

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING  
Blindern

O—229/60

UNDERSØKELSE FOR KRONOS TITAN A/S, FREDRIKSTAD

JERNINNHOLD I SEDIMENTER  
OG  
VEKSTFORSØK MED ALGER

Saksbehandler: Cand.real. R.T. Arnesen

Medarbeidere: Cand.real. Jon Knutzen

Fil.kand. Sven T. Källqvist

Rapporten avsluttet: November 1973

INNHALDSFORTEGNELSE:

	Side:
1. INNLEDNING	4
2. JERNTRANSPORT I GLÅMA	5
2.1 Konsentrasjon av jern i ferskvann og sjøvann	5
2.2 Transport av jern	9
3. ANALYSE AV BUNNPRØVER FRA HVALEROMRÅDET	10
4. BIOLOGISKE LABORATORIEFORSØK	15
4.1 Test av avløpsvannets virkning på planktonalger	15
4.2 Test av avløpsvannets virkning på rødalgen <i>Ceramium strictum</i>	21
5. KONKLUSJON	22

TABELLFORTEGNELSE:

	Side:
1. Vannføring og jernkonsentrasjon ved månedlige prøvetakinger i Glåma ved Askim vannverk	6
2. Transport av jern i Glåma ved Askim vannverk i tonn Fe/døgn	7
3. Tilførsler av jern til Glåmas estuarområde	9
4. Jerninnhold i sedimenter fra Hvalerområdet	13
5. Jerninnhold i sedimenter	14
6. Kjemisk analyse av avløpsvann, 29. mai 1973	15
7. pH i vekstmediene i forsøksperioden	21

FIGURFORTEGNELSE:

	Side:
1. Beregnet transport av jern i Glåma ved Askim vannverk. 1966-1972	8
2. Kartskisse over Hvalerområdet	11
3. Kartskisse over Glåmas utløp, Vesterelva	12
4. Vekst av <i>Phaeodactylum tricornutum</i> i avløpsvann fra Kronos Titan A/S	17
5. Vekst av <i>Phaeodactylum tricornutum</i> i avløpsvann fra Kronos Titan A/S etter filtrering	18
6. Vekst av <i>Phaeodactylum tricornutum</i> i avløpsvann fra Kronos Titan A/S etter pH-regulering	20

## 1. INNLEDNING

I forbindelse med planer om en produksjonsutvidelse ved Kronos Titan A/S i Fredrikstad har bedriften søkt Statens vann- og avløpskontor (SVA) om tillatelse til å endre det nåværende utslippet.

14. mai 1973 ble det holdt et møte i SVA med representanter for Kronos Titan A/S og Norsk institutt for vannforskning (NIVA), der søknaden ble diskutert.

Under møtet tok SVA opp en del forhold som de ønsket utredet før søknaden ble behandlet. I brev av 6. juli 1973 til Kronos Titan A/S er dette nærmere presisert av SVA i følgende fire punkter:

1. Fremskaffe opplysninger om naturlig jerninnhold i Glåma ovenfor Sarpsfossen og i sjøvann for å få et bedre grunnlag for beregning av tilført jern i estuarområdet ved utslipp, på grunnlag av kjemiske analyser i resipienten.
2. Biologiske laboratorieforsøk for å finne eventuell toksisk virkning ved de aktuelle konsentrasjoner. Her kunne det være spesielt interessant å teste alger som vanligvis vokser i fjærebeltet.
3. Gjenta tidligere undersøkelser i Hvalerområdet. Bunnprøver.

I brev av 25. mai og 6. juli 1973 ble NIVA av Kronos Titan A/S engasjert til å gjøre de nødvendige undersøkelser i denne sammenheng.

## 2. JERNTRANSPORT I GLÅMA

### 2.1 Konsentrasjon av jern i ferskvann og sjøvann

Siden april 1966 er det hver måned i forbindelse med Den internasjonale hydrologiske dekade tatt vannprøve fra Glåma ved Askim vannverk. Totalt jern er blant de parametre som er bestemt, og tabell 1 viser samtlige jernanalyser sammen med de tilsvarende vannføringer i elven.

Det er store variasjoner i analyseresultatene med 50 µg Fe/l som laveste og 1.700 µg Fe/l som høyeste verdier. Middelerdien av samtlige jernkonsentrasjoner er 211 µg Fe/l.

I NIVA's rapport fra mai 1969, "Vurdering av Glåma som resipient for avløpsvann fra Titan Co. A/S", ble den "naturlige" jernkonsentrasjonen anslått til 250 µg Fe/l. Sett i relasjon til den store variasjonen i de målte verdier, er forskjellen mellom den beregnede middelerdi og den anslåtte konsentrasjonen uten praktisk betydning.

En tilsvarende vurdering av naturlige jernkonsentrasjoner i sjøvann i Glåmas estuarområde har det vært vanskelig å gjøre. Først og fremst skyldes dette mangel på relevante data. Det er imidlertid også et problem å definere "upåvirket sjøvann" i denne sammenheng.

I litteraturen er jernkonsentrasjonen i sjøvann angitt meget varierende, fra ca. 10 µg Fe/l og oppover til flere hundre µg Fe/l. I kystnære områder med betydelig ferskvannspåvirkning er det rimelig å regne med relativt høye jernkonsentrasjoner.

I juni og juli i år ble det i andre sammenhenger tatt vannprøver fra Oslofjorden. Prøvene ble tatt både i indre fjord og på flere stasjoner i ytre fjord på strekningen Drøbaksundet til Torbjørnskjær. Jerninnholdet i disse prøvene varierte sterkt i området fra 30 µg Fe/l til 500 µg Fe/l uten at det kunne påvises noen enkel sammenheng mellom ferskvannspåvirkning og jernkonsentrasjon.



