløpsvannet.

Samlet vurderes miljørisikoen av utslipp fra Arizona Chemicals AS som ubetydelig. Dette skyldes dels den meget gunstige resipientkapasiteten, som gjør at skadevirkninger som følge av pH-senking eller toksiske effekter kun ventes forekomme i et meget begrenset område nedstrøms utslippspunktet. Skadevirkninger som følge av bioakkumulering av toksiske komponenter er også vurdert som liten fordi både avløpsvannets toksisitet og innhold av fettløselige (potensielt bioakkumulerbare) organiske komponenter reduseres sterkt ved biologisk nedbrytning.

7. Referenser

Benestad, C., Kaland, T., Källqvist, T., Hylland, K. og Tjomsland, T. 2000: Økotoksikologisk Undersøkelse av Industriavløp. SFT TA 1759/2000, 78 s.

Bækken, T. og Aaanes, K.J. 1996: Bruk av vassdragets bunnfauna i vannkvalitetsklassifisering. Nr 2A. Forsuring. Niva rapport 2491. 38 s.

Grøterud, O. 1992: Beregning og vurdering av miljøeffekter i Glomma ved utslipp av prosessvann fra renseanlegg. Rapport til International Paper Norge AS 29 s.

Liu, H., Lo., S. and Lavallée, H. 1996: Mechanisms of removing resin and fatty acids in CTMP effluent during aerobic biological treatment. Tappi J. Vol. 79, no. 5, pp. 145-154.

Niimi, A.J. and H.B. Lee 1992: Free and conjugated concentrations of nine resin acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) following waterborne exposure. Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 11, pp. 1403-1407.

Martin, V.J., Yu, Z. and Mohn, W.W. 1999: Recent advances in understanding resin acid biodegradation: Microbial diversity and metabolism Archives of Microbiology Vol. 172, no. 3, pp. 131-138.

Myhrstad 1995: Fortynningsberegninger av utslipp til Glomma med bruk av diffusor. Rapport nr. 95-3236. Det Norske Veritas Industrier AS, Oslo.

Tavendale, M.H., McFarlane, P.N., Mackie, K.L., Wilkins, A.L. and Langdon, A.G 1997a: The fate of resin acids - 1. The biotransformation and degradation of deuterium labelled dehydroabietic acid in anaerobic sediments. Chemosphere Vol. 35, no. 10, pp. 2137-2151.

Tavendale, M.H., McFarlane, P.N., Mackie, K.L., Wilkins, A.L. and Langdon, A.G 1997b: The fate of resin acids - 2. The fate of resin acids and resin acid derived neutral compounds in anaerobic sediments. Chemosphere Vol. 35, no. 10, pp. 2153-2166.

Verta, M., Ahtiainen, J., Nakari, T., Langi, A. and Talka, E. 1996: The effect of waste constituents on the toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents. In: Servos, M. R. et al. (eds.) Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. St. Lucie Press, Delary Beach, Florida, pp. 41-51.

Vedlegg A.

Resultat av nedbrytbarhetstest på avløpsvann desember 2000

Test rapport

Biologisk nedbrytning av renset avløpsvann

NIVA STUDIE NR. B396/1

**(NIVA metode L5)
Testmetode NS-EN ISO 7827**

Biologisk nedbrytning i ferskvann
av
renset avløpsvann

NIVA STUDIE NR. B396/1

Dato for start: 20. desember 2000

Dato for avslutning: 7. februar 2001

Oppdragsgivers adresse:

ARIZONA CHEMICAL AS
Postboks 142, Greaker
NORGE

Testing og rapportering utført av:

Harry Efraimsen
Norsk Institutt for Vannforskning
Postboks 173 Kjelsås
N-0411 OSLO

Telefon: (47) 22 18 51 00
Telefaks: (47) 22 18 52 00

Rapport utgitt 10.02.2001

GVP, i overensstemmelse med kvalitetskrav

Undertegnede bekrefter herved at denne testingen av bionedbrytbarhet er utført nøyaktig og i overensstemmelse med den anvendte metode. Data som er generert i undersøkelsen, og arbeidet som er utført er i henhold til EN 45000 og god vitenskapelig praksis (GVP). Denne undersøkelsen er ikke utført i henhold til "Good Laboratory Practice Guideline".

Forskningsleder: Torsten Käléqvist

Torsten Käléqvist
Forskningsleder, Økotoxikologi
Norsk Institutt for Vannforskning

Dato: 20.02.2001

0. Innhold

| | |
|--|----------|
| 0. Innhold | 3 |
| 1. Sammendrag | 4 |
| 2. Innledning | 4 |
| 3. Materiale og testbetingelser | 4 |
| 3.1 Teststoff | 4 |
| 3.2 Testbetingelser | 5 |
| 3.2.1 Apparatur | 5 |
| 3.2.2 Test medium | 5 |
| 3.2.3 Inokulum | 5 |
| 3.2.4 Preparering av testløsning | 5 |
| 3.2.5 Preparering av inokulert testmedium (blank) | 5 |
| 3.2.6 Preparering av referanse medium | 6 |
| 3.2.7 Preparering av giftighetskontroll | 6 |
| 3.3 Inkubasjonsbetingelser | 6 |
| 3.4 Uttak av testflasker for DOC analyse | 6 |
| 3.5 Løst organisk karbon (DOC) | 6 |
| 3.6 Gyldighetskriterium | 6 |
| 3.7 Beregning av analysedata | 6 |
| 4. Resultater | 7 |
| 4.1 Nedbrytning av avløpsvannet | 7 |
| 4.2 Nedbrytning av referankestoff og giftighetskontroll | 8 |
| 5. Referanser | 8 |
| 6. Vedlegg | 9 |
| 6.1 DOC data generert i testen og beregning av DOC-reduksjon | 9 |
| 6.2 Kjemikalier og stamløsninger anvendt i testen | 10 |

1. Sammendrag

Renset avløpsvann er testet med hensyn til biologisk nedbrytning i ferskvann ved 20 °C over 28 døgn. Nedbrytningen ble undersøkt som reduksjon i løst organisk karbon, (DOC) etter metode ved analyse av oppløst organisk karbon (DOC) 1. utgave 1996 (ISO 7827:1994)

Testen ble utført ved 2 % avløpsvann (1:50 fortykning) i testmedium. Det ble oppnådd en DOC-reduksjon på 84 % etter 28 døgn. Allerede etter 7 døgn inkubasjon ble det registrert 74 % reduksjon, som viser at størstedelen av det organiske materialet blir nedbrutt forholdsvis raskt.

Nedbrytningen av referankestoffet, anilin, var tilnærmet fullstendig (100 %) og tilfredsstillende kravet (70%) for gyldighet med god margin.

Det ble heller ikke påvist hemmende effekt av avløpsvannet ved 2 % konsentrasjon i den inkluderte giftighetstest.

2. Innledning

Hensikten med denne undersøkelsen var å studere nedbrytningen av teststoffet i ferskvann under standardiserte testbetingelser. Undersøkelsen ble utført i henhold til NS-EN ISO 7827 Vannkvalitet - Vurdering av biologisk nedbrytbarhet av organiske forbindelser i vann. Metode ved analyse av oppløst organisk karbon (DOC)

Nedbrytningen skjer under aerobe betingelser av heterotrofe mikroorganismer som er dyrket i en biologisk aktivslam simuleringsenhet (OECD, Husmann unit), med dosering av syntetisk kloakkvann (Syntho), periodisk supplert med kommunalt avløpsvann.

Konsentrasjon av organisk karbon ved start er normalt i området 20-40 mg/l. Testløsningen inkuberes i mørke eller i diffust lys, ved 20 til 25 °C.

Nedbrytningen foregår normalt over 28 døgn, med uttak av prøver for DOC-analyse hver syvende dag. Den prosentlige reduksjon i DOC for hver intervall beregnes og representerer grad av nedbrytbarhet.

3. Materiale og testbetingelser

3.1 Teststoff

| | |
|--------------------|---|
| Identifikasjon | B396-1 |
| Prøve merket | Renset avløpsvann etter IGFU tatt i perioden tatt 14.12.2000. |
| Utseende | "Lys gul-brun" væske |
| Dato mottatt | 14. desember 2000 |
| Lagringbetingelser | Oppbevart ved 2-4 °C til testen ble startet. (Frosset delprøve) |

3.2 Testbetingelser

3.2.1 Apparatur

| | |
|------------------------------|---|
| Erlenmeyer flasker, 1 og 3 L | Ca. 1,5 l testmedium i hver flaske. En teflonbelagt magnetstav bidro til omrøring av testløsningen. |
| Volumetriske flasker: | |
| Magnetrørverk: | 6 stk. |
| Glassflasker: | 10 og 5 l |
| pH-meter: | Orion 720 |
| Filtreringutstyr: | Sartorius filterholder og membranfilter, med 0,45 µm poreåpning. |
| Karbon analysator: | Dohrmann DC 190 |
| Inkubatorer: | Klimarom 10. 20 ± 1 °C |

3.2.2 Test medium

Testmediet ble preparert i en 10 liters porsjon. 100 ml bufferløsning A, 10 ml fra hver av stamløsningene B, C og D ble tilsatt. Fra stamløsningen med ammoniumklorid ble det tilsatt 5 ml som bidrar med 1,3 mg N/l testmedium. Det ble etterfylt med destillert vann til 10 liter merket i måleflasken.

