

# Retningslinjer for giftighetstesting og bestemmelse av virkningsmekanisme og effektivitet for strandrensemidler



# Innhold

1. Bakgrunn og vurderinger .....	2
1.1 Beskrivelse av strandrensemidler .....	2
1.2 Giftighetstesting.....	4
1.3 Bestemmelse av virkningsmekanisme - dispergerbarhetstesting .....	4
1.4 Effektivitetstesting strandvaskemiddel og stranddispergeringsmiddel .....	5
1.5 Effektivitetstesting av bioremedieringsmidler .....	6
2. Testprosedyrer .....	7
2.1 Prosedyre for testing av strandvaskemiddel og stranddispergeringsmiddel .....	7
2.1.1 Trinn 1 - Giftighetstesting .....	7
2.1.2 Trinn 2 - Bestemmelse av virkningsmekanisme - dispergerbarhet.....	7
2.1.3 Trinn 3 - Effektivitetstesting - stranddispergeringsmiddel og strandvaskemiddel	8
2.1.4 Flytskjema for testing av strandvaskemidler og stranddispergeringsmidler ....	10
2.2 Prosedyre for testing av bioremedieringsmidler .....	11
2.2.1 Trinn 1 - Undersøk om produktet inneholder mikroorganismer. ....	11
2.2.2 Trinn 2 - Giftighetstesting .....	11
2.2.3 Trinn 3 - Effektivitetstesting - bioremedieringsmiddel.....	11
2.2.4 Trinn 4 - Effektivitetstesting som strandvaskemiddel og/eller stranddispergeringsmiddel.....	12
2.2.5 Flytskjema for testing av bioremedieringsmidler .....	13
3. Oppsummering kriterier og krav for strandrensemidler .....	14
4. Referanseliste.....	15

Vedlegg:

Testprotokoller for effektivitetstesting av strandrensemiddel

Vedlegg A - Dispergerbarhetstest, modifisert WSL-test

Vedlegg B - Effektivitetstest med simulert strandsystem

Vedlegg C - Effektivitetstest med vaskerobot

Vedlegg D - Effektivitetstest med sedimentkolonne

# 1. Bakgrunn og vurderinger

## 1.1 Beskrivelse av strandrensemidler

Strandrensemidler er produkter som stimulerer de naturlige prosessene som biodegradering, utvasking og dispergering, slik at restitusjon av forurenset strandsubstrat går raskere.

Bruk av strandrensemidler er vanligvis en sekundær renseteknikk som tas i bruk etter at tradisjonelle mekaniske eller manuelle teknikker er benyttet for å fjerne bulkmengden av olje. Strandrensemidler anvendes derfor i rense- og etterarbeidsfasen av en aksjon. Da er oljen immobilisert, gjerne sterkt forvitret og har typisk en tykkelse på mindre enn 5 mm.

Strandrensemidler kan ha ulike virkningsmekanismer, og deles i følgende ulike kategorier:

Strandvaskemidler modifierer oljens egenskaper, det vil si viskositet og/eller overflatespenning, slik at den lettere kan vaskes ut fra substratet. Strandvaskemidler inneholder lav konsentrasjon av overflateaktive forbindelser og bidrar ikke til å stabilisere oljedråper som dannes. Dette skiller strandvaskemidler fra stranddispergeringsmidler. Utvasket olje vil hovedsakelig akkumuleres på sjøoverflaten hvor den kan samles opp med egnede metoder som lenser og skimmere eller bruk av sorbenter. Strandvaskemidler brukes i hovedsak på lav-energi strender og krever eksponering fra spyling med vann etter påføring.

Strandvaskemidler kan også benyttes i miljøfølsomme område hvor det er viktig å hindre spredning av oljen, og at oljen kan samles opp.

Stranddispergeringsmidler modifierer oljens egenskaper slik at den lettere vaskes ut fra substratet. Midlet stabiliserer oljedråper som blir dannet og disse forblir som dråper i vannmassen og kan ikke samles opp.