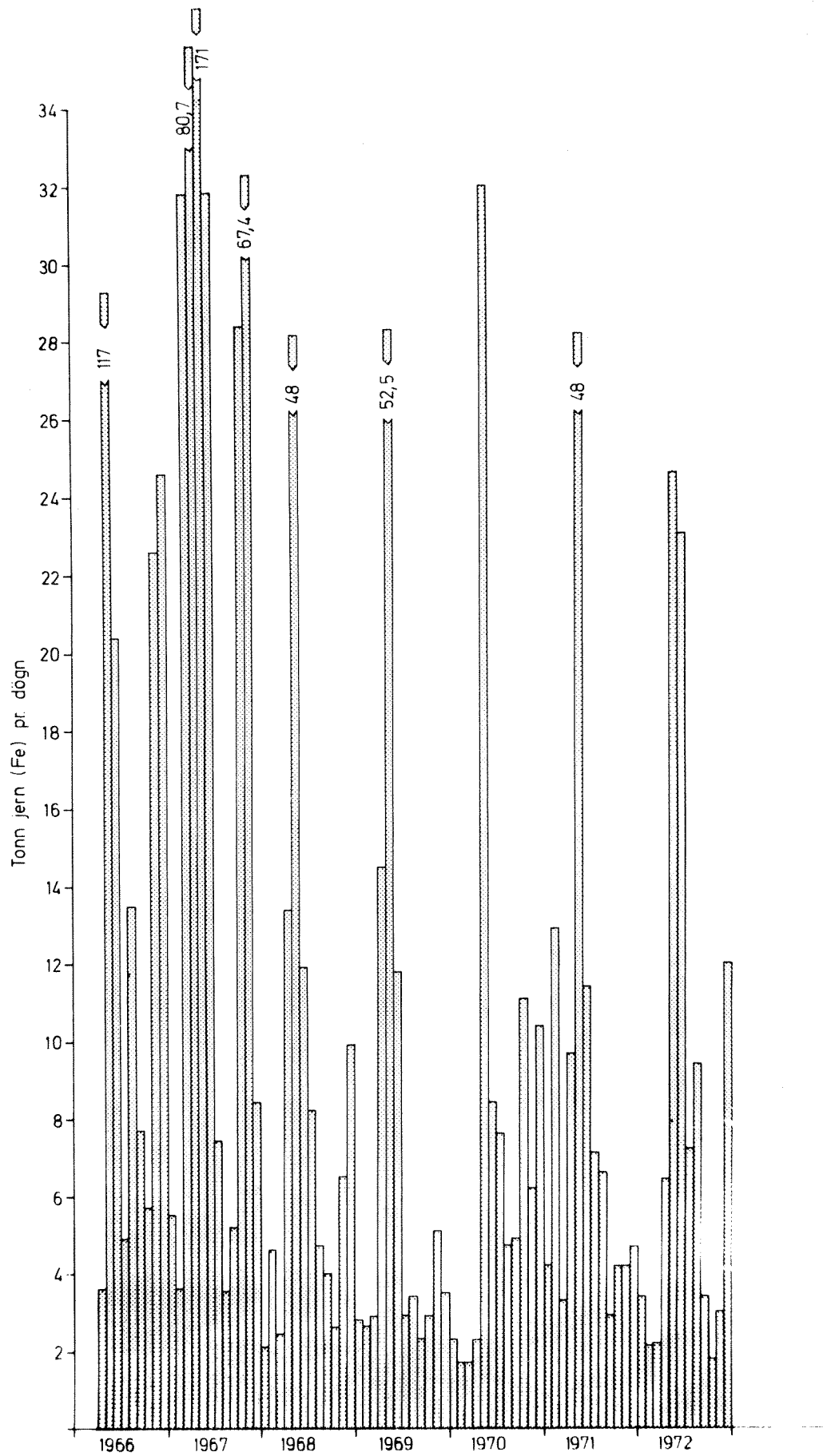
Tabell 2. Transport av jern i Glåma ved Askim vannverk i tonn Fe/døgn.

Tallene er beregnet på grunnlag av analyseresultater fra enkeltprøver.

Måned År	Januar tonn/d	Februar tonn/d	Mars tonn/d	April tonn/d	Mai tonn/d	Juni tonn/d	Juli tonn/d	August tonn/d	September tonn/d	Oktober tonn/d	November tonn/d	Desember tonn/d	Middel for året tonn/d
1966	-	-	-	3,6	117	20,4	4,9	13,5	7,7	5,7	22,6	24,6	24,4
1967	5,5	3,6	33,7	80,7	171	33,8	7,4	3,5	5,2	30,4	67,4	8,4	37,6
1968	2,1	5,6	2,4	13,4	48,1	11,9	8,2	4,6	4,0	2,6	6,5	9,9	9,9
1969	2,8	2,6	2,8	14,5	52,5	11,8	2,9	3,4	2,3	3,9	5,1	3,5	9,0
1970	2,2	1,7	1,7	2,2	34	8,4	7,6	4,7	4,9	11,1	6,2	10,4	7,9
1971	4,2	12,9	3,3	9,7	48	11,4	7,1	6,6	2,9	4,2	4,2	4,7	9,9
1972	3,4	2,1	2,2	6,4	24,6	23,0	7,2	9,4	3,4	1,8	3,0	12,0	8,2
Middel	3,4	4,8	7,7	18,7	70,7	17,2	6,5	6,5	4,3	8,5	16,4	10,5	

Midlere jerntransport beregnet på grunnlag av de foreliggende enkeltanalyser: 15 tonn/døgn.

Fig. 1 Beregnet transport av jern i Glåma ved Askim vannverk. 1966-1972





På denne bakgrunn ble det heller ikke funnet grunn til å endre den anslåtte jernkonsentrasjon i sjøvann, 100 µg Fe/l, foreløpig.