Surhetsgraden ble målt til pH 7,6.

3.2.3 Inokulum

Podematerialet (inokulum) ble produsert i en biologisk aktivslam simuleringsenhet (OECD, Husmann unit), dyrket på syntetisk kloakkvann (2) (Syntho), I 10 dagers perioden før teststart ble det også dosert kommunalt avløpsvann hentet fra Bekkelaget renseanlegg.

Biologisk aktivt slamsuspensjon ble sentrifugert ved 1100 G i ti minutter og supernatanten ble fjernet. Det partikulære materialet ble resuspendert i testmedium og sentrifugert på nytt. Etter resuspending i testmedium ble slammet gjort klart til bruk. 5 ml suspensjon ble filtrert gjennom GF/C filter, med etterfølgende tørking ved 105 °C i en time.

Slamkonsentrasjon ble bestemt til 10,4 g/l STS.

3.2.4 Preparering av testløsning

To porsjoner med testløsning ble preparert. I en 3 liters målekolbe ble det fylt ca. 2,8 l testmedium og 60 ml avløpsvann. Det ble så tilsatt 8,7 ml inokulumsuspensjon, og til slutt fylt etter med testmedium til 3-litersmerket. I en 1-liters målekolbe ble det fylt ca. 0,8 l testmedium og 20 ml avløpsvann. Denne ble tilsatt 2,9 ml inokulumsuspensjon og fylt etter med testmedium til 1-litersmerket. I begge testløsningene var pH 7,2. Fortynningen av avløpsvannet i testløsningen var 1:50 (2%).

De to porsjonene ble overført til to erlenmeyerflasker på 3 og 2 liter. Av den største porsjonen ble ca 2,3 l helt over i 3-litersflasken, mens det resterende ble helt over i 2-litersflasken og blandet sammen med den minste preparerte porsjonen.

3.2.5 Preparering av inokulert testmedium (blank)

I en 3 liters målekolbe ble det fylt ca. 2,8 l testmedium, som ble tilsatt 8,7 ml inokulumsuspensjon og til slutt fylt etter med testmedium til 3-litersmerket.

Inokulert testmedium ble fordelt i 2 flasker med ca. en liter i hver. En delprøve fra hver flaske ble filtrert for DOC-analyse.

3.2.6 Preparering av referanse medium

10 ml stamløsning av anilin (258,7 mg/100) ble tilsatt 990 ml inokulert testmedium i en erlenmeyer flaske. Denne flasken ble inkubert for å kontrollere gyldighet av testen og som referanse til giftighetstesten.

3.2.7 Preparering av giftighetskontroll

I en 1-liters målekolbe ble det fylt ca. 0.8 l testmedium, 20 ml avløpsvann og 20 stamløsning av anilin. Etter tilsetning av 2.9 ml inokulumsuspensjon, ble det fylt etter med testmedium til 1-litersmerket.

3.3 Inkubasjonsbetingelser

Flaskene med testløsningene ble plassert på individuelle magnetrørverk og holdt under kontinuerlig omrøring i hele testperioden. Flaskene ble inkubert i mørke og ved en temperatur på $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.4 Uttak av testflasker for DOC analyse

En delporsjon ble tatt ut fra hver flaske ved start, og filtrert gjennom forvasket membranfilter. Etter hvert prøveuttak ble totalvekten registrert for å holde kontroll med vekttap ved fordunstning. Umiddelbart før hvert prøveuttak, (med unntak etter 28 døgn) ble det tilsatt destillert vann som kompensasjon for den vannmengden som var fordunstet i ukeperioden. Mengden ble kontrollert ved bruk av analysevekt.

3.5 Løst organisk karbon (DOC)

Løst organisk karbon (DOC) i testløsningene ved start, intermediært og ved angitt slutt, ble analysert med Dohrmann DC 190. (Forbrenning ved 680°C , med platina som katalysator, TC/TOC analyser). Prøver fra de forskjellige testløsningene ble filtrert gjennom membranfilter ($0,45\ \mu\text{m}$). Prøvene ble konserverte med 4 M H_2SO_4 , 1 ml/100 ml prøve, og lagret ved $2-4^\circ\text{C}$ til analyse ble utført.

3.6 Gyldighetskriterium

Den prosentvise bionedbrytningen av referansestoffet skal være minst 60 % etter 14 døgn ved 20 til 25°C . Det skal heller ikke bli observert en påviselig hemning av DOC-reduksjonen i giftighetkontrollen.

3.7 Beregning av analyse data

Prosentvis nedbrytning av organisk materiale er basert på målte DOC-verdier under testperioden etter følgende formel:

$$D_t = \left(1 - \frac{C_t - C_{bl(t)}}{C_0 - C_{bl(0)}} \right) \cdot 100 \%$$

D_t = Nedbrytningsgrad av testprøven i prosent.

C_0 = DOC konsentrasjon ved start i kolbene med testprøve (mg/l).

C_t = DOC konsentrasjon ved tiden t i kolbene med testprøve (mg/l).

$C_{bl}(0)$ = DOC konsentrasjon ved start i kolbene med inokulum (blank, mg/l).

$C_{bl}(t)$ = oksygenkonsentrasjon ved tiden t i kolbene med inokulum (blank, mg/l).

Den samme beregningsmåten er benyttet for referanseprøven og for giftighetskontrollen.

Beregningen av middelværdier for utviklingen av DOC under inkubasjonen er utført i Microsoft EXCEL som er vist i tabell 2 og 3 i vedlegg 1.

4. Resultater

4.1 Nedbrytning av avløpsvannet

Avløpsvannet er testet ved 2 % konsentrasjon (1:50 fortykning). Dette er innenfor den anbefalte konsentrasjon av organisk stoff som er anbefalt for metoden.

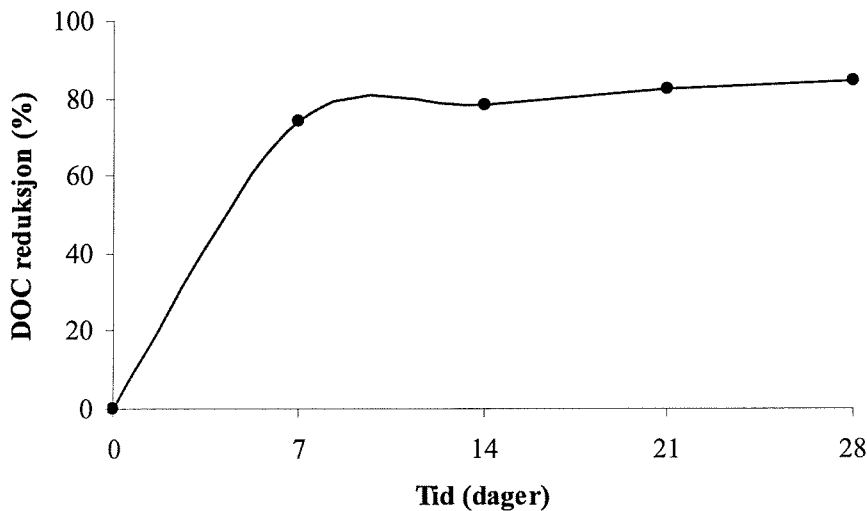
Alle analyserte data er vist i tabell 2 i vedlegg 1.

Resultatene som viser utviklingen i % DOC-reduksjonen under inkubasjonsperioden er oppstilt i tabell 1 og vist som nedbrytningskurve i figur 1.

Tabell 1. DOC reduksjon (%) i avløpsvannet under testperioden.

| | | | | | |
|--------------------|---|----|----|----|----|
| Inkubasjon (dager) | 0 | 7 | 14 | 21 | 28 |
| DOC-reduksjon (%) | 0 | 74 | 78 | 83 | 84 |

Figur 1, Grafisk fremstilling av nedbrytningen av avløpsvannet.

