

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN

O-142/75

AVFALLSLIGNINER FRA CELLULOSEINDUSTRIEN  
EFFEKTER, SPREDNING, OMVANDLING OG ANALYSE

FORSTUDIERAPPORT

NORDFORSKs prosjektgruppe for undersøkelse av avfallsligniner  
fra celluloseindustrien (MV-VLI)

Saksbehandler: Morten Laake

Instituttjef: Kjell Baalsrud

ISBN 82-577-0077-0

## FORORD

Rapporten gir en oversikt over problemfeltet avfallsligniner fra celluloseindustrien med hensyn til deres effekter, spredning og omvandling i vann samt over analysemetoder, slik status i norden var ved utløpet av 1975. Den er fremkommet som resultatet av et forprosjekt initiert av Vattenvårdskomitéen under NORDFORSKs Nämnd för miljövårdsteknik, gjennomført i 1974-75. Rapporten var ferdigstilt og ble distribuert til arbeidsgruppens medlemmer samt innen NORDFORSKs utvalg allerede i november 1975.

Problemer med koordinering og planlegging av et enhetlig prosjekt på et såvidt stort og komplekst felt ledet imidlertid til at noen endelig prosjektplan aldri ble fremlagt, og samarbeidet i prosjektform døde dessverre hen våren 1976. Mange verdifulle personlige og institusjonelle kontakter var imidlertid da knyttet, noe som senere har båret frukter. Av hensyn til eventuelle nye anstrengelser i retning av prosjekter, og for best mulig å ta vare på den akkumulerte kunnskap som eksisterte innen arbeidsgruppen, trykkes rapporten nå opp i sin opprinnelige form. Som forfatter vil jeg takke for et givende samarbeid, og på vegne av arbeidsgruppen rettes en hjertelig takk til vår sekretær, fil.kand. Mari-Mai Mandahl, for de mange og gode forsøk hun gjorde på å bringe prosjektet vel i havn.

Blindern, 15. februar 1978

Morten Laake

INNHOLDSFORTEGNELSE		Side
1.	INNLEDNING OG MÅLSETNING	5
2.	FORSKNINGENS STATUS I NORDEN VED UTLØPET AV 1973	8
2.1	Finland	
2.1.1	Helsingfors Universitet	8
2.1.2	Vattenstyrelsens Vattenforskningsinstitut	8
2.1.3	Centrallaboratorium AB	8
2.1.4	Tekniska Högskolan	9
2.1.5	Jyväskylä Universitet	9
2.2	Sverige	9
2.2.1	Institutet för Vatten- och luftvårds- forskning	9
2.2.2	Svenska Träforskningsinstitutet	10
2.2.3	Göteborgs Universitet	10
2.2.4	Chalmers Tekniska Högskola	10
2.3	Norge	10
2.3.1	Norsk institutt for vannforskning	10
2.3.2	Papirindustriens Forskningsinstitutt	10
2.3.3	Norges Veterinærhøgskole	11
2.4	Danmark og Island	11
3.	FORPROSJEKTETS PLAN OG GJENNOMFØRING	11
3.1	Planlegging og rapportering	11
3.2	Analyse	12
3.2.1	Delprosjekt I	12
3.2.2	Delprosjekt II	14
3.3	Transport og fordeling	14
3.3.1	Delprosjekt III	14
3.3.2	Delprosjekt IV	15
3.4	Omvandling	16
3.4.1	Delprosjekt V	16
3.4.2	Delprosjekt VI	17
3.4.3	Delprosjekt VII	17

Forts.	Side
3.5 Effekter	17
3.5.1 Delprosjekt VIII	18
3.5.2 Delprosjekt IX	18
3.5.3 Delprosjekt X	19
3.5.4 Delprosjekt XI	20
4. FORSKNINGSBEHOV OG PRIORITERING	21
4.1 Analyse	21
4.2 Transport og fordeling	21
4.3 Omvandling	21
4.4 Effekter	22
5. HOVEDPROSJEKTETS PLAN OG GJENNOMFØRING	22
5.1 Tilgjengelige ressurser	22
5.2 Behov for ekstern finansiering	23
5.3 Problemer knyttet til vannforsyning	23
5.4 Relasjoner til prosjektet "Nordmiljø 80"	24
6. SAMMENFATTENDE KONKLUSJONER	24
7. LITTERATURHENVISNINGER	26
Vedlegg:	
1. Bestämning av avfallslignin i akvatiska system - B. Josefsson	35
2. Beräknade skogsindustriella utsläpp til Bottniska viken under år 1975 - P. Edwall	38

LISTE OVER FORKORTELSER

- KCL - Centrallaboratorium AB, Helsingfors
- TKK - Tekniska Högskolan, Helsingfors
- HUAM - Helsingfors Universitet, Almän Mikrobiologi
- HUOK - Helsingfors Universitet, Organisk Kemi
- STFI - Svenska Träfforskningsinstitutet, Stockholm
- IVL - Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, Stockholm
- GU - Göteborgs Universitet, Analytisk Kemi
- CTH - Chalmers Tekniska Högskola, Organisk Kemi, Göteborg
- NIVA - Norsk institutt for vannforskning, Oslo
- SI - Sentralinstituttet for Industriell Forskning,  
Analyttisk kjemi, Oslo
- PFI - Papirindustriens Forskningsinstitut, Oslo

## 1. INNLEDNING OG MÅLSETNING

Vattenförvaltningens Vetenskapliga Delegation (Finland) foreslo i brev av 29. august 1973 organisert et NORDFORSK-prosjekt med tittelen "Avfallsligninets utbredning, sönderfall och utfelling i vattendragen".

NORFORSK innbød deretter til møte i Stockholm 8. november for å diskutere prosjektet, og deltakerne ble bedt om å fremlegge materiale om hva som er blitt gjort og som gjøres i de respektive land av undersøkelser over ligninforbindelsers forekomst, nedbrytning og utfelling i vann. En oversikt hovedsakelig basert på dette materiale er presentert i kapitel 2.

I møtet redegjorde avdelingssjef Runo Savisaari, Vattenstyrelsen, Finland, nærmere for bakgrunnen for prosjektforslaget. Sulfittlignin representerer et problem for utnyttelse av innsjøen Päijänne som råvannskilde for Syd-Finland, og dette var den viktigste bakgrunn for prosjektforslaget (49). Problemene omkring utslipp fra celluloseindustrien er imidlertid mange-sidige og angår både Finland, Sverige og Norge. Vattenstyrelsen fant det derfor naturlig med et nordisk samarbeid på området.

Under diskusjonen om forutsetninger for et nordisk ligninprosjekt fremkom følgende konklusjoner:

Møtet konstaterte at samarbeidsprosjektet i første hånd bør øke kunnskapen om ulike ligninforbindelsers egenskaper og innvirkning på miljøet. En forutsetning for prosjektets gjennomføring er at man har til rådighet metodikk for karakterisering og analyse av avfallslignin i vann, samt for isolering og identifisering av ulike ligninkomponenter i avluter. Man ble enige om at prosjektets tittel bør omfatte karakterisering, analyse og effekter av avfallslignin i ulike stadier av nedbrytning.

Av de nasjonale sammenstillinger og redegjørelser fremgikk at overlappinger forekommer mellom forskningsaktiviteter i Sverige og Finland, spesielt vedrørende karakterisering av avløp og undersøkelse av biologiske effekter. Innen en del områder kunne man dog skimte en divergering som vil gi grunnlag for en god arbeidsfordeling ved planleggingen

av prosjektet. I Sverige kunne man satse på karakterisering av lavmolekylære fraksjoner fra klor og alkalitrinn, mens man i Finland konsentrerte seg på oksygenbleking og nedbrytning av høymolekylære fraksjoner fra sulfat- og sulfitt-luter.

På analysesiden syntes det ikke å finnes særlig fare for overlapping. Aktiviteter som omfatter biologisk nedbrytning pågikk i Finland og Norge, og disse supplerer hverandre ganske bra. Ut fra diskusjonene drog man den konklusjon, at gode forutsetninger finnes for gjennom en viss arbeidsfordeling og samordning å kunne øke utbyttet av de nordiske lands satsing på ligninforskning.

Det ble senere nedsatt en prosjektgruppe med følgende sammensetning:

- Danmark - eventuelt en observatør
- Finland - professor Gösta Brunow, Helsingfors Universitet,  
Institutionen för Organisk Kemi  
professor Veronica Sundmann, Helsingfors Universitet,  
Institutionen för Allmän Mikrobiologi
- Norge - siv.ing. Morten Laake, Norsk institutt for vannforskning
- Sverige - tekn.lic. Hanne-Lise Hardell, Svenska Träforsknings-  
instituttet  
docent Lars Landner, Institutet för Vatten och  
Luftvårdsforskning.

Følgende personer har som ansvarlige for nasjonale prosjekter, deltatt som medlemmer av grupper:

- Sverige - fil.dr. Björn Josefsson, Institutionen för Analytisk  
Kemi, Göteborg Universitet  
docent Knut Lundquist, Chalmers Tekniska Högskola,  
Institutionen för Organisk Kemi  
fil.dr. Krister Lindström, Svenska Träforsknings-  
instituttet
- Finland - professor Ero Sjöström, Tekniska Högskolan.  
agr.o.forst.dr. Ossi Seppovara, Centrallaboratorium AB.

