

NIVA



RAPPORT LNR 4368-2001

**K**jemisk/økotoksikologisk karakterisering av avløpsvann fra Norske Skog Saugbruks, Halden



**Hovedkontor**

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

**Sørlandsavdelingen**

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

**Østlandsavdelingen**

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

**Vestlandsavdelingen**

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

**Akvaplan-niva**

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

Tittel Kjemisk/økotoksikologisk karakterisering av avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs, Halden	Løpenr. (for bestilling) 4368	Dato 22.03.01
	Prosjektnr. Undernr. 21044	Sider Pris 51
Forfatter(e)  Torsten Källqvist	Fagområde 37	Distribusjon
	Geografisk område Østfold	Trykket NIVA

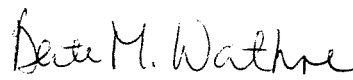
Oppdragsgiver(e) Norske Skog Saugbrugs	Oppdragsreferanse Ordre nr. 148183
---	---------------------------------------

<p><b>Sammendrag</b></p> <p>Det er foretatt en undersøkelse av utgående avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs fabrikk for produksjon av masse og papir i Halden. Prøven, tatt i januar 2001 inneholdt ca. 80 mg organisk karbon. Innholdet av tungmetaller var lavt, med unntak for sink som ble påvist i konsentrasjonen 240 µg/l. Nedbrytningen av organisk stoff i avløpsvannet var langsom. Reduksjonen av løst organisk stoff i en standard nedbrytbarhetstest var 32% etter 28 døgn ved 20 °C. Den lave nedbrytbarheten har sammenheng med at bare ikke-lett nedbrytbare forbindelser er igjen i avløpsvannet etter den biologiske rensingen. Innholdet av polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner var nær analysemetodens deteksjonsgrense. Totalinnholdet ble beregnet til 0.31 pg toksisitetsekvivalenter/l. Toksisitetstester med marine organismer (alger, krepsdyr og fisk) viste ingen akutte toksiske effekter ved 1:1 fortykning i sjøvann. I uforynnet avløpsvann, tilsatt sjøvannssalter ble det observert noe økt dødelighet av krepsdyret <i>Acartia tonsa</i> og redusert vekst av algen <i>Skeletonema costatum</i>. På grunn av lav toksisitet kunne ikke EC<sub>50</sub> eller LC<sub>50</sub>-verdier beregnes fra toksisitetstestene, og risikoen for toksiske effekter i resipienten vurderes som liten. Vannkvaliteten og de biologiske forholdene i nedre delen av Tista kan imidlertid være preget av utslippet i perioder med lav vannføring i elva. Utover i Iddefjorden oppnås raskt en tilstrekkelig fortykning for at toksiske effekter kan unngås.</p>
---

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Industriavløpsvann</li> <li>2. Treforedlingsindustri</li> <li>3. Toksisitet</li> <li>4. Kjemi</li> </ol>	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Industrial waste water</li> <li>2. Wood processing industry</li> <li>3. Toxicity</li> <li>4. Chemistry</li> </ol>
---	--

  
Prosjektleder

  
Forskningsleder  
ISBN 82-577-4005-5

  
Forskningsjef

**Kjemisk/økotoksikologisk karakterisering av  
avløpsvann fra Norske Skog, Saugbrugs, Halden**

## Forord

Norske Skog Saugbrugs henvendte seg i desember 2000 til NIVA for å få utført en karakterisering av fabrikkens avløpsvann i forbindelse med søknad om revidert utslippstillatelse. Opplegget for undersøkelsen ble diskutert i et møte 8. desember og et forslag til program ble oversendt til bedriften 14.12.2000

En prøve av avløpsvannet ble mottatt på NIVA 29.01.01. Kjemiske analyser og økotoksikologiske tester av avløpsvannet ble foretatt på NIVAs laboratorier. Delprøver ble også sendt til SINTEF for analyse av EOCl og til Papirindustriens Forskningsinstitutt for analyse av ekstraktivstoffer. En delprøve ble sendt direkte fra bedriften til Norsk institutt for luftforskning for analyse av dioksiner.

Oslo, 22.03.2001

*Torsten Källqvist*

---

# Innhold

<b>Sammendrag</b>	<b>5</b>
<b>Summary</b>	<b>6</b>
<b>1. Bakgrunn</b>	<b>7</b>
<b>2. Program for undersøkelsen</b>	<b>9</b>
2.1 Kjemisk karakterisering	9
2.2 Økotoksikologisk karakterisering	10
2.2.1 Toksisitetstester	10
2.2.2 Nedbrytbarhetstest	11
2.2.3 Bioakkumulerbarhetspotensiale	11
2.3 Prøvetaking	12
<b>3. Resultat</b>	<b>12</b>
3.1 Kjemisk karakterisering	12
3.2 Toksisitetstester	13
3.3 Nedbrytbarhetstest	14
3.4 Test av bioakkumuleringspotensiale	14
<b>4. Sammenligning med tidligere karakterisering</b>	<b>14</b>
<b>5. Diskusjon</b>	<b>15</b>
<b>6. Referanser</b>	<b>18</b>
<b>7. VEDLEGG</b>	<b>19</b>

---

## Sammendrag

Avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs masse- og papirfabrikk i Halden er blitt karakterisert ved kjemiske analyser og økotoksikologiske tester. En prøve av avløpsvannet fra renseanlegget ble tatt i januar 2001. Prøvens innhold av organisk karbon var 81 mg/l. Av undersøkte metaller var konsentrasjonen av sink høyest (240 µg/l). Konsentrasjonene av fettsyrer, harpikssyrer og steroler var lave og under analysemetodens deteksjonsgrense. Analyse av polyklorete dioksiner viste flere dioksin- og furankongener nær deteksjonsgrensen og den samlede konsentrasjonen var 6.87 pg/l. Regnet som toksisitetsekvivalenter (nordisk modell) var konsentrasjonen 0.31 pg TE/l. Dersom konsentrasjonen i denne prøven er representativ tilsvarer det et utslipp av ca. 3 mg TE/år.

Toksisitetstester med marine planktonalger (*Skeletonema costatum*) og krepsdyr (*Acartia tonsa*) viste ubetydelig giftighet. Testene måtte utføres med tilsetning av salter for å unngå effekter av for lav saltholdighet i uforynnet avløpsvann. Testene viste en svak effekt i 100% avløpsvann men EC<sub>50</sub> eller LC<sub>50</sub>-verdier kunne ikke bestemmes. Ingen dødelighet av fisk (piggvar) ble observert i 50% avløpsvann fortynt i sjøvann.

Nedbrytningen av organisk stoff i avløpsvannet var langsom. Reduksjonen av løst organisk stoff i en standard nedbrytbarhetstest var 32% etter 28 døgn ved 20 °C. Den lave nedbrytbarheten har sammenheng med at bare ikke-lett nedbrytbare forbindelser er igjen i avløpsvannet etter den biologiske rensingen.

Det ble ikke påvist potensielt bioakkumulerbare stoffer i avløpsvannet.

En enkel risikoanalyse av utslippet, basert på økotoksikologiske egenskaper og innhold av identifiserte forbindelser viser at risikoen for toksiske effekter på organismer i resipienten er lav, selv i den nedre delen av Tista før utløpet i Iddefjorden. En konservativ beregning viser at fortynningsbehovet for å unngå toksiske effekter ved langtidseksposering vil være mindre enn 20 ganger. Ved middelvannføring (ca. 20 m<sup>3</sup>/s) er fortynningsgraden ca. 66 ganger. Ved lav vannføring i Tista kan fortynningsgraden være vesentlig lavere og biologiske effekter kan ikke utelukkes. Utover i Iddefjorden oppnås raskt en tilstrekkelig fortykning for at toksiske effekter kan unngås.

## Summary

Title: Chemical/Ecotoxicological characterization of wastewater from Norske Skog, Saugbrugs, Halden

Year: 2001

Author: Torsten Källqvist

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-xxxx-x

Wastewater from Norske Skog, Saugbrugs pulp and paper factory in Halden, S-E Norway has been characterized by chemical analysis and ecotoxicological testing. A sample of the effluent from the treatment plant was taken in January 2001. The content of total organic carbon was 81 mg/l. Among the metals that were analysed for, zinc appeared in the highest concentration (240 µg/l). The contents of fatty acids, resin acids and sterols were below the detection limit of the analytical method. The analysis of dioxines showed several congeners of chlorinated dioxines and dibenzofuranes at a total concentration of 6.87 pg/l or 0.31 mg/l as toxic equivalents (nordic model). Providing that the dioxin concentration is representative for the effluent, the total discharge of dioxines is approx. 3 mg toxic units/year.

Toxicity tests with marine plankton algae (*Skeletonema costatum*) and crustacean zooplankton (*Acartia tonsa*) showed a marginal toxic effect only in the undiluted wastewater to which salts had been added to compensate for the low salinity. No lethality of turbot was observed in 96 hours at 50% wastewater diluted in natural sea water.

The degradation of organic matter in the wastewater was slow. The reduction of dissolved organic carbon in a standard degradation test was 32% after 28 days at 20 °C. The low degradation rate reflects that only not-readily degraded organic compounds remain in the wastewater after biological treatment.

A screening test of potentially bioaccumulating organic compounds did not show detectable amounts of lipophilic substances.

The total discharge of wastewater is approximately 27000 m<sup>3</sup>/day. A risk analysis, based on the toxicity and content of identified components indicates a low risk of toxic effects in the receiving water. At average discharge, the dilution rate in the River Tista is sufficient to prevent any toxic effects. However, biological effects in the outfall area can not be excluded during periods of low discharge in the river. No risk is anticipated in the Iddefjord, which is the secondary receiving water body.

# 1. Bakgrunn

Norske Skog Saugbrugs produserer masse fra rundvirke og sagbruksavfall i form av flis. Etter fjerning av barken fremstilles tremasse av tømmer ved sliping eller raffinering. Begge prosesser er mekaniske uten bruk av kjemikalier. Det anvendes kun elektrisk energi (ca. 3000 kWh pr. tonn masse). Bleking av tremassen skjer med hydrogenperoksyd og hydrosulfitt. Massen blir brukt til produksjon av papir.

Papiret fremstilles av en blanding av tremasse (56%), innkjøpt cellulose (ca. 10%) og innkjøpt leire (ca. 34%). Framstillingsprosessen avsluttes med mekanisk behandling av papiret i en kalander for å gi en glatt og blank overflate. Totalt fremstilles ca. 530 000 tonn pr. år (1999). En oversikt over produksjon, råstofforbruk, utslipp og avfall fra produksjonen er gjengitt fra bedriftens Miljøredegjørelse for 1999 i **Figur 1**.

Bedriften har i dag et 4 trinns rensanlegg for behandling av avløpsvann. Det første trinnet er en mekanisk forbehandling. Den foregår ved enten flotasjon eller sedimentering, avhengig av hvor avløpsvannet kommer fra. De neste to trinnene er biologiske trinn, der organisk materiale i avløpsvannet blir brutt ned av mikroorganismer. Det siste trinnet er en mekanisk etterbehandling ved flotasjon.

Avløpsvannet deles inn i to kategorier:

- KOF-rikt avløpsvann: Dette er vann fra peroksydblekeriene samt filtratvann fra TMP-produksjonen.
- Øvrig avløpsvann: Dette er overskuddet av alt øvrig prosessvann (PF2, TMP, Sliperi, PM6, Renseri).

Avløpsvannsbehandlingen styres fra kontrollrom. Flotasjon- og sedimenteringsanlegget overvåkes i tillegg med kamera.

TMP/Blekeri-avløpsvannet pumpes til forbehandlingen, der suspendert materiale (fiber) skilles ut ved flotasjon. Dette muliggjør rensing av TMP/Blekeri-avløpsvannet i det anaerobe anlegget og aktivslamanlegget. Slammet, som blir dannet ved flotasjonen i forbehandlingen pumpes til slamhåndteringen. I flotasjonen brukes polymerer som flokningskjemikalie.

Fra utjevningsbassenget etter forbehandlingen pumpes TMP/Blekeri-avløpsvannet til det anaerobe anlegget. Som biprodukt ved den anaerobe behandlingen dannes metangass, som utnyttes som brensel i fyrhuset. I det anaerobe anlegget brukes saltsyre og lut som nøytraliseringskjemikalier. Etter den anaerobe behandlingen pumpes avløpsvannet til aktivslamanlegget.

Alt øvrig avløpsvann fra fabrikkens ledes inn på en selvføllsledning som fører til forsedimenteringsbassenget. Også her blir fiber og annet fast materiale skilt ut og ført til slamhåndteringen. Avløpsvannet blir så pumpet til aktivslamanlegget. I forsedimenteringen brukes kalk til nøytraliseringskjemikalier.

I aktivslamprosessen brytes løst organisk materiale ned av aerobe mikroorganismer. En del av materialet blir inkorporert i det biologiske slammet ved bakterienes tilvekst. Aktivslamdelen består av to luftbassenger i serie og to sedimenteringsbassenger i parallell.

Største delen av det sedimenterte slammet i aktivslamanlegget ledes tilbake til prosessen, og overskuddsslammet fortykkes i en flotasjonsfortykket. Det fortykkede slammet avvannes i slamhåndteringen. Ved flotasjonsfortykkningen kan polymerer brukes for å forbedre

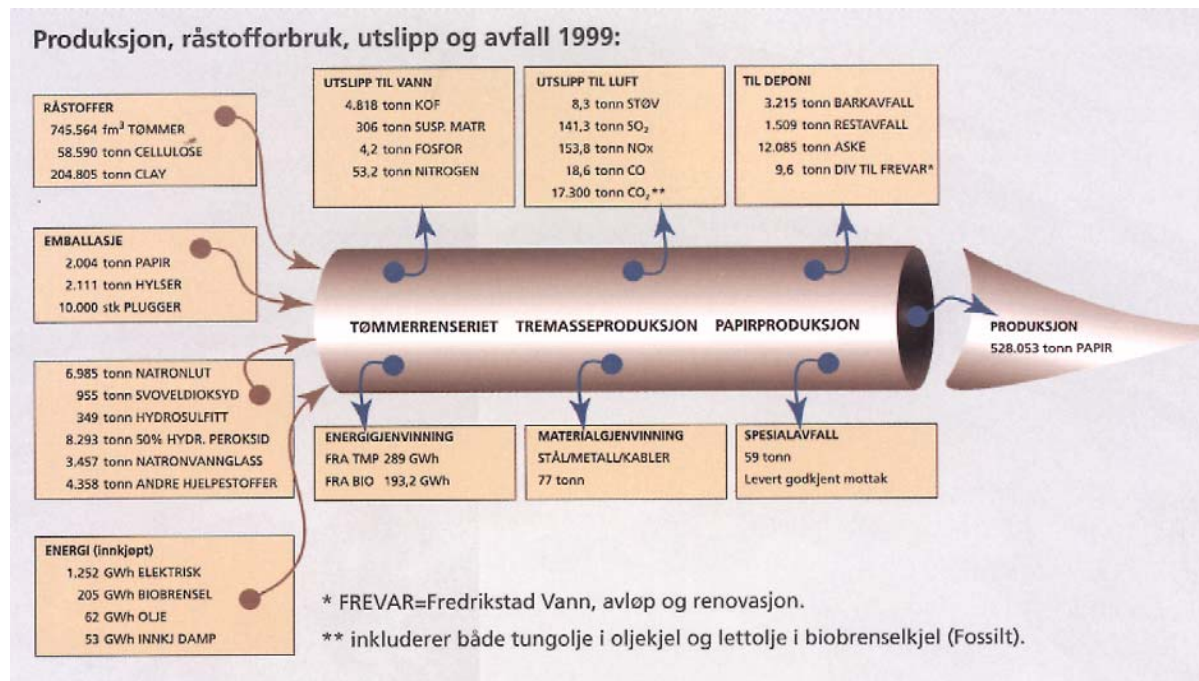


fortykkingsprosessen. Tilsetning av nitrogen og fosfor er nødvendig for aktivslamprosessen og blir gjort til vannledningen som går fra det anaerobe rensetrinnet til luftebasseng 1.