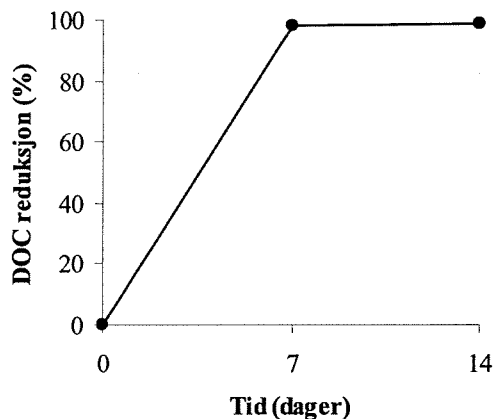


Allerede etter 7 døgn inkubasjon ble det registrert 74 % DOC-reduksjon, som viser at størstedelen av det organiske materialet ble nedbrutt forholdsvis raskt. Ytterligere 10 % DOC-reduksjon ble registrert i de etterfølgende 15 dagene, hvor nedbrytningen hadde stagnert etter 28 døgn. Den gjenværende fraksjonen synes å være tyngre nedbrytbar.

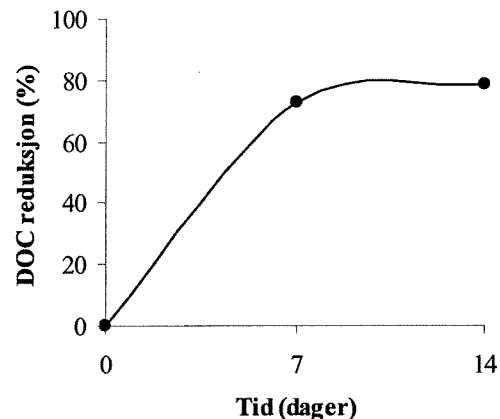
4.2 Nedbrytning av referansestoff og giftighetskontroll

Nedbrytningen av anilin og giftighetskontroll ble utført parallelt med hovedtesten. Data er vist i vedlegg 1. Utviklingen i DOC reduksjon er vist grafisk i figur 2a og 2b. DOC-reduksjonen av anilin tilfredsstiller kravet (70%) for gyldighet med god margin, da det ble registrert tilnærmet fullstendig nedbrytning av anilin. Det ble heller ikke påvist noen hemmende effekt av avløpsvannet i 2 % konsentrasjon.

Figur 2, a) Referansekontroll



Figur 2, b) Giftighetskontroll



5. Referanser

1. NIVA-metode L5. Nedbrytning av organisk stoff i ferskvann Bestemmelse av DOC reduksjon i åpne flasker. Ryste flaske metode.
2. NS-EN ISO 7827 Vannkvalitet - Vurdering av fullstendig aerob biologisk nedbrytbarhet av organiske forbindelser i vann. Metode ved analyse av oppløst organisk karbon (DOC) 1. utgave 1996 (ISO 7827:1994)
3. Adaptation of the CAS test system and synthetic sewage and biological nutrient removal. Part 1: Development of a new synthetic sewage. ISO/TC 147/SC 5 N249 (21/4/98).
4. NS-ISO 8245 Retningslinjer for bestemmelse av totalt organisk karbon (TOC) Første utgave 1991.

6. Vedlegg

6.1 DOC data generert i testen og beregning av DOC-reduksjon

Tabell 1. Generert DOC data og beregning av bionedbrytbarhet for avløpsvannet.

DOC data fra nedbrytbarhetstesten av avløpsvann.

| Medium | Flaske | Startverdi | Incubasjon (dager) | | | |
|-------------------------------|--------|------------|--------------------|-------|------|------|
| | | 0 | 7 | 14 | 21 | 28 |
| Inokulum | C1 | Co | Ct | Ct | Ct | Ct |
| | C2 | 0.6 | 1.9 | 1.1 | 1.6 | 1 |
| " | C2 | 0.6 | 1.1 | 1.1 | 2.3 | 1.1 |
| " | Cmv. | 0.6 | 1.5 | 1.1 | 1.95 | 1.05 |
| Teststoff. | A1a | Ao | At | At | At | At |
| | A1b | 44.7 | 12.9 | 10.8 | 10 | 8.2 |
| " | A2 a | 44.1 | 13 | 10.5 | 9.2 | 7.9 |
| | A2 b | | | | | 7.7 |
| " | Amv. | 44.40 | 12.95 | 10.65 | 9.60 | 7.93 |
| DOC korrigeret for blankverdi | | 43.80 | 11.45 | 9.55 | 7.65 | 6.88 |
| DOC-reduksjon (%) | | 0 | 74 | 78 | 83 | 84 |

Ao = DOC i inoculert medium med teststoff ved tid 0

At = DOC i inoculert medium med teststoff ved tid t

Co = DOC i inoculert testmedium (blank) ved tid 0

Ct = DOC i inoculert testmedium (blank) ved tid t

Tabell 3. Data for referankestoff og giftighetskontroll

Referansekontroll

| Medium | Flaske | Startverdi | Incubasjon (dager) | |
|-------------------------------|--------|------------|--------------------|------|
| | | 0 | 7 | 14 |
| Inokulum | C1 | Co | Ct | Ct |
| | C2 | 0.6 | 1.9 | 1.1 |
| " | C2 | 0.6 | 1.1 | 1.1 |
| " | Cmv. | 0.6 | 1.5 | 1.1 |
| Ref.stoff. | A1a | Ao | At | At |
| | A1b | 20.6 | 23 | 1.6 |
| " | Amv. | 20.60 | 2.30 | 1.60 |
| DOC korrigeret for blankverdi | | 20.00 | 0.80 | 0.50 |
| DOC-reduksjon (%) | | 0 | 98 | 99 |

Giftighetskontroll

| Medium | Flaske | Startverdi | Incubasjon (dager) | |
|-------------------------------|--------|------------|--------------------|-------|
| | | 0 | 7 | 14 |
| Inokulum | C1 | Co | Ct | Ct |
| | C2 | 0.6 | 1.9 | 1.1 |
| " | C2 | 0.6 | 1.1 | 1.1 |
| " | Cmv. | 0.6 | 1.5 | 1.1 |
| Ref.stoff. | A1a | Ao | At | At |
| | A1b | 20 | 13.5 | 10.4 |
| Teststoff | Sum | 44.4 | | |
| " | Sum | 64.40 | 13.50 | 10.40 |
| DOC korrigeret for blankverdi | | 63.80 | 12.00 | 9.30 |
| DOC-reduksjon (%) | | 0 | 73 | 79 |

6.2 Kjemikalier og stam løsninger anvendt i testen

Stamløsninger til testmedium

| | | |
|-----|---|---------|
| (a) | Kalium dihydrogen ortofosfat, KH_2PO_4 | 8.50 g |
| | Dikalium hydrogen ortofosfat, K_2HPO_4 | 21.75 g |
| | Dinatrium hydrogen ortofosfat dihydrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 33.40 g |
| | Ammonium klorid, NH_2Cl | 0.50 g |

Løses i destillert vann og prepareres til 1 liter.
Løsningens pH skal være 7,5.

| | | |
|-----|--|---------|
| (b) | Kalcium klorid dihydrat, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 36.40 g |
|-----|--|---------|

Løses i destillert vann og lages til 1 liter.

| | | |
|-----|---|---------|
| (c) | Magnesium sulfat heptahydrat, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 22.50 g |
|-----|---|---------|

Løses i destillert vann og lages til 1 liter.

| | | |
|-----|---|--------|
| (d) | Jern (III) klorid hexahydrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.25 g |
|-----|---|--------|

Løses i destillert vann og lages til 1 liter.

Note: EN droppe av konsentrert HCl eller 0.4 g EDTA dinatrium salt kan tilsettes per liter for å øke holdbarheten (hindre utfelling av jern).

Preparering av mineral testmedium

Bland 10 mL av løsning (a) med 800 ml destillert vann, så tilsett 1 ml av løsningene (b), (c) og (d) og fyll opp til en liter.

Vedlegg B

Potensielt bioakkumulerbare forbindelser før og etter
biologisk nedbrytning



Norsk
Institutt
for
Vannforskning

P. Boks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Tel: 22 18 51 00
Fax: 22 18 52 00

Bioakkumulering TLC-GC/FID metode

| | | | |
|------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Test komponent: | Renset avløpsvann | Lab kode: | B 396/1 og B396/2 |
| Oppdragsgiver: | Arizona Chemical AS | Prøve mottatt: | 14.12.00 |
| Adresse: | P.B 142, 1720 Greåker | Test periode: | januar/februar 2001 |

Bestemmelse av potensielt bioakkumulerbart materiale i avløpsvann.

Potensielt bioakkumulerbart materiale skulle bestemmes i en avløpsvannprøve i et surt ekstrakt (tynnsjiktskromatografi og fingerprint på gasskromatograf med flamme ionisasjonsdetektor) før og etter nedbrytbarhetstest.

