

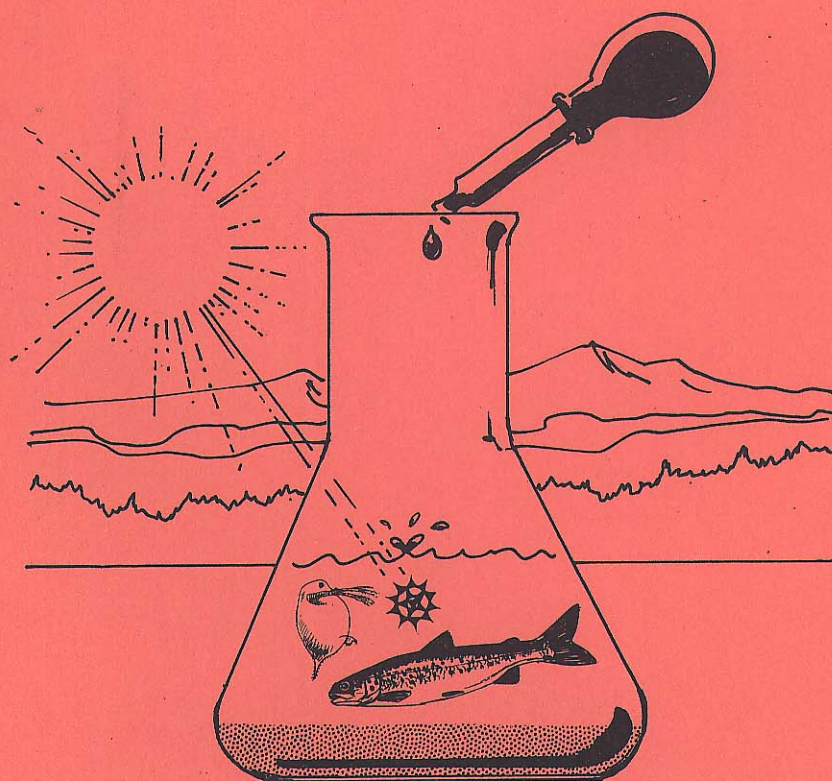


O-90114

KARAKTERISERING AV AVLOPPSVATTEN FRÅN

Neste Oxo AB

Örnsköldsvik



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor
Postboks 69, Korsvoll
0808 Oslo 8
Telefon (02) 23 52 80
Telefax (02) 39 41 89

Sørlandsavdelingen
Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033
Telefax (041) 43 033

Østlandsavdelingen
Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752
Telefax (065) 78 402

Vestlandsavdelingen
Breiviken 5
5035 Bergen-Sandviken
Telefon (05) 95 17 00
Telefax (05) 25 78 90

Prosjektnr.:
0-90114

Undernummer:

Løpenummer:
2517

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Karakterisering av avloppsvatten från Neste Oxo AB, Örnsköldsvik	Dato: 28.12.90
	Prosjektnummer: 0-90114
Forfatter (e): Torsten Källqvist	Faggruppe: Analyse
	Geografisk område: Sverige
	Antall sider (inkl. bilag): 58

Oppdragsgiver: Neste Oxo	Oppdragsg. ref. (evt. NTFN-nr.): R. Mattebo
-----------------------------	------------------------------------------------

Ekstrakt:
En karakterisering av utgående avløpsvann før rensing fra Neste Oxo, AB i Örnsköldsvik, Sverige er utført etter direktiver fra Statens Naturvårdsverk. Programmet omfattet kjemisk og biologisk karakterisering (toxicitet og nedbrytbarhet) av prøver tatt over en uke, 11-17/6 1990. Avløpsvannet hadde et høyt innhold av organisk karbon (12- 16g/l), hovedsakelig i form av fettsyrer. Mineralolje-hydrokarboner oppgikk til 2300 mg/l. Mengden potensielt bioakkumulerbart materiale var ca. 1200 mg/l. Nedbrytningsgraden var 90% i løpet av 4 uker. Gifteffekter på akvatiske organismer ble funnet ned til ca. 0.3% konsentrasjon.

4 emneord, norske:

1. Industriavløpsvann
2. Kjemisk industri
3. Økotoksikologi
4. Biologisk nedbrytbarhet

4 emneord, engelske:

1. Industrial waste water
2. Chemical industry
3. Ecotoxicology
4. Biological degradation

Prosjektleder:

Torsten Källqvist

For administrasjonen:

Rune J. Skjerve

ISBN 82-577-1830-0

Norsk Institutt for Vannforskning

O-90114

KARAKTERISERING AV AVLOPPSVATTEN

FRÅN

NESTE OXO AB

ÖRNSKÖLDSVIK

Prosjektledare: Torsten Källqvist, NIVA

Medarbeidere:

NIVA

Harry Efraimsen

Randi Romstad

Åse Bakketun

Magne Grande

SI

Berit Holestøl

FÖRORD

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

Utöver de nämnda institutionerna har VBB konsult AB varit ansvarig för provtagning och leverans av prover till Oslo. Vissa analyser av dygnsprover utfördes lokalt vid Berol Nobel. Övriga tester och analyser har utförts vid NIVA och SI.

Oslo december 1990

Torsten Källqvist

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	Sida
1. Material och metoder	4
1.1. Beskrivning av anläggning	4
1.2. Provtagning	5
1.3. Provbehandling	5
1.4. Test-och analysprogram	5
2. Resultat	8
2.1. Variationsstudie	8
2.2. Veckoblandprov	8
2.2.1. Kemisk karakterisering	8
2.2.2. Bioackumuleringspotential	9
2.2.3. Toxicitet	10
2.2.4. Nedbrytbarhet	12
2.2.5. Kemisk karakterisering efter nedbrytning	12
2.2.6. Toxicitet efter nedbrytning	13
3. Kommentarer	13
APPENDIX 1.	Analyser av mineralolja 15
APPENDIX 2.	Bioackumuleringspotential 21
APPENDIX 3.	Toxicitetstest med aktivt slam 32
APPENDIX 4.	Toxicitetstester med Microtox 34
APPENDIX 5.	Toxicitetstester med <i>Selenastrum</i> 41
APPENDIX 6.	Akut toxicitet, <i>Nitocra spinipes</i> 49
APPENDIX 7.	Akut toxicitet, Sebrafisk 51
APPENDIX 8.	Nedbrytbarhetstester 54
APPENDIX 9.	Metoder 57

1. MATERIAL OCH METODER

1.1 Beskrivning av anläggning

Vid Neste Oxo:s produktionsanläggning i Örnsköldsvik produceras normal-och isobutanol, som används till lösningsmedel för färger och lacker samt råvaror vid tillverkning av mjukningsmedel. Som råvaror används normal-och isobutyraldehyd från Neste Oxo i Stenungsund, samt vätgas från klor-och klorattillverkningen i Domsjö. Dessutom tillverkas 2-etylhexansyra, en specialprodukt som går till tillverkning av olika katalysatorer för plastindustrin samt torkmedel för färgindustrin. Råvaror är normalbutaraldehyd och vätgas.

Butanolerna tillverkas genom gasfashydrering av aldehyderna med efterföljande rendestillation. Syran tillverkas i tre steg. Först kondenseras två n-butaraldehyder till 2-etylhexenal. Som ett andra steg hydreras dubbelbindningen i 2-etylhexenal så att 2-etylhexanal bildas och det tredje steget innebär att 2-etylhexanal oxideras till 2-etylhexansyra som sedan rendestilleras.

Vid kondensationen av n-butaraldehyd till 2-etylhexenal bildas vatten som innehåller syreförbrukande komponenter, främst natriumbutytrat. Vid full produktion motsvarar detta ca. 5 m³/d. Övriga avloppsvatten utgörs av tvättvatten från tankrengöringar samt diverse syreförbrukande vatten från vattenavskiljare gaslås etc. Totalt uppgår den syreförbrukande avloppsströmmen till 6-12 m³/d, beroende på driftsläge, med en COD-halt på 35-45 g/l.

Alla syreförbrukande vatten ihopsamlas i en buffert om 300 m³ och går därifrån till den för MoDo, Berol Nobel, Neste och Sekab gemensamma reningsanläggningen, där vattnet pH-justeras med kalk och erforderliga närsalter i form av kväve och fosfor tillsätts.

Vattnet pumpas till anaeroba tankar där en omblandning sker genom gas och vätske-cirkulation. I anaerobtankarna sker en biologisk nedbrytning under syrefria förhållanden varvid biogas produceras.

Det anaerobt behandlade vattnet rinner sedan på överlöp från anaerobtankarna till slamsepareringssteget. För att upprätthålla en hög slamhalt i anaerobtankarna recirkuleras det avskilda slammet till anaerobtankarna.

Efter slamsepareringen rinner vattnet som klarfas till den efterföljande luftningstanken och därifrån ut till Moälven, som i sin tur mynnar ut i Örnsköldsviksfjärden.

1.2. Provtagning

7 dygnsprov togs ut under en vecka från 11-18/6 1990. Proverna togs med en automatisk provtagare från delflödet från bufferttanken till reningsanläggningen Flöden från produktionen och från bufferttanken, samt buffertens volym under provtagningsperioden framgår av tabell 1. Produktionen av 2-etylhexansyra och normal-butanol redovisas också i tabellen. Under den aktuella veckan förekom ingen produktion av isobutanol p.g.a. råvarubrist.

1.3. Provbehandling

Dygnsproverna surgjordes med HCl till pH 1-2 och överfördes till flaskor/kannor av polyeten som förvarades frysta. Efter avslutad provtagning transporterades de frysta proverna till testlaboratorierna i Oslo, dit de ankom med frystransport 22.6. Proverna tinades genom att kannorna placerades i rinnande vatten av ca. 15 °C, och blandades därefter proportionellt med dygnsflödet till ett blandprov, som fördelades till de olika testerna och analyserna. Som blandningskar användes en tank av rostfritt stål, som rengjorts med aceton och destillerat vatten.

Dygnsflödet i avloppsströmmen registrerades på provtagningspunkten. Flödesregistreringarna och blandningsförhållandet redovisas i tabell 1. Provtagningsstidpunkten var ca. kl 8.⁰⁰. Dygnsprovet märkt 11/6 togs alltså från 11/6 kl. 8.⁰⁰ till 12/6 kl. 8.⁰⁰ o.s.v.

Tabell 1. Dygnsflöde av avloppsvatten från fabriken till bufferttank och från buffert till biorening (provtagningspunkten) . Tabellen visar också volym i bufferttanken vid provtagningsstidpunkten, blandningsförhållande av dygnsprover i blandprov, samt produktion av 2-etylhexansyra och normal-butanol i perioden 11-17/6 1990. (Isobutanol tillverkades inte under den aktuella veckan).

Datum:	11/6	12/6	13/6	14/6	15/6	16/6	17/6
Flöde till buffert m ³ /d	6.9	8.0	7.0	9.9	7.8	6.8	6.4
Volym buffert kl 8. ⁰⁰ m ³	93.2	88.8	85.3	80.9	85.8	82.4	78.0
Flöde m ³ /d	11.3	11.5	11.3	5.1	10.2	11.6	11.8
Blandningsförhållande %	15.5	15.8	15.5	7.0	14.0	16.0	16.2
2-etylhexansyra ton/d	20	20	18.5	21.4	23.2	24.5	26.2
n-butanol ton/d	46.2	46.2	46.1	39.5	41.7	40	39.6

1.4. Test-och analysprogram

Programmet för karakteriseringen är upplagt efter Statens Naturvårdsverks "STORK-projekt" (Bengtsson och medarb. 1990). I korthet går undersökningen ut på att avloppsvattnet karakteriseras med hjälp av kemiska analyser och biologiska tester. Vid de biologiska testerna undersöks avloppsvattnets giftverkan på olika

vattenlevande organismer (toxicitetstester), och den mikrobiella nedbrytbarheten av organiska ämnen i avloppsvattnet. Programmets uppläggning framgår av figur 1.

I dygnsproverna undersöktes giftverkan på bakterien *Photobacterium phosphoreum* med Microtox-test. Dessutom bestämdes provernas innehåll av totalt organisk kol (TOC), ledningsförmåga och pH-värde.

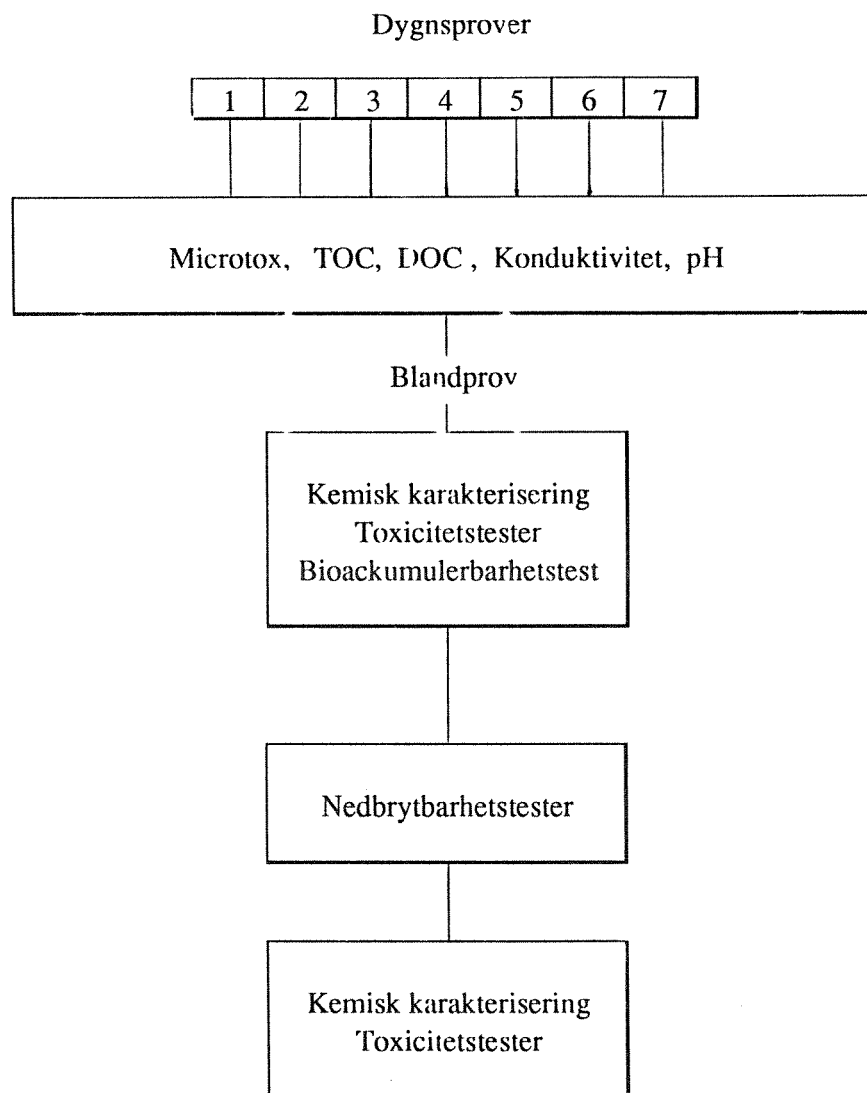


Fig. 1. Skiss av program för karakteriseringen.