## 2.2 Transport av jern

På grunnlag av analyseresultater og vannføringer angitt i tabell 1 har vi beregnet den naturlige transport av jern i Glåma. I tabell 2 og i figur 1 er disse verdiene angitt for hver enkelt prøvetakingsdag i tonn pr. døgn.

Midlere jerntransport i årene 1966-1972 er på grunnlag av de foreliggende data beregnet til 15 tonn/døgn. Dette tallet er noe høyt, idet årene 1966 og 1967 var år da beregnet jerntransport var omtrent tre ganger så høy som i de øvrige år.

Det er ikke funnet grunn til å utføre noen inngående kartlegging av jernholdige utslipp til Glåma nedenfor Askim vannverk. Utslipp av ca. 130 tonn jernsulfat pr. døgn fra Kronos Titan A/S og ca. 20 tonn kisaske fra A/S Borregaard antar vi utgjør de viktigste tilførsler ved siden av den "naturlige" transport. Jernsulfat er primært lett oppløselig i vann. Ved fortykning i resipienten vil det imidlertid danne lette jernhydroksyd-fnocker. Kiskasen består av uoppløselige jernoksyder som stort sett vil opptre som inerte partikler i vann.

I tabell 3 er de tre hovedtilførsler av jernholdig materiale stilt sammen, samtidig som alle størrelser er omregnet til tonn jern pr. døgn.

Tabell 3. Tilførsler av jern til Glåmas estuarområde.

Transport i ferskvann ved Askim vannverk	~ 15 tonn Fe/døgn
Kisaske fra A/S Borregaard	~ 14 " "
Jernsulfat fra Kronos Titan A/S	~ 48 " "
	<hr/>
	Sum ~ 77 tonn Fe/døgn

Tabell 3 viser at av det jernet som totalt transporteres med vannmassene i Glåma ved utløpet, skyldes mer enn 60% utslippet fra Kronos Titan A/S. Det er da sett bort fra jernmengden som transporteres med sjøvannet. I forhold til den mengde som tilføres med ferskvannet, er dette et lite bidrag.

### 3. ANALYSE AV BUNNPRØVER FRA HVALEROMRÅDET

I forbindelse med undersøkelsene i 1968-69 ble det tatt prøver av bunn-sedimentene i Hvalerområdet. Disse sedimentprøvene ble tørket, behandlet med fortynnet saltsyre, og ekstraktene ble analysert kolorimetrisk for jern. Stasjonsplasseringen er angitt på figur 2.

Resultatene fra undersøkelsene den gang viste relativt små variasjoner i jerninnhold både fra sted til sted og i de forskjellige lag av prøvene.

For om mulig å fastslå i hvilken grad utslippet fra Kronos Titan A/S påvirker bunnmaterialet i området, tok bedriften nye sedimentprøver fra de samme stasjoner i oktober 1973. Prøvene ble ved NIVA behandlet som beskrevet i rapporten fra 1969. Analyse av jern ble imidlertid nå utført med atomabsorpsjonsspektrofotometer.

Analyseresultatene var denne gangen merkbart høyere, også i de dypeste snitt på samtlige stasjoner. Dette fant vi så påfallende at det ble satt i gang en omhyggelig kontroll av analysene. Fordi sedimentprøvene fra januar 1969 var arkivert, kunne også disse analysene gjentas.

For å sammenlikne analyseresultatene fra Hvalerområdet med resultater fra andre områder, ble det tatt ut sedimentprøver fra tre stasjoner på vestsiden av Kråkerøy (se figur 3).

Alle analyseresultatene er samlet i tabellene 4 og 5.