Det rensede vannet fra aktivslamanlegget renner ved selvføll til tertiærbehandlingen, der suspendert materiale avskilles ved flotasjon, før det til slutt ledes til resipienten (Tista). I tertiærbehandlingen kan AVR brukes som fellingskjemikalie, og polymer som flokningskjemikalie. Utover dette kan innblanding av kalk forekomme. Slammet som dannes under flotasjonen i tertiærbehandlingen, pumpes til slamhåndteringen.

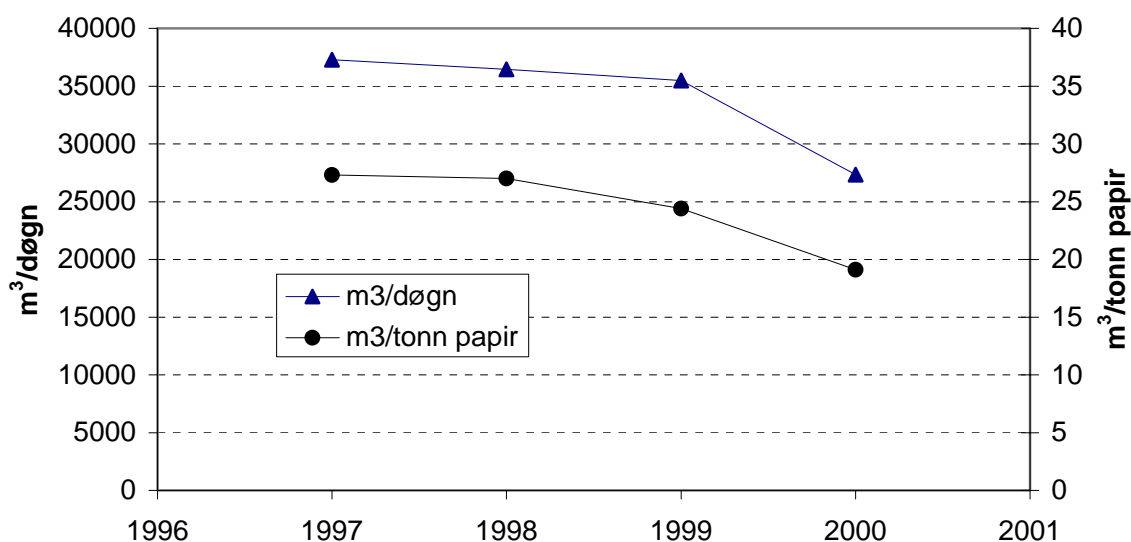
Det gjennomføres analyser av avløpsvannet gjennom hele anlegget etter fast plan. Driftsoperatørene utfører følgende rutieanalyser 1 gang per døgn:

- Suspendert materiale (Norsk Standard 4733)
- Fosfat ( $\text{PO}_4$ ) (Hach-metode)
- Slamvolum (måles ved å fylle en 1-liters målesylinder med slamsuspensjonen og måle slamvolumet etter 30 min.)



**Figur 1.** Oversikt over produksjon, råstofforbruk, utslipp og avfall fra Norske Skog Saugbrugs i 1999. (Fra Miljøredegjørelse 1999).

Utslipet av avløpsvann er på ca. 27300  $\text{m}^3$ /døgn (middelverdi for 2000), som tilsvarer ca. 19  $\text{m}^3$ /tonn papir. Det er skjedd en gradvis reduksjon i utslippsmengden siden 1997 som vist i **Figur 2**.



Figur 2. Utslipp av avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs i 1997-2000.

## 2. Program for undersøkelsen

### 2.1 Kjemisk karakterisering

Den kjemiske karakteriseringen omfatter samleparametre som gir viktig basisinformasjon om utslippets karakter, og en rekke spesifikke analyser av metaller og enkelte organiske stoffer eller stoffgrupper. Kjemikalier på miljømyndighetenes OBS-liste brukes ifølge Norske Skog ikke i produksjonen, og ventes heller ikke å dannes i produksjonsprosessen. Det er derfor ikke foretatt spesifikke analyser av de fleste av disse stoffene.

Noen stoffer med opprinnelse fra treråvaren, f.eks. harpikssyrer, fettsyrer, lignaner og steroler kan forekomme i avløpsvann fra treforedlingsindustri. Siden disse stoffene er kjent for å være forholdsvis giftige for vannlevende organismer er innholdet bestemt ved ekstraksjon og GC-analyse. Metaller kan eventuelt også tilføres avløpsvannet fra råvaren og det ble derfor utført analyse av 7 tungmetaller. Siden klorbleking ikke brukes ved bedriften ventes utslipp av klororganiske forbindelser ikke forekomme. Likevel ble det foretatt analyse av EOCl og EOBr som en kontroll av eventuelt utslipp av halogenerte organiske forbindelser. I tillegg ble innholdet av dioksiner undersøkt. Sammenfatningsvis omfattet den kjemiske karakteriseringen følgende analyser:

pH verdi	Analysemetode
konduktivitet	NS 4720
kjemisk oksygenforbruk (COD <sub>Cr</sub> )	NS-ISO 7888
totalt organisk karbon (TOC)	NS 4748
løst organisk karbon (DOC)	NS-ISO 8245
suspendert materiale	NS-ISO 8245
	NS 4733

total nitrogen	NS 4743
total fosfor	NS 4725
tungmetaller (Cu, Cr, Ni, Cd, Pb, Zn)	ICP, ISO/DIS 11885
kvikksølv	Perkin Elmer FIMS-400
ekstraktivstoffer (harpikssyrer, fettsyrer, og steroler)	Se vedlagt analyserapport
ekstraherbart organisk bundet klor (EOCl)*	
ekstraherbart organisk bundet brom (EOBr)*	
polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner (PCDD/PCDF)	Se vedlagt analyserapport

\* p.g.a. instrumentfeil ved IFE kunne ikke halogenanalysene utføres før rapportering.

## 2.2 Økotoksikologisk karakterisering

Økotoksikologisk karakterisering av industriavløpsvann blir utført for å finne ut om det inneholder komponenter som kan ha miljøskadelige effekter. Avgjørende egenskaper i denne forbindelse er giftighet eller toksisitet, nedbrytbarhet og bioakkumuleringspotensiale. Biologiske tester er utviklet for å undersøke disse egenskaper hos kjemikalier og sammensatte avløpsvann.

### 2.2.1 Toksisitetstester

Ved undersøkelser av kjemikaliers eller avløpsvanns gifteffekter på vannlevende organismer er det vanlig å bruke et batteri av testorganismer fra ulike viktige organismegrupper fordi det kan forekomme stor forskjell i følsomhet mellom ulike organismer. Den mest benyttede testkombinasjonen er giftighetstester med mikroorganismer, alger, krepsdyr og fisk. I tillegg til at disse organismene representerer ulike fylogenetiske grupper og derfor kan ventes å reagere forskjellig på en giftpåvirkning, så representerer de samtidig ulike ledd i en næringskjede. Algene er planter og de viktigste primærprodusentene i de fleste akvatiske økosystemer. Planktonkreps lever av planktonalger og representerer derfor det første konsumentleddet. Fisken lever av bl. a. krepsdyr og er dermed et annet konsumentledd. Testene kan utføres med ferskvanns- eller marine organismer avhengig av om utslippet som skal karakteriseres går til ferskvann eller sjøvann. Det aktuelle avløpsvannet fra Saugbrugs slippes i Tista ved utløpet i Iddefjorden, som har et overflatelag med lav salinitet. I dette tilfelle kan enten ferskvanns- eller marine organismer benyttes, men siden det ved en tidligere undersøkelse ble benyttet marine organismer ble dette gjort også denne gang.

Toksisitetstestene utføres ved at testorganismene eksponeres for en konsentrasjonsserie av avløpsvannet fortynnet i et kontrollvann. Testorganismenes respons (f. eks. vekst eller dødelighet) blir så målt over en viss tid. Resultatene kan tegnes opp i et konsentrasjon/responsdiagram, som viser hvordan gifteffekten endres med konsentrasjonen av teststoffet. Fra responsdiagrammet kan den konsentrasjon som gir 50% effekt på den målte responsen avleses. Denne konsentrasjonen betegnes  $LC_{50}$ , hvis den målte respons er dødelighet (letalitet) eller  $EC_{50}$ , hvis andre responser enn dødelighet, s.k. subletale responser blir undersøkt (f. eks. vekst). EC står her for "effect concentration".

Analogt med  $LC_{50}$  og  $EC_{50}$  representerer  $LC_{10}$  og  $EC_{10}$  de konsentrasjoner som gir 10% dødelighet eller effekt på testorganismene.

Toksisitetstesten med sjøvannsalger ble utført i henhold til ISO 10253 "Marine Algal growth inhibition test", med *Skeletonema costatum* som testorganisme. En konsentrasjonsserie av prøven i

et algevekstmedium ble podet med aktivt voksende testalger fra en stamkultur og inkubert under standard betingelser på et gyngebord med kontinuerlig belysning. Fordi avløpsvannet hadde lav gifteffekt på algene ble testen gjort i konsentrasjoner helt opp til 100% avløpsvann. Salter tilsvarende naturlig sjøvann ble tilsatt avløpsvannet slik at saltholdigheten var lik i alle konsentrasjoner som ble testet. Saltilsetningen ble gjort for å unngå hemming av algeveksten som følge av for lav saltholdighet.

Veksten i kulturene ble fulgt ved telling av algeceller etter 24, 48 og 72 timer. Fra vekstkurvene kan man se om veksten har vært hemmet i forhold til kontrollkulturene under noen del av eksponeringstiden. Algenes veksthastighet ble beregnet fra økningen i antall celler fra start til slutt (3 døgn). Veksthastighetene ved ulike konsentrasjoner av avløpsvannet ble tegnet opp i et konsentrasjon/responsdiagram.

Giftighetstesten med krepsdyr (*Acartia tonsa*) ble gjort i henhold til ISO 14669 "Determination of acute lethal toxicity to marine copepods (Copepoda, Crustacea). Ca. tre uker gamle forsøksdyr ble eksponert i en konsentrasjonsserie av avløpsvannet, og antall overlevende etter 24 og 48 timer ble registrert. Salter ble tilsatt for å opprettholde lik salinitet i konsentrasjonsserien. Testen ble utført ved 20 °C. Etter 24 og 48 timer ble antall døde dyr registrert.

Giftighetstesten med fisk ble utført i overensstemmelse med PARCOM-test for offshore-kjemikalier. Testorganismen var piggvar (*Scophthalmus maximus*). Dødeligheten av fisken ble undersøkt over 4 døgn i avløpsvann fortynt til 50% konsentrasjon i naturlig sjøvann fra Oslofjorden. Fiskene ble overført til ny testløsning hvert døgn (semistatisk metode). Fisketesten ble utført uten tilsetning av salter.

## 2.2.2 Nedbrytbarhetstest

Ved nedbrytbarhetstester undersøkes den mikrobielle nedbrytningen av organiske forbindelser i avløpsvannet. Testene utføres i aerobt miljø, d.v.s. med oksygen tilstede og gir indikasjoner på om avløpsvannet inneholder stabile organiske forbindelser som ikke brytes ned i biologiske renseanlegg eller i miljøet. Nedbrytbarhetstesten ble utført som en "DOC-die away test" (ISO 7827) hvor nedbrytningen registreres ved fortløpende måling av løst organisk karbon (DOC).

Prøvene ble fortynt til 50% i destillert vann tilsatt uorganiske næringssalter. Et inokulum av mikroorganismer fra aktivslam blir tilsatt. Prøvene ble inkubert i åpne flasker som ble inkubert i mørke ved 20 °C i 28 døgn.

Ved nedbrytbarhetstester av enkeltkjemikalier er det vanlig å bruke DOC-reduksjon større enn 70% etter 28 døgn som kriterium for "lett nedbrytbart".

## 2.2.3 Bioakkumulerbarhetspotensiale

Kjemikaliers tendens til å oppkonsentreres eller akkumuleres i levende organismer kan undersøkes med s.k. bioakkumulerbarhetstester, hvor f. eks. fisk eksponeres til lave konsentrasjoner over lang tid og konsentrasjonsøkningen av kjemikaliet i fiskekjøttet undersøkes ved spesifikke kjemiske analyser. P.g.a. at bioakkumulerbarheten av organiske stoffer er sterkt avhengig av stoffets fettløselighet (lipofilitet) har man imidlertid utviklet screening-metoder for undersøkelse av potensiell bioakkumulerbarhet, som er basert på undersøkelse av fasefordelingen mellom oktanol og vann ( $P_{ow}$ ).  $P_{ow}$ -bestemmelse for rene kjemikalier blir som oftest utført med en kromatografisk metode (HPLC).

Screeningmetodene for potensiell bioakkumulerbarhet kan også brukes for karakterisering av avløpsvann, ved at mengden organisk stoff i ulike  $P_{ow}$ -intervaller blir bestemt. Stoffer med  $P_{ow} > 1000$  ( $\log P_{ow} > 3$ ) regnes som potensielt bioakkumulerbare.