Den kemiska karakteriseringen av veckoblandprovet omfattade följande parametrar:

Kemisk syreförbrukning	COD	NS 4748 (SS 028142)
Biokemisk syreförbrukning	BOD7	NS 4749 (SS 028143)
Totalt organiskt kol	TOC	Standard methods 505 (Se app. 9)
Löst organiskt kol	DOC	Standard methods 505 (Se app. 9).
Mineralolja		Se appendix 1
Adsorberbart organiskt halogen	AOX	Se appendix 9
Organiskt kväve	N	Standard Methods 17 ed. sid. 4-144.
Organiskt fosfor	P	NS 4724, 4725 (SIS 0228126-0228127
pH		NS 4720 (SS 0128122)
Ledningsförmåga		NS 4721 (SS 028123)
Suspenderat material		NS 4733 (SS028112)

Avloppsvattnets innehåll av potentiellt bioackumulerbara organiska ämnen undersöktes med hjälp av en tunnskikt-kromatografisk metod genom fraktionering och kvantificering av lipofila komponenter. (Se appendix 2).

Avloppsvattnets giftverkan undersöktes efter justering till neutral pH med 5 toxicitetstester:

Organism	parameter	metod
Heterotrofa mikroorganismer (aktivt slam)	EC ₅₀ hämning av syreförbrukning	ISO 8192
Photobacterium phosphoreum	EC ₅₀ hämning av ljusprod.	Microtox
Selenastrum capricornutum	EC ₅₀ hämning av växt	ISO DIS 8692
Nitocra spinipes	LC ₅₀	DS -F 88/225
Sebrafisk	LC ₅₀	NS4757 (SS 028193)

Bionedbrytning av organiska ämnen i avloppsvattnet undersöktes enligt ISO 7827 "Water quality - Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds - method by analysis of dissolved organic carbon (DOC)". Testen utfördes i en 100 l polyeten-behållare efter spädning av avloppsvattnet till 1% koncentration för att erhålla ett passande DOC-nivå för testen. Testtemperaturen var 20 °C .

Parallellt med denna nedbrytbarhetstest gjordes en test i respirometer (ISO 9408 " Evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic compounds"), med daglig registrering av syreförbrukningen. Denna test utfördes för att följa utvecklingen av BOD över tid. Testen gjordes vid 20 °C.

Efter nedbrytningen upprepades delar av den kemiska karakteriseringen och toxicitetstesterna (utom testen med aktivt slam) av den persistenta fraktionen från nedbrytbarhetstesten ISO 7827.

2. RESULTAT

2.1. Variationsstudie

Resultaten av analyserna av dygnsproverna redovisas i tabell 2. Resultaterna visar ett ganska stabilt, högt innehåll av organiskt kol (12-16 g/l). Ledningsförmågan tyder på att variationen i saltinnehåll var något större. (4300-7800 mS/m). Toxicitetstester med Microtox utfördes efter neutralisering av avloppsvattnet. EC₅₀-värdena varierade från 0.3% 13/6 till 1.82% 15/6 (EC₅₀= den koncentration som ger 50% hämning av bakteriernas ljusproduktion). Det var inget samband mellan gifteffekten mätt med Microtox och någon av parametrarna TOC och ledningsförmåga.

Tabell 2. Ledningsförmåga, pH-värde, löst organiskt kol och EC₅₀ för Microtox (15 min.) i dygnsprover. (pH-värdet mättes efter tillsats av HCl, Microtox testades på neutraliserat vatten).

Datum:		11/6	12/6	13/6	14/6	15/6	16/6	17/6
Ledningsförmåga	mS/m	4300	7100	7920	5150	5710	7800	6050
pH		2.2	1.2	1.5	1.5	1.9	1.7	1.7
TOC	mg/l	13250	12380	12580	15260	15960	12940	14620
Microtox	EC ₅₀ (%)	0.39	1.65	0.30	0.45	1.82	0.63	0.42

2.2. VECKOBLANDPROV

2.2.1. Kemisk karakterisering

Resultat av de kemiska analyserna av veckoblandprovet redovisas i tabell 3. I det surgjorda avloppsvattnet bildades ett skikt av fettsyror vid ytan. Vid neutralisering med NaOH löstes detta skikt genom att fettsyrorna estrifierades.

Det höga innehållet av organiskt material visas av parametrarna COD, BOD, TOC och DOC. Förhållandet mellan COD och BOD tyder på att det organiska materialet till stor del är lätt nedbrytbart.

Enligt TOC och DOC-analyserna var den organiska fraktionen till 97 % i löst form och innehållet av suspenderat material var endast 65 mg/l.

Mineralolja-kolväten uppgick till 2300 mg/l. Kolvätena var i kokpunktsområdet 150-340 °C (C₉-C₂₀) (Se appendix 1.).

Tabell 3. Resultat av kemisk karakterisering av avloppsvatten före och efter 28 dygns nedbrytbarhetstest. Analysresultaten efter nedbrytning har korrigerats för utspädningen vid nedbrytbarhetstesten genom multiplikation med spänningsfaktorn (100 ggr.). (i.p. = icke påvisat).

Parameter	enhet	före nedbr.	efter nedbr.	Appendix
COD	mg O/l	38000	6000	
BOD	mg O/l	29000	800	
TOC	mg/l	12700	1570	
DOC	mg/l	12300	1510	
AOX	mg/l	-	<3	
Mineralolja	mg/l	2300	<5	App. 1.
Kjeldahl- N	mg/l	1.12	-	
NO ₃	mg N/l	0.04	-	
NH ₄	mg N/l	1.5	-	
tot. P	mg/l	0.4	-	
PO ₄	mg P/l	0.085	-	
pH		1.31	-	
Ledningsförmåga	mS/m	3300	-	
Suspenderat material	mg/l	64.7	-	

På grund av det höga TOC-innehållet kunde AOX inte bestämmas. (Se appendix 9).

Jämfört med organiskt kol, var innehållet av kväve och fosforföreningar lågt. Analys av Kjeldahl-N visade 1.12 mg N/l. Ammonium-analysen visade ett något högre värde, men detta är mer osäkert p.g.a. ostabil signal från elektroden. (Också i detta fall är det troligen frågan om interferens från organiska ämnen i vattnet.).

Innehållet av fosfor var 0.4 mg/l, och av detta var 0.085 mg i form av fosfat.

2.2.2. Bioackumuleringspotential

Bioackumulerbarheten undersöktes i ett surt och ett basiskt extrakt av avloppsvattnet. Innehållet av kromatograferbara ämnen i de två extrakten före och efter fraktionering med tunnskiktskromatografi visas i tabell 4. Som potentiellt bioackumulerbara räknas ämnen med fördelningskoefficient oktanol/vatten (P_{ow}) $>10^3$.

Det sura hexanextraktet innehöll 2926 mg/l. Av detta var totalt 1194 mg potentiellt bioackumulerbara ämnen, med fördelningskoefficient oktanol/vatten $>10^3$. Det basiska extraktet innehöll endast 12 mg/l och potentiellt bioackumulerbara ämnen påvisades inte.

Tabell 4. Innehåll av kromatograferbara ämnen (mg/l) i surt och basiskt extrakt av avloppsvatten. Fraktion II och III är fraktioner med fördelningskoefficient oktanol/vatten (P_{ow}) $>10^5$ resp. 10^3 - 10^5 . (i.p. = icke påvisat).

Extrakt	Före extraktion	Fraktion II	Fraktion III
Surt	2926	204	990
Basiskt	12	i.p.	i.p.

2.2.3. Toxicitet

Resultaten av toxicitetstesterna har sammanfattats i tabell 5. Mikroorganismer i aktivslam är normalt lite känsliga för gifteffekter och testen med aktivslam var också i detta fallet den minst känsliga testen. EC_{50} -värdet för reduktion av syrekonsumention beräknades till 7.2 % avloppsvatten. För de övriga testerna låg EC_{50} och LC_{50} -värdena i området 1.1-3%. Effekter på algen *Selenastrum capricornutum* observerades ned till koncentrationer under 0.4% (se fig. 2.), och EC_{20} för Microtox var 0.49%.

För *Nitocra* och sebrafisk observerades ett brant koncentration/respons-förlopp mellan koncentrationerna 1 och 3%. Vid 1% registrerades t. ex bara 10% dödlighet hos sebrafisken, medan dödligheten var 100% vid koncentrationen 1.5% efter 4 dygns exponering. (Se fig. 3).

Tabell 5. Toxicitet i avloppsvatten före och efter nedbrytbarhetstest. (EC- och LC-värden angivet som % avloppsvatten. Värden efter nedbrytning har korrigerats för utspädningen vid nedbrytbarhetstesten (100 ggr.) .

Test	respons	före nedbr.	efter nedbr.	Appendix
Aktiv slam	EC_{50} , syrekonsumention	7.2	-	App. 3
Microtox	EC_{50} , ljusproduktion, 15 min.	1.73	>1	App. 4
Selenastrum	EC_{50} , växthastighet, 72 tim.	3.0	>1	App. 5
Selenastrum	EC_{50} , areal under växtkurva	1.1		App. 5
Nitocra spinipes	LC_{50} , 96 tim.	1.8	>1	App. 6
Sebrafisk	LC_{50} , 96 tim. (icke neutral.)	1.2	>1	App. 7

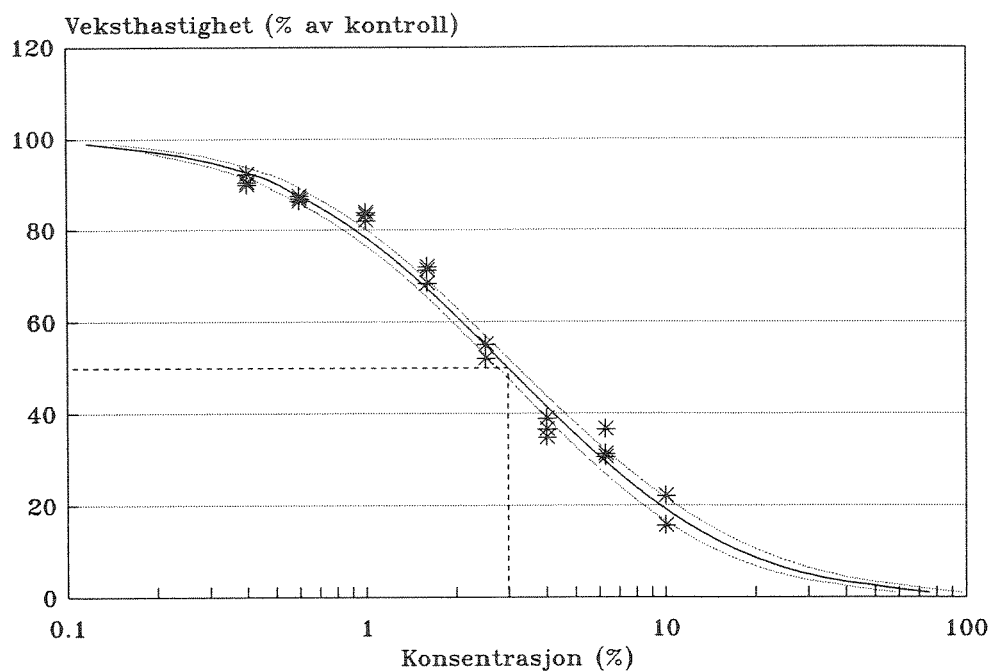


Fig. 2. Effekt av avloppsvatten på växthastigheten hos *Selenastrum capricornutum*. 100% växthastighet = växthastighet i kontrollkulturer. Prickade linjer = 95% konfidensintervall för responskurvan (Probit-analys). Streckad linje anger 50% respons (EC₅₀).

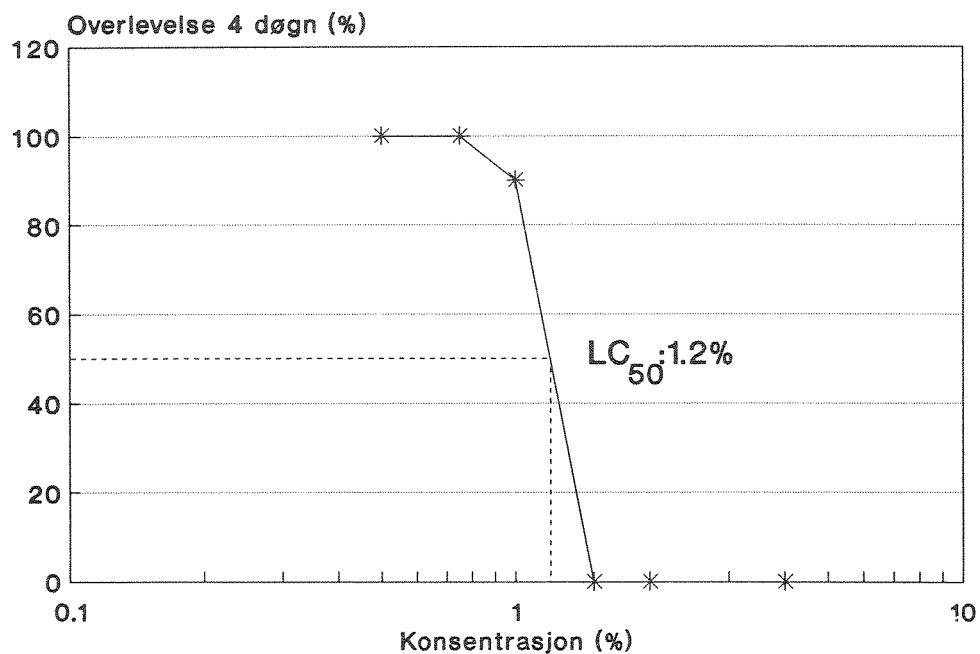


Fig. 3. Effekt av avloppsvatten på överlevnad av sebrafisk. Streckade linjer anger 50% dødlighet (LC₅₀).