Analysemetode:

Prøvene ble ekstrahert ved $\text{pH} < 2$ og TLC fraksjonert i fire fraksjoner, applikasjonssonen, $P_{\text{ow}} > 10^{5.7}$, $10^{3.8} < P_{\text{ow}} < 10^{5.7}$ og $P_{\text{ow}} < 10^{3.8}$. Resultatene er gjengitt i tabell 1.

Prøven før nedbrytbarhet (B396/1) ble ekstrahert ufortynnet, mens prøven etter nedbrytbarhet (B396/2) er fortynnet 1:50 før opparbeiding. I GC-kromatogrammene er det påvist komponenter i det bioakkumulerbare området (fraksjon 1,2 og 3).

| Surt ekstrakt | Kons. før TLC fraksjonering (mg/l) | Kons. Fraksjon 1 ved applikasjonsone TLC (mg/l) | Kons i fraksjon 2, $\log P_{\text{ow}} > 5.7$ (mg/l) | Kons i fraksjon 3, $3.8 < \log P_{\text{ow}} < 5.7$ (mg/l) | Kons i fraksjon 4, $\log P_{\text{ow}} < 3.8$ (mg/l) |
|---------------|--|---|--|--|--|
| B390/1 | 135 | 0.08 | 2.5 | 2.4 | 7.0 |
| B390/2 | 1.1 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.3 |

NIVA 190201

Torgunn Sætre
Torgunn Sætre

Vedlegg

METODE FOR BESTEMMELSE AV POTENSIELT BIOAKKUMULERBARE SUBSTANSER.

pH på vannprøven ble justert til ca 2 med svovelsyre og deretter ekstrahert med 2 x 10 ml heksan. Emulsjon ble fjernet ved utsalting med natrium klorid. Ekstraktene ble kombinert og volumet justert til 2.0 ml. Ekstraktet ble analysert gasskromatografisk og videre fraksjonert på tynnsjikt i fire fraksjoner:

I Fraksjon: Applikasjons sone
II Fraksjon: $P_{ow} > 10^{5.7}$
III Fraksjon: $10^{3.8} < P_{ow} < 10^{5.7}$
IV Fraksjon: $P_{ow} < 10^{3.8}$

Lipofile eller potensielt bioakkumulerbare organiske forbindelser ble bestemt ved tynnsjikt-kromatografi av et surt heksan ekstrakt av en vannprøve. Substanser med en fordelingskoeffisient oktanol/vann $> 10^3$ blir regnet som potensielt bioakkumulerbare. Fraksjonene ble skrapet av tynnsjiktspalten, tilsatt indre standard og ekstrahert med heksan 2 ganger. Hvert av ekstraktene ble analysert med gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor, GC/FID. Arealet til de enkelte toppene ble relatert til en standard, som ga et mål for mengden organiske kromatograferbare forbindelser. Med kromatograferbare forbindelser menes i dette tilfellet organiske substanser med en molekylvekt opp til ca 500, som kan analyseres gasskromatografisk uten noen form for videre opparbeiding. Ved beregning ble det antatt at de detekterte forbindelsene har samme respons som standarden. Dette er en grov tilnærming, da erfaring har vist at responsen på en FID detektor for ulike organiske forbindelser kan variere med opptil 50 %. Dette betyr at metoden må betraktes som semi kvantitativ. Ved avskraping av tynnsjiktspaltene og ekstraksjon av avskrapet, vil ekstraksjonsutbyttet av de enkelte komponentene variere avhengig av hvor godt de sitter på tynnsjiktspalten. Blindprøve er kjørt parallelt med prøvene.

Testbetingelser ved GC analysen:

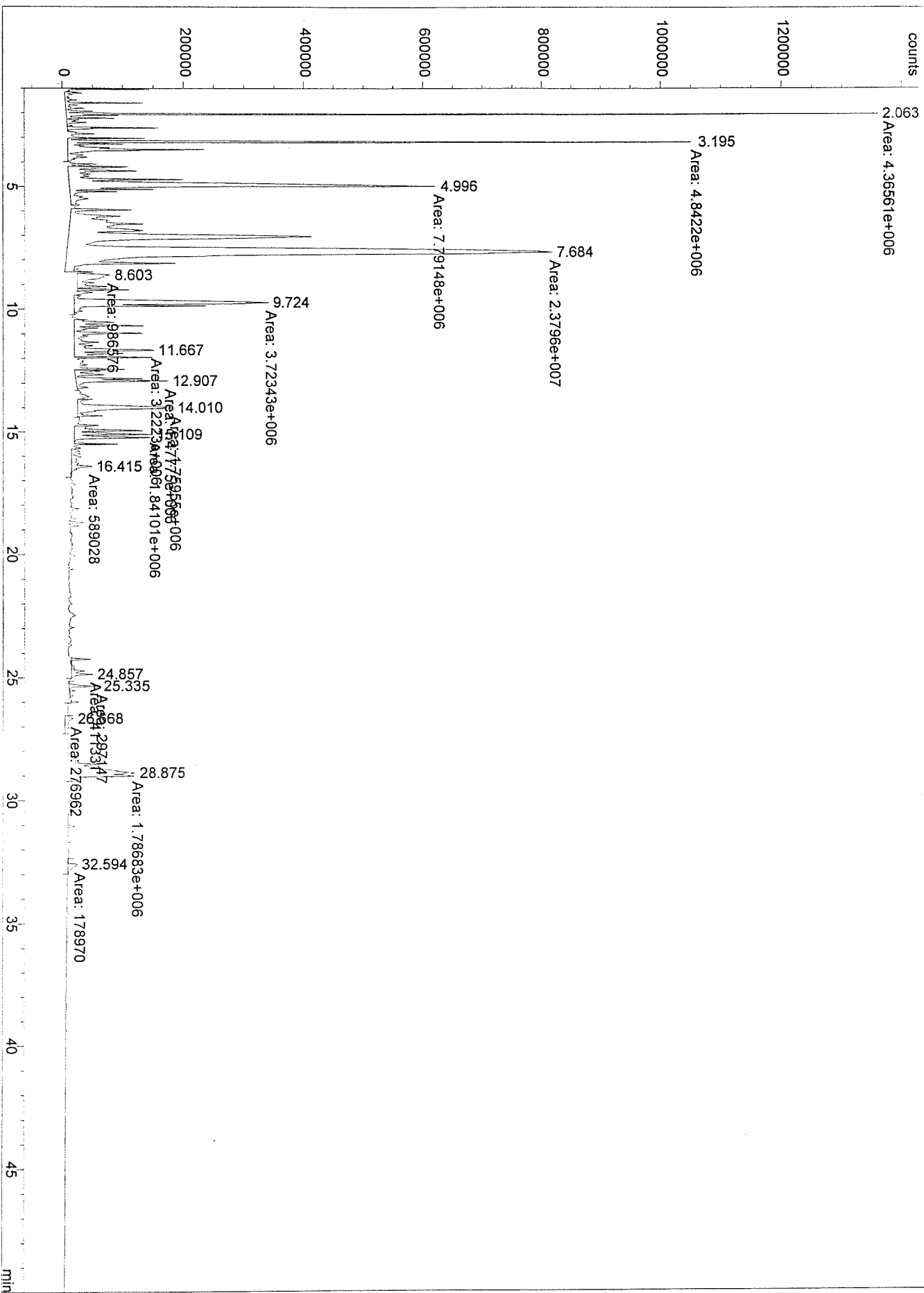
Kappilærkolonne, HP 5
l = 30 m, i.d. = 0.25 mm

Program:

Starttemp. 60 °C, henstand 2 min
Oppvarmingshastighet 5 °C/min
Sluttemp. 280 °C, henstand 8 min.
Injektor temperatur: 260 °C
Detektor temperatur: 350 °C
Ytre standard n-C₂₄H₅₀
Indre standard n-C₁₄H₃₀

Referanse: Bengtsson, B-E., Björklund, I og Wahlberg C.; "Effluents from the Chemical Industry - Program for Characterization of Persistence and Effects (The Stork Project)", Ver. 3 1989.