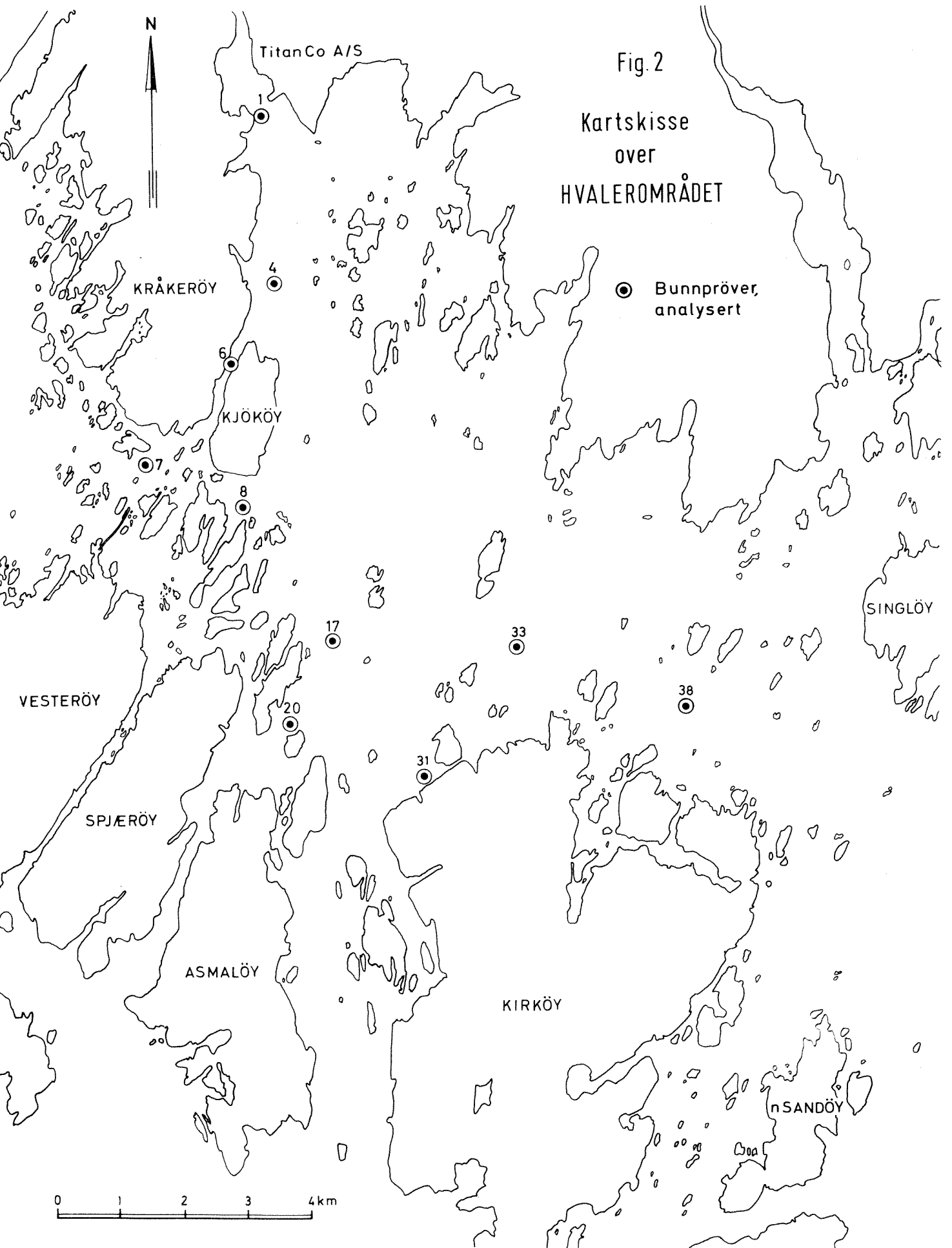


Fig. 2

Kartskisse  
over  
HVALEROMRÅDET

● Bunnprøver,  
analysert

0 1 2 3 4 km

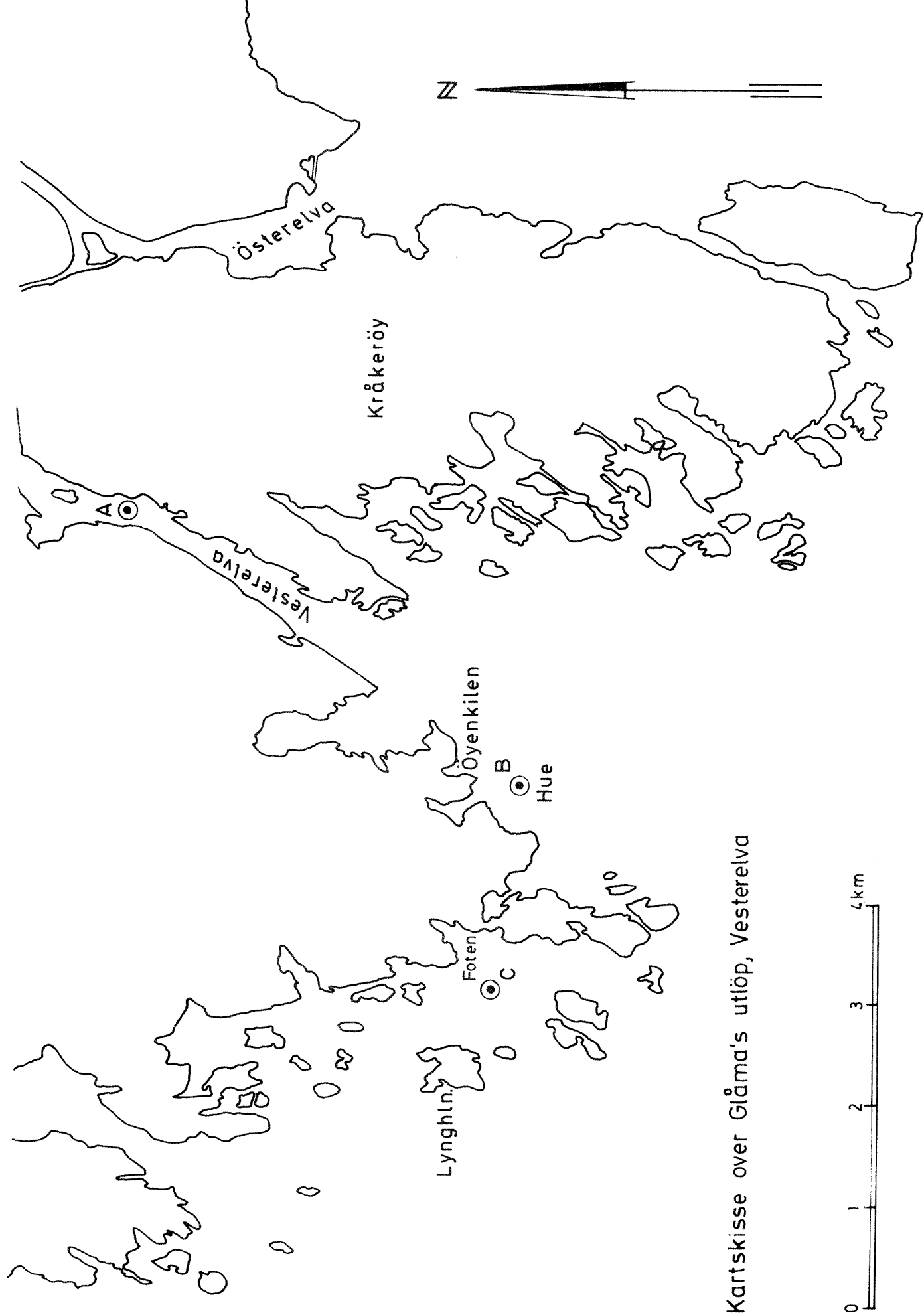


Fig.3 Kartskisse over Glåma's utløp, Vesterelva

Tabell 4. Jerninnhold i sedimenter fra Hvalerområdet.

Prøvesteder er angitt på kartskisse, figur 2.

Alle konsentrasjoner er gitt i mg Fe pr. g sediment.