Sekretærer for gruppen har vært:

fil.mag. Ulf Eriksson, NORDFORSK (til august 1974)

fil.kand. Mari-Mai Mandahl, NORDFORSK (fra september 1974).

Følgende personer har dessuten deltatt i møtene som varamenn eller observatører en eller flere ganger:

Finland -	dipl.ing. Klaus Pfister, TKK
	tekn.lic. Kaapo Passinen, KCL
	fil.kand. Margareta Rähä, HUAM
	fil.kand. Harriet Holmström, HUOK
Norge -	siv.ing. Kari Ormerod, NIVA
	dr.philos. Gulbrand Lunde, SI
Sverige -	fil.kand. Leif Sörensen, IVL
	fil.kand. Ann-Louis Martin, IVL
	fil.kand. Tommy Larsson, IVL
Danmark -	civ.ing. Gunnar Sagen, Miljöstyrelsen

Arbeidsgruppen har hittil avholdt følgende møter: Helsingfors 5/2-1974, Stockholm 14/5-1974, Göteborg 12-13/9-1974, Oslo 13-14/2-1975, Stockholm 8/4-1975, Helsingfors 12-13/5-1975. Dessuten er det avholdt et koordinatormøte: Helsingfors 11/3-1975.

I forbindelse med møtene har gruppen besøkt de deltakende institusjoner og andre som arbeider med beslektede forskningsoppgaver. Dette har gitt gruppen en meget god oversikt innen norden og gitt anledning til informasjon om prosjektets målsetning og virksomhet.

Det er ikke aktivt søkt kontakt med utenlandske forskningsmiljøer i forprosjektperioden, men gjennom gruppedeltakernes etablerte forbindelser har man god oversikt over pågående forskning og resultater. Særlig i Canada og USA foregår det mye av direkte interesse for prosjektet (1-3).



## 2. FORSKNINGENS STATUS I NORDEN VED UTLØPET AV 1973

### 2.1 Finland

#### 2.1.1 Helsingfors Universitet

Ved Institutionen för Organisk Kemi (Brunow) har forskning vedrørende nedbrytning av lignin pågått i 4 år. Arbeidet har vært innrettet på reaksjonen mellom lignin-modellforbindelser og fenoloksydaseenzymer. To mekanismer for den enzymatiske nedbrytningen av lignin studeres nærmere; avspaltning av alifatiske sidekjeder fra aromatiske ringer, og demetylering av fenoliske metoksylytter.

Ved Institutionen för Allmän Mikrobiologi (Sundman, Sellin, Näse) har man i flere år undersøkt mikrobiell utnyttelse av lignosulfonater av varierende molekylstørrelse, nedbrytningsmekanismer og synergistisk omvandling av lignin og lignosulfonat med råtesopp (4-9).

Ved Institutionen för Trä- og Polymerkemi (Lindberg) er det i mange år blitt utført intensiv grunnforskning på ligninforbindelsenes kjemi og fysikalsk kjemi.

#### 2.1.2 Vattenstyrelsens Vattenforskningsinstitut

Ved Vattenforskningsinstituttet (Haapala) har man hittil anvendt nitroso-metoden for bestemmelse av ligninkonsentrasjoner i vassdrag. Eksempelvis i forbindelse med planer om utnyttelse av Päijänne som råvannskilde er nivået av ligninsulfonater undersøkt (10). Behandlingen av et betydelig analysemateriale har dog vist såvel ligninanalysens mangelfullhet som vanskeligheten ved å bestemme nedbrytningshastighet for lignin i vann. Oppskatning av ligninbelastningen har derfor vært temmelig usikker. For analyse av avløpsvann fra sulfatfabrikker er metoden funnet uegnet.

#### 2.1.3 Centrallaboratorium AB

Ved Miljøvårdsavdelingen (Starck, Reinikka, Hynninen, Seppovaara) er det blitt utført litteraturoversikter, analyseserier og metodetilpasning med ulike analysemetoder på ligninforbindelser i avløpsvann fra skogsindustrien.

Lavmolekylære komponenter i avløpsvannet fra klorbleking er blitt identifisert og undersøkt med hensyn på toksisitet (11-22). Dessuten er det utført giftighetstester med fisk og grønnalger på en rekke forskjellige avløpsvann.

#### 2.1.4 Tekniska Högskolan

Ved Träkemiska Avdelningen (Sjöström, Pfister) ble det i 1973 startet en undersøkelse for kjemisk karakterisering av blekeriavluter og biologisk giftighetstesting av ulike fraksjoner i samarbeid med KCL.

#### 2.1.5 Jyväskylä Universitet

Ved Biologisk avdeling (Eloranta) er utført giftighetstester med grønnalger og økologiske studier i tilknytning til utslipp fra sulfittcellulosefabrikker (23).

### 2.2 Sverige

#### 2.2.1 Institutet för Vatten- og Luftvårdsforskning

IVL har i flere år arbeidet med resipientundersøkelser i tilknytning til celluloseindustri. Utviklingen i resipienten etter nedlegging av drift eller innføring av rensetekniske tiltak er fulgt i flere tilfeller (24-32). Etter at oksygenforbrukende belastning og fiber er fjernet i stor grad, utgjør blekeriavløp og lignin en relativt større andel av totalutslippet. Ved IVL (Landner, Solyom, Bouveng) har man derfor i de senere år konsentrert seg om studiet av ligninets stabilitet og biologiske effekter i akvatiske systemer og om undersøkelser av avløpsvanns toksisitet (33-34).

Ved IVL har man også studert mulighetene for drikkevannsforsyning fra overflatevann påvirket av sulfittlututslipp (35-37). Utprøving av rensemetoder for lignin i celluloseindustrielle utslipp har også blitt gjennomført (38) og pågår i stor utstrekning i SSVL-regi.

#### 2.2.2 Svenska Träforskningsinstitutet

Mye av STFI's virksomhet er prosjekter av metodisk eller grunnleggende natur av stor verdi for ligninprosjektet. Av særlig interesse er pågående arbeid med utarbeidelse av analysemetoder for komponenter i avluter og avløpsvann som er toksiske eller forårsaker biologisk oksygen-

forbruk (Hardell, Lindström), studier av lignin nedbrytende mekanismer hos hvitråtesopp (Westermarck), og forsøk med fermentering av avluter (Eriksson). STFI har lenge vært engasjert i miljøvernforskning, særlig gjennom SSVL-prosjektet (39-40).

### 2.2.3 Göteborgs Universitet

Ved Institutionen för analytisk kemi har man i flere år arbeidet med analyse av karbohydrater, humussyrer og lignin i naturlig vann, særlig sjøvann (Josefsson). Spesielt må nevnes utvikling av praktisk analysemetodikk for lignosulfonat og humus ved hjelp av fluorecensmålinger (41).

### 2.2.4 Chalmers Tekniska Högskola

Grunnleggende ligninkjemisk forskning har lenge pågått ved Institutionen för Organisk Kemi. I denne sammenheng kan nevnes studier av hydrolyseprodukter, syntese av ligninmodeller og undersøkelse av ligninets nedbrytning med råtesopp (Lundquist) (42-46).

## 2.3 Norge

### 2.3.1 Norsk institutt for vannforskning

Det er utført en del arbeid på beslektede områder ved NIVA, først og fremst innen humuskjemi (Gjessing). NIVA har også arbeidet med forurensninger fra barkdepoer og foretar resipientundersøkelser for celluloseindustri, der giftighetstester med fisk inngår (Grande) (47-59).

I senere år er det særlig arbeidet med vekstfysiologiske studier av sopp med masseforekomst i sulfittlutbelastede resipienter, hvor nedbrytning av lignin inngår som en del av problemstillingen (Laake). Undersøkelsene viser at soppen utnytter lavmolekylære forbindelser svært effektivt (60-62).

### 2.3.2 Papirindustriens forskningsinstitutt

PFI har ingen aktiviteter som direkte berører ligninets analyse, omvandling og effekter i miljøet.

### 2.3.3 Norges Veterinærhøgskole

Effekten av sulfittlutkomponenter på noen biologiske systemer er undersøkt ved NVH (Næss). Man har studert utfellingsreaksjoner mellom lignosulfonsyrer og polypeptider, enzymatisk nedbrytning av komplekset og toksiske effekter ved lignosulfonsyrer. Forsøkene viste at "single-cell protein" produsert på sulfittlut er velegnet dyrefôr (63).

### 2.4 Danmark og Island

Det foreligger ingen opplysninger om eventuell forskning innen området i Danmark og Island.