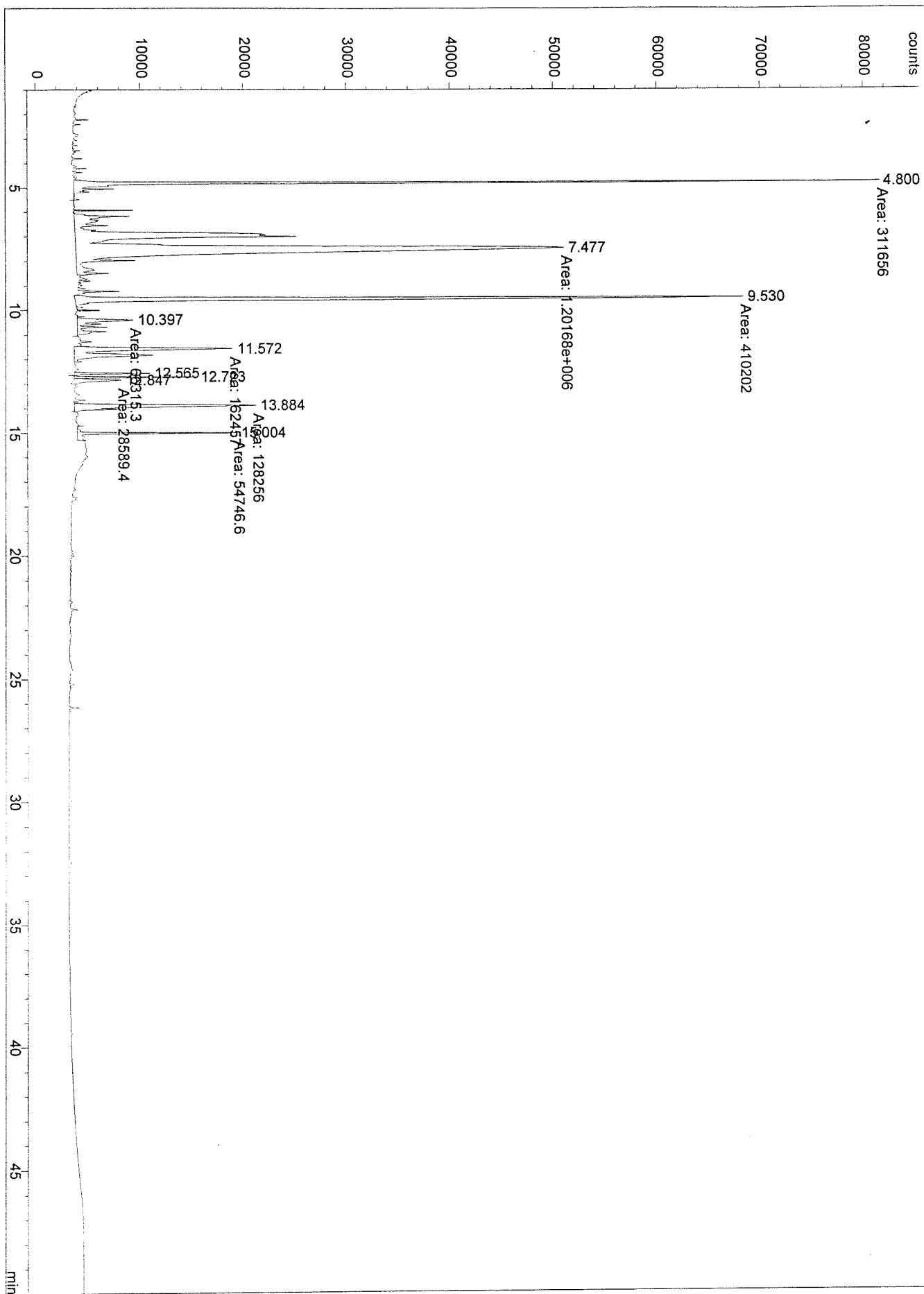
Current Chromatogram (s)
FID1 A, (010212017\F1801.D)



B396/1
Før TLC

Current Chromatogram (s)
FID1 A, (0102121008F0801.D)