Stasjon	Stasjon 1		Stasjon 4		Stasjon 6		Stasjon 7		Stasjon 8		Stasjon 17		Stasjon 20		Stasjon 31		Stasjon 33		Stasjon 38	
	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973	1969	1973
0 - 10 mm	-	63	45	59	57	47	55	62	52	73	50	55	42	65	50	59	45	61	44	55
10 - 20 mm	-	56	31	52	47	54	46	62	45	74	48	55	43	66	45	54	41	53	44	48
20 - 40 mm	-	34	19	44	37	53	-	51	44	43	46	37	40	55	39	47	41	43	41	42
40 - 60 mm	-	27	30	48	32	42	44	45	42	42	41	33	38	43	42	40	39	39	45	40
60 - 110 mm	-	27	22	41	32	39	40	41	41	41	42	32	42	43	-	40	40	37	41	41

Tabell 5. Jerninnhold i sedimenter.

Prøvesteder er angitt på figur 3.

Alle konsentrasjoner er gitt i mg Fe/g.

Stasjon	Stasjon A	Stasjon B	Stasjon C
Snitt			
0 - 10 mm	42	45	49
10 - 20 mm	39	47	46
20 - 40 mm	23	41	44
40 - 60 mm	19	37	44
60 -110 mm	15	33	41

Analyseresultatene for prøvene fra 1969, i tabell 4, er alle betydelig høyere enn de verdier som finnes i rapporten fra den gang. Den eneste forskjellen mellom fremgangsmåten de to gangene gjelder analysemetoden for jern.

Alle resultater som er samlet i tabell 4, er bestemt med atomabsorpsjons-spektrofotometer. I 1969 ble analysene foretatt ved en kolorimetrisk metode som det siden har vist seg, gir for lave verdier i sterkt sure løsninger.

Hovedtendensen i analyseresultatene for prøvene fra 1969 er den samme også ved analysemetoden som er benyttet denne gangen. Det er først ved sammenlikning av de to prøveseriene at forskjellen i analysemetoder får vesentlig betydning.

Forskjeller i jernkonsentrasjoner fra stasjon til stasjon og mellom de enkelte snitt ved en stasjon, samt endringer i konsentrasjonene fra 1969 til i dag, har selvfølgelig interesse ved vurdering av analyse-resultatene. Usikkerheten i prøvetaking, prøvebehandling og analyser er imidlertid så stor at det ikke må legges for stor vekt på enkeltdata.

Det er ved begge prøvetakinger vanskelig å se noen utpreget sammenheng mellom analyseresultatene og prøvestedenes plassering. "Referanseprøvene" som ble tatt på vestsiden av Kråkerøya, tabell 4, viser også relativt høye jernkonsentrasjoner. Spesielt i prøve C ved Foten er konsentrasjonene av samme størrelsesorden som for en rekke prøver fra området innenfor Hvalerøyene.

Generelt viser imidlertid resultatene at det har vært en moderat, men tydelig påvisbar økning av jerninnholdet i bunnmaterialet. Økningen er mest markert i de øvre lag av bunnmaterialet. Heller ikke når det gjelder anrikning med jern i overflaten av bunnmaterialet siden 1969 er det noe klart geografisk mønster.

#### 4. BIOLOGISKE LABORATORIEFORSØK

##### 4.1 Test av avløpsvannets virkning på planktonalger

Det ble tatt prøver av avløpsvann fra Kronos Titan A/S i Fredrikstad 29. mai 1973, og sendt til NIVA for testing av giftvirkning på alger. Vannet ble analysert for pH, jern, sulfat og salinitet, se tabell 6.

Tabell 6. Kjemisk analyse av avløpsvann, 29. mai 1973.

	Jern mg Fe/l	Sulfat mg SO <sub>4</sub> /l	Salinitet o/oo	pH
Avløpsvann, 29/5	4000	15000	23,09	1,27

Testen med alger ble startet 15. juni 1973.

##### Metodikk

Filtrert sjøvann fra Biologisk stasjon, Drøbak, ble fortynnet med destillert vann til 15 o/oo salinitet. Deretter ble 30 µg fosfat-P og 300 µg nitrat-N tilsatt. Dette medium ble brukt ved alle forsøkene.

Som testalge ble kiselalgen *Phaeodactylum tricorutum* brukt. Denne er isolert fra Oslofjorden og trives ved forholdsvis lav salinitet. Tre forskjellige tester ble gjort.

1. Avløpsvann ble tilsatt vekstmediet til konsentrasjonene 0,2 ml/l, 0,4 ml/l, 2 ml/l og 5 ml/l og podet med ca. 5 mill. celler/l av testalgen i glasskolber. Kulturene ble plassert i klimarom med konstant temperatur, 20°C, og med belysning 6000 lux.

En kultur med rent vekstmedium tjente som kontroll. Veksten i kulturene ble fulgt ved telling av cellene under mikroskop.

#### Resultat

Etter en dag var det skjedd en utfelling i kolbene som var tilsatt avløpsvann. Dette gjorde tellingen vanskelig fordi algene hadde festet seg til fnokkene. I figur 4 er veksten i kulturene fremstilt. Av denne går det frem at ved konsentrasjonen 5 ml/l av avløpsvann, stanset veksten helt. Konsentrasjonen 2 ml/l gav noen vekst, men den stagnerte etter fire dager. Veksten ved konsentrasjonen 0,4 ml avløpsvann/l var ganske lik veksten i kontrollkulturen, mens 0,2 ml avløpsvann/l gav bedre vekst enn i kontrollen.