## 3. FORPROSJEKTETS PLAN OG GJENNOMFØRING

### 3.1 Planlegging og rapportering

Etter detaljert planlegging ble forprosjektet (MV-VLI) fremlagt 10/5-1974 og senere godkjent av NORDFORSK's styre. Det omfatter ialt 11 delprosjekter på 4 områder:

1. Analyse
2. Transport og fordeling
3. Omvandling
4. Effekter.

med deltakelse av følgende institusjoner:

- Finland - Centrallaboratoriet AB (KCL)  
Helsingfors Universitet, Institutionen för almen mikrobiologi (HUAM)  
Helsingfors Universitet, Institutionen för organisk kemi (HUOK)  
Tekniska Högskolan, avdeling för träkemi (TKK).
- Norge - Norsk institutt for vannforskning (NIVA).
- Sverige - Göteborgs Universitet, Institutionen för analytisk kemi, (GU)

Chalmers Tekniske Högskola, Institutionen för organisk kemi  
(CTH)  
Institutet för Vatten och Luftvårdsforskning (IVL)  
Svenska Träforskningsinstitutet (STFI).

De enkelte nasjonale prosjekter (1:1 - 1:13) bidrar til ett eller flere av delprosjektene, alt etter hvilket innhold de har. Arbeidet innen delprosjektene er blitt koordinert ved arbeidsgruppens møter. 4 koordinatorene har stått for rapportering på hvert sitt område: Analyse - Gösta Brunow, transport og fordeling - Björn Josefsson, omvandling - Veronica Sundmann, effekter - Morten Laake.

I det følgende skal det gis en sammenfattende fremstilling av hva som er blitt gjort i forprosjektperioden, hva som gjøres og hva som planlegges innen hvert delprosjekt beskrevet i forprosjektplanen.

### 3.2 Analyse

Da ligninforbindelsenes reaksjoner i resipienten, inklusive skadevirkningene, er betinget av deres ulike molekylære struktur, er det av primær interesse å vinne øket klarhet om strukturen hos ulike ligninforbindelser og om deres forekomst i ulike typer av avluter. Øket kunnskap om ligninenes molekylære struktur er også en nødvendig forutsetning for utarbeidelse av en akseptabel metodikk for kvantitativ bestemmelse av ulike lignin-komponenter. Av metodiske årsaker er det ved strukturundersøkelser en fordel å behandle lavmolekylære og høymolekylære fraksjoner hver for seg.

#### 3.2.1 Delprosjekt I

Undersøkning av høgmolekylære ligninfraksjoners struktur - HUOK, STFI, CTH og GU (Bilaga 1:1, 1:2, 1:4, 1:12 og 1:13).

Fluorescensmetodikk tidliger utviklet for bestemmelse av lignosulfonater i elvevann er blitt videreutviklet for sjøvann av Josefsson (GU). Metoden for ferskvann var ikke direkte anvendbar. Man har isolert humusmateriale med samme fluorescenskaraktistikk som havets humus og anvendt dette som standard, og oppløsningen mellom lignin og humuskomponenter har blitt øket noe gjennom mindre spalter (forskjell i emmisjonsmaksima ca.

30 nm), hvilket har gjort det mulig å utføre simultanbestemmelse av respektive lignin og humus ved å anvende to emisjonsbølgelengder (64).

For å utrede hvilke strukturelementer som forårsaker fluorescens fra ligning og lignin nedbrytningsprodukter, har fluorescensspektra av ligninmodellsubstanser blitt tatt opp av Lundqvist (CTH) i samarbeid med Josefsson (GU). Fluorescensundersøkelser på modellsubstanser representative for lignin er blitt utført og forskjellige avløpsvann analysert (69). Det arbeides med å finne frem standardsubstanser også for sulfatlignin (68).

Lundqvist (CTH) har videre funnet at NMR-spekteret av ligninpreparater med 270 MHz-instrument viser at bedre oppløsning og signal/støyforhold enn hva man tidligere har oppnådd med 60 MHz og 100 MHz-instrumenter. Dette gir anledning til en mer detaljert tolkning av NMR-spektra og øker dessuten i meget høy grad mulighetene til objektivt å følge de forandringer som lignin undergår ved nedbrytning. Arbeidet fortsettes med NMR-studier av ligninpreparater under ulike betingelser (temperatur, løsningsmiddel etc.) med 270 MHz-instrumentet og utvikling av metoder for syntese av ligninmodellsubstanser. Man vil siden utføre syntese av ligninmodeller og referansesubstanser for fluorescensmålinger og foreta NMR-undersøkelser av nedbrutte ligniner i samarbeid med gruppens mikrobiologer. Det planlegges også sammenliknende hydrolysestudier av lignin og humus.

Oksydativ nedbrytning som metode for å bestemme frekvensen av ulike strukturelementer i lignin har blitt tilpasset på lignosulfonater av Brunow og Holmström (HUOK). Et karakteristisk spektrum av nedbrytningsprodukter oppnås som gjør det mulig å skille mellom ligniner av ulik botanisk opprinnelse og fra ulike slag av massekok. Analyse av lignosulfonpreparater som er blitt utsatt for påvirkning av råtesopp har blitt innledet og preliminare resultater foreligger. Etter at forsøk med hvitråtesopp er blitt sluttført, overgår man til å undersøke ligniner som er blitt nedbrutt i akvatisk miljø. For dette skal bl.a. en ultrafiltreringsmetodikk for anrikning av prøven utarbeides.

### 3.2.2 Delprosjekt II

Undersökning av lågmolekylära ligninfraktioners struktur - TKK, STFI, KCL och GU (Bilaga 1:2, 1:3, 1:4, 1:7 och 1:12).

Hardell (STFI) har utført grovfraksjonering av blekeriavluter ved hjelp av ultrafiltrering samt bestemmelse av miljøvariabler som BOD<sub>7</sub>, farge, oksygenforbruk, TOC og organisk bundet klor i de ulike fraksjoner. Tilsvarende metodikk innarbeides også av Sjöström (TKK) for bestemmelse av molekylvektsfordeling i blekeriavluter. Hardell (STFI) og Sjöström (TKK) har undersøkt de ulike blekningssekvensers virkning på miljøvariabler. Lindström (STFI) og Sjöström (TKK) arbeider med utvikling og tilpasning av GC/MS for analyse av lavmolekylære produkter. Ved STFI konsentreres arbeidet nå på innarbeidelse av kapillærkolonne-teknikk. Josefsson (GU) har i samarbeid med Gether og Lunde (SI) utviklet bestemmelsesmetoder for totalinnhold av organisk bundet klor i lipofile forbindelser i naturlig vann (65).

Hardell (STFI) deltar i SSVL-prosjektet "Klorid i återvinningsssystemet", som har relevans også for ligninproblematikken.

### 3.3 Transport og fordeling

En forutsetning for klarlegging av ligninenes miljøeffekter er at man har klart for seg hvordan ligninene spres etter utslippet og hvordan de fordeler seg på vannfase, bunnsediment og organismer. Arbeidet har hittil vært konsentrert på utvikling av metoder for bestemmelse av lignin-komponenter i forskjellige vanntyper og å følge deres spredning. Til dette formål har fluorescensmetoder blitt utviklet for bestemmelse av lignosulfonater i ferskvann og sjøvann.

#### 3.3.1 Delprosjekt III

Undersökning av lignintransport i innsjøsystem - KCL (Bilaga 1:7)

Fluorescensmetoden anvendt på ellevann bygger på tilsetning av en passende ligninstandard til vannprøver tatt ovenfor den aktuelle fabrikken og måling av tilskuddet fra fabrikken nedenfor. Metoden kompenserer for vannløselige humusforbindelser som har liknende fluorescensegenskaper.

Ligninhalten i elven Nissan er blitt bestemt ved denne metoden av Josefsson (GU). Metoden for bestemmelse av totalinnhold av organisk bundet klor er blitt anvendt for bestemmelse av lipofile klorerte organiske forbindelser i Götaelven av Josefsson (GU). Resultatene viser at klorerte ligniner av upolar natur finnes tilstede i elven. Seppovaara (KCL) har påbegynt undersøkelse av ligninets transport og spredning i Kämieelv og Näsijärvi vannsystem. Tilsvarende undersøkelser utføres av Laake (NIVA) i elven Nedre Otra (delprosjekt VIII).

### 3.3.2 Delprosjekt IV

Undersökning av lignintransport i Östersjön - GU (Bilaga 1.12)

Fluorescensmetoden for analyse av lignosulfonat i sjøvann er blitt anvendt av Josefsson (GU) ved målinger i Hanöbukten i januar 1974. Sporing av ligninholdig vann fra Iddefjorden er også blitt utført, og man har kunnet følge vannet ned forbi Kosterfjorden (68).

Ligninpåvirkningen av Östersjön skal utredes nærmere. Med to-bølge-lengdemetoden som ble beskrevet i kap. 3.2.1, har man hittil analysert ca. 2000 prøver. Arbeidet i Hanöbukten skal også fortsette med 3 prøveserier i 1975. Man har dessuten utarbeidet planer for samtidig bestemmelse av totalmengden karbohydrater, spesifikk karbohydratanalyse og ligninforbindelser i sjøvann. Disse målingene skal utføres ombord på et fartøy, og man vil velge kystavsnitt med stor påvirkning fra skogsindustrien, f.eks. Gävlebukten. Man skal også undersøke muligheten for å følge klorerte forbindelser fra blekeriprosessen i naturlig vann. Josefsson (GU) vil i samarbeid med IVL også undersøke sulfittlignins fordeling og transport i Ångermansälvens munningsområde.