Stranddispergeringsmidler har noe av den samme virkningsmekanismen som strandvaskemidler, men vil ha et høyere innhold av overflateaktive forbindelser og andre typer surfaktanter. Dette bidrar til at grenseflatespenningen blir redusert (i høyere grad) og at oljen og stranddispergeringsmidlet danner stabile dispersjoner i vann. Bruk av dispergeringsmidler krever eksponering ved bølger eller spyling. Den dispergerte oljen transporteres ut i vannmassene hvor den fortynnes, og vil derfor ikke kunne samles opp. Stranddispergeringsmidler bør kun benyttes når miljømessige forhold tilsier det. Dette gjelder for eksempel ved høyeksponte områder med mye bølgeaktivitet/turbulens hvor produktet raskt vil fortynnes i vannmassene, og i områder hvor oppsamling av olje uansett ikke vil kunne være mulig på grunn av områdets egenskaper, for eksempel utilgjengelige klippevegger. Stranddispergeringsmidler bør derfor normalt ikke benyttes i miljøfølsomme områder.

Bioremedieringsmidler stimulerer mikrobiell biologisk aktivitet som fremskynder degradering/nedbrytning av oljekomponenter og restitusjon av forurenset område. Dette kan oppnås ved ulike virkningsmekanismer, men ofte består produktene av gjødsel med eller uten tilstedeværelse av mikroorganismer. Bioremedieringsmidler benyttes primært på løst substrat og mot forurensninger som ligger under overflaten i områder med begrenset eksponering og

vanngjennomstrømming i substratet. Mikroorganismer bidrar til å bryte ned oljekomponenter. Dette skjer primært på grenseflaten mellom olje og vann, da prosessen er aerob. I nedbrytningsprosessen benytter mikroorganismene oljekomponenter som kilde for energi. Oljekomponentene vil da kunne bli fullstendig nedbrutt til karbondioksid og vann, alternativt vil det akkumuleres ulike mellomprodukter i nedbrytningsprosessen. Disse prosessene kan være langsomme, og bioremediering vil vanligvis benyttes etter bruk av andre strandrenseteknikker/strategier.

## 1.2 Giftighetstesting

Det framgår av forurensningsforskriften kapittel 19, om sammensetning og bruk av dispergeringsmidler og strandrensemidler for bekjempelse av oljeforurensning, at alle strandrensemidler skal testes for giftighet på *Skeletonema costatum* (marin alge). Det anbefales i tillegg å gjennomføre giftighetstesting på *Corophium volutator* (amfipod).

### Veksthemning av marin alge (*S. costatum*)

Standarden Vannundersøkelse - prøving av veksthemning av marine alger ISO 10253:2006 skal benyttes. Standarden beskriver en metode for bestemmelse av hemming av vekst etter eksponering for stoffer eller stoffblandinger i sjøvann. Denne er valgt fordi den har god reproducerbarhet og følsomhet. Testorganismen er også relevant for norske farvann.

Grenseverdier for strandvaskemidler ( $EC_{50} > 100$  mg/l) og stranddispergeringsmidler ( $EC_{50} > 10$  mg/l) er ulik fordi påføringsmengden av stranddispergeringsmiddel vil være langt lavere enn for strandvaskemidler.

Grenseverdier for bioremedieringsmidler er de samme som for stranddispergeringsmidler da disse produktene vil bli tilsatt i sammenlignbare mengder.

### Akutt toksisitet for amfipoder (*C. volutator*)

Standarden Vannundersøkelse - bestemmelse av akutt toksisitet til marine og estuarine sedimenter for amfipoder ISO 16712:2006 bør benyttes. Denne testen er enkel og billig å gjennomføre, og har god reproducerbarhet og følsomhet.

Det er satt samme grenseverdier for både strandvaskemidler, stranddispergeringsmidler og bioremedieringsmidler for denne testen ( $LC_{50} > 100$  mg/l).