Bioakkumulerbarhetstesten ble utført med en tynnsjikt-kromatografisk metode. Avløpsvannet ble ekstrahert med heksan. Heksanekstraktet ble satt av på en tynnsjiktplate for separering av komponenter med forskjellig lipofilitet. Fra tynnsjiktplaten ble fraksjoner tilsvarende ulike  $P_{ow}$ -intervaller skrapet av for kvantifisering med GC/FID-analyse.  $P_{ow}$ -intervallene ble identifisert m.h.a. referenkestoff med kjente  $P_{ow}$ -verdier.

## 2.3 Prøvetaking

Produksjonen ved Norske Skog Saugbrugs er kontinuerlig, og avløpsvannets kvalitet er ventet å være forholdsvis konstant. I tillegg vil oppholdstiden i renseanlegget medføre en utjevning av eventuelle variasjoner. Prøven ble derfor som en tidsproporsjonal blandprøve over 1 døgn fra 28-29 januar 2001. Prøven ble transportert til NIVA 29 januar og umiddelbart fordelt til ulike tester og analyser. Samtlige økotoksikologiske tester ble startet i løpet av et døgn etter prøven var mottatt.

# 3. Resultat

## 3.1 Kjemisk karakterisering

Resultatene av de kjemiske analysene av avløpsvannet er sammenstillet i **Tabell 1**. Avløpsvannet har en nøytral pH-verdi. Konduktiviteten tyder på at innholdet av mineralsalter er ca. 600 mg/l. Det kjemiske oksygenforbruket og konsentrasjonen av totalt organisk karbon viser at innholdet av organisk stoff er forholdsvis lavt. Det er også lite suspendert stoff i avløpsvannet. Av tungmetallene er det bare kopper og sink som opptrer over deteksjonsgrensen for analysen.

Fettsyrer, harpikssyrer og steroler, som er restprodukter fra tømmer og som ofte gjenfinnes i avløpsvann fra treforedlingsindustri ble ikke påvist i avløpsvannet (Se analyserapport i vedlegg ).

Ved analysen av dioksiner (PCDD/PCDF) ble flere polyklorerte dioksin- og furankongener<sup>1</sup> funnet i konsentrasjoner nær deteksjonsgrensen for analysen. Det totale innholdet av PCDD/PCDF var 6,87 pg/l. På grunn av at de ulike kongenene har forskjellig toksisitet er det vanlig å angi konsentrasjonen av disse forbindelsene som toksisitetsekvivalenter (TE). I henhold til en nordiske modell for beregning av TE (Ahlborg et al. 1988), tilsvarer konsentrasjonene i avløpsvannet 0.31 pg TE/l. En internasjonal modell utarbeidet av WHO (Van den Berg et al. 1998) gir et noe høyere resultat (0.39 pg TE/l). (Se analyserapport i vedlegg).

---

<sup>1</sup> Kongener: medlemmer av en gruppe halogenerede organiske forbindelser med samme grunnleggende molekylstruktur men ulik halogeneringsgrad og/eller plassering av halogenene.

---

**Tabell 1.** Resultat av kjemiske analyser av avløpsvann.

pH	7.91	
konduktivitet	94.8	mS/m
suspendert tørrstoff	6.0	mg/l
Total fosfor	94	µg/l
Total nitrogen	3.0	mg/l
Total organisk karbon	81.2	mg/l
Kjemisk oksygenforbruk (COD <sub>Cr</sub> )	217	mg/l
Kadmium (Cd)	<5	µg/l
Krom (Cr)	<5	µg/l
Kobber (Cu)	13	µg/l
Kvikksølv (Hg)	<0.1	µg/l
Nikkel (Ni)	<5	µg/l
Bly (Pb)	<10	µg/l
Sink (Zn)	240	µg/l
Totalt fettsyrer	ikke påvist	
Harpikssyrer	ikke påvist	
Steroler	ikke påvist	
Ekstraherbart organisk bundet klor (EOCl)*	-	
Ekstraherbart organisk bundet brom (EOBr)*	-	
Dioksiner (Sum PCDD/PCDF)	6.87	pg/l
Dioksiner (Sum PCDD/PCDF)	0.31	pg TE/l (nordisk)

\* p.g.a. instrumentfeil kunne ikke halogenanalysene utføres før rapportering.

### 3.2 Toksisitetstester

Resultatene av toksisitetstestene med alger (*Skeletonema costatum*), krepsdyr (*Acartia tonsa*) og fisk (piggvar, *Scophthalmus maximus*) er sammenstilt i **Tabell 2**. Fullstendige testrapporter fins i vedlegg 1.

**Tabell 2.** Resultater av toksisitetstester av avløpsvann.

Organisme	Konsentrasjon avløpsvann	
<i>Skeletonema costatum</i>	EC <sub>50</sub> 72 timer	>100%
<i>Acartia tonsa</i>	LC <sub>50</sub> 48 timer	>100%
<i>Scophthalmus maximus</i>	LC <sub>50</sub> 96 timer	>50%

Avløpsvannet viste ingen eller meget lav giftighet overfor de undersøkte testorganismene. I algetesten var veksthastigheten ubetydelig lavere enn i kontrollkulturen i hele konsentrasjonsområdet fra 1.8 % til 56 % avløpsvann. Ved den høyeste konsentrasjonen (100% avløpsvann) var veksten redusert til 87% av kontrollen. Med tanke på at testorganismen er en marin alge og at salter måtte tilsettes avløpsvannet for å unngå veksthemming som følge av lav saltholdighet, kan den veksthemming som ble observert skyldes fravær av naturlig sjøvann. Kunstig sjøvann, basert på uorganiske salter gir ikke de samme vekstbetingelsene for alger som i naturlig sjøvann. Det er derfor usikkert om den veksthemming som ble observert ved full konsentrasjon av avløpsvannet kan forklares som en toksisk effekt. Avløpsvannets innhold av sink kan imidlertid også ha bidratt til veksthemmingen som diskutert i kapittel 5. Veksthemmingen ved full konsentrasjon var ikke tilstrekkelig for at  $EC_{50}$ -verdi kan beregnes, og  $EC_{50}$  kan derfor bare angis som  $>100\%$ .

I toksisitetstesten med krepsdyret *Acartia tonsa* ble det registrert enkelte døde dyr i flere av konsentrasjonene, og også i kontrollvannet. Markant høyere dødelighet (7 av 24 dyr) ble bare funnet i det ufortynnede avløpsvannet som var tilsatt salter. Dette tyder på en viss toksisk effekt i avløpsvannet, men ikke tilstrekkelig for at  $LC_{50}$ -verdien kan beregnes. Fortynning til 56% konsentrasjon eliminerte toksisiteten helt.

Effekten på piggyvar ble bare undersøkt ved én konsentrasjon (50%) i sjøvann. Det ble ikke tilsatt salter, og høyere konsentrasjoner av avløpsvannet ble ikke testet fordi fisken da ville blitt påvirket av lav saltholdighet. Det ble ikke observert dødelighet eller andre effekter på fisken ved eksponering til 50% avløpsvann i 4 døgn, og  $LC_{50}$ -verdien kan derfor ikke beregnes. Når det ikke ble registrert noen effekter på fisken ved 50% konsentrasjon tyder det på piggyvar ikke er mer følsom for avløpsvannet enn de andre testorganismene.

### 3.3 Nedbrytbarhetstest

Avløpsvannets innhold av løst organisk karbon (DOC) var 76 mg/l. Ved nedbrytbarhetstesten som ble utført i 50% konsentrasjon av avløpsvannet skjedde en langsom reduksjon i DOC-konsentrasjonen gjennom hele eksponeringstiden. Etter 28 døgn var DOC-reduksjonen 32%. Resultatet viser at de løste organiske forbindelsene i avløpsvannet ikke er lett nedbrytbare. Dette har sammenheng med at avløpsvannet har gjennomgått en biologisk rensing, som har fjernet de lett-nedbrytbare forbindelsene slik at bare de mindre nedbrytbare gjenstår.

### 3.4 Test av bioakkumuleringspotensiale

Ved den kromatografiske analysen av avløpsvannets innhold av fettløselige forbindelser ble det ikke påvist noen forbindelser i heksan-ekstraktet, og dermed heller ikke i de ulike fraksjonene etter tynnsjikt-kromatografering. Testen tyder på at avløpsvannet har et ubetydelig innhold av fettløselige organiske forbindelser med potensiale for akkumulering i biota.

## 4. Sammenligning med tidligere karakterisering

En karakterisering av avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs etter til dels samme program som ved den foreliggende undersøkelsen ble utført i 1996 (Källqvist 1996). Innholdet av organisk stoff, målt som kjemisk oksygenforbruk og organisk karbon var meget lik ved de to undersøkelsene. pH-verdien, ledningsevnen og innholdet av total-nitrogen var også like, mens konsentrasjonen av total-fosfor var lavere i den siste prøven enn i 1996 (hhv. 94 og 140  $\mu\text{g/l}$ ). Dette tyder på at det ikke er skjedd vesentlige endringer i avløpsvannets innhold av hovedkomponenter.

Ved undersøkelsen i 1996 viste analysene lave konsentrasjoner av flere harpikssyrer, fettsyrer og steroler. Totalkonsentrasjonene var 0.81 mg/l for harpikssyrer, 0.3 mg/l for fettsyrer og 0.073 mg/l for steroler. I prøven fra januar 2001 ble det ikke påvist noen av disse stoffene. Konsentrasjonene i 1996 var imidlertid nær deteksjonsgrensen for metoden slik den ble utført på prøven fra 2001, så nedgangen i konsentrasjon kan ha vært beskjeden.

Det ble ikke påvist noen potensielt bioakkumulerbare forbindelser i avløpsvannsprøven fra i 2001, mens det i 1996 ble funnet 1.34 mg/l av stoffer med  $\log P_{ow} > 3$ . Samme testmetode ble benyttet ved de begge undersøkelsene. Selv om metoden ikke er helt kvantitativ tyder dette på at innholdet av potensielt bioakkumulerbare stoffer var lavere i 2001. Dette kan ha sammenheng med at innholdet av fettsyrer og harpikssyrer var lavere, fordi disse forbindelsene kan ventes å komme ut i den fettløselige og potensielt bioakkumulerbare fraksjonen ved den kromatografiske separasjonen.

Nedbrytbarhetstestene av prøvene fra 1996 og 2001 viste begge en lav nedbrytningsgrad av organisk stoff. I 1996 var reduksjonen av DOC etter 28 døgn 20 % mot 32 % i 2001.

Ved undersøkelsen i 1996 ble det ikke funnet toksiske effekter på de benyttede testorganismene (alger, krepsdyr og fisk). Den foreliggende undersøkelsen viste samme resultat for prøven fra 2001.

## 5. Diskusjon

Karakteriseringen viser at avløpsvannet fra Norske Skog, Saugbrugs inneholder en del organiske restprodukter, som også gir vannet en brunlig farge. Disse stoffene er til dels ganske stabile som resultatet av nedbrytbarhetstesten viser. Stoffene er trolig ligniner og andre naturlige forbindelser med opprinnelse i tømmer. Det er naturlig at nedbrytbarheten av det organiske stoffet er lav, siden avløpsvannet har gjennomgått biologisk rensing som omfatter både anaerob og aerob nedbrytning før det slippes ut i Tista. Ved at det ikke er påvist bioakkumulerbare forbindelser og at avløpsvannet har ubetydelig toksisk effekt, vurderes innholdet av tungt nedbrytbare organiske forbindelser ikke å representere noen risiko for negative effekter i resipienten. Den lave nedbrytningshastigheten betyr at utslippets oksygenforbruk i resipienten er mindre enn innholdet av TOC og det kjemiske oksygenforbruket kan tyde på.

Innholdet av fettsyrer og harpikssyrer, som også stammer fra treråvaren er lavt. Harpikssyrene bidrar ofte sterkt til toksisiteten av avløpsvann fra treforedlingsindustri (Verta et al. 1996), men det er kjent at de fjernes effektivt ved biologisk rensing (Liu & Lavallée 1996).

Dioksinanalysen viser et lavt innhold av flere kongener av polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner. Totalkonsentrasjonen uttrykt som toksisitetsekvivalenter var 0.31 pg TE/l<sup>2</sup>. Mulige kilder til dioksin i produksjonen er imidlertid ikke kjent. Reaktive klorforbindelser brukes ikke i prosessen. Med den analysemetode som er benyttet var konsentrasjonene nær deteksjonsgrensen for flere av kongenene og resultatet er derfor noe usikkert. Analyselaboratoriet anser at angitte konsentrasjoner kan betraktes som maksimalverdier (Schlabach, pers. med.). Som påpekt i analyserapporten er imidlertid konsentrasjonen betydelig lavere enn hva som er vanlig i avløpsvann fra treforedlingsindustri med klorbleking (>10 pg TE/l). Det fins lite data som kan indikere bakgrunnsnivåer av dioksiner i norske vannforekomster. I forbindelse med undersøkelser i Grenlandsområdet, hvor en følsommere analysemetode ble benyttet, ble det funnet 0.008 pg TE/l i Skienselva oppstrøms kjente punktkilder (Knutzen et al. 2000). Dersom denne konsentrasjonen er representativ for bakgrunnsnivået i Norge er

---

<sup>2</sup> Toksitetsekvivalentene er her angitt etter nordisk modell (Ahlborg et al. 1988). En ny modell utarbeidet av WHO (Van den Berg et al. 1998) gir noe høyere verdier.



altså innholdet i avløpsvannet betydelig høyere enn bakgrunnsnivået. NILU oppgir imidlertid at drikkevannsanalyser utført i Norge, med den analysemetode som er benyttet i denne undersøkelsen viser at nivåene er 0.2-0.3 pg TE/l. Årsaken er at konsentrasjonene av de enkelte kongenene settes lik deteksjonsgrensene ved beregning av toksisitetsekvivalenter (Schlabach pers. med.). Når konsentrasjonen som ble funnet i avløpsvannet er så nær deteksjonsgrensen for metoden er det neppe grunnlag for å anslå økningen i forhold til bakgrunnskonsentrasjonen i resipienten.

Konsentrasjonene av dioksiner/dibenzofuraner er lavere enn hva som kan ventes å medføre akutte eller kroniske toksiske effekter. Ved langtidsforsøk med fisk har man påvist effekter på fiskyngel ned til 38 pg/l, mens det ikke ble funnet effekter ved 1 pg/l (Mehrle et al. 1988). Når det gjelder miljøgifter av denne typen er imidlertid de totale utslippsmengden vel så viktig som konsentrasjonen.