### 3.4 Omvandling

Til tross for at man vet at ligninforbindelser kan undergå ulike slag av mikrobielle forandringer, er det ikke klarlagt hvilken rolle disse forandringer spiller i akvatiske systemer. Omvandlingen fra lignin til humus er delvis kjent under forhold som råder i jord. Ifølge den gjengse oppfatningen er ligninandelen i vedsubstansen ganske motstandskraftig mot mikrobeangrep, og omvandles forholdsvis langsomt i naturen



for til slutt å inngå i jordens humusfraksjon. I motsetning til treets lignin er avfallsligninene vannløselige. Disse utgjøres av lignosulfonater fra sulfittindustrien, og dels av blekeriavluter fra både sulfitt og sulfatindustrien. De siste inneholder klorerte ligninforbindelser, orom kan antas å være både giftigere og biologisk mer stabile enn ikke-klorerte avfallsligniner. Om lignosulfonsyrers biologiske omvandling foreligger det en del resultater fra laboratorieforsøk i vannfase. Det synes som om de er å likestille med lignin hva biologisk nedbrytbarhet angår. Derimot sakner man opplysninger om hvorvidt blekeriavlutenes klorerte ligninforbindelser er biologisk nedbrytbare, og i hvilken grad de gjennom eventuell giftvirkning forhindrer normale biologiske forløp i resipientene. Dette spørsmål må besvares gjennom laboratorieforsøk, med anvendelse av naturlig forekommende mikrobepopulasjoner. De biologiske undersøkelsene av ligninets omvandling må kombineres med kjemiske strukturstudier. Når det gjelder de abiotiske (først og fremst fotokjemiske) faktorerers rolle i ligninomvandlingen, er våre kunnskaper ytterst mangelfulle.

#### 3.4.1 Delprosjekt V

Undersökning av avfallsligniners mikrobielle forandringer i akvatiska system - HUAM och NIVA (Bilaga 1:6 och 1:10).

Laake (NIVA) har gjort forsøk som viser at sopp som vokser på elvebunnen nedenfor sulfittlututslipp, særlig utnytter de lavmolekylære bestanddelene i sulfittlut (66). De hemmes ved alt for høye (1 - 5%) avlutkonsentrasjoner. Undersøkelsen har vært mer konsentrert om soppenes økofysiologi enn om i hvilken grad ligninandelen omvandles, men en vil nå studere omsetningen av sulfittlignin og klorldignin i soppbegroingen. Sundmann (HUAM) har vist at ulike mikroorganismer fra lignosulfonatkontaminert vann konsumerer lavmolekylære lignosulfonatfraksjoner og samtidig polymeriserer lignosulfonater til høymolekylære, sannsynligvis lett utfellbare bestanddeler. Den fortsatte fremdrift av dette prosjektet er usikker på grunn av manglende bevilgninger.

### 3.4.2 Delprosjekt VI

Undersökning av den molekylære strukturen hos mikrobielt omvandlede ligninkomponenter - HUOK, CTH (Bilaga 1:1 och 1:13).

Brunow (HOUK) arbeider med analytisk karakterisering av hvilke forandringer lignosulfonater har undergått ved angrep av ligninnedbrytende sopp (hvitråtesopp). Arbeidet har blitt utført i samarbeid med HUAM. Resultatene foreligger ennå ikke. (Se også kap. 3.2.1, siste avsnitt.)  
Lundquist (CTH) undersøker mulighetene for å følge de forandringer som lignin undergår ved mikrobiell nedbrytning ved bruk av NMR-spektroskopi.

### 3.4.3 Delprosjekt VII

Undersökning av abiotisk omvandling av ligniner - STFI, HUAM (Bilaga 1:2 och 1:6).

Undersøkelser av abiotisk omvandling av ligniner har ikke kommet i gang i forprosjektperioden.

## 3.5 Effekter

Den viktigste siden ved ligninproblematikken er avfallsligninenes biologiske effekter i akvatiske økosystemer. På grunn av sin farge påvirker lignin lysforholdene i vannet og innvirker derigjennom på fotosyntesen. Lignin kan også gi viktige tilskudd av mikronæringsstoffer for alger gjennom sin kompleksbindende evne, og kan derfor virke både hemmende og fremmende på primærproduksjonen.

Avfallsligniners hemmende og toksiske effekter, spesielt langtidseffekter, er dårlig utredet. Klorert lignin fra blekerier må antas å innvirke på livsviktige prosesser i f.eks. biologiske membransystemer, og metabolitter og nedbrytningsprodukter vil kunne akkumuleres i organismer. Det kan ikke utelukkes at fettløselige, resistente forbindelser finnes og vil kunne anrikes til giftige konsentrasjonsnivåer i akvatiske organismer. Ulike prosessavløp kan dessuten inneholde harpiksforsbindelser, fettsyrer og alkoholer, som kan virke akutt toksisk. Gifteffekter overfor fisk er dokumentert gjennom tidligere undersøkelser, mens toksiske effekter overfor andre organismer (bunndyr og alger) og effekter på økosystemnivå er svært sannsynlig, men dårlig undersøkt.

Alle prosessavløp, særlig kokeriavlutene, inneholder også biologisk lett nedbrytbart materiale, som fører til en saprobiering av vassdragene med negative effekter f.eks. på fisks ernærings og reproduksjonsforhold. I rennende vann er masseutvikling av sopp på elvebunnen et stort problem, mens oksygenmangel i vannmassene er hovedproblemet i andre resipienttyper. Ethvert utslipp av avløpsvann fra celluloseindustrien må antas å føre til forskyvninger i vassdragenes økologiske likevekt i negativ retning.

### 3.5.1 Delprosjekt VIII

Undersökning av ligniners transport och omvandling i vattendrag samt deras generella inverkan på ekosystemet - KCL (Bilaga 1:7).

Laake (NIVA) arbeider med resipientundersøkelser i Nedre Otra, Kristiansand. Lignosulfonat analyseres ved fluorescensmetoden i samarbeid med Josefsson (GU), og en vil følge konsentrasjonsforløpet over elvestrekningen nedfor utslippet. Vannet analyseres også med hensyn på nitrogenforbindelser, fosfor, jordartsmetaller og organisk stoff, og det tas prøver for analyse av artssammensetningen i benthos. Resipientundersøkelsene i Nedre Otra vil fortsette fram til 1980 for å følge utviklingen etter at inndampning av sulfittlut starter i 1976/77. En vil i samarbeid med Lunde (SI) analysere organisk bundet klor i vann og organismer. Det utføres nå giftighetstester med ulike avluter overfor laksefisk, alger og protozoer. Begroingens evne til å avgifte, akkumulere og nedbryte toksiske forbindelser vil også bli undersøkt ved dyrkningsforsk. i kjemostat.

Seppovara (KCL) har startet feltundersøkelser i Näsijärvi vassdraget mellom Mänttä og Tammerfors. Neste år skal det utføres undersøkelser i Kemiälvi mellom Kemijärvi og Kemi. Man vil foruten spredning av ligninforbindelser i sediment og vann, også studere effekter på planteplankton, dyreplankton og bunndyr.

### 3.5.2 Delprosjekt IX

Undersökning av olika ligniners inverkan på primärproduktionen - KCL & IVL (Bilaga 1:8, 1:9).

Arbeid under delprosjektet er utført både ved KCL og IVL. Seppovara

(KCL) har undersøkt hvordan minsket lysintensitet ved tilsetning av Na-lignosulfonat i ferskvann virker inn på primærproduksjonen målt med  $^{14}\text{C}$  i kulturer av ferskvannsalger. Resultatene tyder foreløpig på at stimulering fåes ved konsentrasjoner opp til 50 mg/l NaLS, og der- nest inntreer en lysskyggende effekt. Det bør påpekes at disse resul- tatene ble oppnådd ved laboratorieforsøk der forholdene ikke er de samme som i naturen. Resultatene må etterprøves under andre belysningsforhold.

Forsøk for å klarlegge vekstfysiologiske virkninger viste at lignosul- fonat stimulerer produksjonen opp til 1,5-5 mg/l NaLS, mens inhiberende effekter inntreffer ved høyere konsentrasjoner. Arbeidet fortsettes med undersøkelser over effekten av kloakkdosering i kombinasjon med lignosul- fonat og blekeriligniner.

Landner og Larsson (IVL) har undersøkt effekter av nøytralisert og stabi- lisert (luftet) avlut fra klortrinnet i celluloseblekning på algevekst- potensialet. På et næringsrikt medium fant en vekststimulering ved 0,2 - 1 vol % og hemmende effekter ved 10 vol % avluttilsetning. Hemningseffek- ten avtar ved øket konsentrasjon av sporelementer i næringsløsningen, og avluten selv bidrar med sporelementer og som kompleksbinder. Arbeidet fortsettes med undersøkelser av blekeriavlutenes innhold av næringsstoffer og av lysskyggende effekter.

Landner og Larsson (IVL) planlegger i samarbeid med Laake (NIVA) å anvende algedyrkning i dialysekultur for å teste veksthemmende effekter i langtidsforsøk med lave og konstante avlutskonsentrasjoner.