## 1.3 Bestemmelse av virkningsmekanisme - dispergerbarhetstesting

Virkningsmekanismen er avgjørende for oljens skjebne etter behandling, derfor påvirkes valg av metode for effektivitetstesting av hvilken virkningsmekanisme som er påvist.

For å bestemme virkningsmekanismen til strandrensemidler kan en modifisert Warren-Spring Laboratory Test (WSL-metodikken) benyttes. Metodikken modifiseres for å simulere bruk og oppførsel til denne type produkter på strand sammenlignet med åpen sjø. Modifikasjonene inkluderer blant annet innblanding av midlene i oljen (pre-miksing), endret virkningstid, endret dosering av produkter, og valg av oljetype og forvittringsgrad (fordi olje som strander er vanligvis sterkt forvitret).

Metoden som bør benyttes er dermed en modifisert versjon av standardmetoden som er angitt i forurensningsforskriften kapittel 19 for effektivitetstesting av dispergeringsmidler. I disse retningslinjene kalles metodikken derfor WSL-S. Modifikasjonene er beskrevet i vedlegg A.

Grenseverdiene som er anbefalt for kategorisering av henholdsvis strandrensemidler og stranddispergeringsmidler er basert på erfaringer fra effektivitetstest av anerkjente strandrensemidler ved bruk av WSL-S.

## 1.4 Effektivitetstesting strandvaskemiddel og stranddispergeringsmiddel

Etter et uhellsutslipp av olje i det marine miljø med påfølgende stranding av olje, vil denne oljen over tid fjernes fra strandsubstratet gjennom ulike naturlige prosesser. Hvor raskt oljen fjernes avhenger blant annet av oljens egenskaper, lokalisering, fordeling og mengde og grad av eksponering.

Metodene som benyttes for effektivitetstesting bør inkludere de viktigste naturlige prosessene. Per i dag er det utviklet to metoder som er egnet for å teste effektiviteten av strandvaskemiddel og stranddispergeringsmiddel, en vaskerobot (ekstern eksponering ved spyling) og et simulert strandsystem (en metode som simulerer eksponering ved bølger).

### Eksponering med spyling - Vaskerobot

Den vanligste måten å benytte strandrensemidler på, er i kombinasjon med ekstern eksponering ved spyling med eksempelvis høytrykksspyler eller brannslange. Dette bør gjøres for olje som er akkumulert over sprutsonen, og for olje i tidevannssonen hvor bølgeeksponering ikke er tilstrekkelig for å mobilisere oljen med ønsket effektivitet. Bruk av ekstern eksponering gjør behandlingen mer fleksibel og uavhengig av værforhold og endringer i bølgeeksponering. Ved spyling kan trykk, temperatur og antall behandlinger bedre tilpasses behovet.

Effektivitetstesting av stranddispergeringsmiddel og strandvaskemiddel ved bruk av vaskerobot gjøres ved simulering av spylebetingelsene. Dette bør gjøres med tilfredsstillende nøyaktighet og reproducerbarhet og krever en metodikk som er tilnærmet fullautomatisert med minst mulig påvirkning av menneskelige faktorer.

Et eksempel på vaskerobot er noe mer beskrevet i kapittel 2.1.3. Den beskrevne vaskerobotten opererer vaskevann fra en høytrykksspyler som automatisk beveges i to retninger med konstant hastighet og avstand til fast substrat med oljefilm. Begge disse operasjonsparameterne kan justeres. Også andre operasjonsparametere kan varieres innenfor intervaller som er representative for operasjonell bruk i felt.

### Eksponering med bølger - Simulert strandsystem

I et simulert strandsystem bestemmes effektiviteten av strandrensemidler i kombinasjon med bølgeeksponering for å fjerne/mobilisere oljen fra fast substrat. Systemet simulerer fjerning av olje via bølgeenergi, uten bruk av ekstern eksponering.

Simulert strandsystem bør benyttes i tillegg til vaskerobot for effektivitetstesting av stranddispergeringsmidler. Dette fordi bruk av stranddispergeringsmidler kan kombineres med eksponering fra både spyleutstyr og bølgeenergi.