Konsentrasjonen 0.31 pg/l tilsvarer et utslipp av ca. 3 mg TE på årsbasis. Som nevnt ovenfor må dette anses som en maksimumsverdi. Dette vurderes uansett som et lite utslipp. I en utredning om dioksiner i 1994, ble de totale utslippene i Norge estimert til ca. 60 g TE/år (Benestad 1994). Den største kjente utslippskilden til vann i Norge (Norsk Hydro, Porsgrunn) utgjør til 1-2 g TE/år (Knutzen et al. 2000).

Toksisitetstestene tyder på en svak toksisk effekt på alger og krepsdyr i uforynnet avløpsvann, selv om effektene på alger kan være en artefakt som skyldes vannets saltinnhold (se 3.2). Med utgangspunkt i den kjemiske karakteriseringen kan imidlertid innholdet av sink forklare den svake giftvirkningen. Sink er et essensielt metall, men er også toksisk når konsentrasjonen blir for høy. Effekten av sink er avhengig av tilstandsformen, og de frie sinkionene anses for å være mest giftige. Toksisiteten av sink påvirkes derfor av vannkvaliteten, og både uorganisk salter og organisk stoff kan redusere gifteffekten ved å danne komplekser med sink. En undersøkelse i Sørfjorden i 1990 tydet på at veksten av algen *Skeletonema costatum* ble redusert ved konsentrasjoner over ca. 100 µg/l. Den veksthemming som ble registrert i uforynnet avløpsvann kan således ha sammenheng med sinkinnholdet (240 µg/l). I USA har man utarbeidet vannkvalitetskriterier for sink i ferskvann og sjøvann (EPA 1999). I sjøvann er den høyeste konsentrasjon av sink som miljøet kan være eksponert til uten at det oppstår uakseptable effekter satt til 81 µg/l. Det kreves altså ca. 3 gangers fortykning av avløpsvannet for å komme under dette nivå.

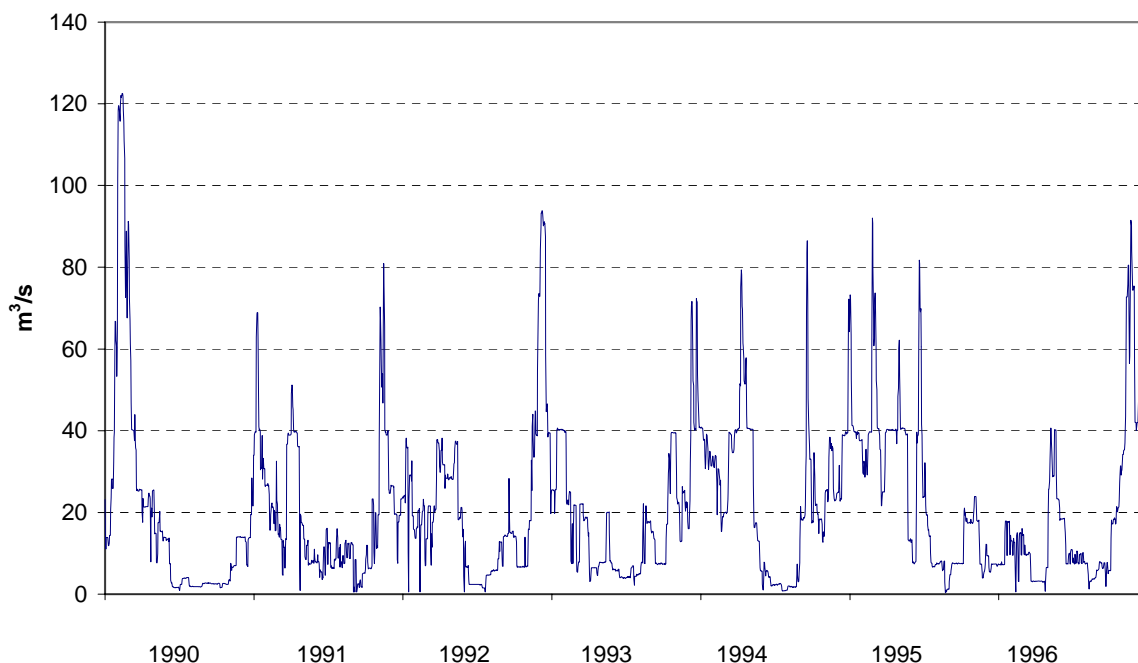
Resultatene av toksisitetstestene tyder på liten risiko for gifteffekter i resipienten. Fordi man må regne med at enkelte organismer kan være mer følsomme enn de som er testet, og at effekter ved langtidseksponering kan opptre ved lavere konsentrasjoner enn hva som gir akutte gifteffekter er det vanlig å benytte usikkerhetsfaktorer for beregning av "null-effektkonsentrasjon" i resipienten (PNEC = predicted no effect concentration) på grunnlag av toksisitetstester med enkeltarter. I samsvar med praksisen fra Danmark (Pedersen et al. 1994), er det foreslått retningslinjer for beregning av PNEC for avløpsvann (SFT 2000). Når man har data fra tester med alger, krepsdyr og fisk er usikkerhetsfaktoren for PNEC<sub>akutt</sub> satt til 10. Usikkerhetsfaktoren tar hensyn til forskjeller i følsomhet hos ulike organismer. PNEC<sub>akutt</sub> beregnes ved å dividere den laveste EC<sub>50</sub>- eller LC<sub>50</sub>-verdien med usikkerhetsfaktoren. For å beregne null-effektkonsentrasjonen for kroniske effekter må man i tillegg ta hensyn til at kroniske effekter vanligvis opptrer ved lavere konsentrasjoner enn akutte effekter. Usikkerhetsfaktoren økes derfor til 20.

Beregninger av PNEC-verdier for utslippet fra Saugbrugs blir usikker fordi EC - eller LC<sub>50</sub>-verdier ikke kan beregnes og derfor bare kan angis som "større enn høyest testede konsentrasjon". Da det ikke ble registrert dødelighet i testen med piggvar som ble utført ved 50 % konsentrasjon kan det antas EC/LC<sub>50</sub>-verdiene for alle organismene er over 100 %. Med dette utgangspunkt kan følgende null-effektkonsentrasjoner beregnes:

$$\text{PNEC}_{\text{akutt}} = \frac{> 100}{10} = > 10 \%$$

$$\text{PNEC}_{\text{kronisk}} = \frac{>100}{20} = > 5 \%$$

Fortynningsbehovet for å komme under  $\text{PNEC}_{\text{kronisk}}$  er således  $< 20$  ggr. Dersom utslippet er på  $0.32 \text{ m}^3/\text{s}$  kreves altså  $< 6.4 \text{ m}^3/\text{s}$  fortynningsvann. I Tista er middelvannføringen ca.  $21 \text{ m}^3/\text{s}$  (1990-1996), men i ekstreme situasjoner kan den være så lav som  $0.35 \text{ m}^3/\text{s}$  (**Figur 1**). Dette betyr at fortynningen normalt vil være tilstrekkelig for å unngå toksiske effekter i nedre delen av Tista. Hvorvidt PNEC-verdiene overskrides ved minstevannføring i elva er avhengig av hvor mye større enn 100 % som EC/LC<sub>50</sub>-verdiene egentlig er. Uansett blir slike beregninger temmelig spekulative når det ikke er påvist markert toksisitet i det ufortynnete avløpsvannet. Fordi avløpsvannets sammensetning avviker fra elvevannets og fortynningsgraden i perioder med liten vannføring er lav, er det imidlertid sannsynlig at utslippet fra Saugbrugs i noen grad preger de biologiske forholdene i elveløpet, selv om det ikke skyldes toksiske effekter. En biologisk feltundersøkelse i utslippsområdet vil kunne avdekke dette. Den fortynning som skjer videre i resipienten gjør at det ikke kan ventes toksiske effekter i Iddefjorden som følge av utslippet fra Saugbrugs.



**Figur 3.** Vannføring i Tista (Tistefossen) 1990-1996.

Avløpsvannets totale gifteffekt kan også uttrykkes som "Toxicity emission factor" eller TEF. TEF er et uttrykk for utslippets totale toksisitetspotensial, uavhengig av resipientforhold og derfor egnet for sammeligninger av ulike utlipp f. eks. innen en bransje. TEF-verdien beregnes ved å multiplisere avløpsvannets toksisitet med utslippsmengden (Q). Dette krever at EC/LC<sub>50</sub>-verdiene omregnes til en enhet (TU) som gir økende verdi med økende giftighet. TU beregnes som:

$$\text{TU} = \frac{100}{\text{EC} / \text{LC}_{50}} \quad \text{med EC/LC}_{50} \text{ angitt som } \% \text{ konsentrasjon}$$

TEF verdien beregnes som:

$$\text{TEF} = \text{TU} * \text{Q} \quad \text{med Q angitt f.eks. som } \text{m}^3/\text{time}$$

Vannføringen i utslippet til Tista er ca. 27000 m<sup>3</sup>/døgn eller 1125 m<sup>3</sup>/time. Siden det ikke kunne fastlegges EC/LC<sub>50</sub>-verdier og disse derfor antas være >100 % kan TEF-verdien angis som < 1125 per time eller < 27000 per døgn.

## 6. Referanser

Ahlborg, U.G. 1989: Nordisk Risk Assessment of PCDDs and PCDFs. Chemosphere Vol. 19, pp. 603-608.

Benestad, C. 1994: Dioksiner. SFT Dokument Nr. 94:04, 74 s.

EPA 1999: National Recommended water quality criteria-Correction. US EPA 822-Z-99-001.

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

Pedersen, F., A. Damborg og P. Kristensen (1994): Industrispildevands miljøfarlighed. Miljøstyrelsen, Miljøprosjekt nr. 260, 74 pp.

Knutzen, J, Molvær, J, Næs, K, Persson, J, Ishaq, R, & Boman, D. 2000: Orienterende undersøkelse av polyklorerte dibenzodioksiner/dibenzofuraner, polyklorerte naftalaner og non-orto PCB i vann fra Skienselva og Grenlandsfjorden 1998-1999, 27 s.

Källqvist, T. 1996: Økotoksikologisk karakterisering av avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs Fabrikker, Halden. Niva rapport 3460-96, 32 s.

Mehrle et al. 1988: Toxicity and bioconcentration of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in rainbow trout. Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 7, pp. 47-62.

SFT 2000: Økotoksikologisk undersøkelse av industriavløp. Økotoksikologisk risikovurdering - Veiledning - Del I. SFT 1750/2000, 79 s.

Van den Berg, et al. 1998: Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health Perspective Vol. 106, pp. 775-792.

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

## **7. VEDLEGG**

# TESTRAPPORT

## Toksisitet marine alger *Skeletonema costatum*

NIVA metode K6

Norsk  
Institutt  
for  
Vannforskning

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



**Teststoff:** Avløpsvann  
Kunde: Norske skog, Saugbrugs  
Adresse: 1756 Halden

**Lab. kode:** B398/1  
Prøve mottatt: 29.01.01

### Testbetingelser

**Testmetode** ISO 10253: Marine algal growth inhibition test  
**Organisme:** *Skeletonema costatum* NIVA BAC1  
**Testparameter:** Veksthastighet fra start til 72 timer  
**Stamkultur:** Semi-kontinuerlig i nat. sjøvann +10% Z8 vekstmedium (Staub 1961)  
**Start dato:** 29.01.01  
**Konsentrasjoner:** 100, 56, 32, 18, 10, 5.6, 3.2, 1.8 %  
**Test medium:** ISO 10253  
**Forbehandling av prøve** Saltet opp til "sjøvann", membranfiltrert 0,45µ filter  
**Inkuberingsutstyr:** Gyngebord  
**Dyrkingsflasker:** 100 ml ståkolber med 50 ml medium  
**Lys:** Ca. 75 mE m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, kontinuerlig fra dagslys-type lysstoffrør  
**Temperatur:** 21,2 – 21,9 °C  
**pH i kontroll** Start : 8,0 Slutt: 8,8  
**pH i høyeste konsentrasjon** Start : 7,7 Slutt: 8,8  
**Vekstmåling:** Coulter Multisizer  
**Beregning av EC<sub>50</sub> \*** Probit-transformering og lineær regresjon av probit-verdier mot log konsentrasjon  
**Beregning av NOEC \*** t-test (p<0.01)


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

Parameter	Enhet	EC <sub>50</sub>	95% konf. int.	EC <sub>10</sub>	95% konf. int.	NOEC
Veksthastighet	%	> 100	-	ca. 100		-

Oslo, 15.02.01

Utført av: Randi Romstad

Testansvarlig:

  
Torsten Källqvist

\* EC<sub>50</sub> = Den konsentrasjon som gir 50% reduksjon av testparameteren i forhold til kontrollkulturer

\* NOEC = Høyeste testede konsentrasjon uten signifikant effekt

Denne testrapport får kun kopieres i sin helhet og uten endringer  
Resultatene gjelder bare for den testede prøven

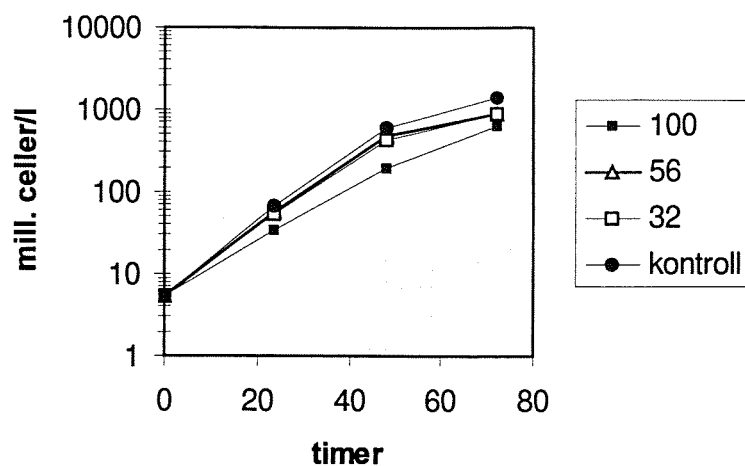


Fig. 1. Vekstkurver for *Skeletonema costatum* i ulike konsentrasjoner av avløpsvann.