2.2.4. Nedbrytbarhet

Huvudtesten för nedbrytbarhet (ISO 7827) visade ett ganska jämnt nedbrytningsförlopp under fyra veckor. (Se fig. 4): Syrehalten föll emellertid till mycket låga värden i mitten av testperioden, och detta kan ha reducerat nedbrytningshastigheten. Syreförbrukningen i respirometertesten, som utfördes vid lägre koncentration tyder på att nedbrytningsförloppet var snabbt den första veckan för att därefter stagnera (Se fig. 5). Vid bägge testerna var den totala DOC-reduktionen efter fyra veckor praktiskt taget den samma (88 resp. 90%).

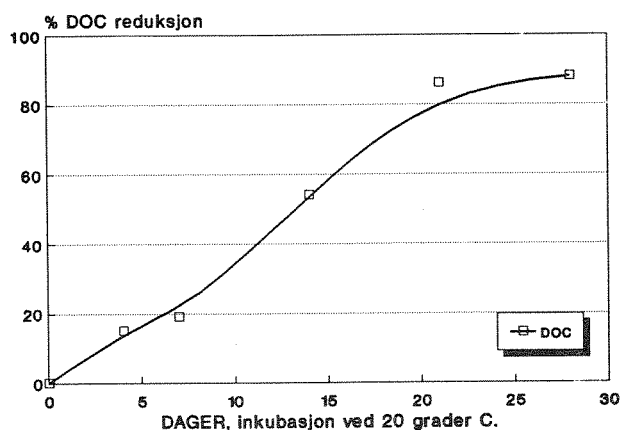


Fig. 4. Koncentrationer av DOC mätt vid nedbrytbarhetstest vid 20 °C.

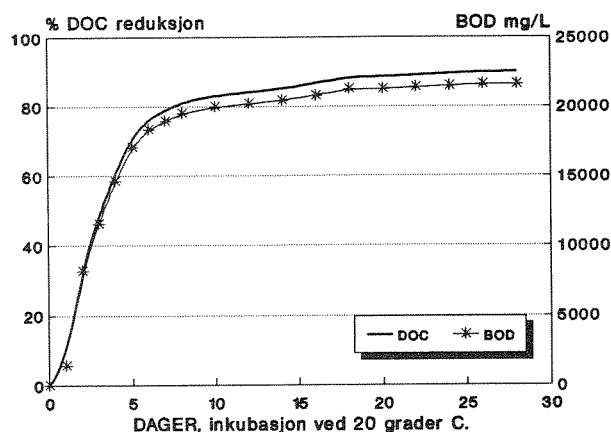


Fig. 5. Syreförbrukning vid nedbrytbarhetstest vid 20°C. Den övre kurvan indikerar DOC-förlopp på basis av syreförbrukning.

2.2.5. Kemisk karakterisering efter nedbrytning

På grund av det mycket höga innehållet av organiskt kol, måste avloppsvattnet spädas till 1% vid nedbrytbarhetstesten. Det innebär att analyserna och toxicitetstesterna efter nedbrytning måste utföras på detta utspädda prov. Detta medförde problem för analyser av ämnen som redan i det koncentrerade avloppsvattnet förekom i låga koncentrationer.

Resultaterna av den kemiska karakteriseringen efter nedbrytning redovisas i tabell 3. Värdena är korrigerade för utspädningen vid nedbrytbarhetstesterna och motsvarar alltså halter i koncentrerat avloppsvatten.

Analysen av COD efter nedbrytbarhetstesten visade en reduktion med 84%, som är i överensstämmelse med DOC-reduktionen i nedbrytbarhetstesten. BOD var som väntat mycket lågt i förhållande till värdet före nedbrytbarhetstesten.

Mineralolja påvisades inte efter nedbrytning. Påvisningsgränsen för analysen är 0.05 mg/l, vilket betyder att koncentrationen efter nedbrytning var <5 mg/l när man tar hänsyn till utspädningen vid nedbrytbarhetstesten.

2.2.6. Toxicitet efter nedbrytning

På grund av utspädningen av avloppsvattnet vid nedbrytbarhetstesten (100 ggr.) var koncentrationen lägre än den som gav gifteffekter vid toxicitetstesterna före nedbrytning. Testerna kan därför inte visa om toxiciteten minskat vid nedbrytningen. En eventuell ökning av toxiciteten skulle däremot kunna påvisas.

Resultaten av toxicitetstesterna redovisas i tabell 5. Gifteffekterna i det utspädda avloppsvattnet efter nedbrytning var för svaga för att EC- och LC₅₀-värden kunde beräknas för de flesta testerna. Vissa toxiska effekter vid de högsta koncentrationerna kunde ändå registreras i några av testerna. En screening-test med Microtox vid full koncentration av vattnet efter nedbrytning, som alltså motsvarar 1% koncentration av det ursprungliga avloppsvattnet, gav 26% hämning.

Toxicitetstesten med alger visade hämning av växten vid koncentrationer från 32 till 90% av det nedbrutna vattnet, vilket motsvarar 0.32-0.9% av det ursprungliga avloppsvattnet. Beräkningen av EC₅₀-värden ger t.o.m. lägre värden (mer toxicitet) än före nedbrytning (Se appendix 5). Det har emellertid konstaterats att den salttillsättning som används vid nedbrytbarhetstesten (bl. a. fosfatbuffer) kan ge växthämning av *Selenastrum* i höga koncentrationer av nedbrytbarhetsmedium även utan tillsats av avloppsvatten. Det är därför sannolikt att gifteffekten som påvisades med *Selenastrum* efter nedbrytning inte beror på substanser som härstammar från avloppsvattnet.

3. KOMMENTARER

Under den vecka provtagningen gjordes var produktionen/dygn av huvudprodukterna 2-etylhexansyra och n-butanol någorlunda konstant. Avloppsmängden uppgick till 10-12 m³/dygn, med undantag för ett dygn med mindre flöde. Under dessa förhållanden var avloppsvattnets innehåll av organiska ämnen förhållandevis stabilt på ett högt nivå (12-16 g/l). Det betyder att den samlade utsläppsmängden är ca. 155 kg kol/dygn.

Det organiska innehållet utgörs till största delen av förhållandevis lätt nedbrytbara fettsyror. Nedbrytbarhetstesterna visade ca. 90% nedbrytning av DOC efter 4 veckor vid 20 °C med en total syreförbrukning (BOD₂₈) på 21.6 g/l. Resultaten tyder på att avloppsvattnet lämpar sig för biologisk rening.

Av det organiska materialet identifierades 2300 mg/l som mineralolja-kolväten (C₉-C₂₀). Dessa bröts ned under nedbrytbarhetstesten.

Mängden potentiellt bioackumulerbara substanser uppmättes till 1194 mg/l. Detta är en liten andel av den totala mängden organiskt material, men utgör ändå ca. 14 kg/dygn. Undersökningen omfattade inte analys av potentiellt bioackumulerbara ämnen efter nedbrytning, så persistensen av denna fraktionen är inte känd.

I förhållande till det organiska innehållet var koncentrationerna av näringssalter samt organiskt bundet kväve och fosfor lågt.

Gifteffekter på akvatiska organismer påvisades ned till ca. 0.3% koncentration av neutraliserat avloppsvatten, och 50% effekt (EC_{50} eller LC_{50} -värden) blev bestämt till 1.1-3% för bakterier, alger, kräftdjur (*Nitocra*) och sebrafisk.

Uttryckt i förhållande till avloppsvattnets innehåll av organiskt material, motsvarar dessa LC -och EC_{50} -värden ca. 140 - 380 mg TOC/l. Det betyder att de organiska huvudkomponenterna i avloppsvattnet har en moderat gifteffekt.

På grund av att avloppsvattnet måste spädas 100 ggr. vid nedbrytbarhetstesten, kunde reduktionen i toxicitet inte undersökas. Toxicitetstesterna efter nedbrytning visade dock att 5 veckors bionedbrytning inte medförde någon ökad giftverkan. Några av testerna (Microtox och alger) indikerade en viss toxicitet också efter nedbrytning. För algernas del kan salter som tillsatts vid nedbrytbarhetstesten ha bidragit till den observerade växthämningen, men om detta gäller också för Microtox, är inte känt. En viss osäkerhet med hänsyn till toxicitetens eventuella persistens kvarstår därför. Om den toxicitet som observerats efter nedbrytbarhetstesten är reell betyder det att gifteffekterna inte orsakas av de organiska huvudkomponenterna, men av en mindre, persistent fraktion.

APPENDIX 1

Analyser av mineralolja

Mineralolje

Analysemetode

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

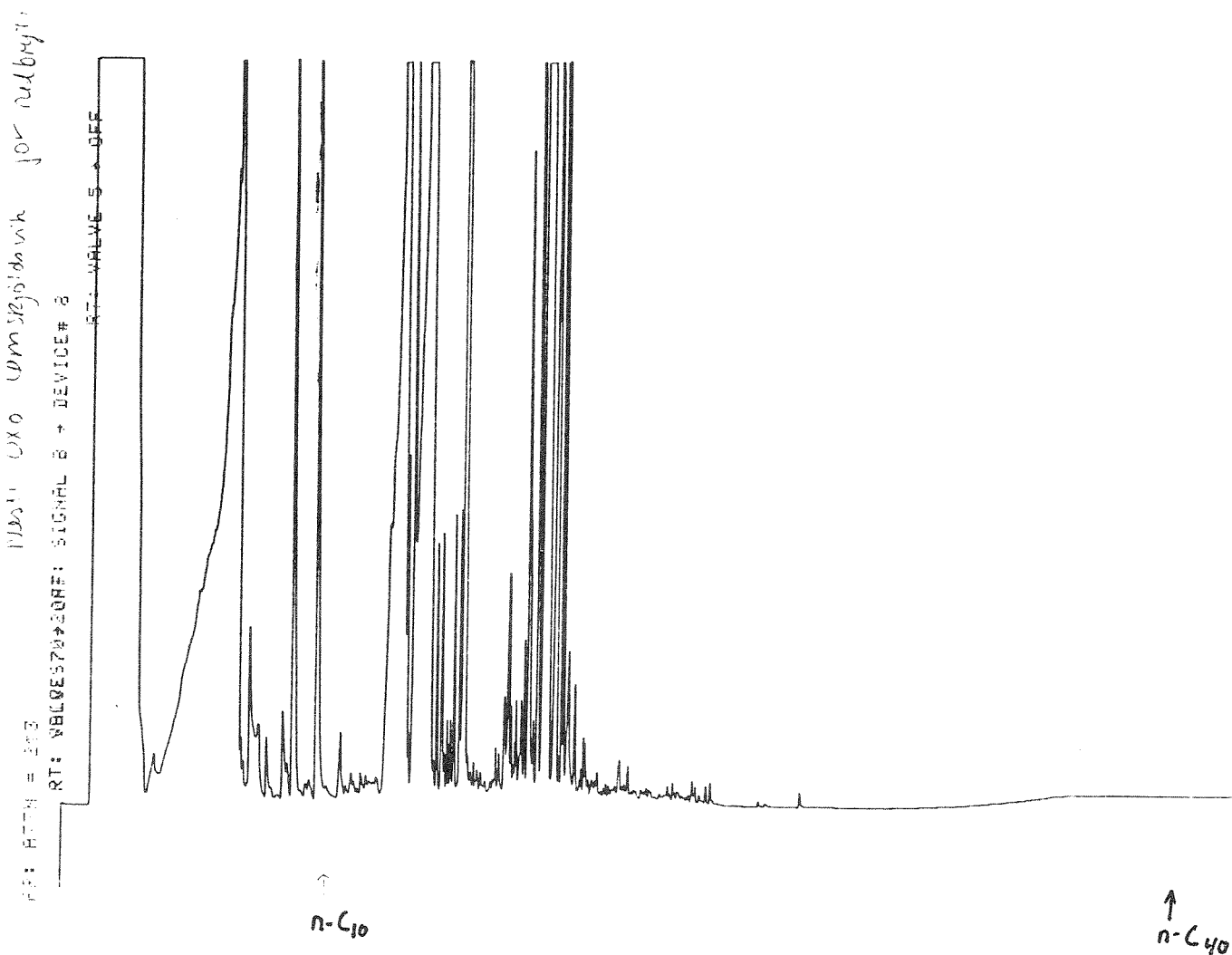
Prøvene ble ekstrahert med diklormetan. Prøveekstraktene ble rensert på en silica kolonne (Bond elut) for å fjerne polare forbindelser, før de ble analysert med gasskromatografi (GC). Denne teknikken gir opplysning om fordeling av ulike komponenter i prøven som funksjon av kokepunkt. Dette vil gi opplysning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

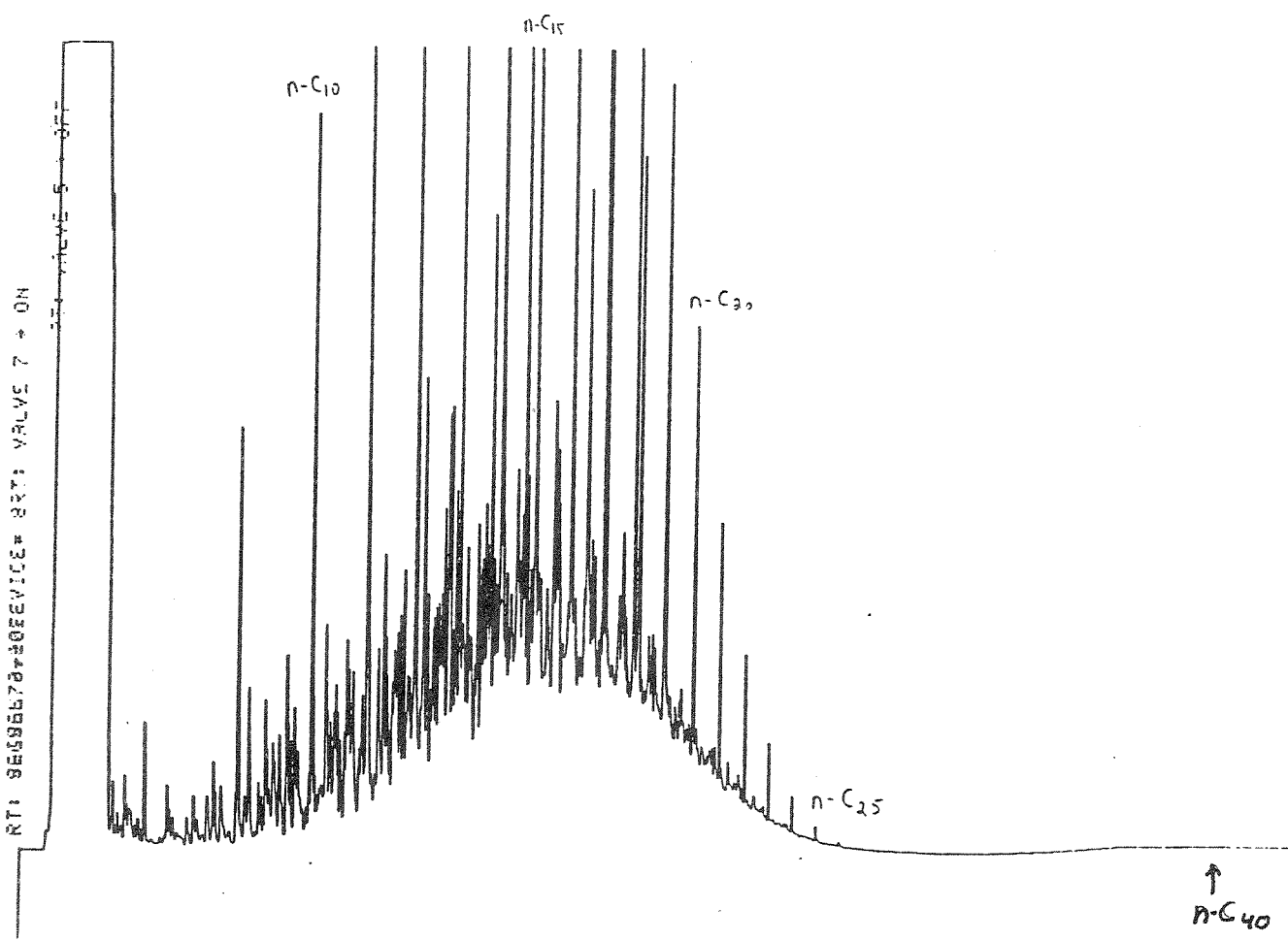
Som blindprøve ble 2 l springvann ekstrahert og opparbeidet nøyaktig som de øvrige prøvene.