### 3.5.3 Delprosjekt X

Landner og Martin (IVL) har funnet at selv svært høye konsentrasjoner av stabilisert og nøytralisert blekeriavlut ikke gav økt dødelighet for fisk (Guppy) ved forsøk over en uke, selv om tidligere undersøkelser viser markert dødelighet ved 10 vol % innblanding. Lettflyktige kompo- nenter i avlutene synes å svare for en betydelig andel av toksisiteten. Måling av respiratorisk aktivitet hos fisk viste seg ikke særlig anvend- bart på grunn av stor bakgrunnsvariasjon.

Landner og Sørensen (IVL) har gjennomført en litteratursammenstilling av hva som er kjent om effekter ved avløpsvann fra celluloseindustrien, først og fremst blekeriavløpsvann, på økosystemer og fisk (67).

Eriksson (STFI) undersøker mutasjonsfrekvens hos mikroorganismer ved tilsetning av blekeriavluter fra klor- og alkalitrinnet.

Landner og Sørensen (IVL) vil i samarbeid med Lindstrøm (STFI) utføre langtidsforsøk med fisk for å undersøke om avløpskomponenter akkumuleres i leveren. Det er innarbeidet en standard bioassay-teknikk for bestemmelse av LC 50 og median overlevelsestid for fisk. Teknikken planlegges anvendt for undersøkelse av hvordan ulike behandlingsmetoder for blekeriavluter påvirker deres toksisitet. Avluter fra ulike trinn i modifiserte blekesekvenser undersøkes også. Videre undersøkes effekter på svømmeaktivitet hos fisk ved subletale konsentrasjoner av ulike blekeriavluter.

#### 3.5.4 Delprosjekt XI

Undersökning av lignininduserad påväxt av mikroorganismer på älvbottnar - NIVA (Bilaga 1:10, 1:11).

Laake (NIVA) har ved dyrkningsforsøk med sopp fra heterotrof begroing i elver med sulfittlut-utslipp bestemt organismenes krav til nitrogen og fosfor ved tilsetning av sulfittavlut i vekstmediet. Arten *Fusarium aquaeductuum* er mer inngående undersøkt i kjemostat med hensyn på krav til pH og temperatur og affinitet ( $K_s$ ) overfor fosfat og glukose.

Dyrkningsforsøkene i kjemostat fortsettes for bestemmelse av vekstkonstanter på nitrogenbegrensende medium og vekstutbytte på lignin ved kometabolisme med glukose. Respirasjonsmålinger utføres *in situ* på den heterotrofe begroingen i Otra for å bestemme metabolisk aktivitet pr. biomasseenhet under naturlige forhold. Resultatene fra vekstfysiologiske forsøk, biomassedata og respirasjonsmålinger samt vannkjemiske og hydrologiske data vil bli benyttet til konstruksjon av en enkel analytisk modell for Nedre Otra. En tar sikte på å beskrive selvrensingsgrad og produksjon av heterotrof biomasse som funksjon av totalbelastningen av fosfor, nitrogen, lett nedbrytbart organisk materiale og lignin.

#### 4. FORSKNINGSBEHOV OG PRIORITERING

##### 4.1 Analyse

Kunnskap om ligninenes molekylære struktur er nødvendig for utvikling av pålitelig metodikk for kvantitativ bestemmelse. Arbeidet med isolering og karakterisering av lignosulfonater, sulfatligniner, klorligniner og andre ligninderivater i avluter vil fortsatt være viktig og må fortsette med stor innsats. For bestemmelse av lignininnholdet i ferskvann og sjøvann peker fluorescensmetoden seg ut som overlegen i forhold til tidligere metoder (se vedlegg 1). En bør ta sikte på å standardisere metoden for bruk ved vannanalyser.

##### 4.2 Transport og fordeling

For nærmere vurdering av ligniners økologiske effekter og praktiske og hygieniske ulemper i forbindelse med drikkevannsforsyning etc. kreves det detaljert kunnskap om utslippsmengder, transport og fordeling. I Bottenhavet slippes det årlig ut 250.000 tonn ligninprodukter fra svensk side (se vedlegg 2) og tilsvarende mengder når Østersjøen fra andre land. Utslippene er av et slikt omfang at Østersjøen i sin helhet påvirkes. Store mengder slippes også ut i ferskvann både i Sverige, Finland og Norge. Særlig i Finland skaper dette et problem for drikkevannsforsyningen.

##### 4.3 Omvandling

Ligniner kan omvandles ved både biotiske og abiotiske mekanismer. Abiotisk omvandling omfatter forandringer av fotokjemisk natur, oksydering og polymerisering, som igjen kan påvirke ligninenes farge og biologiske nedbrytbarhet. Kolloidale reaksjoner kan påvirke løselighet og dispersjon og føre til utfelling og sedimentering. Biotisk omvandling i akvatisk miljø må antas å være en aerob prosess, i likhet med omvandling fra lignin til humus i jord. Potensielt resistente og toksiske forbindelser, som f.eks. klorfenoler, kan være mikrobiologisk nedbrytbare under såkalt kometabolske betingelser, dvs. når en annen lett nedbrytbar substans finnes samtidig. Omvandlingsprosesser kan lede

til endret nedbrytbarhet og toksisitet. Alle disse forhold er lite undersøkt og ikke klarlagt til nå. Videre undersøkelser vil kreve innarbeidede isolerings- og karakteriseringsmetoder for lignin.

#### 4.4 Effekter

Det er både i Norden, i Vest-Europa ellers og i Nord-Amerika foretatt mange studier av biologiske effekter ved store avlututslipp fra celluloseindustrien både til ferskvanns- og saltvannsresipienter. Effekten av ligninene har hittil blitt overskygget av de store mengder lett nedbrytbare karbohydrater og organiske syrer, som fører til oksygensvikt og saprobi-ering. I Norge er sulfittlututslipp fremdeles et stort problem, hvor det i hurtigrennende, oksygenrike vassdrag leder til dannelse av tette soppvekstmatter på elvebunnen og oksygenfrie forhold i enkelte fjorder.

Forskningen i tiden fremover bør imidlertid konsentreres om biologiske effekter av avfallsligniner og andre komponenter i blekeriavluter, rensed prosessvann, kondensater og inndampningsrester. Et bredt spekter av mulige effekter bør belyses eksperimentelt, både overfor fisk, næringsdyr, planter og mikroorganismer. Innvirkning på produksjon, artssammensetning og artsantall i akvatiske økosystem, muligheter for bioakkumulering av persistente forbindelser, samt langtidseffekter på viktige artsgrupperes adferd, reproduksjon og fysiologi bør særlig undersøkes.

### 5. HOVEDPROSJEKTETS PLAN OG GJENNOMFØRING

Prosjektgruppen har utarbeidet en egen plan for hovedprosjektets målsetting, innhold, finansieringsplan og gjennomføring, og som også inneholder en nærmere presisering av forskningsbehovet. Her skal bare omtales enkelte sentrale problemer som må løses for å oppnå prosjektets målsetting innen en akseptabel tidsramme.

#### 5.1 Tilgjengelige ressurser

De deltakende institusjoners ressurser er tilstrekkelige hva angår kvalifisert personale, laboratorier, apparatur, instrumenter og forskningsfartøyer. Begrensningene ligger i finansieringen av lønn og arbeidsom-

kostninger, særlig gjelder dette for deltakelsen fra Helsingfors Universitet. Avslag på ansøknings til Finlands Akademi har sterkt svekket prosjektets dekning av områdene "Analyse" og spesielt "Omvandling". Dette kan dessuten få konsekvenser for andre deler av prosjektet, da deltakelse fra andre finske institusjoner er en forutsetning for KCL's engasjement. Det må sterkt understrekes at deltakelse i NORDFORSK-samarbeid krever en prioritering av deltakerlandenes prosjekter på nasjonalt hold. Samarbeidet i seg selv garanterer for en effektiv og riktig utnyttelse av nasjonale ressurser.

## 5.2 Behov for ekstern finansiering

Selv om de deltakende institusjoners ressurser er store, så eksisterer det en del skjevheter i arbeidsbetingelsene som kunne løses ved at styringsgruppen ble tilført egne midler til utjevningstiltak, slik at alle delmålsetninger får en forholdsmessig rimelig dekning innen prosjektet. Av aktuelle behov kan nevnes:

- Hel- eller delfinansiering av stipendiater/assistenter
- Dekning av reise- og oppholdsutgifter ved samarbeidsopphold ved deltakende institusjoner
- Dekning av reise- og oppholdsutgifter ved symposier og kongresser i utlandet
- Dekning av utgifter til studiereiser til USA, Canada og Europeiske land.

Det bør gjøres en innsats for å skaffe gruppen midler fra nasjonale eller nordiske finansieringskilder utover de nasjonale forskningsbidrag.

## 5.3 Problemer knyttet til vannforsyning

Prosjektets målsetning og innhold vil gi en meget god bakgrunn for å vurdere problemer knyttet til vannhygiene og drikkevannsforsyning, men spesifikke vurderinger av disse forhold kan ikke direkte dekkes av noen av deltakerne. Vannforsyningsproblemer i Finland var et vesentlig grunnlag for prosjektet, og det synes viktig å initiere nasjonale prosjekter som kan utfylle behovet.