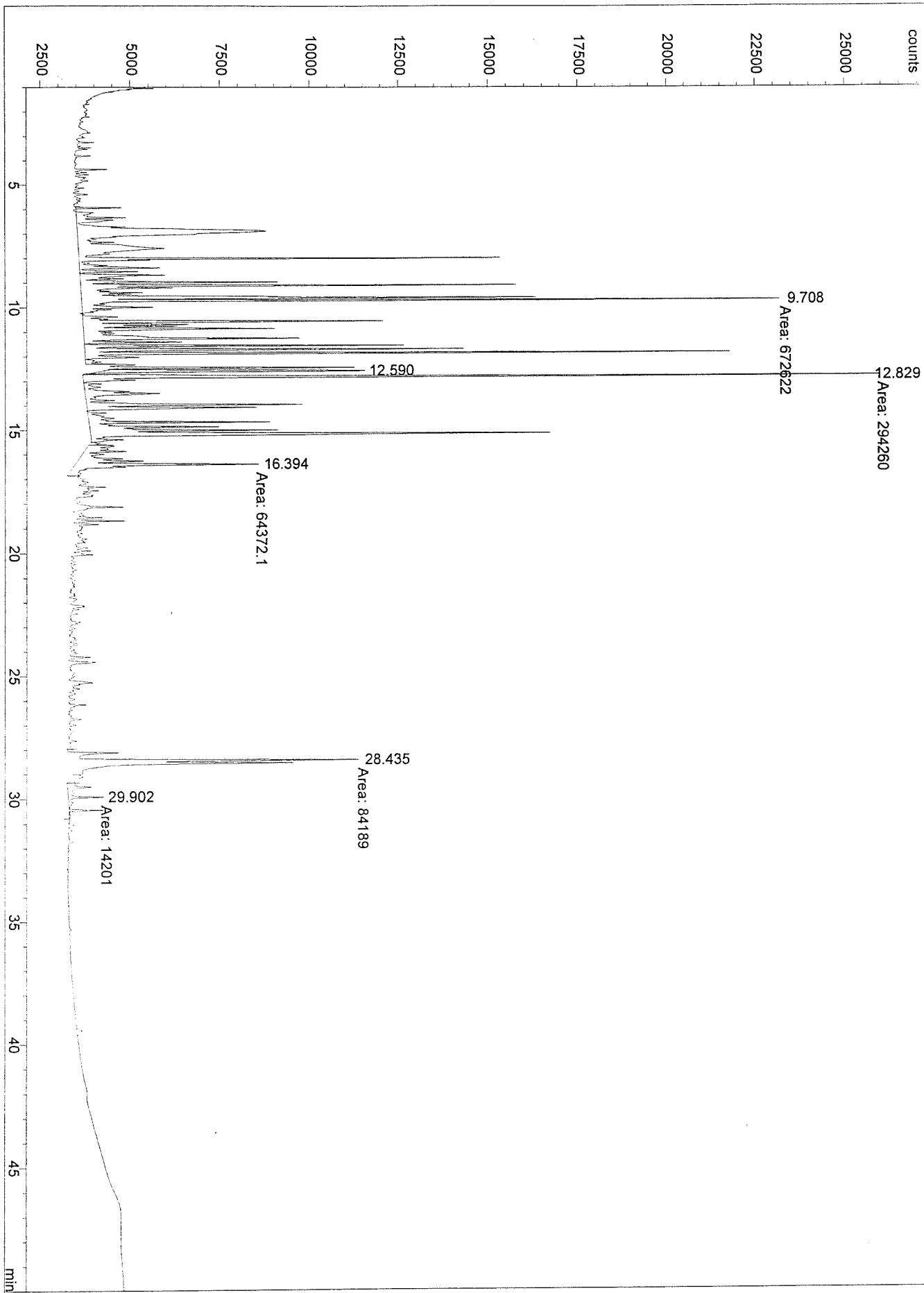
B396/1
log P_{ow} < 3.8



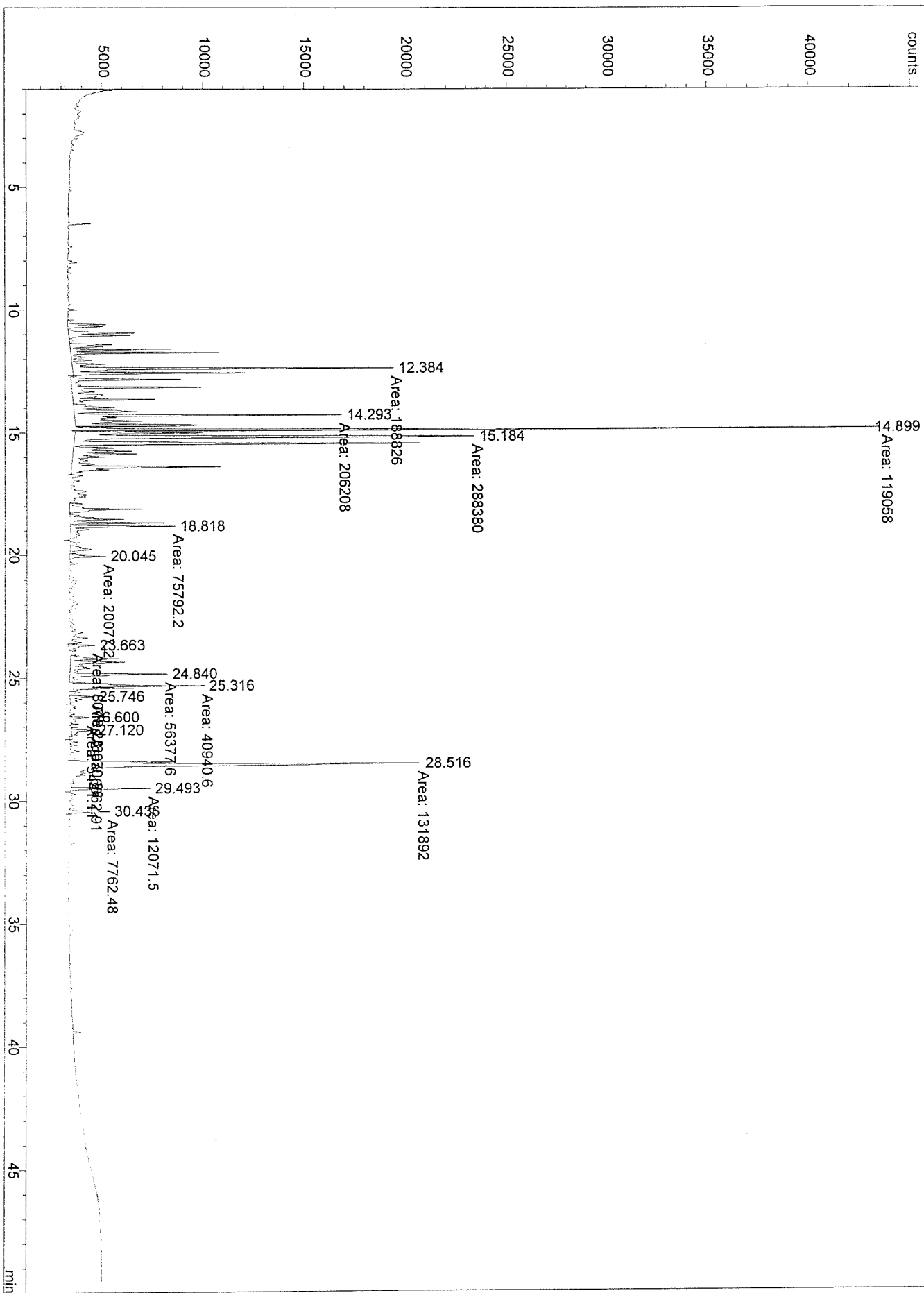
Current Chromatogram (s)

FID1A, (010212007F0701.D)

B 396/1
3.8 < log P_{ow} < 5.7

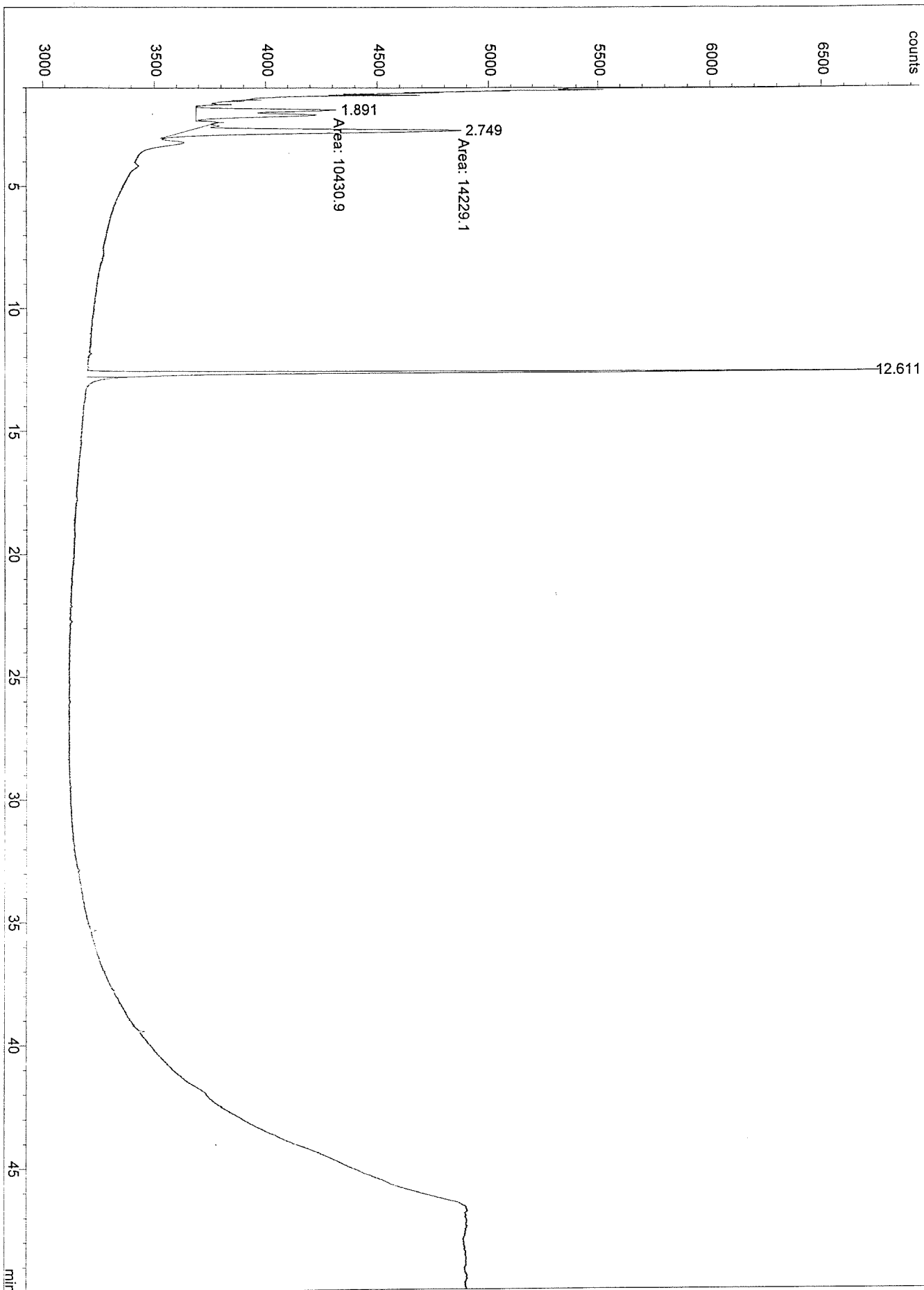


Current Chromatogram (s)
FID1 A, (0102121006\F0601.D)