Resultat

Avløpsvannprøven fra Neste Oxo, Örnsköldsvik før nedbrytning innholdt 2300 mg hydrokarboner/l, kvantifisert mot marin diesel som ekstern standard. Hydrokarbonene er i kokepunktområdet 150 °C til 340 °C (C₉-C₂₀). Som det går frem av kromatogrammene (vedlagt) danner ikke hydrokarbonene noen kjent mineraloljeprofil. Ekstraktene må derfor analyseres videre med koplet gasskromatografi-massespektrometer (GC/MS) dersom man ønsker en identifikasjon av komponentene i disse to prøvene. I prøven etter nedbrytning (fortynnet 100 ggr.) kunne mineralolje ikke påvises. Påvisningsgrensen for denne analysen er satt til 0.05 mg/l.

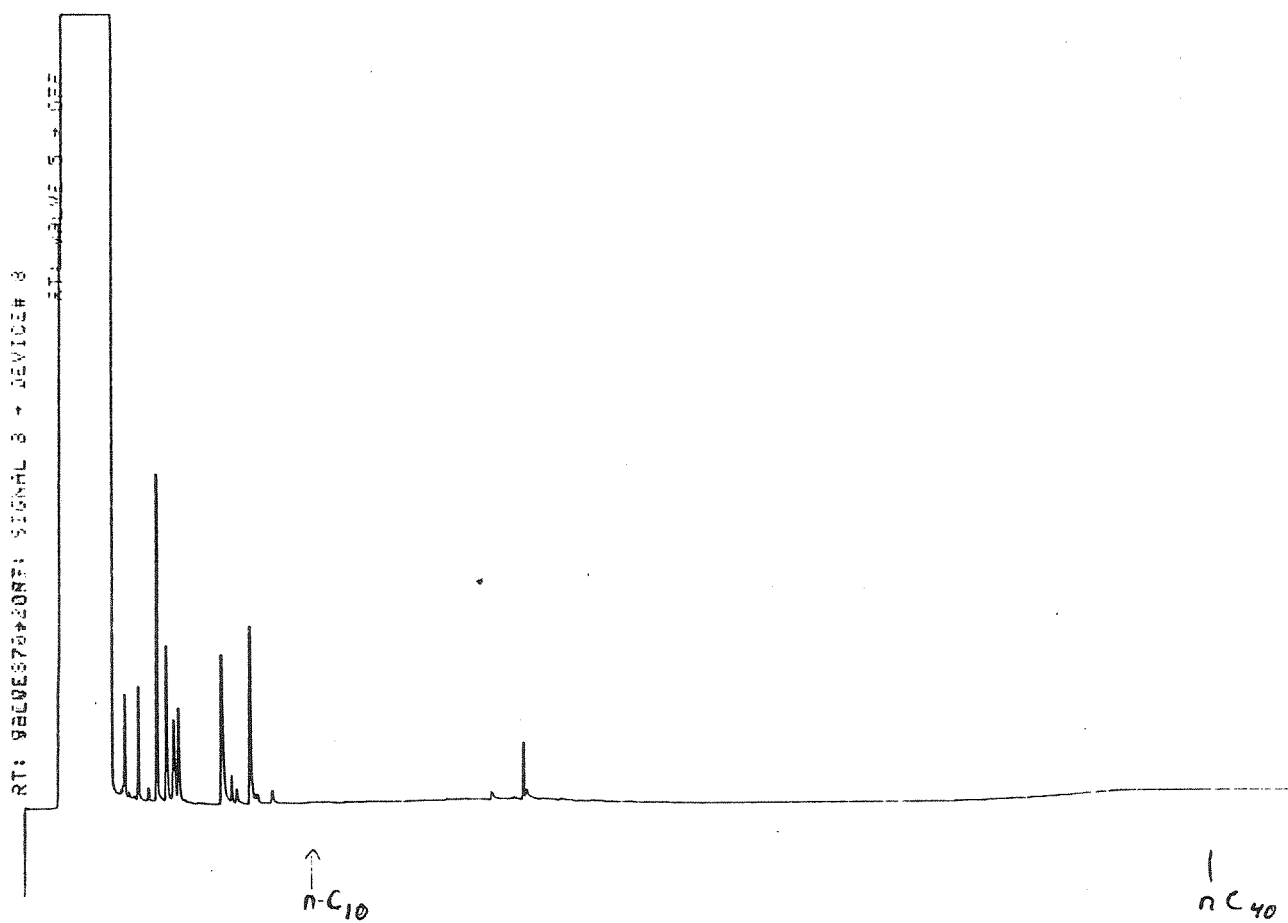
Kromatogrammene for prøvene før og etter nedbrytning er vedlagt.

**Figur 9****Neste Oxo, Ørnskjöldsvik før nedbrytning****Prøvevolum: 2027 ml****Ekstraktvolum: 4597 ml****Mengde hydrokarboner: 2300 ppm**



Figur 12

Standard marin diesel

**Figur 11****Blindprøve, springvann****Prøvevolum: 2000ml****Ekstraktvolum: 1 ml****Mengde hydrokarboner: < 0.05 ppm**

APPENDIX 2

Bioackumuleringspotential

Vedlegg

METODE FOR BESTEMMELSE AV POTENSIELT BIOAKKUMULERBARE SUBSTANSER.

Surt ekstrakt

Vannprøven ble først ekstrahert 2 ganger med heksan ved pH ca.2 (justert med svovelsyre). Eventuell emulsjon ble fjernet ved utsalting med natriumklorid. Ekstraktene ble kombinert, vasket med vann pH ca.2 og tørket med natriumsulfat. Ekstraktet ble oppkonsentrert til lite volum, (1-5ml.) analysert gasskromatisk og viderefaksjonert på tynnsjikt (TLC) i tre fraksjoner.

I Fraksjon: Applikasjonssone

II " : $10^5 > P_{ow} > 10^3$

III " : $P_{ow} > 10^5$

Basisk ekstrakt

Den sure vannprøven ble gjort basisk med natriumhydroksyd-pastiller til pH ca.11 og ekstrahert 2 ganger med heksan. Heksanekstraktet ble vasket med vann pH ca.11 og forøvrig ble den samme fremgangsmåten fulgt som for det sure ekstraktet.

Lipofile eller potensielt bioakkumulerbare organiske forbindelser ble bestemt ved tynnsjiktskromatografi av heksanekstrakter av vannprøvene. Metoden er en tillempning av en metode utarbeidet av Lars Renberg et al.¹ Substanser med en fordelingskonstant oktanol/vann $P_{ow} > 10^3$ ble regnet som potensielt bioakkumulerbare. Fraksjonene ble utskrapet og ekstrahert med aceton/hexan (1:1) 3 ganger. De samlede Aceton/heksan-ekstraktene ble ristet med vann pH ca.2 for surt ekstrakt, med vann pH ca.11 for basisk ekstrakt og vann/acetonfasen ble skilt fra. Heksanekstraktet ble vasket med vann (surt for surt ekstrakt, basisk for basisk ekstrakt) og tørket med natriumsulfat.

Den potensielt bioakkumulerbare mengden i hvert ekstrakt ble bestemt ved gasskromatografisk analyse med flammejonisasjonsdetektor (FID). Arealet av de enkelte toppene relatert til en ytre standard $C_{18}H_{38}$ ga et mål for mengden organiske kromatograferbare forbindelser. Med kromatograferbare forbindelser menes i dette tilfelle organiske substanser med en molekylvekt opp til ca.500, som kan analyseres gasskromatografisk. Ved beregningen ble det antatt at de potensielt bioakkumulerbare forbindelsene har lik respons med den utvalgte ytre standarden. Vår erfaring er at responsen med FID-detektor for ulike organiske forbindelser kan variere med opptil 50%. Dette betyr at metoden må betraktes som semikvantitativ. Blindprøve ble opparbeidet og kjørt parallelt med prøveekstraktet.

Testbetingelser ved GC-analysen:

Kapillærkolonne, fused silica, DB5,
1.30 m indre diameter.=0,24 mm

Program:

Starttemp. 60°C, Henstand 2 min.

Oppvarmingshastighet 5°C

Sluttemp. 280°C, Henstand 8 min.