#### 5.4 Relasjoner til prosjektet Nordmiljø 80

I regi av KCL, PFI, IVL og STFI er det nylig startet opp et nordisk prosjekt for utvikling av et miljømålesystem for treforedlingsindustrien (Nordmiljø 80). Prosjektet finansieres av de deltakende institusjoner, men med stor støtte fra Nordisk industrifond. Målsetningen supplerer NORDFORSK-prosjektet meget godt, og det burde være grunnlag for et fruktbart samarbeid. Enkelte delprosjekter tar imidlertid opp problemstillinger som allerede er under bearbeidelse innen NORDFORSK, men generelt er miljøeffektsiden dårlig dekket. Det synes klart at NORDFORSK-prosjektet i større grad burde danne grunnlaget for valg av kjemiske og biologiske kontrollparametre egnet for utslippsovervåking i bedriftene. Et teknisk avansert miljømålesystem er av liten verdi som beskytter av miljøet om man ikke velger det sett av parametre som gir best grunnlag for vurdering av økologiske og hygieniske effekter. Det er derfor beklagelig at NORDFORSK's arbeidsgruppe ikke i større grad er blitt kontaktet i prosjekteringsfasen. Det bør på nytt tas et initiativ for å formalisere kontakt og samarbeid mellom prosjektene.

#### 6. SAMMENFATTENDE KONKLUSJONER

Forprosjektet har klart vist behovet for et nordisk samarbeid for å utrede de mangesidige problemer knyttet til utslipp av avfallsligniner fra celluloseindustrien. Problemet er av meget stort omfang og lar seg bare i begrenset grad redusere ytterligere med den nåværende teknologi. I alle tre deltakerland, men særlig innen Sverige og Finland, pågår det mye verdifull forskning som med tiden vil gi et godt grunnlag å bygge på for vurdering av fortsatte miljøverntiltak i celluloseindustrien og for utforming av konsesjonsvilkår og forskrifter fra myndighetenes side.

Forskningsbehovet er stort og mangesidig, og det er viktig at knappe ressurser utnyttes så rasjonelt som mulig gjennom en nordisk arbeidsdeling. Konkret arbeidsdeling og koordinering har vist seg meget nyttig på alle delområder innen forprosjektet, som f.eks. mellom KCL, IVL og NIVA ved studiet av biologiske effekter, og mellom TKK, HUOK og GU ved analyse av avluter og forurenset vann. Verdifulle resultater er blitt

oppnådd allerede i forprosjektperioden. De nasjonale prosjekter utfyller hverandre meget godt, og det er initiert et samarbeid som ikke ville ha kommet istand uavhengig av NORDFORSK. Et solid grunnlag er lagt for en ytterligere konkretisering og arbeidsdeling som spesielt vil være nyttig for den tid- og ressurskrevende utredningen av biologiske effekter. Det bør tas formell kontakt med prosjektet "NORDMILJØ"80" med sikte på koordinering og positivt samarbeid.

En viktig del av arbeidet i tiden fremover vil bli å bringe prosjektets medarbeidere a jour med forskningens status i land utenom Norden, særlig på områdene omvandling og effekter av avfallsligniner i akvatiske økosystemer. Det må skaffes til veie midler for deltakelse i symposier og studiereiser, og det er også behov for midler slik at alle deler av prosjektet kan la seg gjennomføre etter planen. Disse spørsmål må snarest tas opp med nasjonale myndigheter og forskningsråd for å sikre et faglig sett tilfredsstillende utbytte av den arbeidsinnsats som legges ned i samarbeidsbestrebelsene fra de deltakende institusjoners side. Mangelfull kontakt med pågående arbeid i andre land og manglende dekning av vesentlige sider ved prosjektet vil forsinke fremdriften og redusere den praktiske nytte en kan ha av prosjektets resultater i det pågående arbeidet med å sanere celluloseindustriens utslipp.

## 7. LITTERATURHENVISNINGER

- (1) J. R. Marier:  
The effects of pulp and paper wastes, with particular attention to fish and bioassay procedures for assessment of harmful effects NRCC No. 13501.  
National Research Council of Canada, NRC Associated Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, 1973.
- (2) CPAR - Cooperative Pollution Abatement Research, Canadian Forestry Service, Department of the Environment, Ottawa.  
Progress Summaries.
- (3) T.E. Howard og C.C. Walden:  
Pollution and toxicity characteristics of kraft pulp mill effluents.  
Tappi 48 (1965) 136.
- (4) V. Sundman og J.F. Selin:  
Microbial utilization of lignosulphonates of various molecular sizes.  
Papper och Trä 52 (1970) 473-479.
- (5) V. Sundman og L. Näse:  
A simple plate test for direct visualization of biological lignin degradation.  
Papper och Trä 53 (1971) 67-71.
- (6) J.F. Selin og V. Sundman:  
Microbial action on lignosulphonates.  
Finska Kemistsamf. medd. 80 (1970) 11-20.
- (7) J.F. Selin og V. Sundman:  
Analysis of fungal degradation of lignosulphonates in solid media.  
Arch. Mikrobiol. 81 (1972) 383-385.

- (8) V. Sundman og L. Näse:  
The synergistic ability of some wood-degrading fungi to transform lignins and lignosulphonates on various media.  
Arch. Microbiol. 86 (1972) 339-348.
- (9) J.F. Selin og V. Sundman:  
The attack of selected wood-rotting fungi on lignosulphonates.  
In press.
- (10) S. Priha:  
Lignosulphonates in Lake Päijäne water  
J. Sanit. Eng. Div. Proc. 97 (1971) 191-207.
- (11) B. Starck:  
Bestämningsmetoder for lignin. Litteraturoversikt.  
KCL, intern rapport 1971.
- (12) B. Starck:  
Ligninföreningarna i massakoket. Litteraturoversikt.  
KCL, intern rapport 1971.
- (13) B. Starck:  
Nitrosometodens (Pearl-Benson) lemplighet för bestämning av ligninföreningar i avloppsvatten.  
KCL, intern rapport 1972.
- (14) B. Starck:  
Methoxylhalten hos lutar från olika typer av massakok.  
KCL, intern rapport 1972.
- (15) B. Starck:  
Bestämning av fenolhydroxylhalten med tillhjälp av  $\Delta\epsilon_i$ -spektra med och utan förbehandling med  $\text{NaBH}_4$ .  
KCL, intern rapport 1972

- (16) B. Starck:  
Kvantitativ bestämning av lignin i lösning med hjälp av UV-spektroskopi. Litteraturoversikt.  
KCL, intern rapport 1973.
- (17) Ch. Lång:  
Kvantitativ bestämning av fenolhydroxyl i lutar från massakok, med hjälp av UV-spektroskopi. Specialarbete, Tekniska Högskolan, Helsingfors 1973.
- (18) A. Reinikka:  
Småmolekylära komponenter och deras toxicitet i avloppsvatten från sulfatmassablekningens klorsteg.  
KCL rapport nr. 1064 (1971).
- (19) A. Reinikka:  
Avloppsvatten från klorsteget vid tallsulfatmassablekning. Fraktionering på basis av molekylstorleken och undersökning av fraktionernas toxicitet.  
KCL rapport nr. 1113 (1972)
- (20) O. Seppovaara og P. Hynninen:  
On the Toxicity of Sulphate-mill Condensates.  
Meddelanden från Industrins Centrallaboratorium 444 (1970).
- (21) O. Seppovaara:  
The Toxicity of the Sulphate Pulp Bleaching Effluents  
Meddelanden från Industrins Centrallaboratorium 475 (1973).
- (22) O. Seppovaara och S. Numminen:  
The effect of municipal and forest industry effluents upon algae production and the primary production ability of plankton.  
Meddelanden från Industrins Centrallaboratorium 487 (1974).
- (23) V. Eloranta og P. Eloranta:  
Influence of effluents of sulphite cellulose factory on algae in cultures and receiving waters.  
Vatten 1 (1974) 36-48.

- (24) S. Larsson og G. Nylander:  
Studium av industrielt förorenade recipienter.  
I: Glafs fjorden - Byälvens vattensystem  
Svensk Papperstidning 70 (1967) 469-478.
- (25) B. Ahling:  
Undersökning av sulfittavloppsvattens effekter på recipienten  
Glafs fjord för senare studium av tilfriskningsförloppet.  
Svensk Papperstidning 73 (1970) 430-434.
- (26) B. Ahling:  
Tilfriskningsförloppet av den skogsindustrielt förorenade  
Glafs fjorden - fysikalisk-kemiska förhållanden.  
Svensk Papperstidning 74 (1971) 271-276.
- (27) L. Landner:  
Industrielt avloppsvattens inverkan på brackvattenrecipienter.  
I: Gävle fjärdar.  
IVL-rapport B 117, Stockholm 1972.
- (28) T. Ahl, W. Dickson, R. Ahling og R. Rosenberg (4 delartikler):  
Tilfriskning av recipienter tidigare belastade med avloppsvatten  
från sulfittfabriker.  
IVL-publikasjon A-65 (1972) 96-127.
- (29) R. Rosenberg  
Tilfriskning av en förorenad fjord.  
Forskning och Framsteg 7 (1973): 24-25.
- (30) R. Rosenberg, K. Nilsson og L. Landner:  
Industrielt avloppsvattens inverkan på brackvattenrecipientar.  
II: Nätrafjärden. A. Effects of a sulphate pulp mill on the  
benthic macrofauna in a firth of the Bothnian sea.  
IVL-rapport B 183, Stockholm 1974.