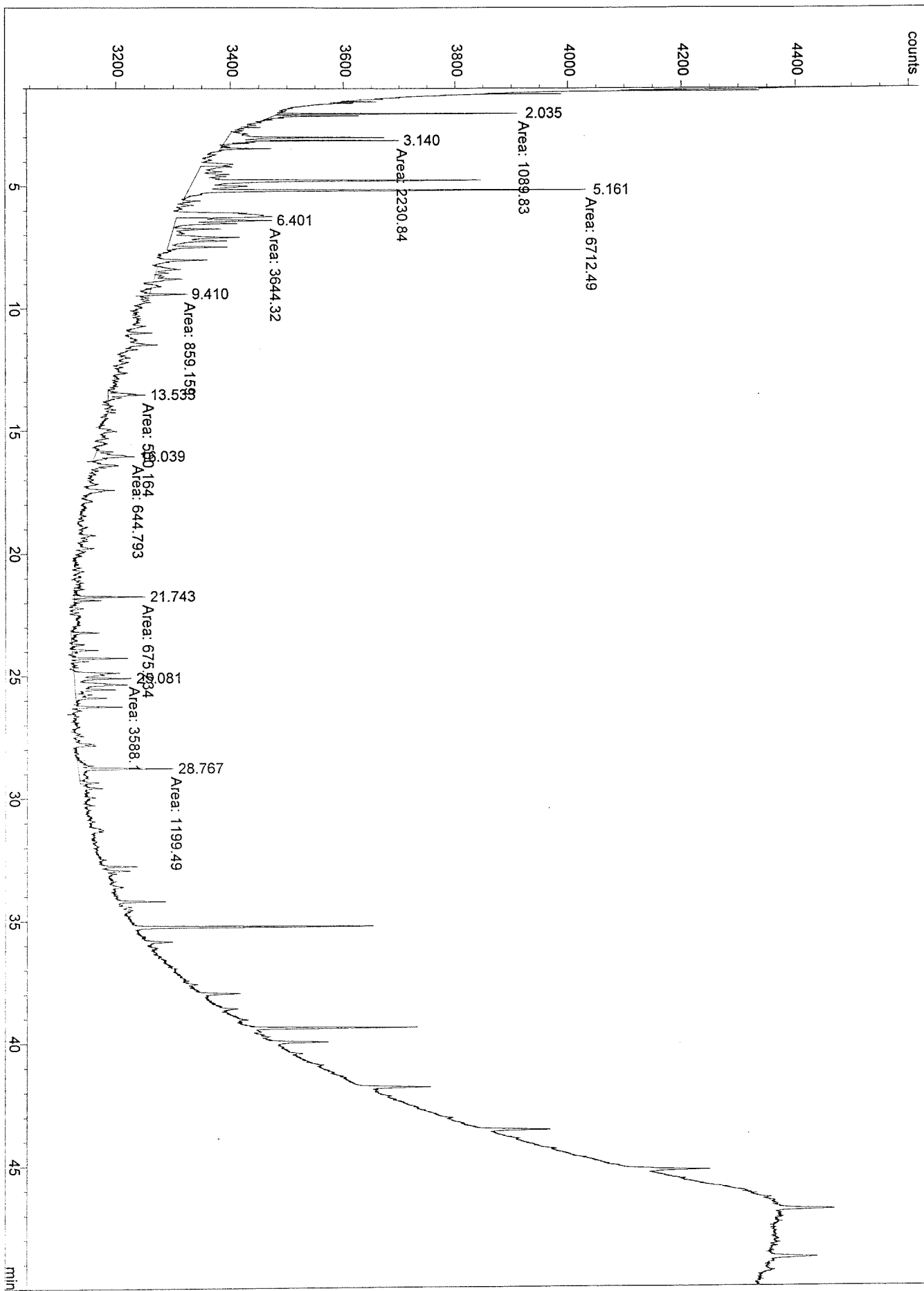
B 396/1
log P_{ow} > 5.7

Current Chromatogram (s)
FID1 A, (010212\005F0501.D)



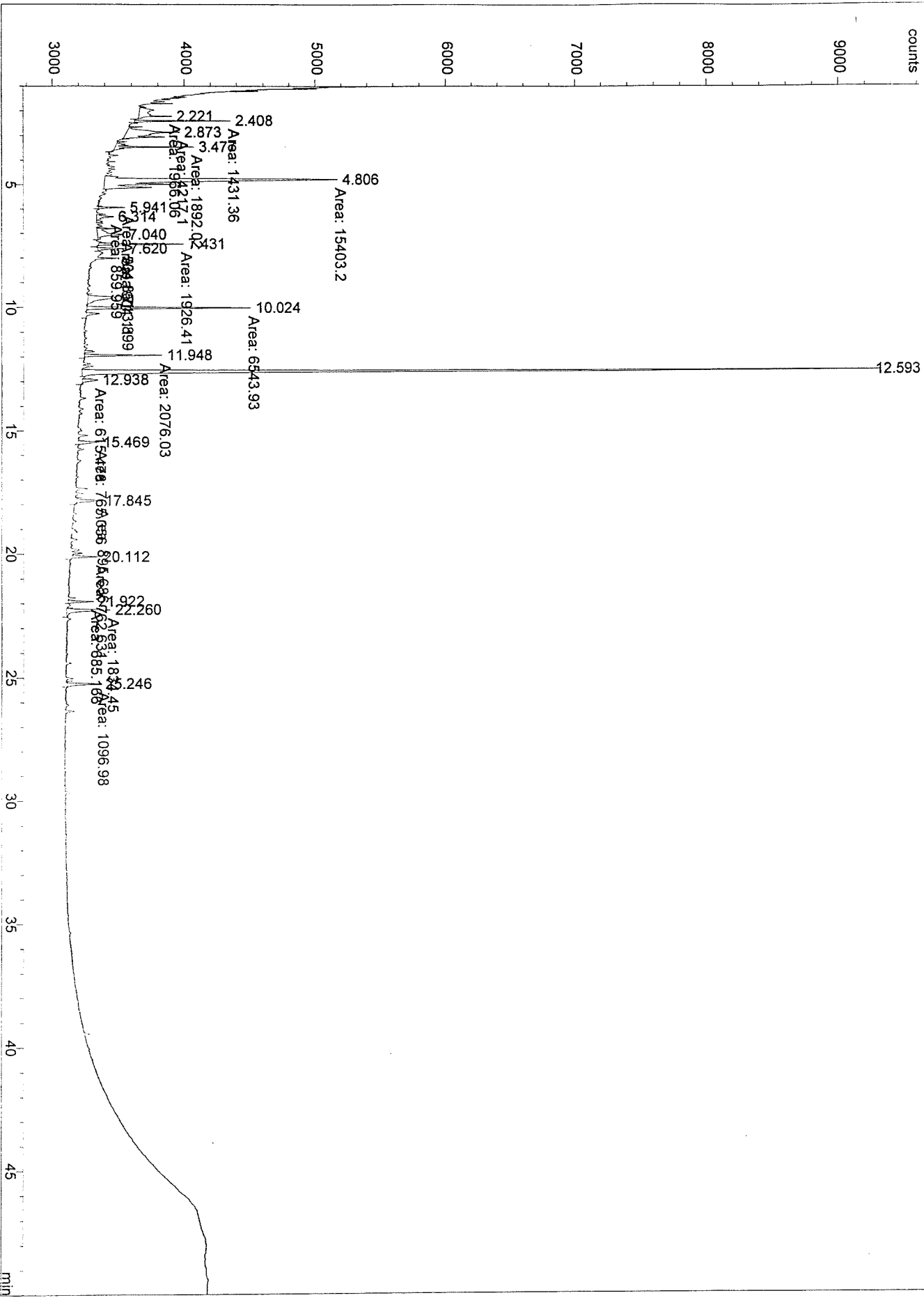
B 396/1
Applikasjons sone

Current Chromatogram (s)
FID1 A, (010212018F1901.D)



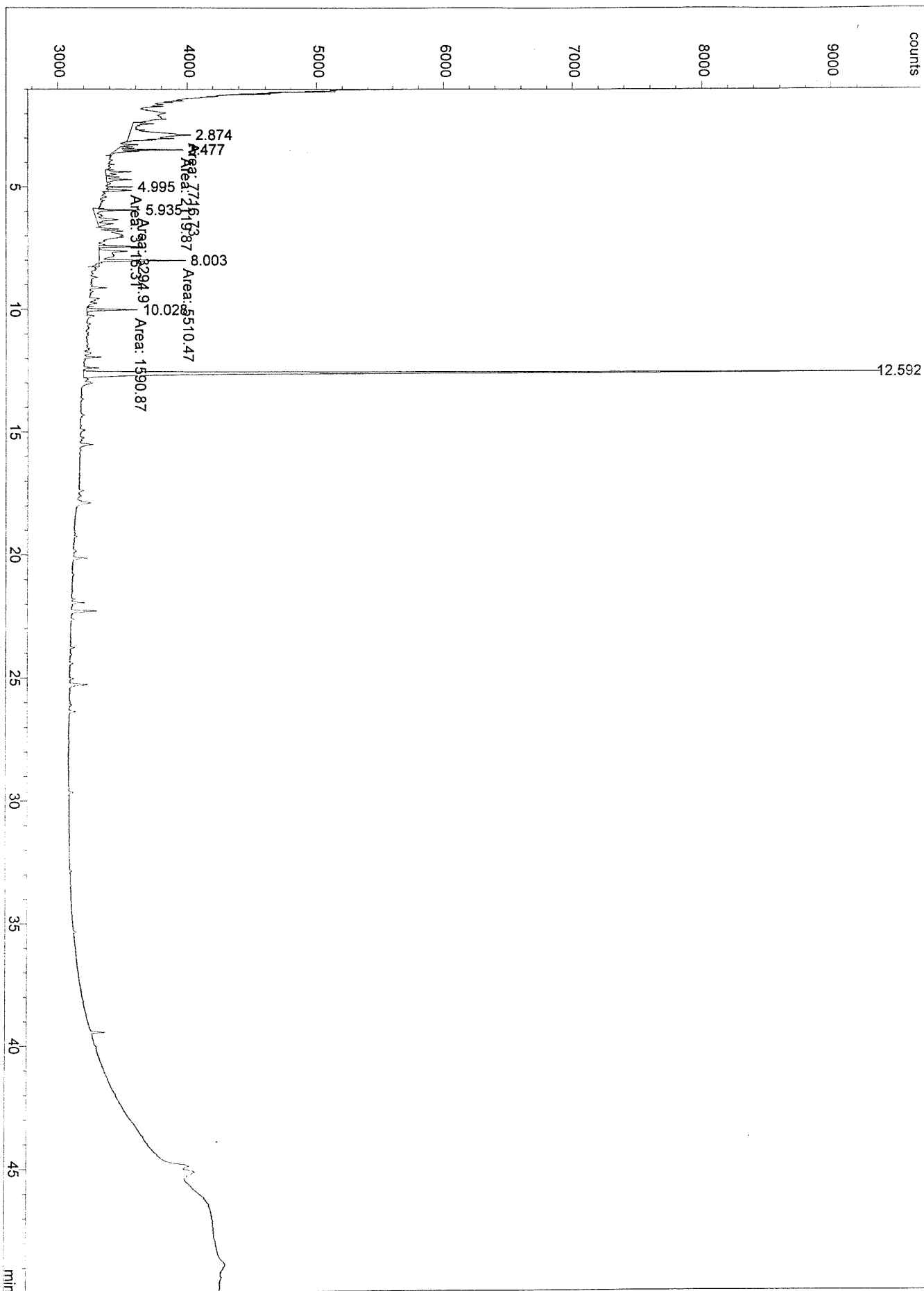
B396/2
Før TLC

Current Chromatogram (s)
FID1A.(010212012F1201.D)