#### Referanser:

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

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

TEST: K6  
 COMPOUND: avløpsvann Saugbrugs  
 TEST ALGA: *Skeletonema costatum*  
 INOCULUM: 5,3 mill. cells/l

Date: 1.2.01  
 Lab. code: B398  
 Medium: ISO

		Day 1	Day 2	Day 3	Area	Area %	G. rate	G. rate %
Conc.	Hours: %	23,5 mill/l	48 mill/l	72 mill./l				
100	"	34,0	182	637	12554	39	1,60	87
100	"	35,0	200	640	13051	40	1,60	87
100	"	34,0	195	613	12581	39	1,58	86
56	"	55,0	431	906	22324	68	1,71	93
56	"	60,0	443	866	22255	68	1,70	92
56	"	55,0	534	872	24414	75	1,70	92
32	"	54,0	412	988	22824	70	1,74	95
32	"	52,0	414	812	20712	64	1,68	91
32	"	52,0	467	914	23221	71	1,72	93
18	"	52,0	370	841	19993	61	1,69	92
18	"	50,0	385	935	21437	66	1,72	94
18	"	51,0	396	937	21752	67	1,72	94
10	"	51	369	853	20089	62	1,69	92
10	"	55	382	847,0	20428	63	1,69	92
10	"	49	364	868	20100	62	1,70	92
5,6	"	53	409	826	20783	64	1,68	91
5,6	"	52	423	857	21470	66	1,70	92
5,6	"	55	438	910	22542	69	1,72	93
3,2	"	56	463	858	22548	69	1,70	92
3,2	"	55	468	861	22682	70	1,70	92
3,2	"	57	482	989	24605	75	1,74	95
Control		63,0	584	1050	27955	86	1,76	96
		65,0	534	1558	32886	101	1,89	103
		67,0	647	1423	34054	104	1,86	101
		68,0	654	1295	32712	100	1,83	99
		69,0	681	1823	39727	122	1,95	106
		65,0	599	1039	28234	87	1,76	95

## MEAN VALUES

		%						
100,00	Mv:	34,33	192,33	630,00	12729	39,05	1,59	86,39
	St. d.	0,47	7,59	12,08	228	0,70	0,01	0,35
56,00	Mv.	56,67	469,33	881,33	22998	70,56	1,70	92,46
	St. d.	2,36	45,99	17,61	1002	3,07	0,01	0,36
32,00	Mv.	52,67	431,00	904,67	22252	68,27	1,71	92,88
	St. d.	0,94	25,47	72,15	1101	3,38	0,03	1,46
18,00	Mv.	51,00	383,67	904,33	21061	64,61	1,71	92,91
	St. d.	0,82	10,66	44,79	766	2,35	0,02	0,91
10,00	Mv.	51,67	371,67	856,00	20206	61,99	1,69	91,94
	St. d.	2,49	7,59	8,83	157	0,48	0,00	0,19
5,60	Mv.	53,33	423,33	864,33	21599	66,26	1,70	92,10
	St. d.	1,25	11,84	34,68	724	2,22	0,01	0,72
3,20	Mv.	56,00	471,00	902,67	23278	71,42	1,71	92,86
	St. d.	0,82	8,04	61,06	940	2,88	0,02	1,20
Control	Mv.	66,17	616,50	1364,67	32595	100,00	1,84	100,00
	St. d.	2,03	49,44	277,12	3951	12,12	0,07	3,66
	Coefficient of variation in controls (%):				12,12		3,66	

TEST: K6  
 COMPOUND: avløpsvann Saugbruk  
 TEST ALGA: *Skeletonema costatum*  
 INOCULUM: 5,3 mill. cells/l

Date: 1.2.01  
 Lab. code: B398  
 Medium: ISO

	Hours:	Day 1	Day 2	Day 3	Area	Area %	G. rate	G. rate %
Conc.	%	mill/l	mill/l	mill./l				
1,8	"	63,0	540	1013	26444	81	1,75	95
1,8	"	60,0	489	1155	26839	82	1,79	97
1,8	"	62,0	444	1216	26528	81	1,81	98
Control		65,0	584	1050	28003	86	1,76	96
		65,0	534	1558	32886	101	1,89	103
		67,0	647	1423	34054	104	1,86	101
		68,0	654	1295	32712	100	1,83	99
		69,0	681	1823	39727	122	1,95	106
		65,0	599	1039	28234	87	1,76	95

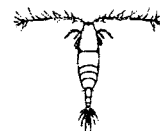
## MEAN VALUES

%

1,80	Mv:	61,67	491,00	1128,00	26603	81,60	1,79	96,87
	St. d.	1,25	39,22	85,05	170	0,52	0,03	1,39
	Mv.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	St. d.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	Mv.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	St. d.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	Mv.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	St. d.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	Mv.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
	St. d.	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00
Control	Mv.	66,50	616,50	1364,67	32603	100,00	1,84	100,00
	St. d.	1,61	49,44	277,12	3941	12,09	0,07	3,66
	Coefficient of variation in controls (%):				12,09		3,66	



# TESTRAPPORT



Norsk  
Institutt  
for  
Vannforskning

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

**Akutt toksisitet**  
*Acartia tonsa*  
NIVA metode K13

**Teststoff:** Avløpsvann  
**Kunde:** Norske Skog Saugbrugs  
**Adresse:** 1756 Halden

**Lab. kode:** B398  
Prøve mottatt 29.01.01

**Test metode** ISO/DIS 14669 Water-Quality - Determination of acute lethal toxicity to marine copepods (Copepoda, Crustacea)

**Test organisme** *Acartia tonsa*, Opprinnelse: Havforskningslaboratoriet, Helsingør. Stamkultur i naturlig sjøvann, med *Rhodomonas baltica* som før

**Utviklingsstadium** Copepode, alder 17-30 døgn

**Testperiode** 30.01 – 1.02.01

**Fortynningsvann** Sjøvann fra 40 m dyp i Oslofjorden ved Solbergstrand. Saliniteten justert til 32 ‰

**Testkonsentrasjoner** 10 – 100 %

**Antall enheter** 5 kar for hver konsentrasjon med 5 - 8 dyr pr. kar.

**Testbeholdere** polyeten begere

**Temperatur** 19.3 – 20.3 °C

**pH i kontroll** Start: 7.89 Slutt: 8.14

**PH ved høyeste kons.** Start: 7.78 Slutt: 8.47

**Oksygenmetning 48 t** Kontroll: 97.7 % Høyeste konsentrasjon: 95.5 %


**Beregning av LC<sub>20</sub>\*** Manuelt fra responskurven (fig. 1).

## Resultater

Tid	Enhet	LC <sub>50</sub>	95% Konf. int.	LC <sub>20</sub>	0% Effekt	100% Effekt
48 t	%	>100	-	ca. 85	56	>100

Utført av: Åse Bakketun

Testansvarlig:

  
Torsten Høllqvist

- LC<sub>20</sub> = Den konsentrasjon som gir 20% dødelighet av testorganismer.

Denne testrapport får kun kopieres i sin helhet og uten noen form for endringer. Testresultatene gjelder kun for den prøve som er testet.

# Norsk institutt for vannforskning

Tabell 1. Observert dødelighet av *Acartia tonsa* etter 24 og 48 timer med avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs.

Konsentrasjon	Antall dyr	Antall døde 24 timer	Antall døde 48 timer	Prosent overlevelse, 48 t
Kontroll	76	0	6	92.1
10 %	26	0	1	96
18 %	21	0	0	100
32 %	26	1	1	96
56 %	22	0	0	100
100 %	24	0	7	71

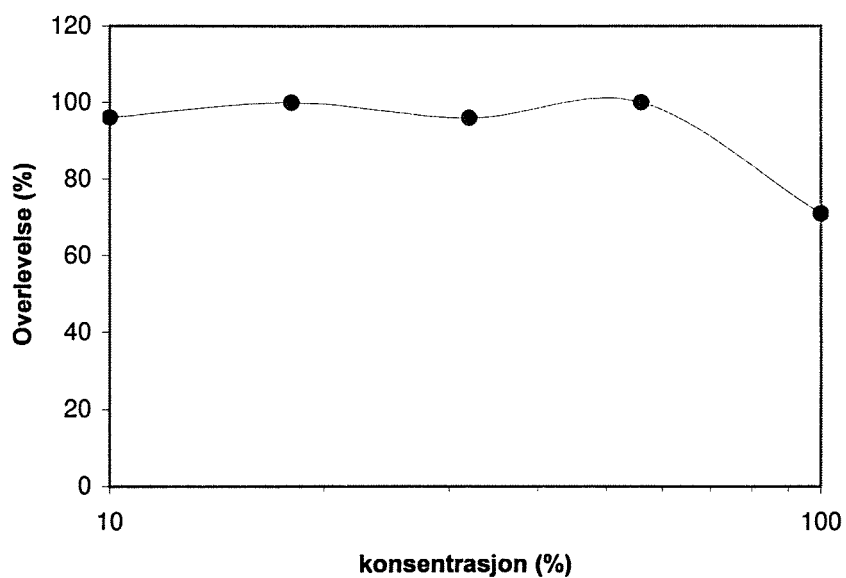


Fig. 1. Responssdiagram for effekt av avløpsvann fra Norske Skog Saugbrugs på overlevelse av *Acartia tonsa* etter 48 timer.

# TEST RAPPORT

## Akutt toksisitet - juvenil Piggvar (Semistatisk eksponering) *Scophthalmus maximus*

<b>Teststoff:</b>	<b>Avløpsvann</b>	<b>Lab. kode:</b>	<b>B398/1</b>
Kunde:	Norske Skog, Saugbruk AS	Prøve mottatt:	29.01.01
Adresse:	1756 Halden		

### Testmetode

Testen er utført i overensstemmelse med utkastet til PARCOM toksistets test slik det er beskrevet av Phil McWilliams, TERRA Environmental Laboratory A/S 1994 i "Draft procedure, Acute test with juvenile turbot, *Scophthalmus maximus*", testen bygger på "OECD Guidelines for testing of chemicals" (No. 203; Fish, acute toxicity test).

### Testorganisme

Juvenile Piggvar (*Scophthalmus maximus*), med middelvekt 6.0 g og middel lengde 6.9 cm. Fisken var hentet fra Tinfos Aqua A/S i Rogaland. Godkjennelse av bruk og transport av piggvar ble gitt 2 november 1995 av Torill Malmstrøm, Fylkesveterinæren for Oslo, Akershus og Østfold.

### TEST BETINGELSER

Test metode:	Draft PARCOM test Akutt test på juvenile piggvar
Test organisme:	Piggvar <i>Scophthalmus maximus</i>
Test parameter:	Mortalitet observert hvert døgn i 4 døgn.
Opprinnelse av fisk:	Tinfos Aqua, Piggvar klekket i uke 32
Ankomst Solbergstrand:	Piggvar ankom Solberstrand 21.09.01
Start dato:	29.01.01
Test konsentrasjoner:	50 %, limit test
Preparation of solutions	Avløpsvannet ble blandet i forhold 1:1 med sjøvann direkte i akvarium
Test medium:	20 m sjøvann fra Drøbak
Test vessels:	36 l glass akvarium plassert i et temperaturkontrollert vannbad
Test betingelser	
Lys:	12h lys : 12 h mørke med dagslys type lysstoffrør
Temperatur:	Målt med termometer i akvariet 13.2-14.8 °C.
pH:	kontroll: start: 7.9 slutt: 8.2, høyeste konsentrasjon: start: 7.9 slutt: 8.3
Oksygen:	>70% metning i alle kar under hele forsøket. Fordi teststoffet er et avløpsvann med høyt innhold av organisk materiale ble de luftet i alle akvarier.
Salinitet i kontroll:	i kontroll: 3.25 % S, i høyeste konsentrasjon: 1.81 % S
Calculation of LC <sub>50</sub> *	Kumulativ prosent mortalitet er plottet mot log konsentrasjon på log papir. LC50 beregnes grafisk eller statistisk med Probit metoden når mulig.
Calculation of NOEC **	t-test (p<0.05)

\*LC<sub>50</sub> = Den konsentrasjon som gir 50% dødelighet av testorganismen

\*\* NOEC = Høyeste testede konsentrasjon uten signifikant effekt

Denne rapport får kun kopieres i sin helhet og uten noen form for endring.  
 Testresultatene gjelder kun for den prøve som er testet.

### Test materiale

Testmateriale ble levert som en ferdigblandet døgnsprøve samme dag som oppstart av testen i 25 L plastdunker.

### Utførelse

Forsøket ble utført i 36 l glassakvarier med 20 l vann og 10 fisk i hver konsentrasjon. Konsentrasjoner testet var 50 % (limit test). Testfiskene ble overført til ny løsning hvert døgn (semistatisk metode) og forsøket pågikk i 4 døgn. Fiskemengden i forsøket var på 3 g fisk per liter. Dette er > 1.0 g fisk per liter som er foreskrevet i standarden. Da det ikke ble observert noen effekter på fisken har avviket i fiskemengde neppe hatt noen innflytelse på resultatet. Konsentrasjonen av løst oksygen ved vannskift var >70 % av metningskonsentrasjonen. Fisken ble observert hvert døgn. Temperaturen ble målt i området 13.2-14.8 °C, dette er innenfor 2 °C intervallet som standarden forutsetter.

### Resultater

Det ble ikke observert dødelighet eller andre toksiske effekter på fisken. Tabell 1 angir % dødelighet og estimert LC50.

#### Avvik fra protokoll

Fiskemengden var 3 g/l (skulle hva vært <1 g/l), det er usannsynlig at dette har hatt noen betydning for resultatet av testen.

Tabell 1. Kumulativt antall (%) døde fisk ved forskjellig eksponeringstid og konsentrasjon. LC50 ved ulike tidspunkt angitt nederst i tabellen.

Konsentrasjon (mg/l)	Timer			
	24	48	72	96
0	0	0	0	0
50 %	0	0	0	0
LC50 %	>50	>50	>50	>50

### Konklusjon

Testresultatene er summert i tabell 2. Fordi ingen konsentrasjon ga dødelighet er det ikke mulig å beregne en LC50 for Avløpsvannet fra Norske Skog Saugbruk. NOEC kan også antas å være større enn høyeste testede konsentrasjon.

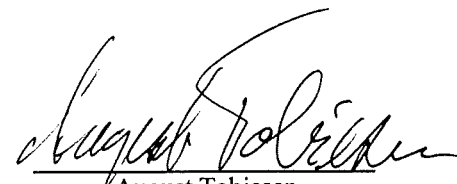
Tabell 2. Testresultater med Avløpsvann (Norske Skog Saugbruk)

Test parameter	Benevnelse	LC50	NOEC	LOEC*
Mortalitet	%	>50	>50	>50

\*LOEC er Lowest concentration with effect

Testen utført av: August Tobiesen

Testansvarlig:



August Tobiesen

**Test rapport**

**Biologisk nedbrytning**  
**av**  
**avløpsvann**

**NIVA STUDIE NR. B398/1**

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

---

Biologisk nedbrytning i ferskvann  
av  
avløpsvann

**NIVA STUDIE NR. B398/1**

Dato for start: 29. januar 2001

Dato for avslutning: 7. mars 2001

Oppdragsgivers adresse:

Norske Skogindustrier ASA  
Saugbrug  
1756 Halden  
NORGE

Testing og rapportering utført av:

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

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

Rapport utgitt 10.03.2001

**GVP, i overensstemmelse med kvalitetskrav**

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

Forskningsleder:  \_\_\_\_\_

Torsten Källqvist  
Forskningsleder, Økotoksikologi  
Norsk Institutt for Vannforskning

Dato: 2/4-2001

---

# 0. Innhold

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

---



# 1. Sammendrag

Avløpsvann, tatt den 29.01. 2001 av bedriften, er testet med hensyn til biologisk nedbrytning i ferskvann ved 20 °C over 28 døgn.