- (31) R. Rosenberg:  
Gullmarsfjorden - Saltkällefjorden - en studie i självrening.  
Sveriges Natur, Årbok (1974): 181-184.
- (32) L. Landner, K. Nilsson og O. Westling:  
Industrielt avloppsvattens inverkan på brackvattenrecipienter.  
IV: Påskallavikområdet. A. Perioden 1969 - 1972.  
IVL-rapport B 201, Stockholm 1975.
- (33) H.O. Bouveng og P. Solyom:  
Long-term stability of waste lignins in aquatic systems.  
Svensk Papperstidning 76 (1973) 26-29.
- (34) A.-L. Martin, T.-O. Skoglund og L. Landner:  
Undersökning av några typer av blekeriavloppsvattens akuta  
toxicitet gentemot vattenlevande organismer.  
IVL-publikasjon B 168 (1973).
- (35) H.O. Bouveng og K. Lundstedt:  
Beredning av konsumtionsvatten från ytvatten påverkade av  
skogsindustriella utslepp.  
IVL-rapport B.21, Stockholm 1967.
- (36) H.O. Bouveng og K. Lundstedt:  
Potable water from surface waters affected by pulp mill effluents.  
Part 2: Effect of sulfite spent liquor.  
Svensk Papperstidning 71 (1968): 405-410.
- (37) T. Hedberg, H.O. Bouveng og K. Lundstedt:  
Potable water from surface waters affected by pulp mill effluents.  
Part 3: Pilot plant scale experiments.  
Svensk Papperstidning 72 (1969): 39-41
- (38) H. Björndal og E. Sandberg:  
Behandling av industriella avloppsvatten med aktivt kol.  
IV: Behandling av blekeriavloppsvatten med aktivt kol : Resultat.  
IVL-rapport B 225, Stockholm 1975.

- (39) U. Westermark og K.-E. Eriksson (1974):  
Cellobiose: quinone oxidoreductase, a new wood-degrading enzyme  
from white-root fungi.  
Acta Chem. Scand. B. 28 (1974): 209-214
- (40) SSVL - Stiftelsen skogsindustriernas vatten - och luftvårdsforsk-  
ning:  
Skogindustriens miljövårdsprosjekt  
- Del 1. Systemslutning i kokeri - tvätter - sileri  
- " 2. Blekning  
- " 3. Indunsting och kondensatbehandling  
- " 4. Tilfälliga utslepp  
- " 5. Slamhantering  
- " 6. Systemslutning i pappersbruk  
- " 7. Biologisk rening  
- " 8. Luftvårdsproblem  
- Teknisk sammanfatning  
- En kort beskrivning  
Ångpanneforeningens Informasjonsavdelning.  
Stockholm 1974.
- (41) T. Almgren og B. Josefsson:  
A fluorimetric determination of lignin sulfonates from natural  
water in the presence of humic substances.  
Svensk Papperstidning 76 (1973) 19-23.
- (42) K. Lundquist:  
Acid Degradation of Lignin. II. Separation and Identification of Low  
Molecular Weight Phenols.  
Acta Chem. Scand. 24 (1970) 889.
- (43) K. Lundquist:  
Acid Degradation of Lignin. VIII. Low Molecular Weight Phenols  
from Acidolysis of Birch Lignin.  
Acta Chem. Scand. 27 (1973) 2597.
- (44) K. Lundquist och S. Remmerth:  
New Synthetic Routes to Lignin Model Compounds of the Arylglycerol-  
 $\beta$ -aryl Ether Type.  
Acta Chem. Scand. B27 (1975) 276.



- (45) K. Lundquist:  
Formation of low molecular weight phenols from "milled wood lignin" during sulphate and soda cooking.  
Sv. Papperstidning 76 (1973) 704.
- (46) T.K. Kirk och K. Lundquist:  
Comparison of Sound and White-rotted Sapwood of Sweetgum with Respect to Properties of the Lignin and Composition of Extractives.  
Sv. Papperstidn. 73 (1970) 294.
- (47) B. Bergmann-Paulsen:  
Forurensningen i Ottas nedre løp.  
Vattenhygien 4 (1962): 1-13
- (48) M. Grande:  
Water pollution studies in the river Otra, Norway: Effect of pulp and paper mill wastes on fish.  
Mt. J. Air Wat. Pollut. 8 (1964) 77-88.
- (49) E. T. Gjessing:  
Humus i norsk overflatevann.  
Vattenhygien 4 (1966) 146-156.
- (50) E. T. Gjessing:  
Reduction of aquatic humus in streams.  
Vatten (1970) 14-23.
- (51) E. T. Gjessing og J. E. Samdal:  
Humic substances in water and the effect on impoundment.  
J. Am. Water Works Assoc., 60 (1968) 451-454.
- (52) E. T. Gjessing:  
Brunfargen i naturlig vann.  
Meddelelser fra Det norske myrselskap 4 (1972): 1-8.
- (53) E. T. Gjessing:  
Effect of pH on the filtration of aquatic humus using gels and membranes.  
Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, 33 (1971) 592-600

- (54) E. T. Gjessing og G. F. Lee:  
Fractionation of organic matter in natural waters on sephadex columns.  
Environmental Science & Technology 1 (1967) 631-638.
- (55) E. T. Gjessing:  
Ultrafiltration of aquatic humus.  
Environmental Science & Technology 4 (1970) 437-438.
- (56) E. T. Gjessing:  
Humus i vann.  
NIVA-rapport, august 1972.
- (57) E. T. Gjessing og S. Haugen:  
Barkavfall - Vannforurensning.  
Statens Veglaboratorium Meddelelse 47 (1973) 17-23.
- (58) A. Henriksen og J. E. Samdal:  
Centralized log barking and water pollution.  
Vattenhygien 2 (1966): 55-60
- (59) H. Steensland, T. Dale og E. Lagset:  
Utredning for Statens vann- og avløpskontor.  
Forurensningsvirkninger ved utslipp fra sulfittcelluloseindustrien.  
NIVA-rapport O-171/72, februar 1973.
- (60) H. Steensland:  
Innledende studier i forbindelse med prosjekt B-8/71:  
Vekstfysiologi hos fastsittende heterotrofe mikroorganismer.  
NIVA-rapport, B-8/71, Oslo 1971.
- (61) H. Steensland:  
Fremdriftsrapport B-8/71: Heterotrof begroing - kvantitative relasjoner mellom tilgjengelige næringsstoffer og biomasseproduksjon.  
NIVA-rapport B-8/71, Oslo 1973.
- (62) H. Steensland:  
Continuous culture of sewage fungus *Fusarium aquaeductuum*.  
Arch. Mikrobiol. 93 (1973) 287-294.

- (63) B. Næss:  
Effects of sulphite spent liquor components on biological systems.  
Universitetsforlaget, Oslo 1972.
- (64) T. Almgren, B. Josefsson og G. Nyquist:  
A fluorescence method in studies of spent sulfite liquor and humic substances in sea-water.  
Anal. Chim. Acta 78 (1975) 411-422.
- (65) G. Lunde, J. Gether og B. Josefsson:  
The sum of chlorinated and of brominated non-polar hydrocarbons in water.  
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13 (1975) 656-661
- (66) M. Laake:  
Heterotrof begroing. Kvantitativ beskrivelse av relasjoner mellom tilgjengelige næringsstoffer og biomasseproduksjon. Delrapport III: 0-12/73 Vekstforsøk i forbindelse med forurensningsundersøkelser i Nedre Otra.  
NIVA-rapport A2-08, Oslo 1974.
- (67) L. Landner og L. Sørensen:  
Toxiska och andra effekter av blekeriavløpsvatten - en kritisk litteratursammenstilling.  
SSVL prosjekt 7, rapport nr. 12, Stockholm 1975.
- (68) B. Josefsson og G. Nyquist:  
Fluorescence tracing of the flow and dispersion of sulfite wastes in a fjord system.  
Ambio 5 (1976) 183-187.
- (69) K. Lundquist, Ildikó Egyed, B. Josefsson og G. Nyquist:  
On the degradation of lignin during pulping conditions.  
Proc. Int. Symp. on Delignification with oxygen, ozon and peroxides.  
Raleigh, N. Carolina State Univ., 1975.

Bilag 1.

Fil.dr. Bjørn Josefsson, Göteborgs Universitet.

## BESTÄMNING AV AVFALLSLIGNIN I AKVATISKA SYSTEM

En översikt över använda system.

De ligninbestämningsmetoder som hittills utvecklats har varit avsedda för bestämning av lignosulfonater. Man antar att de flesta metoderna också går att använda för bestämning av alkali- och sulfatlignin, men denna möjlighet har studerats i mycket liten utsträckning. För bestämning av lignosulfonater har det utvecklats ett rätt stort antal olika metoder som har den gemensamma nackdelen att de inte är tillsträckligt specifika.