2. For å få en sikrere registrering av veksten de første dagene ble et nytt forsøk satt opp, hvor fellingen ble fjernet ved filtrering et døgn etter blandingen av avløpsvann og vekstmedium. Deretter fulgte poding med algekulturen. Forsøk ble gjort med konsentrasjonene 0,2, 0,4 og 2 ml avløpsvann/l og en kontrollkultur. Celleantallet i kulturene ble bestemt 5 ganger i løpet av 80 timer, og resultatene plottet i et semilogaritmisk diagram, se figur 5.

#### Resultat

I den første tiden øker celleantallet eksponentielt da cellene deler seg med konstant delingshastighet. I et diagram med logaritmisk skala blir økningen i celletall lineær, og linjens helning gir uttrykk for veksthastigheten i kulturen. Resultatet av dette forsøket viser at konsentrasjonen, 2 ml avløpsvann/l, virker hemmende på algeveksten, men konsentrasjoner under 0,4 ml/l ser ut til å ha en stimulerende effekt.



Fig.4

Vekst av *Phaeodactylum tricornutum* i avløpsvann fra Kronos Titan AIS

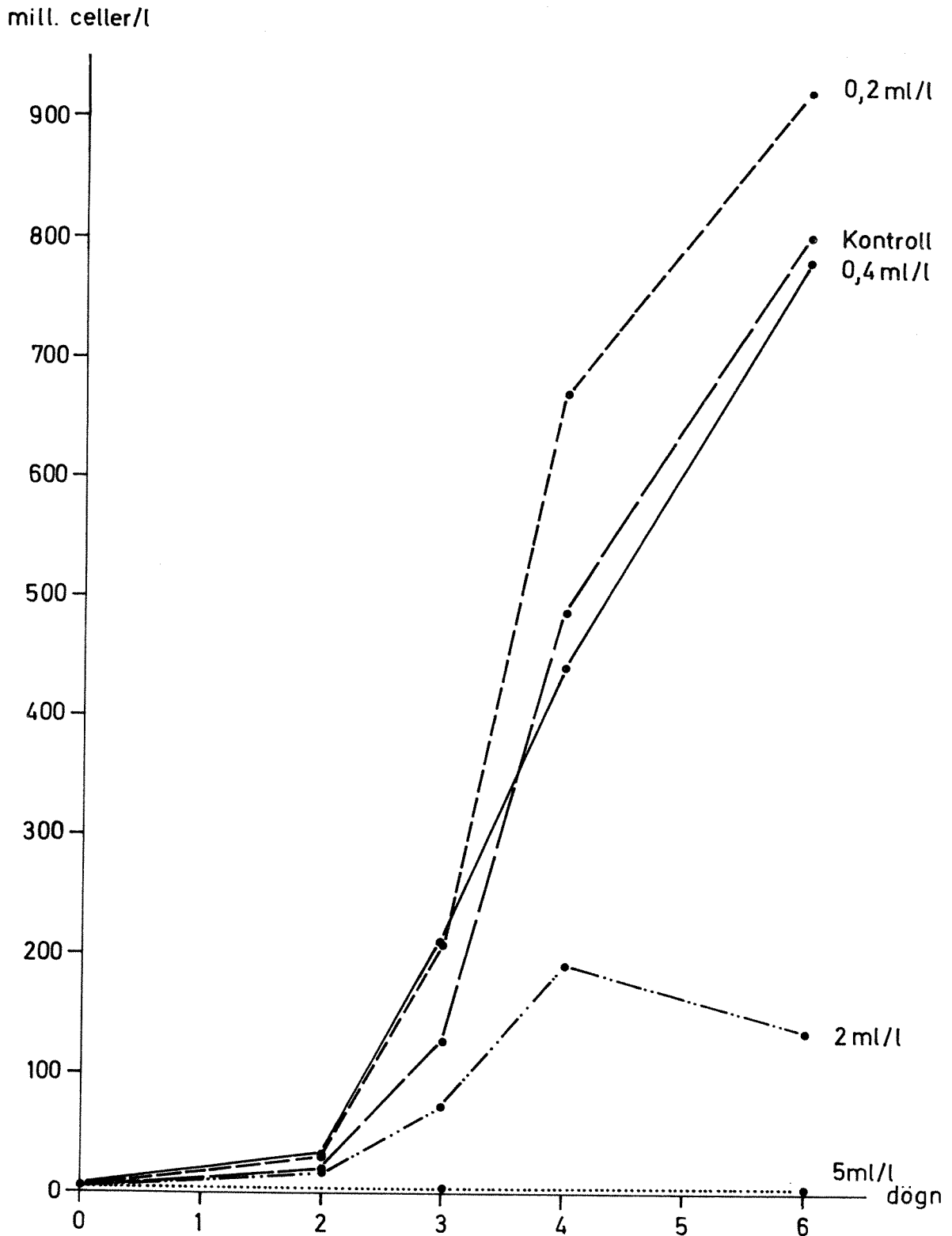
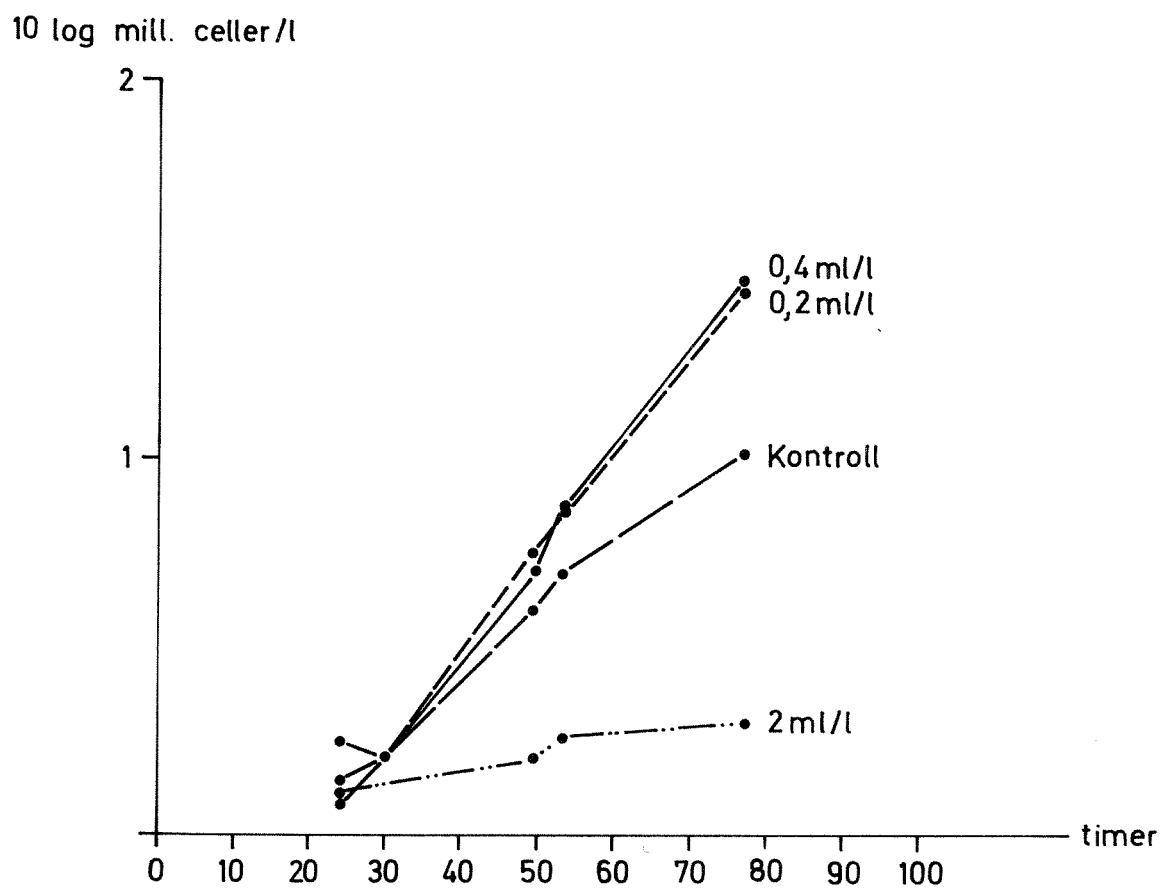