Nedbrytningen ble undersøkt som reduksjon i løst organisk karbon, (DOC) etter metode ved analyse av oppløst organisk karbon (DOC) 1. utgave 1996 (ISO 7827:1994)

Testen ble utført ved 50 % konsentrasjon av avløpsvann (1:2 fortykning i testmedium). Det ble oppnådd en DOC-reduksjon på 32 % etter 28 døgn. Utviklingen i nedbrytningsforløpet for denne testprøven indikerer at det organiske materialet i avløpsvannet er tyngre nedbrytbar.

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

Det er ikke påvist at stoffer i avløpsvannet har hemmet nedbrytningen av organisk materiale. DOC-rest i giftighetskontrollen etter 7 og 14 døgn samsvarer godt med konsentrasjon i testprøven ved tilsvarende inkubasjonstid.

## 2. Innledning

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

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

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

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

## 3. Materiale og testbetingelser

### 3.1 Teststoff

Identifikasjon:	B398-1
Prøve merket:	Avløpsvann tatt i perioden umiddelbart før test.
Utseende:	"Mørk rød-brun" væske
Dato mottatt:	29. januar 2001
Lagringsbetingelser:	Delprøve ble frosset og oppbevart -20 °C for eventuell retest.

---

## 3.2 Testbetingelser

### 3.2.1 Apparatur

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

### 3.2.2 Test medium

Testmediet ble preparert individuelt til forskjellige testløsningene. Per liter ferdigblandet løsning ble det tilsatt 10 ml av bufferløsning A, og én ml fra hver av stamløsningene B, C og D. Fra stamløsningen med ammoniumklorid ble det tilsatt 0,5 ml som bidrar med 1,3 mg N/l testløsning. Surhetsgraden ble målt til pH 7,5.

### 3.2.3 Inokulum

Podematerialet (inokulum) ble produsert i en biologisk aktivslam simuleringsenhet (OECD, Husmann unit), dyrket på syntetisk kloakkvann (2) (Syntho), I 8 dagers perioden før teststart ble det også dosert kommunalt avløpsvann hentet fra målestasjonen i Jaabeksgate.

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

Slamkonsentrasjon ble bestemt til 5,6 g/l STS. Innholdet av heterotrofe bakterier i preparert slam ble bestemt til  $1.2 \times 10^7$  (CFU) per mg STS.

### 3.2.4 Preparering av testløsning

Det ble preparert en 5 liter porsjon med testløsningen ved å blande 2,5 l avløpsvann sammen med ca. 2,3 l destillert vann i en 5 l målekolbe. Det ble så tilsatt 50 ml bufferløsning A, 5 ml fra hver av stamløsningene B, C og D og 2,5 ml av ammoniumløsning A-a. Etter god blanding ble pH målt til 7,5. Det ble så 26.8 ml suspensjon av podematerialet og til slutt etterfylt med destillert vann til volummerket. Testløsningen ble fordelt i to erlenmeyerflasker på 3 l, med ca. 2 liter i hver. Fortynningen av avløpsvannet i testløsningen var 1:2 (50 %).

### 3.2.5 Preparering av inokulert testmedium (blank)

I en 3 liters målekolbe ble det fylt ca. 2,8 l testmedium, som ble tilsatt 16,1 ml inokulumsuspensjon og til slutt fylt etter med testmedium til 3 liters merket.

Inokulert testmedium ble fordelt i 2 flasker med ca. 1,1 liter i hver. En delprøve fra hver flaske ble filtrert for DOC-analyse.

---

### 3.2.6 Preparering av referanse medium

Referanseløsningen ble preparert av testmedium tilsatt 5 ml stamløsning av anilin (258,7 mg/100) og 2,7 ml inokulumsuspensjon til en 500 ml porsjon.

Denne flasken ble inkubert for å kontrollere gyldighet av testen og som referanse til giftighetstesten.

### 3.2.7 Preparering av giftighetskontroll

Til 495 ml ferdig preparert testløsning (3.2.4.) ble det tilsatt 5 ml stamløsning av anilin (målt i en 500 ml målekolbe) Løsningen ble overført til en erlenmeyerflaske og inkubert sammen med de andre løsningene.

## 3.3 Inkubasjonsbetingelser

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

## 3.4 Uttak av testflasker for DOC analyse

En delporsjon ble tatt ut fra hver flaske ved start og filtrert gjennom forvasket membranfilter. Etter hvert prøveuttak ble totalvekten registrert for å holde kontroll med vekttap ved fordamning.

Umiddelbart foran hvert prøveuttak, (med unntak etter 28 døgn) ble det tilsatt destillert vann som kompensasjon for det væsketapet som hadde funnet sted i ukeperioden. Mengden ble kontrollert ved bruk av analysevekt.

## 3.5 Løst organisk karbon (DOC)

Løst organisk karbon (DOC) i testløsningene ved start, intermediært og ved angitt slutt, ble analysert med Dohrmann DC 190. (Forbrenning ved  $680^\circ\text{C}$ , med platina som katalysator, TC/TOC analyser). Prøver fra de forskjellige testløsningene ble filtrert gjennom membranfilter ( $0,45\ \mu\text{m}$ ). Prøvene ble konserverte med 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 ml/100 ml prøve, og lagret ved  $2-4^\circ\text{C}$  til analyse ble utført.

## 3.6 Godkjent test

Den prosentvise bionedbrytningen av referankestoffet skal være minst 60 % etter 14 døgn ved 20 til  $25^\circ\text{C}$ . Det skal heller ikke bli observert en påviselig hemning av DOC-reduksjonen i giftighetkontrollen.

## 3.7 Beregning av analyse data

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

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

$D_t$  = Nedbrytningsgrad av testprøven i prosent.

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

---

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

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

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

Den samme beregningsmåten er benyttet for referanseprøven og for giftighetskontrollen.

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

## 4. Resultater

### 4.1 Nedbrytning av avløpsvannet

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

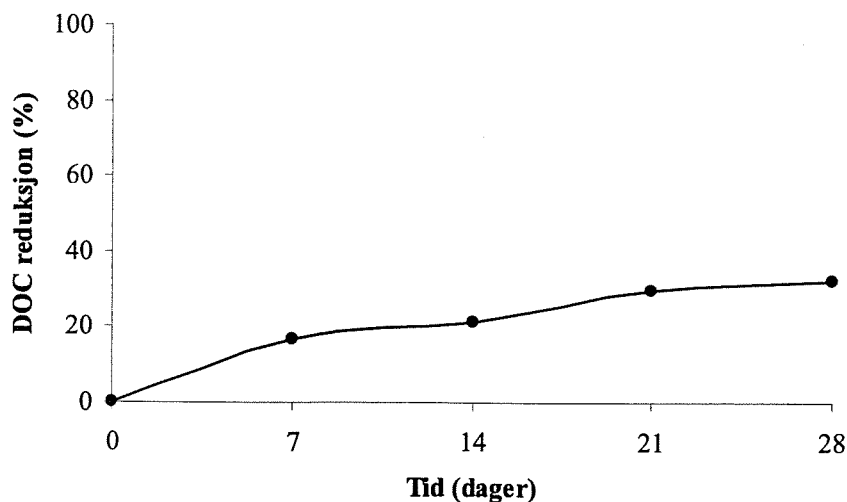
Alle analyserte data er vist i tabell 2 i vedlegg 1.

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

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

Inkubasjon (dager)	0	7	14	21	28
DOC-reduksjon (%)	0	17	21	30	32

Figur 1, Grafisk fremstilling av nedbrytningen av avløpsvannet.

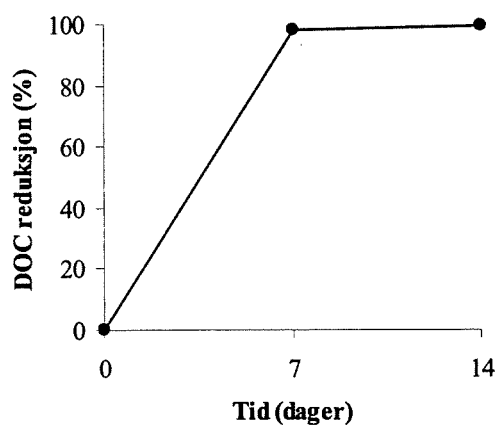


De oppnådde resultater viser en relativt langsom og jevn reduksjon i DOC under testperioden. Den beskjedne reduksjonen som ble registrert fra 21. til 28. døgn, viser at nedbrytningen hadde tilnærmet stagnert. Utviklingen i nedbrytningsforløpet for denne testprøven indikerer at det organiske materialet i avløpsvannet er tyngre nedbrytbar.

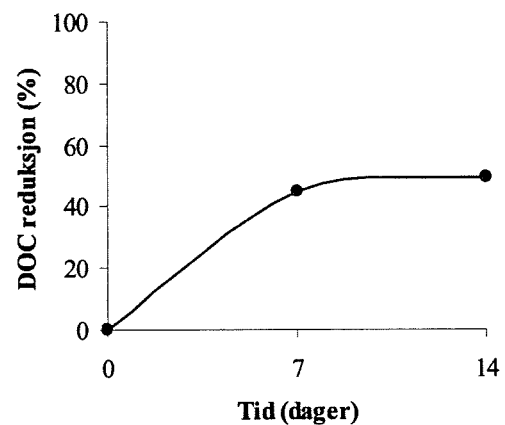
## 4.2 Nedbrytning av referansestoff og giftighetskontroll

Nedbrytningen av anilin og giftighetskontroll ble utført parallelt med hovedtesten. Data er vist i vedlegg 1. Utviklingen i DOC reduksjon er vist grafisk i figur 2a og 2b. DOC-reduksjonen av anilin tilfredsstiller kravet (70%) for gyldighet med god margin, da det ble registrert tilnærmet fullstendig nedbrytning av anilin. Det ble heller ikke påvist hemmende virkning i 50 % avløpsvann.

Figur 2, a) Referansekontroll



Figur 2, b) Giftighetskontroll



## 5. Referanser

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

## 6. Vedlegg

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

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

DOC data fra nedbrytbarhetstesten av avløpsvann.

Medium	Flaske	Startverdi	Incubasjon (dager)			
		0	7	14	21	28
Inokulum	C1	Co	Ct	Ct	Ct	Ct
	C2	0.8	2.1	1.6	1.7	1.2
	Cmv.	0.8	1.9	1.6	1.6	1.2
Teststoff.	A1a	Ao	At	At	At	At
	A1b	39.5	32.5	31.6	28.2	26.9
	A2 a	38.4	34.8	(38.4)*	28.6	26.3
	A2 b					28.3
	Amv.	38.95	33.65	31.60	28.40	27.17
DOC korrigeret for blankverdi		38.15	31.75	30.00	26.80	25.97
DOC-reduksjon (%)		0	17	21	30	32

\*= ikke akseptert verdi.

Ao = DOC i inoculert medium med teststoff ved tid 0

At = DOC i inoculert medium med teststoff ved tid t

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

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

Tabell 3. Data for referansestoff og giftighetskontroll

#### Referansekontroll

Medium	Flaske	Startverdi	Incubasjon (dager)	
		0	7	14
Inokulum	C1	Co	Ct	Ct
	C2	0.8	2.1	1.6
	Cmv.	0.8	1.7	1.6
Ref.stoff.	A1a	Ao	At	At
	A1b	22.1	2.7	1.9
	A2 a	22.10	2.70	1.90
DOC korrigeret for blankverdi		21.30	0.80	0.30
DOC-reduksjon (%)		0	98	99

#### Giftighetskontroll

Medium	Flaske	Startverdi	Incubasjon (dager)	
		0	7	14
Inokulum	C1	Co	Ct	Ct
	C2	0.8	2.1	1.6
	Cmv.	0.8	1.7	1.6
Ref.stoff.	A1a	Ao	At	At
	A1b	20	34	30.9
	A2 a	39		
Sum		59.00	34.00	30.90
DOC korrigeret for blankverdi		58.20	32.10	29.30
DOC-reduksjon (%)		0	45	50

## 6.2 Kjemikalier og tramløsninger anvendt i testen

### Stamløsninger til testmedium

(a)	Kalium dihydrogen ortofosfat, $\text{KH}_2\text{PO}_4$	8.50 g
	Dikalium hydrogen ortofosfat, $\text{K}_2\text{HPO}_4$	21.75 g
	Dinatrium hydrogen ortofosfat dihydrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.40 g
	Ammonium klorid, $\text{NH}_4\text{Cl}$	0.50 g

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

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

Løses i destillert vann og lages til 1 liter.

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

Løses i destillert vann og lages til 1 liter.

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

Løses i destillert vann og lages til 1 liter.

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

### Preparering av mineral testmedium

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

Norsk  
 Institutt  
 for  
 Vannforskning

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

## Bioakkumulering TLC-GC/FID metode

<b>Test komponent:</b>	<b>Avløpsvann</b>	<b>Lab kode:</b>	<b>B398/1</b>
<b>Oppdragsgiver:</b>	<b>Norske Skog, Saugbruksforeningen</b>	<b>Prøve mottatt:</b>	<b>29.01.01</b>
<b>Adresse:</b>	<b>1756 Halden</b>	<b>Test periode:</b>	<b>januar/februar 2001</b>

### Bestemmelse av potensielt bioakkumulerbart materiale i avløpsvann.

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

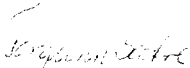
Analysemetode:

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

Prøvene ble ekstrahert ufortynnet. I GC-kromatogrammene er det ikke påvist komponenter i det bioakkumulerbare området.