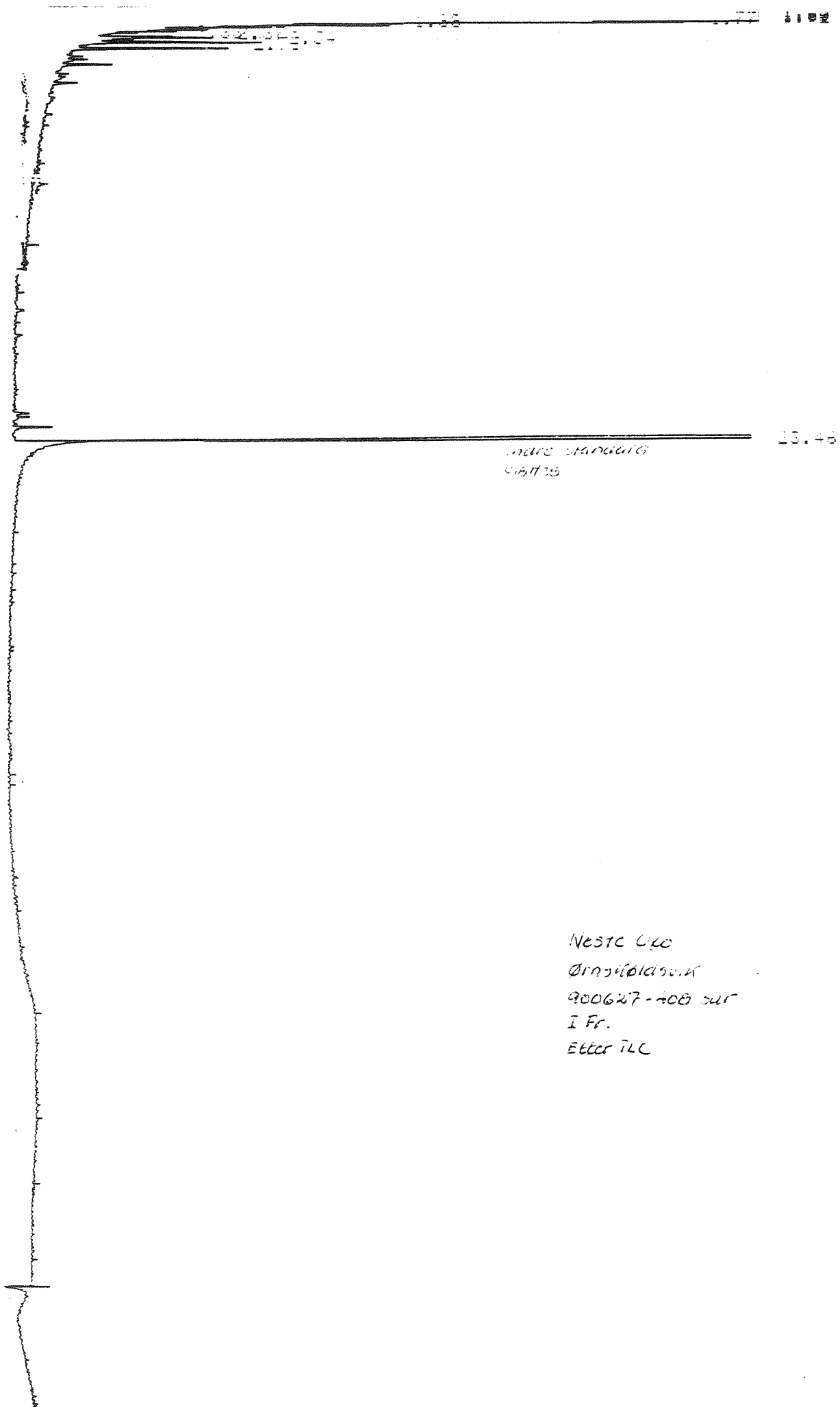
Attn. før TLC 2⁵

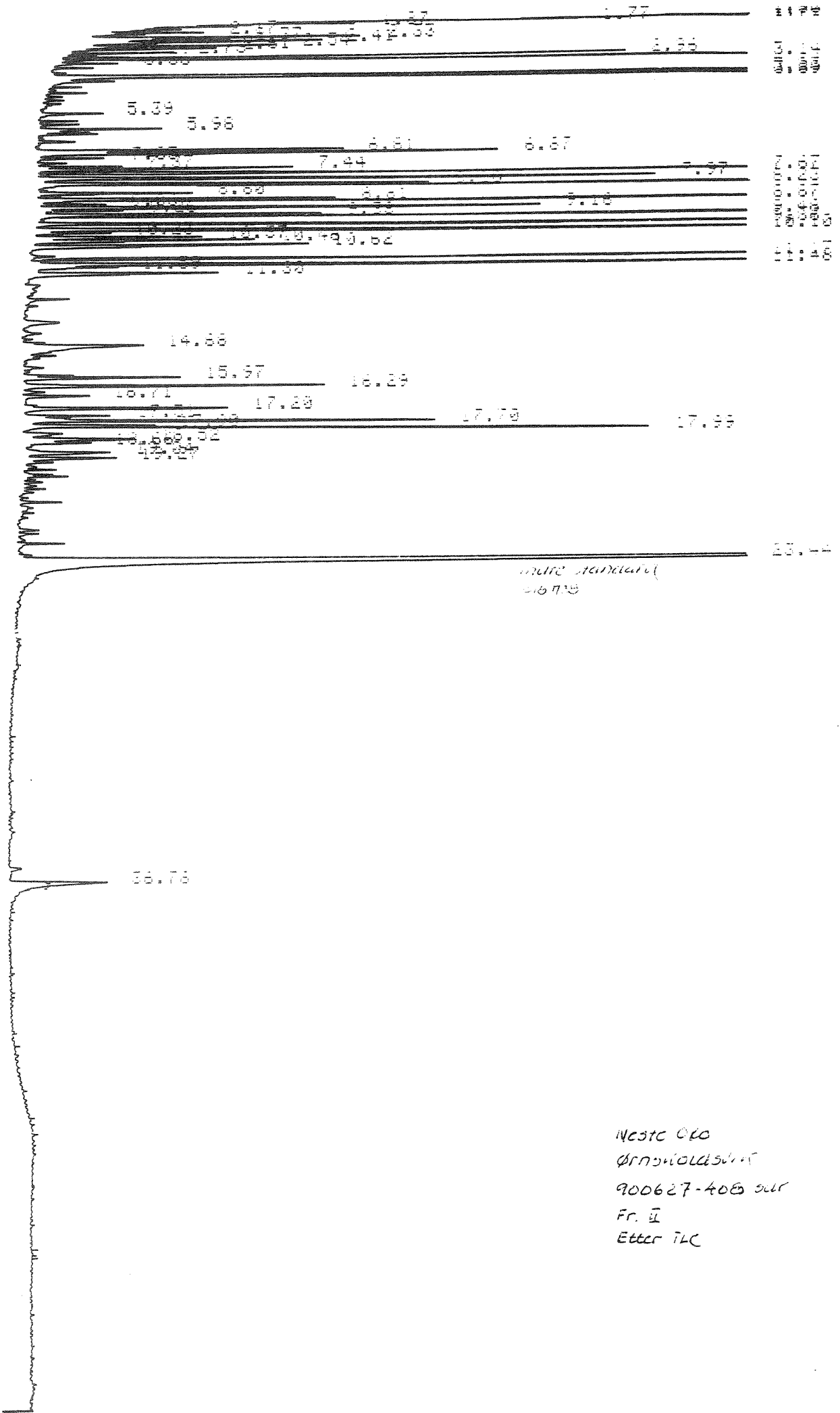
Attn. etter TLC 2³

Ytre standard n-C₁₈H₃₈=106,9µg/ml før TLC

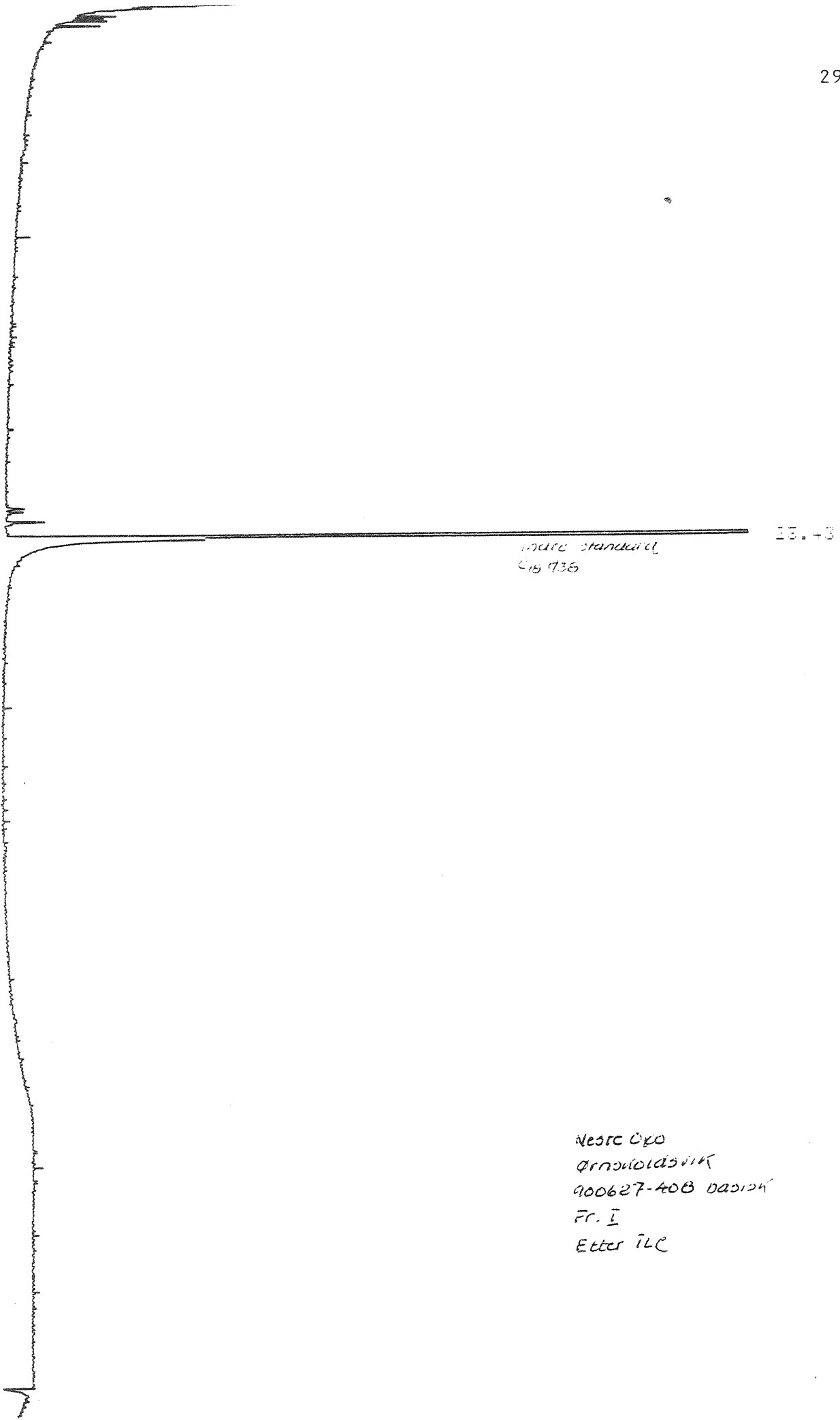
Indre standard " etter TLC

1) Lars Renberg et al., Chemosphere, Vol. 9, 1980, s.683-691.





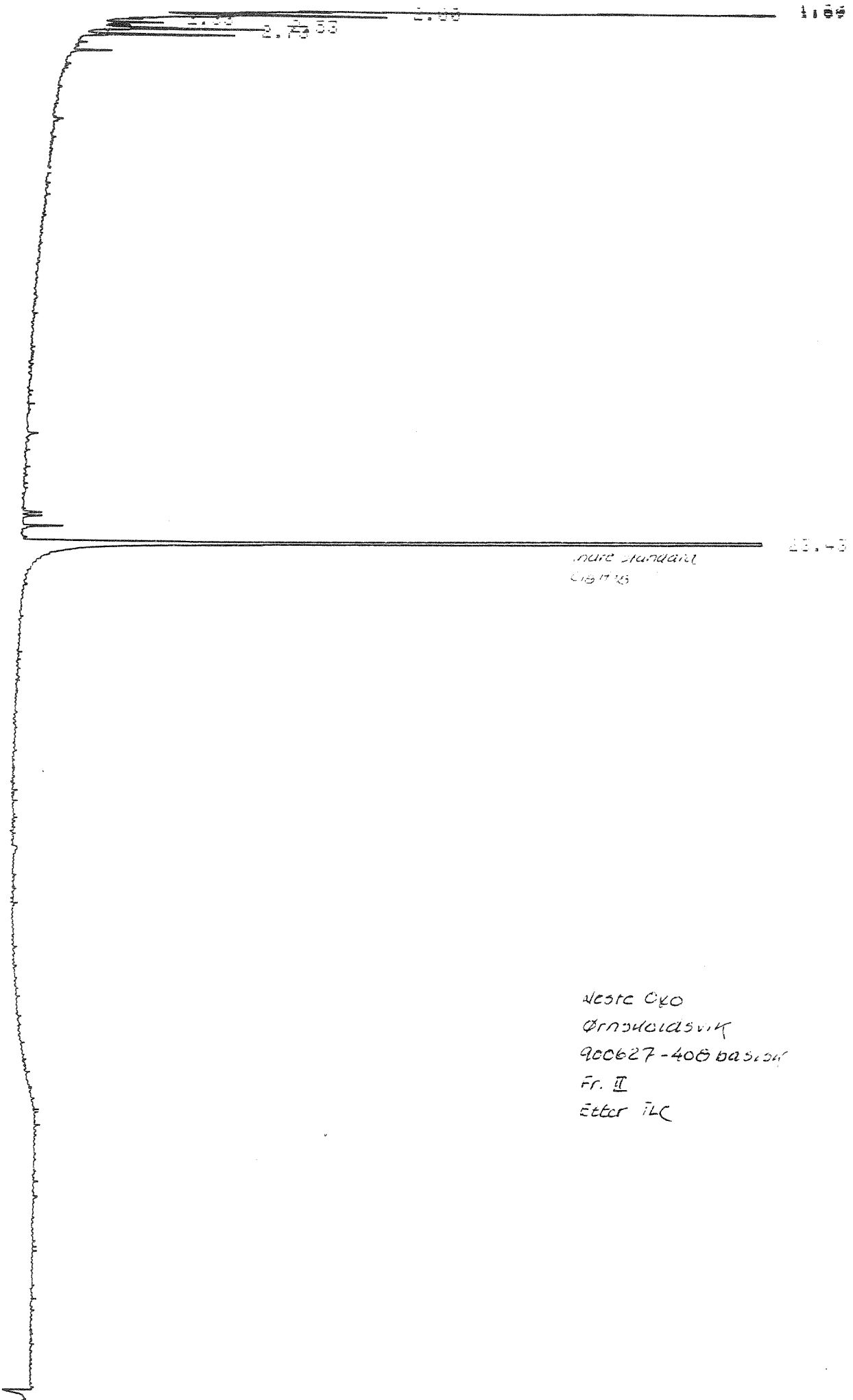
Nestle ORO
 0707043115
 900627-408 sur
 Fr. II
 Etter TLC



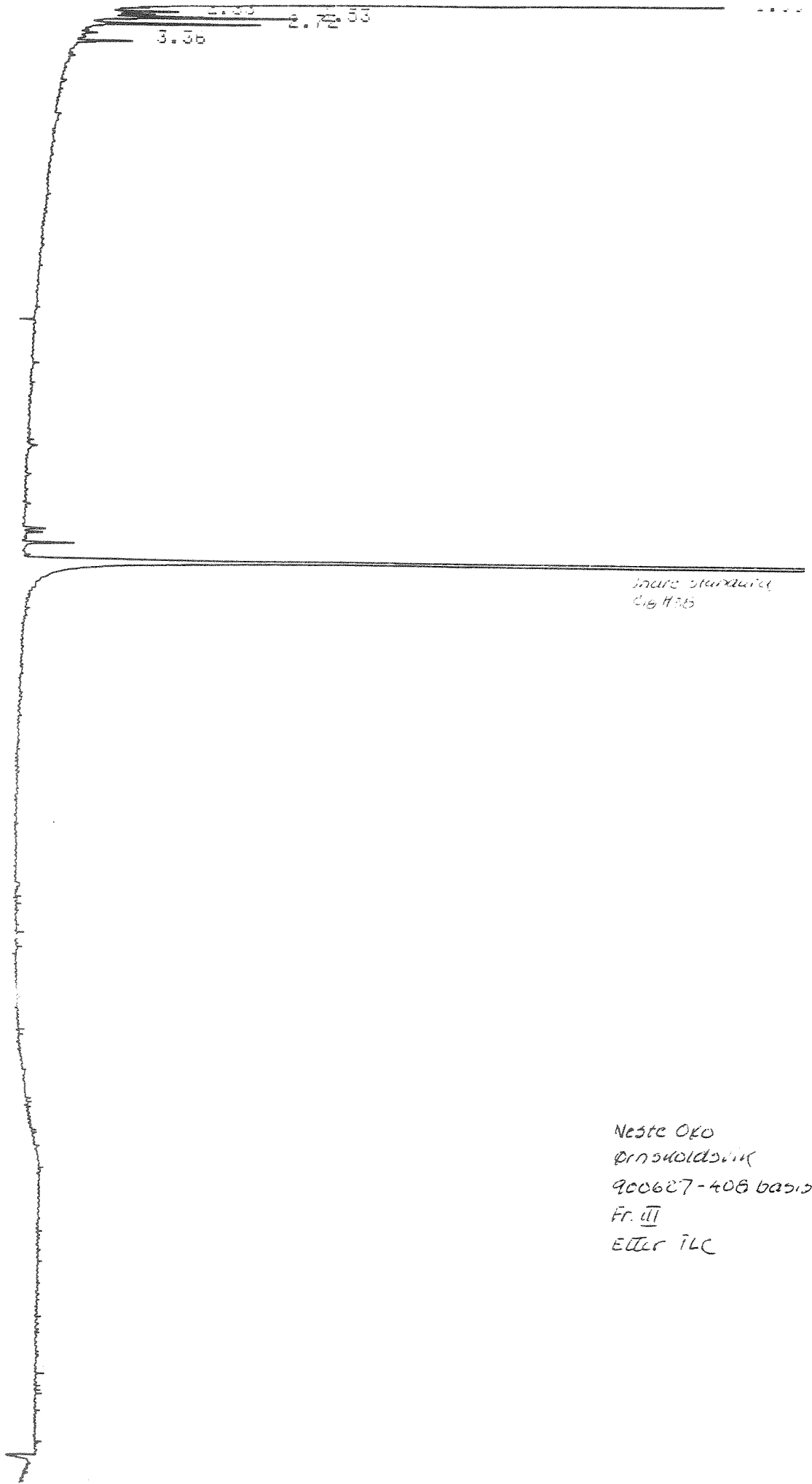
pure standard
C15 1738

15.43

Nestle Oxo
Grindholdsvik
900627-408 basisk
Fr. I
Etter TLC



Neste Oxo
 Ørnsholmsvik
 900627-400 basison
 Fr. II
 Etter TLC



Innare standard
 C₁₈ H₂₅

23.12

Neste OKO
 Ørnskoldsvik
 900627-408 basisk
 Fr. III
 ETLer ILC

10310

APPENDIX 3

Toxicitetstester med Aktivt slam

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

TESTSTOFF: Avløpsvann, NESTE OXO, Ørnskjøldsvik

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

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

TESTDATO: 26. og 28.06. 1990.