Fig.5

Vekst av *Phaeodactylum tricornutum* i avløpsvann fra Kronos Titan A/S etter filtrering



3. På grunn av det sure avløpsvannet ble pH i vekstmediet redusert ved innblanding. For å undersøke om avløpsvannets hemmende innvirkning på algene var en effekt av pH-senkningen i vekstmediet, ble det satt opp et nytt forsøk med de samme konsentrasjonene som tidligere - og i tillegg konsentrasjonen 1 ml/l - men før podingen ble pH i alle kulturene regulert til ca. 8,4. Algeveksten ble fulgt i 11 dager.

### Resultat

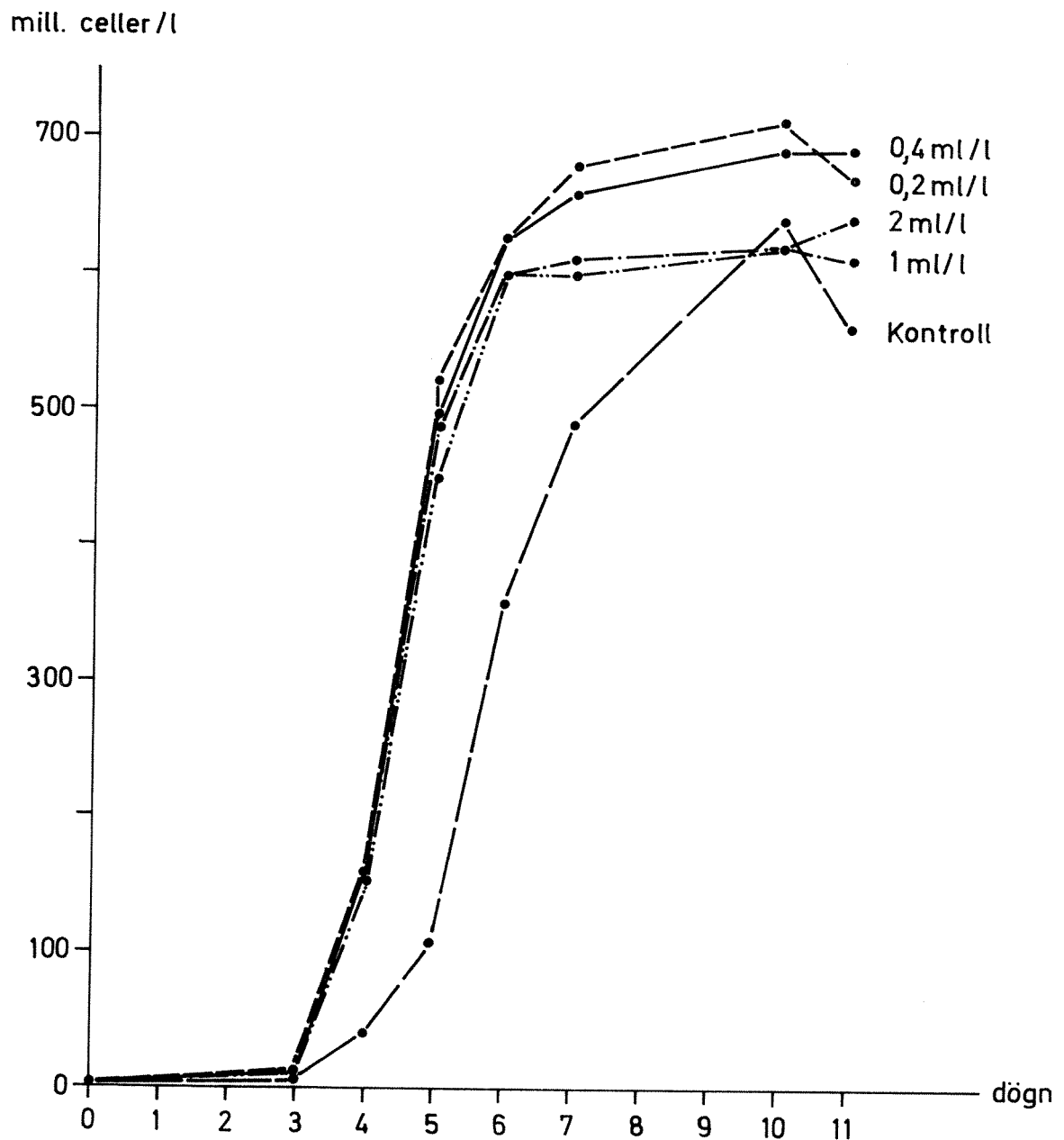
I alle kulturene med avløpsvann var veksten nesten identisk de første 6 dagene, se figur 6. Etter 10 dager var celleantallet noe mindre i kulturene med høyest konsentrasjon enn i de to med lavere konsentrasjon av avløpsvann. I kontrollkulturen uten tilsetning av avløpsvann vokste algene noe langsommere enn i de andre kulturene, men ved forsøkets avslutning var celleutbyttet av samme størrelsesorden som i kulturene med avløpsvann.