Surt ekstrakt	Kons. før TLC fraksjonering (mg/l)	Kons. Fraksjon 1 ved applikasjonsone TLC (mg/l)	Kons i fraksjon 2, $\log P_{\text{ow}} > 5.7$ (mg/l)	Kons i fraksjon 3, $3.8 < \log P_{\text{ow}} < 5.7$ (mg/l)	Kons i fraksjon 4, $\log P_{\text{ow}} < 3.8$ (mg/l)
B398/1 n.d = ikke påvist	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

NIVA 190201

  
 Torgunn Sætre



Vedlegg

## **METODE FOR BESTEMMELSE AV POTENSIELT BIOAKKUMULERBARE SUBSTANSER.**

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

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

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

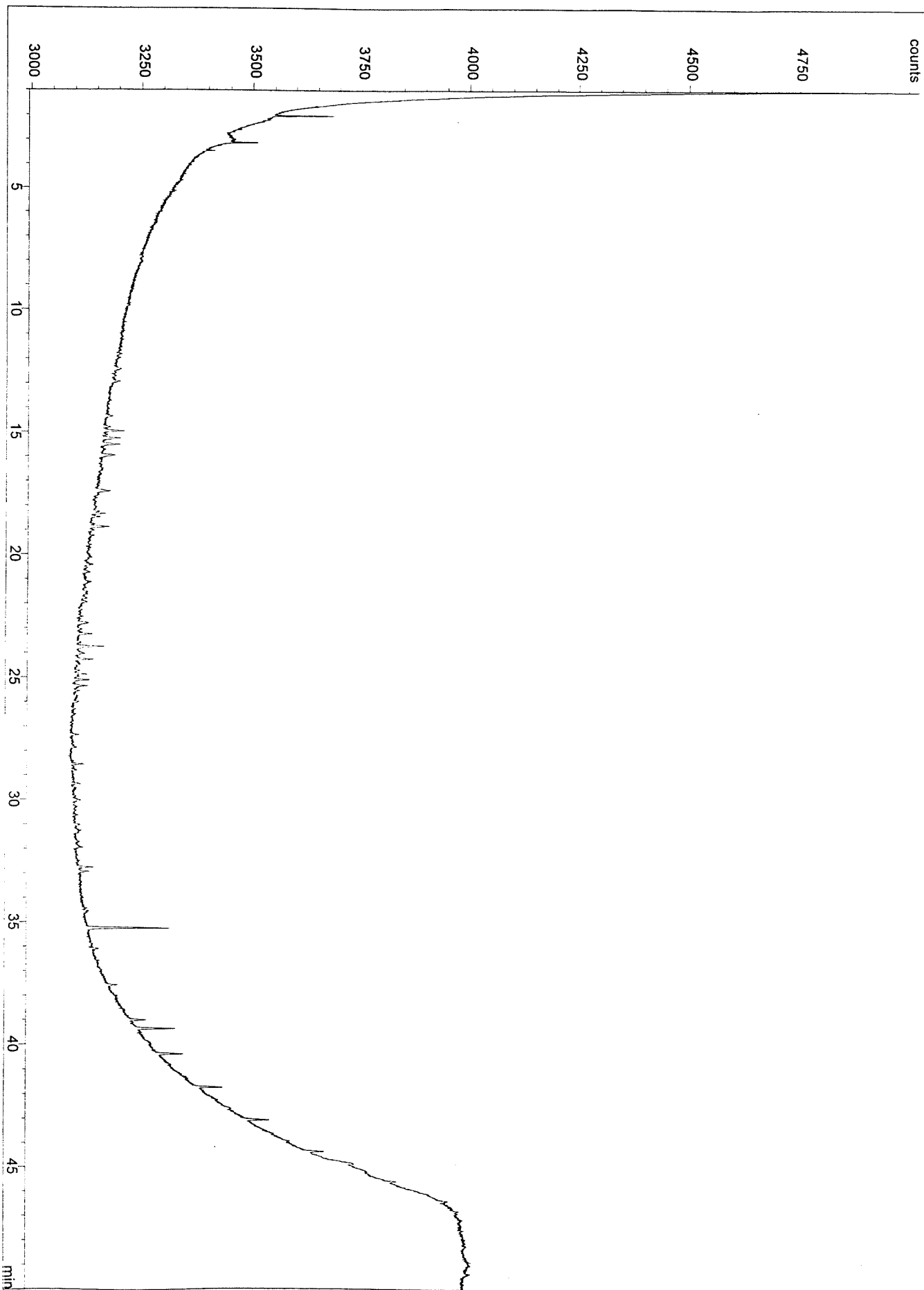
Testbetingelser ved GC analysen:

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

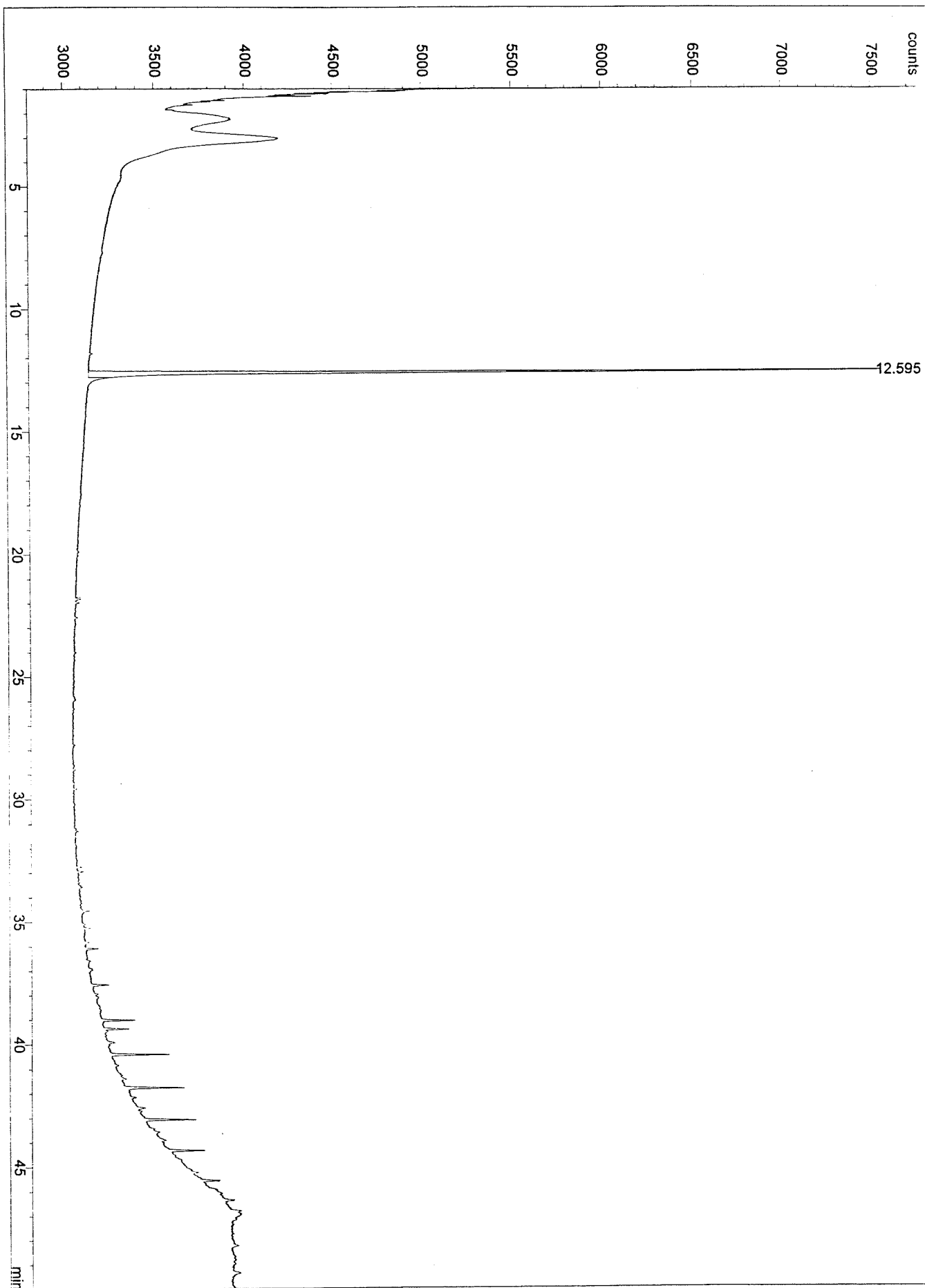
Program:  
Starttemp. 60 °C, henstand 2 min  
Oppvarmingshastighet 5 °C/min  
Sluttemp. 280 °C, henstand 8 min.  
Injektor temperatur: 260 °C  
Detektor temperatur: 350 °C  
Ytre standard n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>  
Indre standard n-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>

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

Current Chromatogram (s)  
FID1A, (010212020F2101.D)

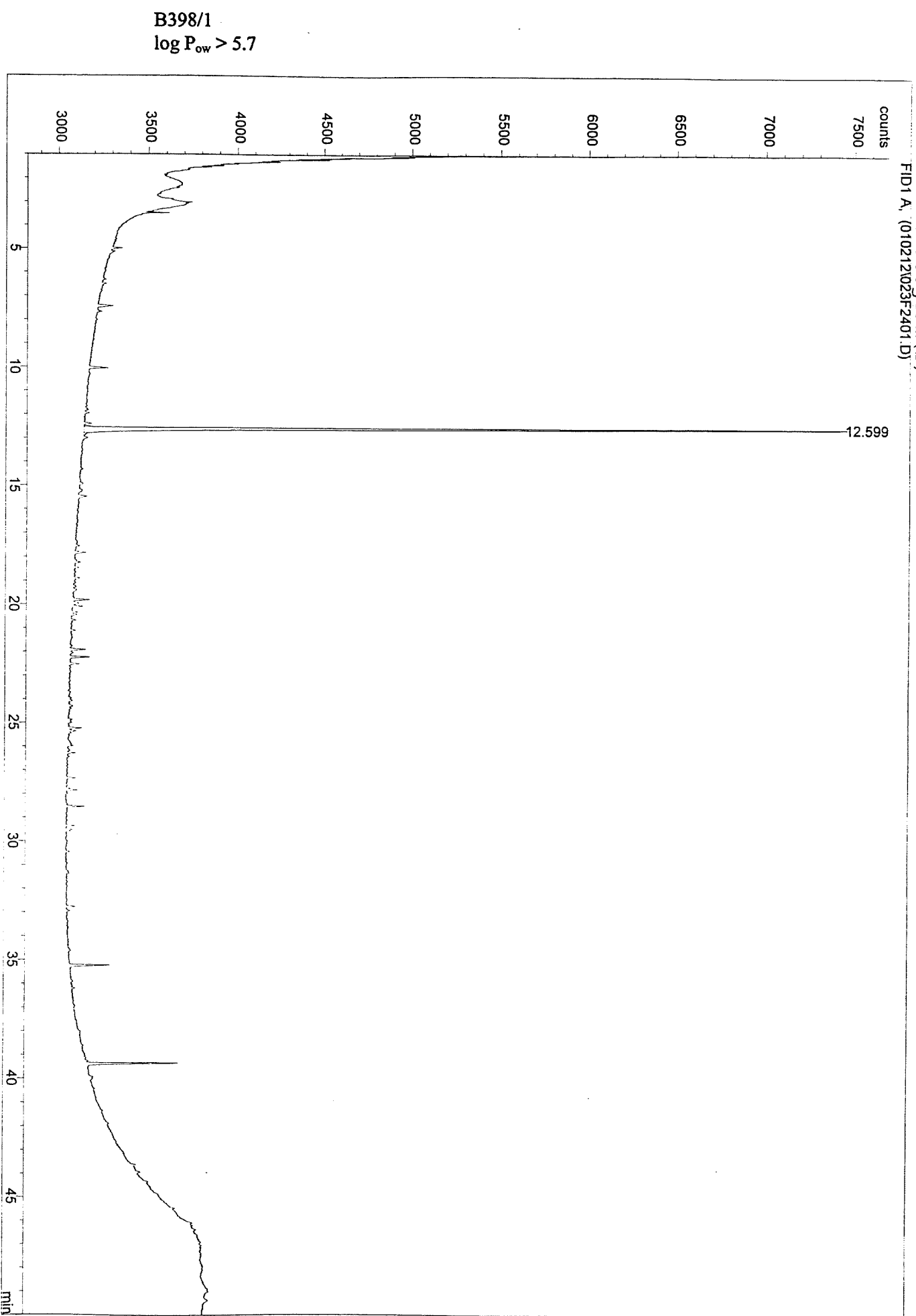


B398/1  
For TLC



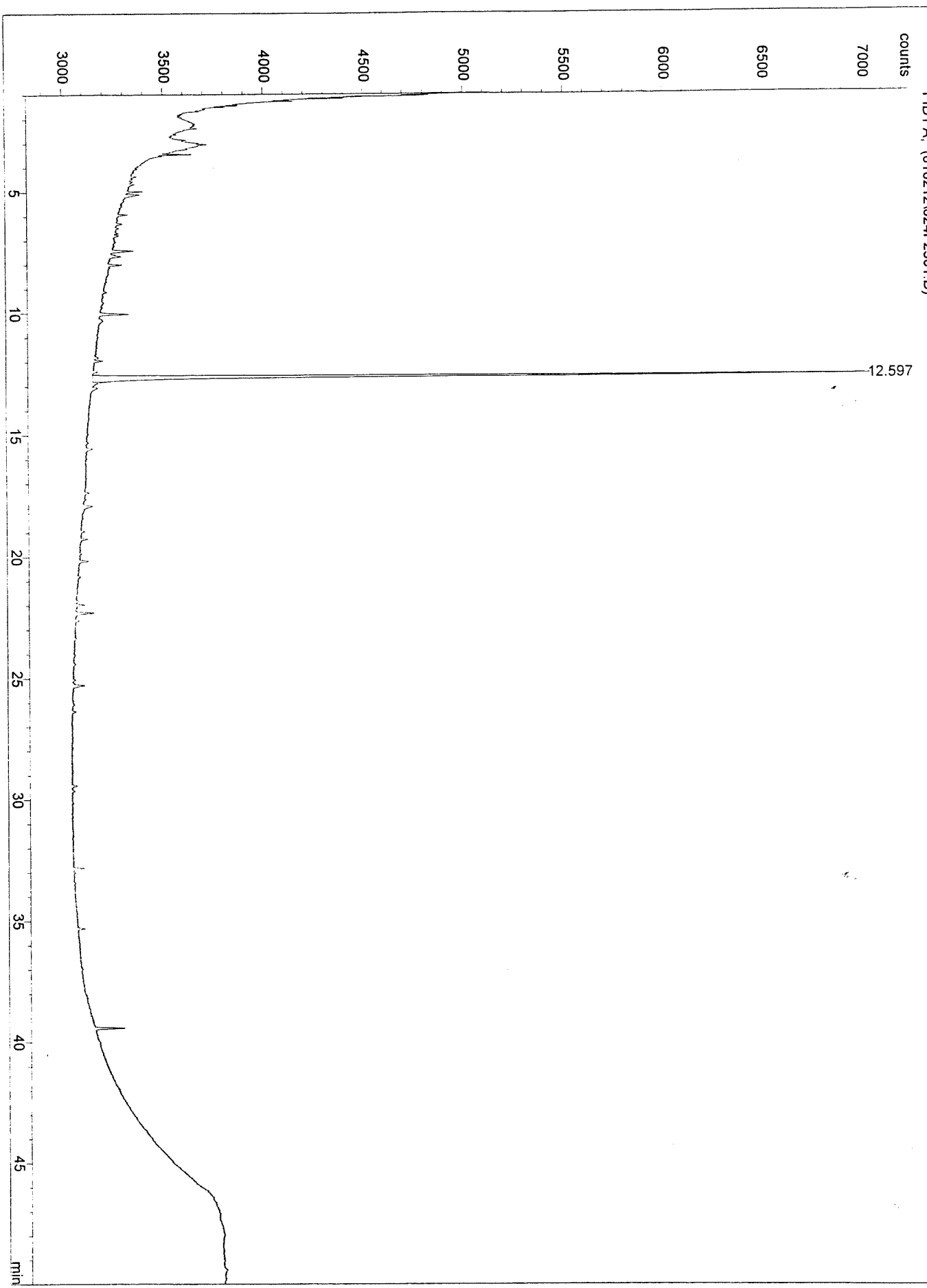
398/1  
Applikasjons sone

Current Chromatogram (s)  
FID1 A, (010212023F2401.D)