BETINGELSER FOR TESTPRØVER:

Testkonsentrasjoner: 1. serie: 0,56 1 10

2. serie: 1,0 1,8 3,2 5,6 10 18 32 og 56% avløpsvann.

Slamkonsentrasjon i testprøvene; 1. testserie: 60 mg STS/L

2. testserie:

pH i testløsningene: 7,2

Testtemperatur: $20 \pm 2^\circ \text{C}$

Abiotisk oksygenforbruk i fysisk-kjemisk kontroll $< 0,1 \text{ mg/L}$

REFERANSESTOFF: 3,5-diklorfenol: EC_{50} -verdi på testslammet: 5,0 mg/L

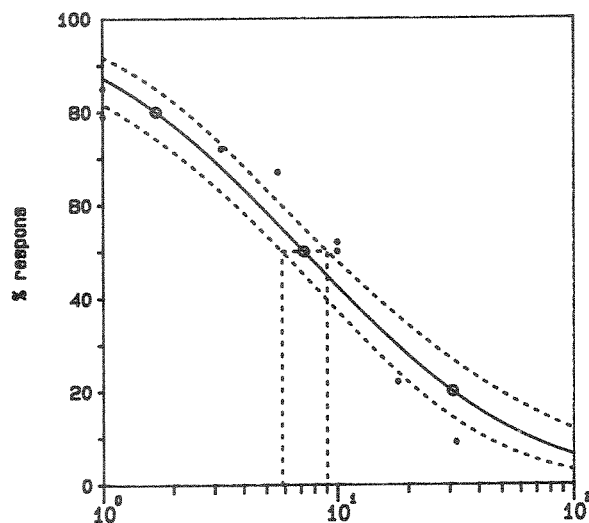
RESULTATER:

EC_{50}	95% konfidensintervall	EC_{20}	EC_{80}
7,2 %	5,8 - 9,0 %	1,7 %	31 %

NESTE Øvik PROBIT

Kommentarer:

Det ble registrert hemning på respirasjonsaktiviteten over et bredt konsentrasjons- område. Probit-diagrammet illustrerer det spesielle forløp.



APPENDIX 4

Toxicitetstester med Microtox

MICROTOX, STANDARD METODE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

UTREGNING AV EC-VERDIEN

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

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

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

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

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

$$A_f = 3.1 \ln \frac{10}{...}$$

MICROTOX, 100%-SCREENING METODE

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

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

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

Følgende formel ble benyttet ved utregningen:

Lysreduksjon i %:

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

MICROTOX(r) DATA SHEET

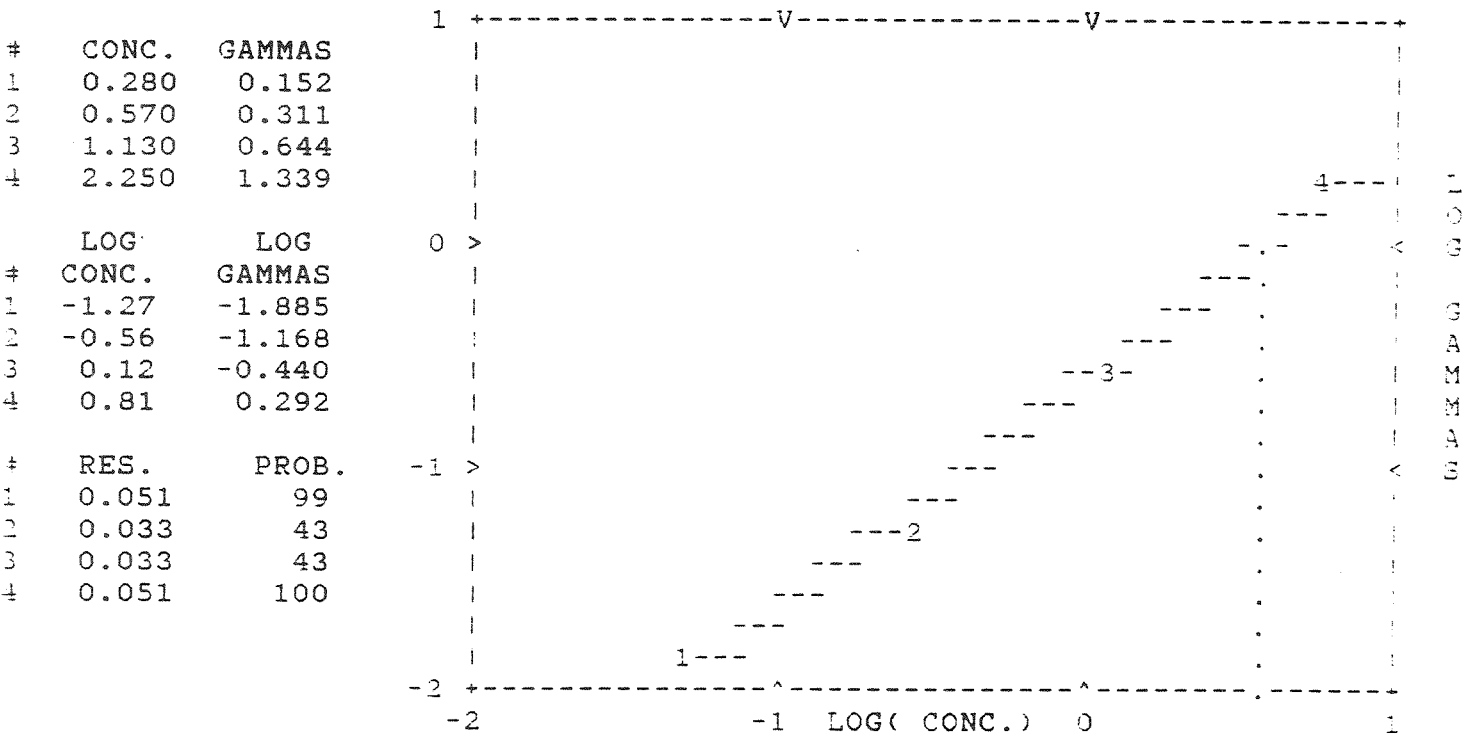
Neste Oxo, Ø-vik, ukepr. før nedbr. bakt batch 002, 5min. eksp.

PAIR #	CONC.	Io/It	G-OBS	G-EST
1	0.280	75.8/ 61.5	0.152	0.150
2	0.570	77.3/ 55.1	0.311	0.316
3	1.130	76.0/ 43.2	0.644	0.646
4	2.250	76.6/ 30.6	1.339	1.329

BLANK Bo/Bt= 77.9 / 72.8
 BLANK RATIO= 0.9345

EC 50 =	1.714	(1.643 TO	1.789)
EC 20 =	0.456	(0.439 TO	0.473)
EC 80 =	6.446	(5.906 TO	7.034)

R = 0.99992 SLOPE = 0.9554 INTERCEPT = +0.5389



MICROTOX is a Registered Trade Mark of the Microbics Corporation.

MICROTOX(r) DATA SHEET

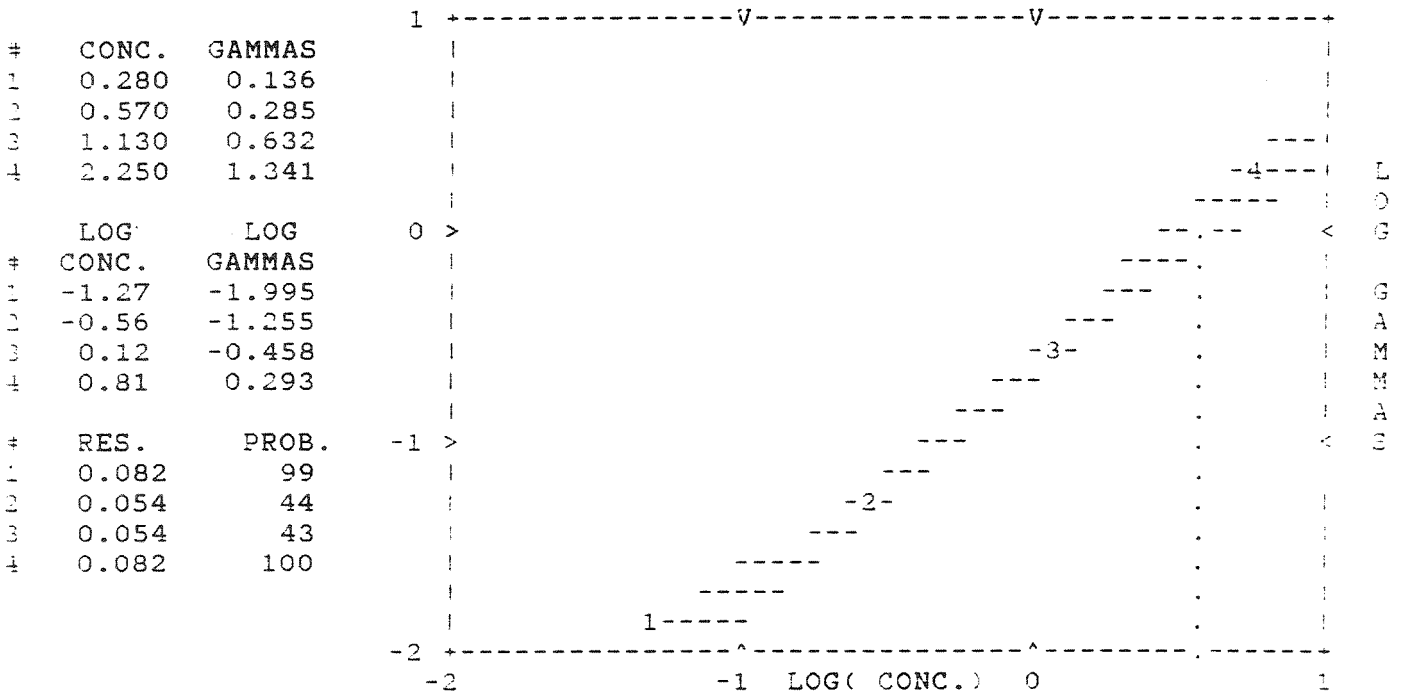
Neste Oxo,Øvik,ukepr.før nedbr.bakt batch 002,15min.eks.

PAIR #	CONC.	Io/It	G-OBS	G-EST
1	0.280	75.8/ 57.9	0.136	0.134
2	0.570	77.3/ 52.2	0.285	0.294
3	1.130	76.0/ 40.4	0.632	0.625
4	2.250	76.6/ 28.4	1.341	1.337

BLANK Bo/Bt= 77.9 / 67.6
 BLANK RATIO= 0.8678

EC 50 =	1.729	(1.613 TO	1.852)
EC 20 =	0.493	(0.465 TO	0.522)
EC 80 =	6.063	(5.285 TO	6.955)

R =0.99978 SLOPE = 0.9052 INTERCEPT = +0.5473



MICROTOX is a Registered Trade Mark of the Microbics Corporation.

100% - kjøring.

DATO	16/8 - 90
FØLSOMHET	x1
BATCH	910
KJØRTAV	1340

PROBE	Nestcoko	ØVIT	-etter nedbrytning
UL		SL	
pH i UL		_____	korr. tLL _____
med _____			

\bar{X}_{05}	\bar{X}_{15}
81.4	61.2
78.8	56.0
74.8	56.9
\bar{X}_{05}	\bar{X}_{15}
78.3	58
T_{5}	A_{5}
	26.9%

\bar{X}_{015}	\bar{X}_{15}
\bar{X}_{015}	\bar{X}_{15}
T_{15}	A_{15}

Beregninger:

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

Lysminskning i %

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

APPENDIX 5

Toxicitetstester med *Selenastrum capricornutum*

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

TOKSISITETSTEST MED ALGER

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

Prøve: Prøve: Avløpsvann fra Neste Oxo, Örnsköldsvik, ukeblandprøve 11-17/6 1990,

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

Test Start dato: 28/6 1990 Varighet: 72 tim
dok: Testede konsentrasjoner: 0.63, 1.0, 1.6, 2.5, 4, 6.3 og 10 %

Inku- 50 ml kulturer i 100 ml rundkolber. Inkubert på gyngbord
bering: Lys: 70 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$, kontinuerlig fra "dagslys"-lysstoffrør
Temperatur: 20 °C
pH i kontroll ved start: 8.2 pH ved slutt: 10.2
Måling av celletetthet: Partikkel telling med Coulter Multisizer

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

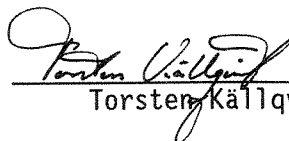
Kommentar: pH-verdien i kontrollkulturene var høyere enn hva metoden foreskriver. Veksten var imidlertid tilnærmet eksponensiell gjennom hele testen og det antas at avviket i PH ikke har hatt avgjørende betydning for resultatet.