### 1. Kolorimetriska metoder.

- a. Folin-Denis.<sup>1</sup> Metoden baserar sig på den blåa färg som uppstår då ett wolfram- fosfomolybdatreagens får inverka på fenolgrupper. Den är inte specifik och den störs av humusföreningar.
- b. Pearl-Benson.<sup>2</sup> Den gula färg som bestämningen baserar sig på uppkommer då fenoler med fria orto- eller parapositioner nitroseras varefter lösningen görs basisk. Metoden störs av ett stort antal andra föreningar såsom aminer, humusämnen, barktanniner, sulfider m.m.
- c. Trypaflavin.-3,6-diamina-N-metylakridiniumklorid har använts vid turbidimetriska bestämningar av lignosulfonater.<sup>3</sup> Störs av humus.
- d. Klorering.<sup>4</sup> En gul färg som uppkommer vid klorering av ligninföreningar har utnyttjats för bestämning. För denna metod är det nödvändigt att känna till ligninets metoxylhalt. Störs av ett flertal olika faktorer.

### 2. Spektrometriska metoder.

- a. UV-mätningar. En metod baserar sig på mätning av absorbansförhållandet mellan våglängderna 265 och 280. I rent sjövattnet är förhållandet  $A_{265}/A_{280}$  ca 1,21. Om vattnet innehåller lignosulfonater sjunker detta värde. Metoden störs av fenoliska ämnen såsom barktanniner och humus.<sup>5</sup>

En annan UV-metod utnyttjar skillnaden i absorptions mellan en basisk och en neutral lösning.<sup>6</sup>

- b. Fluorescensmätningar.<sup>7</sup> Denna metod har en hög känslighet och man har kunnat bestämma lignosulfonater också i närvaro av humus. Metoden applicerad på flodvatten bygger på standardtillsats av lämplig ligninstandard till vattnet ovanför den aktuella fabriken och sedan har tillskottet från fabriken kunnat mätas. Metoden kompenserar för vattenlösliga humusämnen som har liknande fluorescensegenskaper.

Vid bestämning av lignosulfonater i havsvatten har akvatisk humusmaterial med samme fluorescenskaraktistikk som havets humus isolerats och använts som standard. Upplösningen mellan lignin och humuskomponenterna har ökat något genom mindre spalter (skillnad i emmisionsmaxima ca. 30 nm) vilket har gjort det möjligt att utföra simultan kvantifiering av resp. lignin och humus genom ett tvåväglängdsförfarande.

### 3. Øvrige metoder

- a. Bromförbrukning.<sup>8</sup> Liksom vid kloreringen är det för kvantifiering nödvändigt att känna till preparatets metoxylhalt.
- b. Vanillinmetoden.<sup>9</sup> Man bestämmer gaskromatografiskt den mängd vanillin som frigöres vid hydrolys av vattenprovet. Inverkan av humus och andra störande ämnen okänd.

### Referenser.

1. Standard methods for the examination of water and waste water. Publication of the American Public Health Association, Inc, New York 1965, 303-304.
2. Felicetta, V.F. och McCarthy, J.L. Spent Sulfite Liquor X: The Pearl-Benson or Nitroso method for the estimation of Spent Sulfite Liquor Concentration in Waters. TAPPI 46 (1963) 337. Barnes, C.A. et.al. A Standardized Pearl-Benson, or Nitroso, Method Recommended for Estimation of Spent Sulfite Liquor or Sulfite Waste Liquor Concentration in Waters. TAPPI 46 (1963) 347.

3. Swoboda, O. Ein Beitrag zum Nachweis von Sulfitablauge in Wässern.  
Das Papier 19 (1965) 581.  
  
Swoboda, O. Ein Beitrag zum Thema der Bestimmung von Sulfitablauge in Wasser und Abwasser.  
Das Papier 23 (1969) 289.
4. Huhn, W. Quantitative Bestimmung von Calciumlignosulfonat in Flusswasser.  
Fortschritte der Wasserchemie 1 (1964) 95.
5. Hedlund, I. och Wilson, K. Bestämning av sulfitlut i vattendrag.  
Svensk Papperstidning 60 (1957) 582.
6. Lindberg, A. Bestämning av lignin och lignosulfonsyra.  
Vattenhygien 19 (1963) 106.  
  
Norrström, H. Spectra of Lignins from Pulp and Spent Liquor.  
Svensk Papperstidning 73 (1970) 619.
7. Thruston, A.D. Jr. A Fluorometric Method for the determination of Lignin Sulfonates in Natural Waters.  
J. Water Pollution Control Federation 42 (1970) Part 1, 1551.  
  
Almgren, T., Josefsson, B. and Nyquist, G. A Fluorescence Method in Studies of Spent Sulfite Liquor and Humic Substances in Sea Water.  
Analytica Chimica Acta 78 (1975) 411-422  
  
Almgren, T. and Josefsson, B. A fluorimetric Determination of Lignin Sulfonates from Natural Waters in the Presence of Humic Substances.  
Svensk Papperstidning 76 (1973) 19.
8. Kleinert, T.N. Ligninbestimmung in Sulfitablaugen und solche enthaltenden Wässern.  
Holzforschung und Holzverwertung 20 (1968) 129.
9. Hrutfiord, B.F., Jone, P.Y. and McCarthy, J.L. Spent Sulfite liquor XII: The Vanillin method for Estimation of the Concentration of spent Sulfite Liquor in Waters.  
TAPPI 53 (1970) 1746.

Bilag 2.

Statens naturvårdsverk  
Civilingenjör Peter Edwall

1975-01-13

Beräknade skogindustriella utsläpp till Bottniska viken under år 1975

Anläggning	Produktion ton/år	BS <sub>7</sub> ton/år	Ligning ton/år	SÄ ton/år	tot-P ton/år
Karlsborgsverken	123000 blekt Sa 65000 oblekt Sa	4000	~ 6500	3080	~ 5,6
Lövholmen	400000 oblekt Sa	4900	~ 2400	1050	~ 12
Munksund	227000 oblekt Sa	2975	~ 1300	1225	4,7
AB Scharins söner	45000 slipmassa 45000 board	2555	-	1260	~ 0,9
Bure AB	65000 blekt slipmassa	1690	-	280	~ 0,7
Bowater	135000 slipmassa varav 70000 bleks	4200	-	525	~ 1,3
Obbola	220000 oblekt Sa	2800	1400	1110	~ 6,6
Hörnefors	90000 blekt Si	10260	~ 10800	1350	~ 2,7
Masonite	75000 board	2625	-	105	~ 0,8
Husum	490000 blekt Sa	24990	17500	4445	~ 14,7
Domsjö	250000 blekt Si	12500	10000	1250	~ 7,5
Köpmanholmen	145000 blekt Sa	6125	5200	770	~ 4,3
Väja	157000 oblekt Sa	5635	~ 940	3850	5,4
Sandviken	65000 oblekt Sa	3000	~ 1625	390	~ 0
Kramfors	90000 blekt Si	~ 17500	~ 72000	~ 8750	~ 2,7
Utansjö	66500 blekt Si 70000 slipmassa	5075	~ 2660	1330	~ 2,6
Wifstavarf- Ostrand	220000 oblekt Sa 155000 blekt Sa 20000 raffmassa	9800	16500	3000	~ 11
Johannedal	45000 board	1300	-	350	~ 0,4
Ortviken	280000 slipmassa 75000 oblekt Si	9800	~ 1400	5600	~ 4

Bilag 2, forts.

Anläggning	Produktion ton/år	BS <sub>7</sub> ton/år	Lignin ton/år	SÄ ton/år	tot-P ton/år
Strömsbruk	110000 blekt Si	11500	15000	490	~ 3,3
Iggesund	300000 blekt Sa	5250	14000	1750	~ 9
Sandarne	120000 oblekt Sa	2800	600	875	~ 3,6
Ljusne	65000 board	3150	-	350	~ 0,7
Bergvik	80000 blekt Si	7000	~10000	700	~ 2,4
Marma	100000 blekt Sa	3000	~ 5000	500	~ 3
Vallvik	175000 blekt Sa	3500	6300	875	~ 2,3
Norrsundet	144000 blekt Sa 42000 oblekt Sa	~ 7000	~ 7500	~2000	~ 5,3
Hammarby	100000 oblekt Si	1925	~ 8000	1134	7,7
Mackmyra	50000 oblekt Si	8400	~ 5200	500	~ 1,5
Korsnäsverken	400000 Sa varav 239000 bleks	9450	~12180	2135	~12
Skutskär	350000 blekt Sa/Si	22575	~24150	3650	~10,5
Karlholm	135000 board	3850	-	1050	~ 1,4
Summa		~220000	~250000	~50000	~ 150

Anm.: Siffrorna beträffande BS<sub>7</sub> och suspenderade ämnen (SÄ) bygger på gjorda mätningar eller givna villkor.

Siffrorna beträffande lignin och tot-P är uppskattningar, gjorda på erfarna genomsnittsvärden. För tot-P har dock underlaget varit begränsat, varför denna siffra endast ses som ett angivande av storleksordningen.

Sa = sulfatmassa

Si = sulfitmassa