Det er vanskelig å forklare at pH får en negativ effekt på veksten av planteplankton allerede ved omkring pH 7,0. Det ble imidlertid også gjort et enkelt forsøk med pH-regulering av sjøvann med sitronsyre for å studere pH-innvirkning på veksten av *Phaeodactylum tricorutum*. Resultatet antyder at veksten påvirkes negativt ved pH mellom 7,0 og 7,5.

Da avløpsvannet inneholder nokså store mengder av en del tungmetaller, kan man ikke se bort fra at veksthemningen kan komme av giftvirkningen av en eller flere av disse. Konsentrasjonen av tungmetaller kan tenkes å være avhengig av pH ved at de blir mer effektivt felt ut ved høyere pH. Dette kan forklare at giftvirkningen forsvinner når pH reguleres opp fra 7,0 til 8,0 ved konsentrasjonen 2 ml avløpsvann/l.

Fig.6

Vekst av *Phaeodactylum tricornutum* i avløpsvann fra Kronos Titan A/S etter pH-regulering



#### 4.2 Test av avløpsvannets virkning på rødalgen *Ceramium strictum*

Avløpsvannet ble fortynnet til konsentrasjonene 0,2 ml/l, 0,4 ml/l og 2 ml/l i sjøvann med saliniteten 15 o/oo. Etter en dag ble disse tre mediene og et kontrollmedium overført til petriskåler. Skålene ble podet med parasporekimplanter av *Ceramium strictum* og inkubert i klimarom med temperatur 15°C og belysning 6000 lux, 12 timer dag og 12 timer natt. Alle forsøkene ble gjort med tre paralleller. Utviklingen av algene ble fulgt ved daglige observasjoner og fotografering, og pH i vekstmediet ble målt seks ganger i forsøksperioden. (Se tabell 7).

Tabell 7. pH i vekstmediene i forsøksperioden.

Dager etter blanding Konsen- trasjon av avløpsvann	0	2	4	8	11	15
Kontroll	8,4	8,4	8,3	8,2	8,0	8,0
0,2 ml/l	8,3	8,2	8,1	8,1	7,9	8,0
0,4 ml/l	8,1	8,1	8,1	8,1	7,9	7,9
2,0 ml/l	7,0	7,0	7,4	7,8	7,6	7,7

Forsøket ble avsluttet etter 17 dager da de fleste algene hadde dannet parasporer.

#### Resultat

Utviklingen varierte mye mellom en del av de parallelle kulturene. Algene vokste imidlertid godt, også i kulturene med avløpsvann. Det var ikke mulig å påvise noen forskjell i utviklingen av algene ved de ulike konsentrasjonene av avløpsvann.

## 5. KONKLUSJON

1. Månedlige analysedata i årene 1966-1972 fra Glåma ved Askim vannverk viser jernkonsentrasjoner i området 50-1700  $\mu\text{g Fe/l}$ .

Det er ikke grunn til å endre den tidligere anslåtte verdi for jernkonsentrasjon i Glåma, 250  $\mu\text{g Fe/l}$ . Middelerdi for det bearbejdede datamaterialet er 211  $\mu\text{g Fe/l}$ .

2. Den gjennomsnittlige transport av jern i Glåma ved Askim vannverk kan anslåes til 15 tonn Fe pr. døgn.
3. Siden 1969 er det påvist en moderat økning i jernkonsentrasjonen i de øvre lag av bunnmaterialet ved en rekke prøvetakingssteder i Hvalerområdet.

Også i sedimentprøver fra steder som ikke er direkte påvirket av utslippet fra Kronos Titan A/S er det funnet høyere jernkonsentrasjoner i de øvre snitt enn dypere ned i bunnmaterialet.

4. Avløpsvannet fra Kronos Titan A/S har en veksthemmende effekt på testalgen *Phaeodactylum tricornutum* i konsentrasjoner rundt 2 ml/l og høyere. Den veksthemmende effekten faller sammen med en reduksjon av pH i vannet. En del tungmetallers virkning i vann er imidlertid avhengig av blant annet pH. Det kan derfor ikke utelukkes at veksthemningen skyldes giftvirkninger fra tungmetaller i avløpsvannet.

Avløpsvannet viste seg ikke å være giftig for rødalgen *Ceramium strictum* i konsentrasjoner under 2 ml/l. Denne alge er altså mindre følsom for avløpsvannet enn den testede planktonalgen, *Phaeodactylum tricornutum*.