	Veksthastighet	Areal under vekstkurve
EC ₅₀ :	3.0%	1.1%
95 % conf. lim.	2.76 - 3.21%	1.03 - 1.13%
NOEC	<0.4%	<0.4%

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

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

Testansvarig:


Torsten Källqvist

TEST:>> ISO/DIS 8692

Dato>>> 28.6.90

TESTSTOFF>>>> Neste Oxo, Ørnskøldsvik

TESTALGE>>>> *Selenastrum capricornutum*

Medium> ISO

INOKULUM>>>>

10 mill. celler/l

	Timer:	Dag 1 28 mill/l	Dag 2 53 mill/l	Dag 3 73 mill./l	Areal	Areal %	V. hast.	V. hast %
Kons. 1	10	15	17	22	410	1	0.26	16
%		12	16	22	308	1	0.26	16
		13	18	31	469.5	2	0.37	22
Kons.2	6.3	20	28	47	1040	3	0.51	30
%		23	29	49	1162	4	0.52	31
		20	35	64	1367.5	5	0.61	37
Kons. 3	4	28	69	72	2424.5	8	0.65	39
%		27	57	59	1998	7	0.58	35
		28	57	64	2074.5	7	0.61	37
Kons. 4	2.5	47	124	140	4845.5	16	0.87	52
%		44	131	164	5163.5	17	0.92	55
		44	123	164	4983.5	17	0.92	55
Kons. 5	1.6	60	184	320	8340	28	1.14	68
%		67	198	390	9540.5	32	1.20	72
		65	220	372	9802.5	32	1.19	71
Kons. 6	1	82	348	640	15813	52	1.37	82
		86	400	677	17459	58	1.39	83
		84	396	697	17516	58	1.40	83
Kons. 7	0.6	91	546	850	22606.5	75	1.46	87
%		95	552	796	22307.5	74	1.44	86
		92	549	828	22480.5	74	1.45	87
Kontroll		99	629	1434	30526	101	1.63	98
		88	532	1600	29712	98	1.67	100
		92	522	1542	29013	96	1.66	99
		81	454	1517	26941.5	89	1.65	99
		85	566	1741	31807.5	105	1.70	101
		75	566	1900	33132.5	110	1.73	103

MIDDELVERDIER

10.00 Mv:	13.33	17.00	25.00	395.83	1.31	0.30	17.76
St. d.	1.25	0.82	4.24	66.69	0.22	0.05	3.18
6.30 Mv.	21.00	30.67	53.33	1189.83	3.94	0.55	32.73
St. d.	1.41	3.09	7.59	135.14	0.45	0.04	2.69
4.00 Mv.	27.67	61.00	65.00	2165.67	7.17	0.61	36.75
St. d.	0.47	5.66	5.35	185.67	0.62	0.03	1.61
2.50 Mv.	45.00	126.00	156.00	4997.50	16.55	0.90	53.98
St. d.	1.41	3.56	11.31	130.20	0.43	0.02	1.47
1.60 Mv.	64.00	200.67	360.67	9227.67	30.57	1.18	70.45
St. d.	2.94	14.82	29.68	636.72	2.11	0.03	1.66
1.00 Mv.	84.00	381.33	671.33	16929.33	56.08	1.38	82.72
St. d.	1.63	23.63	23.61	789.71	2.62	0.01	0.70
0.60 Mv.	92.67	549.00	824.67	22464.83	74.41	1.45	86.77
St. d.	1.70	2.45	22.17	122.57	0.41	0.01	0.53
Kontroll Mv.	86.67	544.83	1622.33	30188.75	100.00	1.67	100.00
St. d.	7.67	53.10	155.29	1981.33	6.56	0.03	1.84

TEST:>> ISO/DIS 8692

Dato>>> 28.6.90

TESTSTOFF>>>> Neste Oxo, Ørnskøldsvik

TESTALGE>>>> *Selenastrum capricornutum*

Medium> ISO

INOKULUM>>>>>

10 mill. celler/l

Timer:		Dag 1	Dag 2	Dag 3	Areal	Areal %	V. hast.	V. hast %
		28 mill/l	53 mill/l	73 mill./l				
Kons. 1 %	0.4	92	595	1093	26165.5	87	1.54	92
		92	629	970	25700.5	85	1.50	90
		92	615	984	25525.5	85	1.51	90
Kons.2								
Kons. 3								
Kons. 4								
Kons. 5								
Kons. 6								
Kons. 7								
Kontroll		99	557	1434	28906	96	1.63	98
		88	629	1600	31894.5	106	1.67	100
		92	532	1542	29238	97	1.66	99
		81	522	1517	28471.5	95	1.65	99
		85	454	1714	29017.5	96	1.69	101
		75	566	1900	33132.5	110	1.73	103

MIDDELVERDIER

0.40 Mv:		92.00	613.00	1015.67	25797.17	85.68	1.52	90.90
St. d.		0.00	13.95	54.98	270.07	0.90	0.02	1.05
0.00 Mv.								
St. d.								
0.00 Mv.								
St. d.								
0.00 Mv.								
St. d.								
0.00 Mv.								
St. d.								
0.00 Mv.								
St. d.								
Kontroll Mv.		86.67	543.33	1617.83	30110.00	100.00	1.67	100.00
St. d.		7.67	52.60	152.15	1751.58	5.82	0.03	1.80

Neste Oxo, Örnsköldsvik Senastrum, vekstkurver

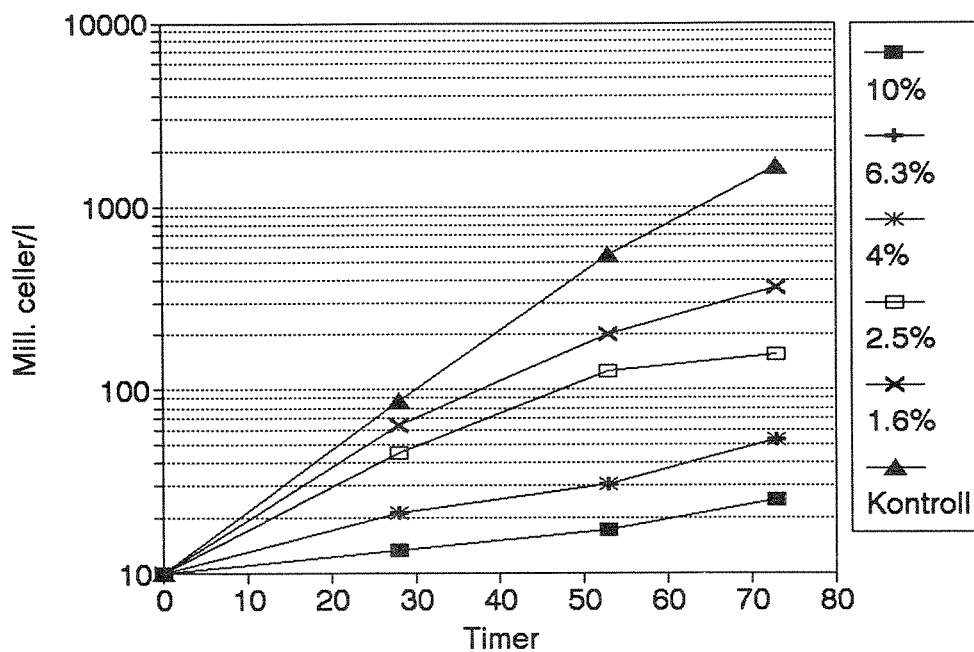


Fig. 1. Vekstkurver for *Senastrum capricornutum* i ulike konsentrasjoner av avløpsvann.

Neste Oxo, Örnsköldsvik *Senastrum*, veksthastighet

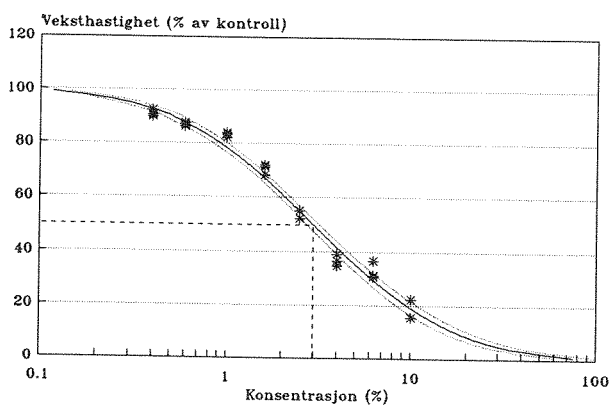


Fig. 2. Effekt av avløpsvann på veksthastigheten hos *Senastrum capricornutum*

Neste Oxo, Örnsköldsvik *Senastrum*, areal under vekstkurve

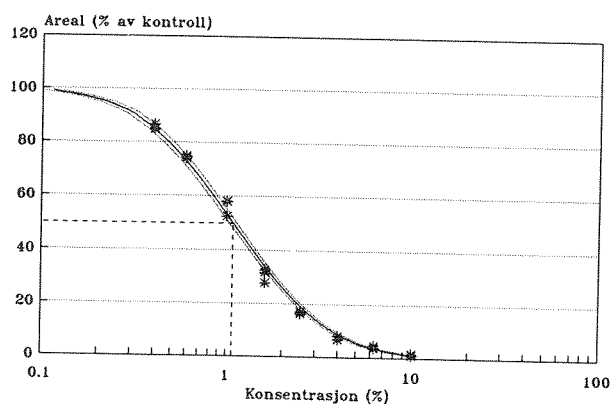


Fig. 3. Effekt av avløpsvann på areal under vekstkurve for *S. capricornutum*

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

TOKSISITETSTEST MED ALGER

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

Prøve: Prøve: Avløpsvann fra Neste Oxo, Örnköldsvik, ukeblandprøve 11-17/6 1990, etter nedbrytning.

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

Test Start dato: 6/8 1990 Varighet: 72 tim
dok: Testede konsentrasjoner: 0.32, 0.56 og 0.9 % (konsentrasjonene er korrigerte for fortykning ved nedbrytbarhetstesten).

Inku- 50 ml kulturer i 100 ml rundkolber. Inkubert på gyngbord
bering: Lys: 70 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$, kontinuerlig fra "dagslys"-lysstoffrør
Temperatur: 20 °C
pH i kontroll ved start: 7.2 pH ved slutt: 8.6
Måling av celletetthet: Partikkel telling med Coulter Multisizer

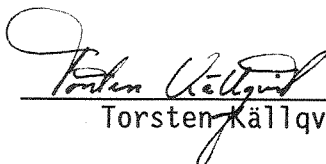
Resultat: Tabell 1 viser celletetthet ved hvert målepunkt, beregnet areal under vekstkurven og veksthastighet i hver kolbe. Middelerverdier for hver konsentrasjon og for kontrollene er listet nederst i tabellen. Vekstkurvene for hver konsentrasjon er vist i figur 1. Konsentrasjon/respons-kurver for veksthastighet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

	Veksthastighet	Areal under vekstkurve
EC ₅₀ :	1.56	0.47%
95 % conf. lim.	1.23 - 1.97%	0.42 - 0.53%
NOEC	<0.32%	<0.32%

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

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

Testansvarig:


Torsten Källqvist

TEST:>> ISO/DIS 8692

Dato>>> 6.8.90

TESTSTOFF>>>> Neste, Ørnskøldsvik etter nedbrytning

TESTALGE>>>> *Selenastrum capricornutum*

Medium> ISO

INOKULUM>>>>>

12 mill. celler/l

Timer:		Dag 1	Dag 2	Dag 3	Areal	Areal %	V. hast.	V. hast %
		24 mill/l	48 mill/l	72 mill./l				
Kons. 1	%: 0.9	41	104	244	5688	22	1.00	64
		42	115	252	6072	23	1.01	65
		43	101	272	6000	23	1.04	67
Kons. 2	%: 0.56	54	220	551	12468	48	1.28	82
		57	220	608	13224	51	1.31	84
		59	222	562	12768	49	1.28	82
Kons. 3	%: 0.32	53	263	770	16104	62	1.39	89
		56	246	803	16164	63	1.40	90
		61	250	785	16164	63	1.39	89
Kons. 4								
Kons. 5								
Kons. 6								
Kons. 7								
Kontroll		72	421	1000	23112	89	1.47	94
		73	409	1280	26208	101	1.56	100
		72	425	1110	24528	95	1.51	97
		64	347	1200	23544	91	1.54	98
		65	320	1550	27120	105	1.62	104
		69	335	1800	30576	118	1.67	107

MIDDELVERDIER

%: 0.9	Mv.	42.00	106.67	256.00	5920.00	22.90	1.02	65.33
	St. d.	0.82	6.02	11.78	166.66	0.64	0.02	0.97
%: 0.56	Mv.	56.67	220.67	573.67	12820.00	49.60	1.29	82.56
	St. d.	2.05	0.94	24.69	310.82	1.20	0.01	0.91
%: 0.32	Mv.	56.67	253.00	786.00	16144.00	62.46	1.39	89.30
	St. d.	3.30	7.26	13.49	28.28	0.11	0.01	0.37
0.00	Mv.							
	St. d.							
0.00	Mv.							
	St. d.							
0.00	Mv.							
	St. d.							
0.00	Mv.							
	St. d.							
Kontroll	Mv.	69.17	376.17	1323.33	25848.00	100.00	1.56	100.00
	St. d.	3.53	43.15	272.56	2537.65	9.82	0.07	4.25

Neste Oxo, etter nedbrytning Selenastrum, vekstkurver

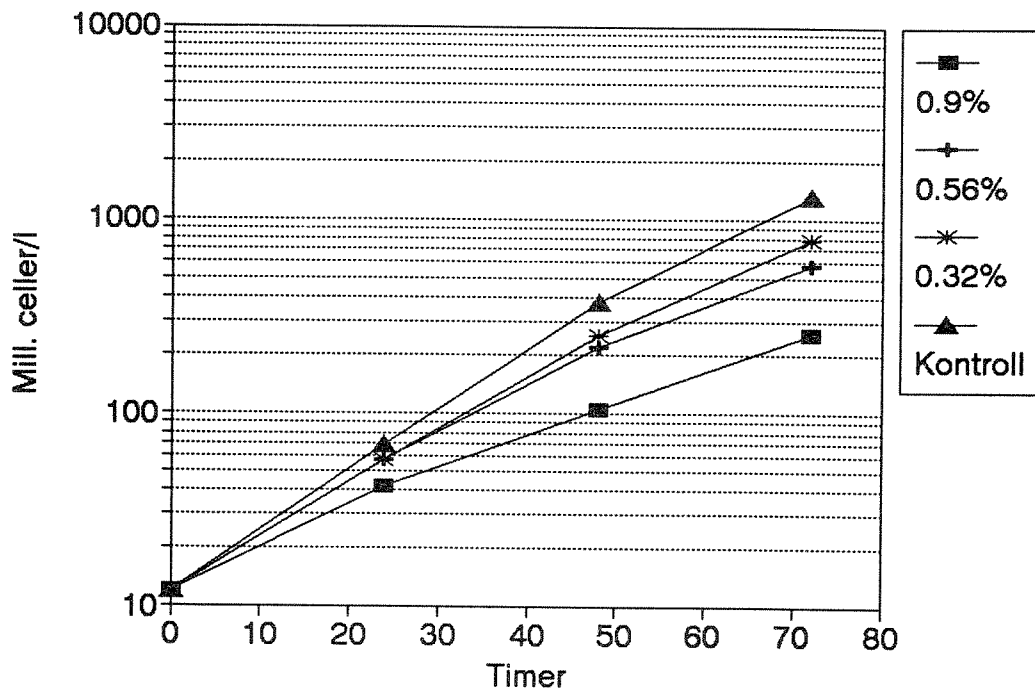


Fig. 1. Vekstkurver for *Selenastrum capricornutum* i ulike konsentrasjoner av avløpsvann.