B398/1  
log P<sub>ow</sub> > 5.7

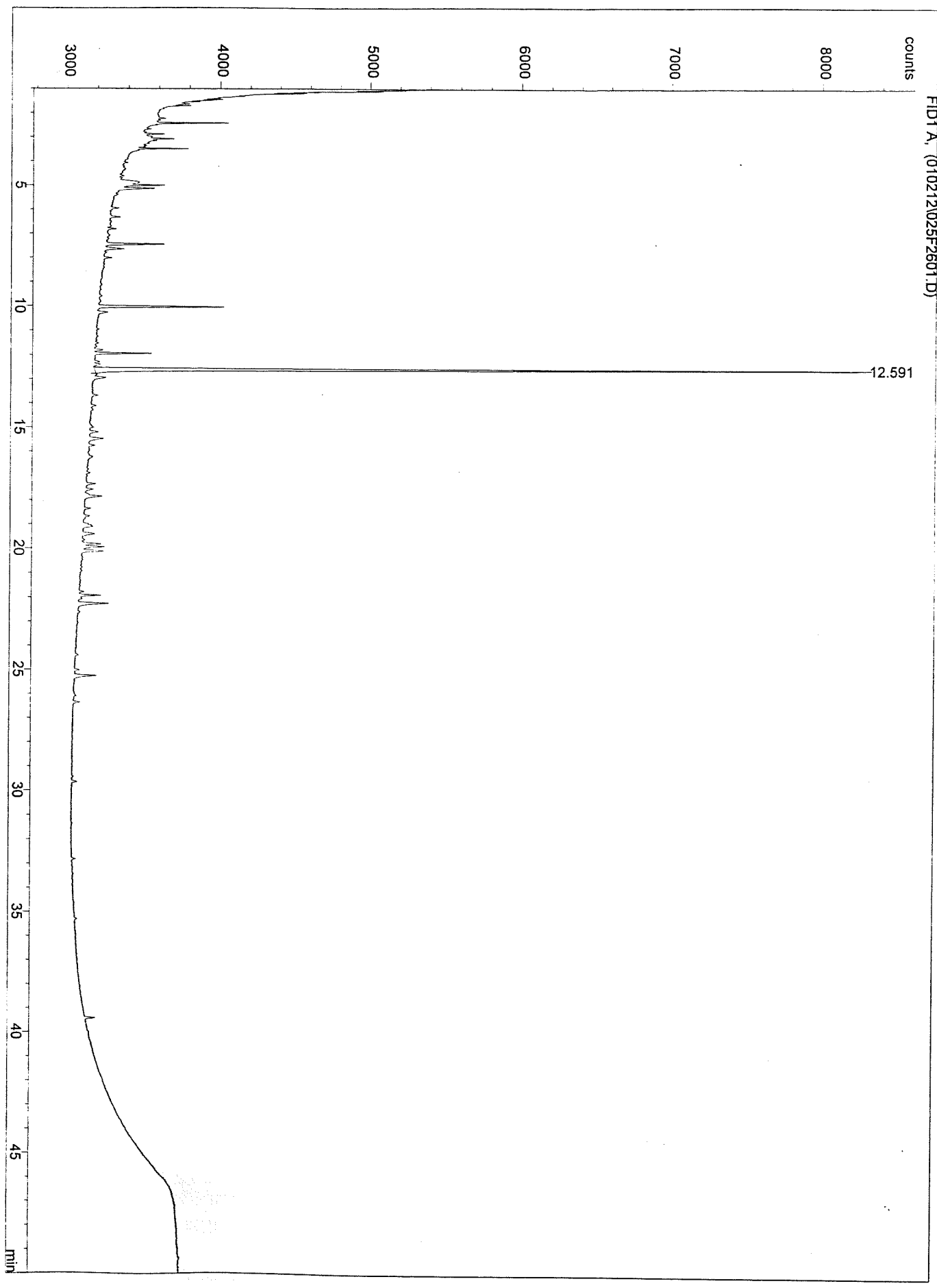
B398/1  
3.8 < log P<sub>ow</sub> < 5.7



Current Chromatogram (s)

FID1 A\_ (010212\025F2601.D)

B398/1  
log P<sub>ow</sub> < 3.8



NIVA  
Postboks 173 Kjelsås  
0411 OSLO

att: Torsten Källqvist

2001-03-01  
21972/SR/Tøy

## ANALYSERAPPORT

**Bestemmelse av:** Totale fettsyrer, harpikssyrer og steroler.  
**Prøvebeskrivelse:** Vannprøve.  
**Dato for prøvemottak:** 2001-01-30

### Analyseresultater:

Analyse-parameter	Analysemetoder	Avløpsvann Saugbrugs B398
Totale fettsyrer	Ekstraksjon og GC	ikke påvist
Harpikssyrer	Ekstraksjon og GC	ikke påvist
Steroler	Ekstraksjon og GC	ikke påvist


Analysene er utført i perioden 1.februar – 1.mars 2001.

**Anm.:** Ingen.

Vennlig hilsen  
PAPIRINDUSTRIENS FORSKNINGSINSTITUTT



Sissel Ravnsborg  
Forskningsjef

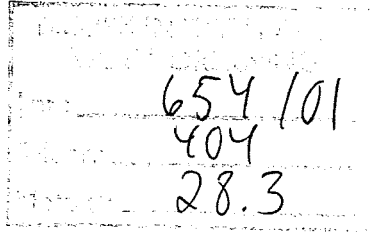


Trine Øyas  
Oppdragsansvarlig

**Denne rapporten skal ikke gjengis i utdrag, kun hele rapporten kan gjengis uten skriftlig godkjenning.**



Norsk institutt for vannforskning (NIVA)  
v/Torsten Källqvist  
Postboks 173 Kjelsås  
0411 OSLO



Deres ref./Your ref.:  
Deres telefonsamtale med  
Martin Schlabach

Vår ref./Our ref.:  
MSc/MAa/O-2075

Kjeller,  
23. mars 2001

### Dioksinanalyseresultater i vann - Norske Skogs Saugbruks

Vi viser til mottak av prøven 29. januar 2001 og oversender analyseresultatene.

Vi legger ved målerapport O-1013 og gir følgende tilleggsinformasjon:

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

Med hilsen

*Ole-Anders Braathen*

Ole-Anders Braathen  
Avd.direktør, Kjemisk analyse

*Martin Schlabach*

Martin Schlabach  
Seniorforsker

Vedlegg: Målerapport O-1013, vurdering og faktura





## NOTAT

Til : Norsk institutt for vannforskning (NIVA) v/Torsten Källqvist  
Fra : Martin Schlabach  
Dato : Kjeller, 23. mars 2001  
Ref. : MSc/MAa/O-2075

### Vurdering av PCDD/PCDF-analyseresultater i vann - Norske Skogs Saugbruks Målerapport O-1013

NILU har analysert en prøve vann med hensyn på PCDD/PCDF med følgende resultat:

NILU prøvenr.	Prøvebetegnelse	PCDD/PCDF i pg TE(nordisk)/l	PCDD/PCDF i pg TE(WHO)/l
01/256	Norske Skogs Saugbruks	0,31	0,39

Resultater for de enkelte dioksin- og furankongenerer er nær deteksjonsgrensen, og resultatet gitt i pg TE(WHO)/l, er mye lavere enn det som var typisk for utslipp fra papirindustri med klorbleking (>10 pg TE/l).

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

NILU  
P.O. Box 100  
Instituttveien 18  
N-2027 KJELLER, Norway  
Telephone: +47 63 89 80 00/Fax: +47 63 89 80 50

NILU Tromsø  
Polarmiljøsentret/ The Polar Environmental Centre  
Hjalmar Johansens gt. 14  
N-9296 TROMSØ, Norway  
Telephone: +47 77 75 03 75/Fax: +47 77 75 03 76

Bank: 5102.05.19030  
Foretaksnr./Enterprise No. 941705561

## Målerapport nr. O-1013

**Oppdragsgiver:** Norsk institutt for vannforskning (NIVA)  
v/Torsten Källqvist  
Postboks 173 Kjelsås  
0411 OSLO

**Prosjekt nr.:** O-2075

**Prøvetaking:**

Sted:

Ansvar: Oppdragsgiver

Kommentar:

**Prøveinformasjon:**

NILU prøvenr.	Kundens prøvemerkning	Prøvetype	Prøven mottatt	Prøven analysert
01/256	Norske Skogs Saugbruks	Vann	29.01.01	13.02.-22.03.01

**Analyser:**

Utført av: Norsk institutt for luftforskning  
Postboks 100  
N-2027 KJELLER

Målemetode: NILU-O-1 ("Bestemmelse av polyklorerte dibenzo-p-dioksiner og dibenzofuraner")

Måleusikkerhet:  $\pm 25\%$

Kommentarer: Ved kongener merket med (g), er gjenvinningen av  $^{13}\text{C}$ -merket internstandard ikke tilfredsstillende. Dette kan medføre en noe større usikkerhet.

**Godkjenning:** Kjeller, 23. mars 2001

*Ole-Anders Braathen*

Ole-Anders Braathen  
Avd.direktør, Kjemisk analyse

**Vedlegg:** 1 analyse: 2 sider  
Målerapporten og vedleggene omfatter totalt 4 sider

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

# PCDD/PCDF-Analyseresultater



Vedlegg til målerapport nr: O-1013  
 NILU-Prøvenummer: 01/256  
 Kunde: NIVA  
 Kundernes prøvemerking: Norske Skogs Saugbruks

Kjeller, 22.03.01

Prøvetype: Vann  
 Analysert prøvemengde: 5,08 L

Mottatt prøvemengde: 5640 ml

Måleenhet: pg/l  
 Datafiler: DH072141

Komponent	Konsentrasjon pg/l	Gjenvinning %	TE(nordisk) pg/l	i-TE pg/l	TE (WHO) pg/l
2378-TCDD	0,05	117	0,05	0,05	0,05
<b>SUM TCDD</b>	<b>0,05</b>				
12378-PeCDD	0,15 (i)	120	0,08	0,08	0,15
<b>SUM PeCDD</b>	<b>0,15</b>				
123478-HxCDD	0,04 (i)	(g)	0,00	0,00	0,00
123678-HxCDD	0,08 (i)	114	0,01	0,01	0,01
123789-HxCDD	0,09 (i)		0,01	0,01	0,01
<b>SUM HxCDD</b>	<b>0,21</b>				
1234678-HpCDD	0,31 (i)	111	0,00	0,00	0,00
<b>SUM HpCDD</b>	<b>0,31</b>				
OCDD	2,31	112	0,00	0,00	0,00
<b>SUM PCDD</b>	<b>3,03</b>		<b>0,15</b>	<b>0,15</b>	<b>0,22</b>
2378-TCDF	0,13 (i)	117	0,01	0,01	0,01
<b>SUM TCDF</b>	<b>0,21</b>				
12378/12348-PeCDF	0,18 (i)		0,00	0,01	0,01
23478-PeCDF	0,10 (i)	120	0,05	0,05	0,05
<b>SUM PeCDF</b>	<b>0,28</b>				
123478/123479-HxCDF	0,10 (i)	118	0,01	0,01	0,01
123678-HxCDF	0,19 (i)	113	0,02	0,02	0,02
123789-HxCDF	< 0,20		0,02	0,02	0,02
234678-HxCDF	0,33 (i)	(g)	0,03	0,03	0,03
<b>SUM HxCDF</b>	<b>0,62</b>				
1234678-HpCDF	0,24 (i)	(g)	0,00	0,00	0,00
1234789-HpCDF	< 0,80		0,01	0,01	0,01
<b>SUM HpCDF</b>	<b>0,24</b>				
OCDF	2,49	(g)	0,00	0,00	0,00
<b>SUM PCDF</b>	<b>3,84</b>		<b>0,16</b>	<b>0,17</b>	<b>0,16</b>
<b>SUM PCDD/PCDF</b>	<b>6,87</b>		<b>0,31</b>	<b>0,32</b>	<b>0,39</b>

TE(nordisk): 2378-TCDD-toksitetsekvivalent etter nordisk modell (Ahlborg et al., 1988)  
 i-TE: 2378-TCDD-toksitetsekvivalent etter internasjonal modell (NATO/CCMS, 1989)  
 TE (WHO): 2378-TCDD-toksitetsekvivalent etter WHO modell (M. Van den Berg et al., 1998)  
 <: Lavere enn påvisningsgrensen ved signal:støy 3:1  
 (i): Isotopforhold avviker mer enn 20% fra teoretisk verdi.  
 Dette skyldes mulig interferanse og/eller instrumentstøy.  
 (b): Lavere enn 10\* blindverdi  
 (g): Gjenvinning oppfyller ikke NILUs kvalitetskrav (>40% og < 120%)

# PCDD/PCDF-Analyseresultater



Vedlegg til målerapport nr: O-1013  
NILU-Prøvenummer: 01/256

Kjeller, 22.03.01