B396/2
log P_{ow} < 3.8

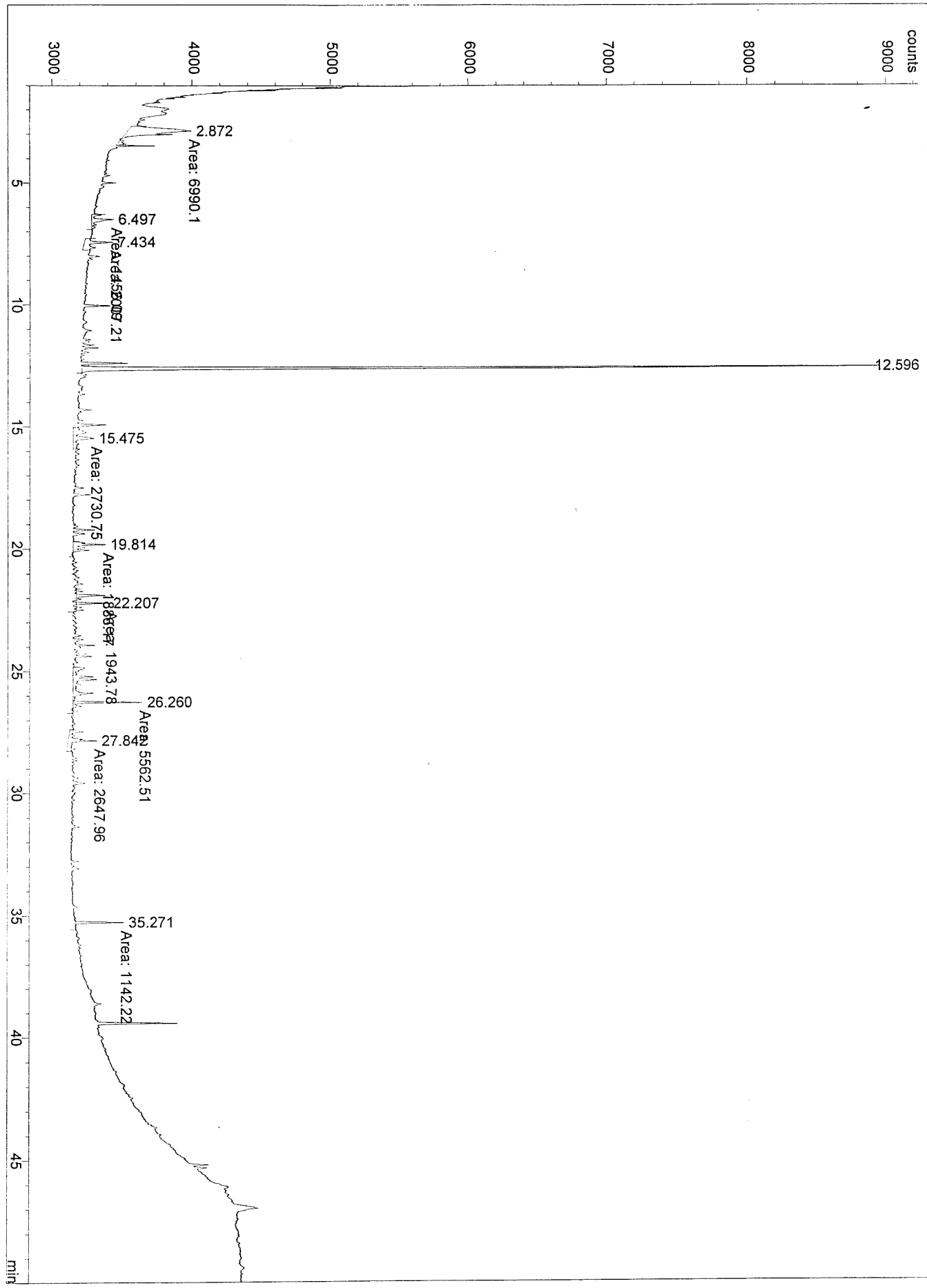
Current Chromatogram (s)
FID1A (010212017F1101.D)



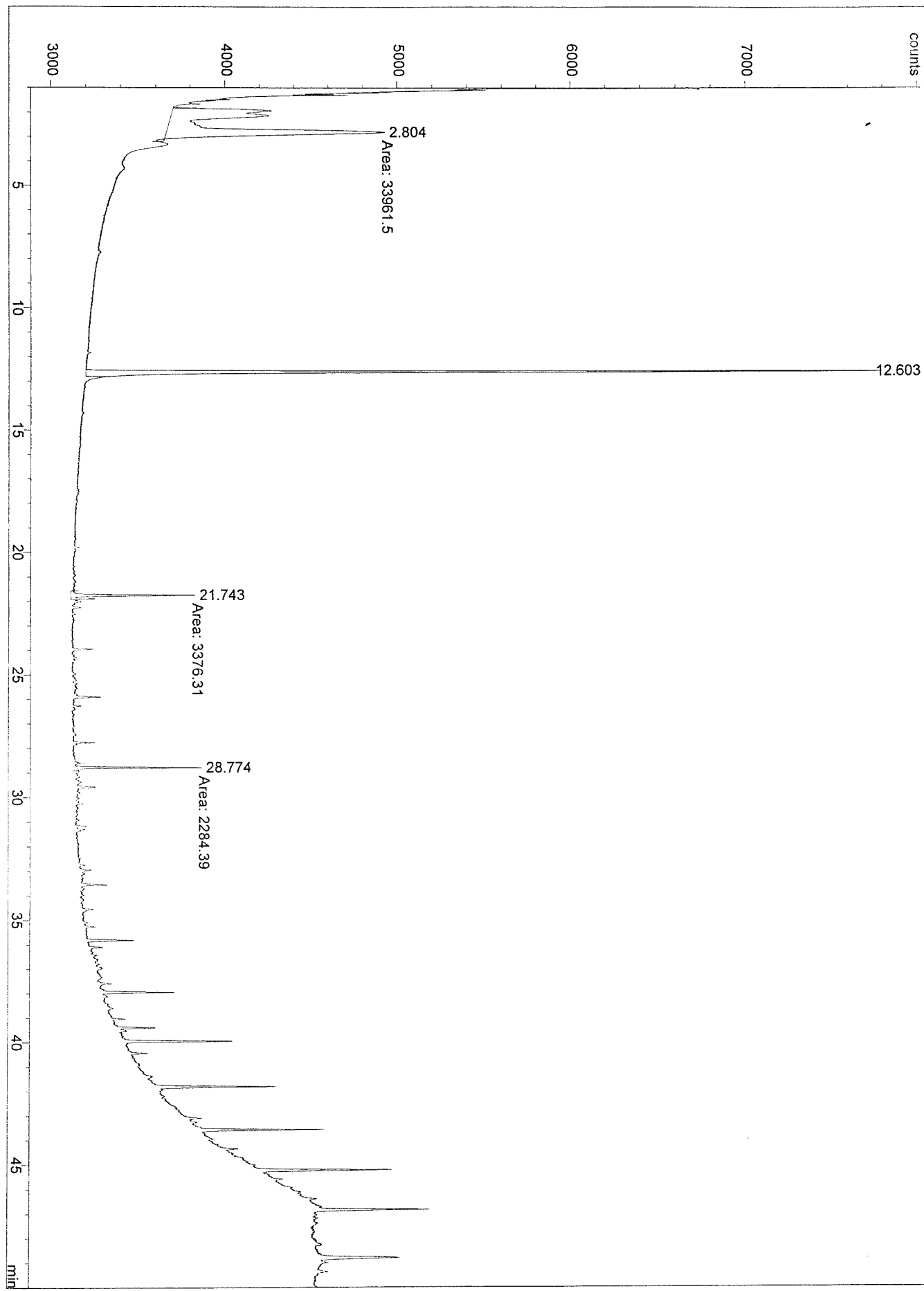
B 396/2
3.8 < log P_{ow} < 5.7

Current Chromatogram (s)
FID1 A, (0102121010F1001.D)

B 396/2
log P_{ow} > 5.7



Current Chromatogram (s)
FID1A, (010212\009F0901.D)



B 396/2
Applikasjons sone