Neste Oxo, Örnsköldsvik etter nedbrytn. *Selenastrum*, veksthastighet

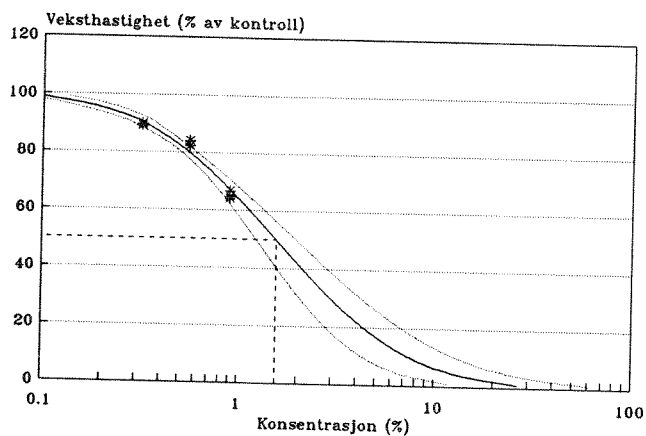


Fig. 2. Effekt av avløpsvann på veksthastigheten hos *Selenastrum capricornutum*

Neste Oxo, Örnsköldsvik etter nedbrytn. *Selenastrum*, areal under vekstkurve

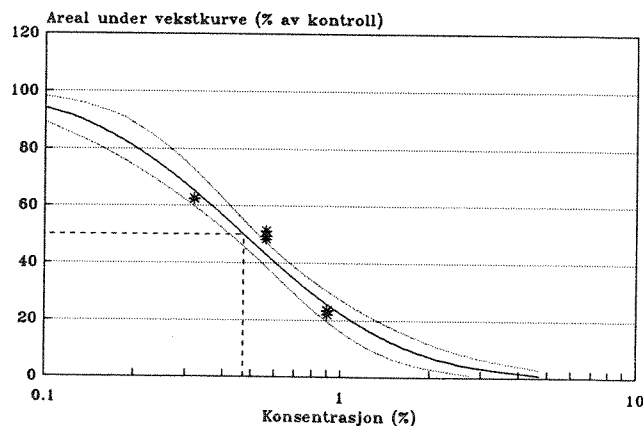


Fig. 3. Effekt av avløpsvann på areal under vekstkurve for *S. capricornutum*

APPENDIX 6

Akut toxicitet, *Nitocra spinipes*

Norsk institutt for vannforskning

TESTRAPPORT**TOKSISITETSTEST MED NITOCRA SPINIPES**

Metode: Forslag til Dansk Standard Akut Økotoksikologisk undersøgelse med krebsdyret *Nitocra spinipes*. Statisk metode. DS F 88/225.

TESTSTOFF: NESTE-OXO Örnsköldsvik. Avløpsvann

TESTORGANISMENS OPPRINNELSE: Stamme fra VKI Danmark

FØRINGSBETINGELSER: Dyrket i henhold til forslag til Dansk Standard

TESTBETINGELSER: Sjøvann fra 40 m, utenfor Solbergstrand. Fortynnet med testprøve, eller destillert vann til 1,5 % og justert til pH 8.0.

Antall enheter: 5 pr. konsentrasjon. Antall individ pr. kons.: 5-6.

Testtemperatur: 20 ± 0,5 °C pH: 7,9 - 7,9 Oksygen metn.% = > 93

Testkonsentrasjoner: 1.0, 1.8, 3.2 og 5.6 %

Testperiode: 02.07 -06.07.1990

Kontrollstoff: Kaliumdikromat, 96 t $EC_{50} = 48,0$ mg/L

RESULTATER:

% dødlighet (immobilitet) i kontrollene: 96t = 0

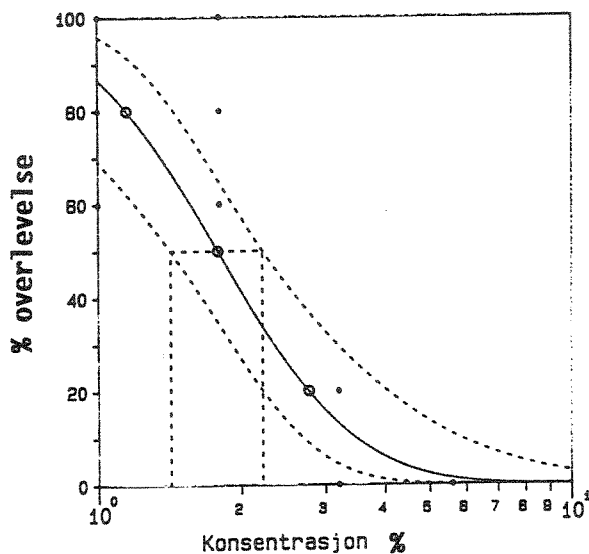
96 timers eksponering: LC-verdier med 95 % konfidensintervall

Verdier Avl.vann %	95 % konfidens- intervall
LC ₅₀ 1,8	1,4 - 2,2
LC ₂₀ 1,15	
LC ₈₀ 2,8	

Kommentarer:

Steil dose-respons kurve viser stor dødelighet i området 18-32 ml/L.

Dose-respons diagram: PROBIT



APPENDIX 7

Akut toxicitet, Sebrafisk

TOKSISITETSTEST MED FISK

Testmetode: Tester er utført i overensstemmelse med Norsk Standard NS 4757 (identisk med svensk standard SS028162, 1981) "Kjemiske produkters akutte toksisitet for ferskvannsfisk".

Teststoff: Avløpsvann. Nøytralisert.

Testorganisme: Som forsøksfisk ble benyttet sebrafisk (*Brachydanio rerio*) med middellengde 37.1 cm (3.2-4.3 cm) og middelvekt 0.48 g oppdrettet stamme innkjøpt fra akvarieforretning. Fisken var således litt større enn det standarden foreskriver.

Utførelse: Forsøkene ble så langt det var mulig utført i overensstemmelse med Norsk Standard. Det ble benyttet 10 fisk i hver testløsning, 5 l løsning og ingen lufting. Forsøkene foregikk i termostatert rom med 8-12 timers lys. Temperaturen varierte mellom 21.2 og 23.3 °C under forsøkene. Innholdet av løst oksygen og pH ble målt hvert døgn og varierte innenfor standardens aksepterte grenser.

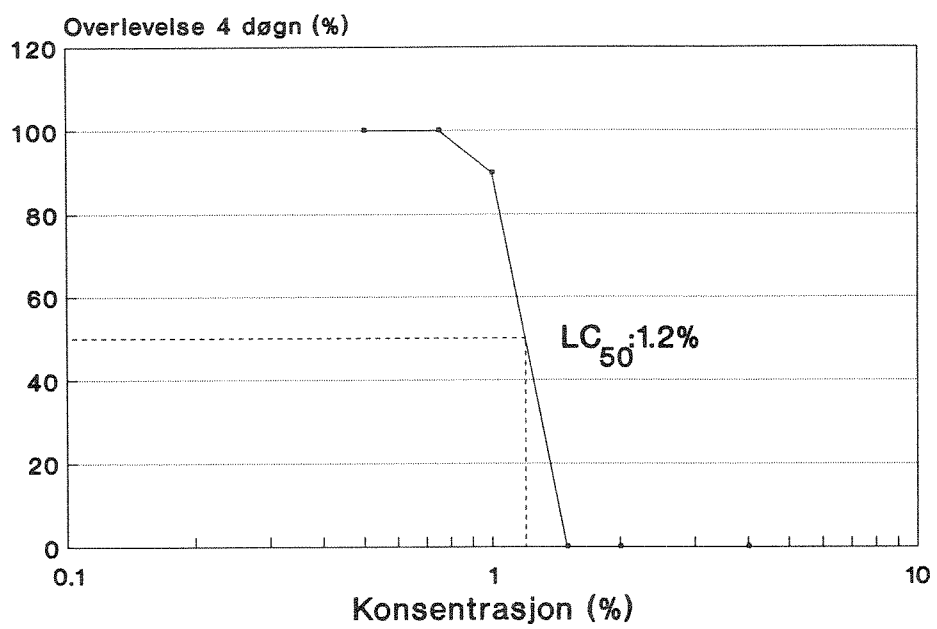
Resultater: Forsøksresultatene fremgår av tabell 1 og figur 1.

I avløpsvannet døde 100% av fisken i løpet av 12 timer i 1.5% fortynning (15 ml/l), mens 90% overlevde 96 timer i 1% fortynning. 4 d LC₅₀ verdiene ble bestemt grafisk til 1% (12 ml/l).

Det ble også foretatt en test av avløpsvann etter nedbrytning. Det oppsto ingen dødelighet i løpet av 4 døgn.

Tabell 1 Kumulativt antall (%) døde fisk etter forskjellig eksponeringstid i avløpsvann NESTE (nøytralisert)

Avløpsvann ml/l	Eksponeringstid, timer				
	12	24	48	72	96
0					0
5					0
7.5					0
10				10	10
15	100				
20	100				
40	100				



APPENDIX 8

Nedbrytbarhetstester

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

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

TESTSTOFF: Avløpsvann, NESTE-OXO Örnsköldsvik.

TESTBETINGELSER

APPARATUR: 60 L beholder (polyetylen), med magnetrørverk.

TEST-MEDIUM: Avløpsvann tilsatt saltløsninger og destillert vann til en fortykninggrad på 1:100, (1 %).

INOKULUM: Mikroorganismer fra luftet kom. avløpsvann (NS 4749) og effluent fra Husmann enhet (OECD) lab. anlegg.
Kimtall = $4,7 \times 10^5$ /ml. Tilsetning, 2 ml/L

INKUBASJON: Temperatur; 20 ± 1.0 °C . Varighet: 28 dager.

REFERANSE STOFF: Anilin 20 mg C/l
Nedbrytningsgrad, DOC reduksjon: 80 % etter 7 og 90 % etter 28 døgn.

Dato for test-start: 27.06. 1990

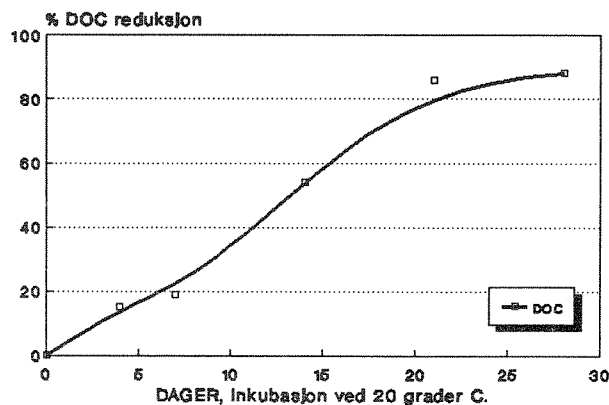
RESULTATER:Løst organisk karbon DOC

Neste-OXO Örnsköldsvik	Konsentrasjon etter x dager (mg/l C)					
	0	4	7	14	21	28
Avl.vann 1 % i dest.v. tils.næringsalter	128	110	104	59	18.0	15.1
	130					

Evaluering av DOC-data

Døgn fra start	% DOC reduksjon etter x dager				
	4	7	14	21	28
DOC-reduksjon	15	19	54	86	88

Anm.: Oksygentilførsel ved lufting v.h.a. akvariepumpe fra 8. døgn.
Redusert omsetning under første del kan tyde på oksygenbegrensning.
Diagram:



TESTRAPPORT

BIOOKSIDASJON AV LETT NEDBRYTBART ORGANISK STOFF

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

TESTSTOFF: NESTE-OXO, Örnköldsvik, Avløpsvann

TESTAPPARATUR: Manometrisk respirometer, WtW 2001

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

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

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

Testperiode: 04.07 -01.08.1990

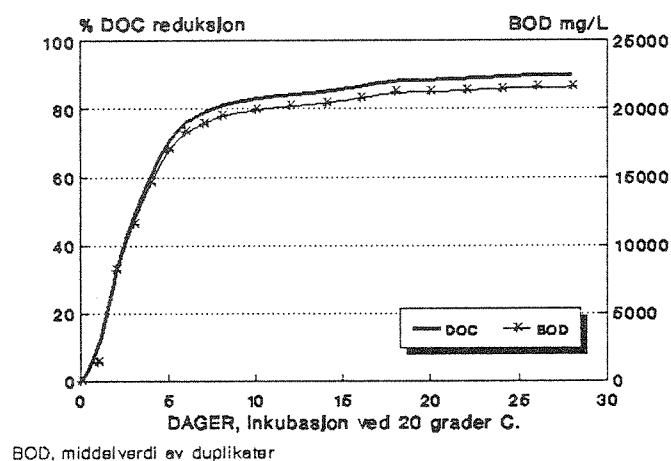
Testkonsentrasjon: 1:200 fortyning: 92.4 mg/L DOC

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

RESULTATER: BOD₂₈ = 21 600 mg/L DOC-reduksjon = 90 %

	Analyser, mg/L			% DOC-reduksjon
	BOD ₂₈	DOC ₀	DOC ₂₈	
Testprøve (1:200)	108	34,6	3,46	90 %

BOD-utvikling:



Kommentarer: Biooksidasjon utviklet seg meget raskt, og var hele 87 % av BOD₂₈ etter 7 døgn, for deretter å stagnere.

Testansvarlig: H. Efraimsen

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

APPENDIX 9

Metoder

Metodebeskrivelser

TOC (Totalt organisk karbon)

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

DOC (Løst organisk karbon)

Analysert som TOC etter filtrering gjennom 0.45 mm membranfilter.

AOX

AOX (Adsorberbart organisk halogen)

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

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

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

Prøven fra Neste Oxo, Örnsköldsvik kunde inte analyseras p.g.a. belegg av organisk material som ikke kunne vaskes vekk med KNO_3 . Dette förte til eksplosjon ved förbrenningen.

Øvrige metoder

For øvrige metoder vises til refererte standarder og/eller respektive bilag.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69, Korsvoll
0808 Oslo 8