Simulert strandsystem kan ikke benyttes ved effektivitetstesting av strandvaskemidler fordi det er forutsatt at man eksponerer med spyling for å samle opp mobilisert olje.

Et eksempel på simulert strandsystem er noe mer beskrevet i kapittel 2.1.3.

#### Grenseverdier for effektivitet i vaskerobot og simulert strandsystem

For å kvantifisere effektiviteten av strandrensemidler velges testparametere som gir resultater mellom 30 % og 70 % reduksjon i oljemasse for kjente dispergeringsprodukter (for eksempel Corexit 9580 Dasic NS). For produktoptimalisering der oljetypen er ukjent vil dette innebære testtemperatur på 10 grader celsius og bruk av IFO 180 som 40 % emulsjon for vaskerobot og Grane 250 50 % emulsjon for simulert strandsystem. Dette gir en god robusthet og spenn i målingene som vil skille godt mellom gode og mindre gode produkter.

Miljødirektoratet anbefaler ikke å ta i bruk strandvaskemidler som gir mindre enn 60 % reduksjon av oljemasse, som målt i vaskerobten under standard testbetingelser. Tilsvarende anbefaler Miljødirektoratet ikke å ta i bruk stranddispergeringsmidler som gir mindre enn 30 % reduksjon i oljemasse i vaskerobten, eller i det simulerte strandsystemet.

## 1.5 Effektivitetstesting av bioremedieringsmidler

Effektiviteten av bioremedieringsmidler kan variere betydelig. Den avhenger av mengde og sammensetning av oljen, det naturlige mikrobielle samfunnet, tilgang på oksygen og næringsstoffer, temperatur og vanngjennomstrømning i sedimentet. Det vil derfor være vanskelig å generalisere disse parameterne og simulere påføring og effektivitet i enkle laborietester.

For å teste nedbrytning av olje i sediment kan en sedimentkolonne som inkluderer kontinuerlig tilførsel og utskiftning av friskt sjøvann og simulering av flo og fjære benyttes. Med disse parameterne vil metoden simulere hva som skjer på en tidevannssone med løst substrat hvor denne strategien har størst potensial. I den beskrevne protokollen, vedlegg D, vil naturlig forekommende mikroorganismer i sjøvannet bli benyttet.

Et bioremedieringsmiddel kan også inneholde overflateaktive forbindelser eller løsningsmidler som kan endre oljens egenskaper og remobilisere og akkumulere oljen i andre deler av sedimentkolonnen. Dette kan medføre at oljen vaskes ut. Dette vil kunne kreve andre metoder for å dokumentere nedbrytningen og skille dette fra andre prosesser. Midler som antas å være bioremedieringsprodukter bør derfor testes i henhold til prosedyre for strandrensemidler for å bestemme virkningsmekanisme.

Effektiviteten av bioremedieringsmiddel kan måles som økning i nedbrytningshastighet av rettkjedede alifater i forhold til tilsvarende forgrenede isoprenoider, og kvantifiseres med GC/FID etter en definert tidsperiode, se vedlegg D.

## 2. Testprosedyrer

### 2.1 Prosedyre for testing av strandvaskemiddel og stranddispergeringsmiddel

Prosedyren for testing av strandrensemiddel, (stranddispergeringsmiddel og strandvaskemiddel) er basert på tre trinn;

1. Giftighetstesting
2. Bestemmelse av virkningsmekanisme - dispergerbarhetstesting
3. Effektivitetstesting som strandrensemiddel

Prosedyrens to første trinn er basert på standard metodikk for giftighets - og effektivitetstesting (jf. forurensningsforskriften kapittel 19). Prosedyrens tre trinn er beskrevet nedenfor og vist i kapittel 1.2.

#### 2.1.1 Trinn 1 - Giftighetstesting

For testing på *S. costatum* skal prosedyren ISO 10253:2006 benyttes. For testing på *C. volutator* anbefales prosedyren ISO 16712:2006.

For strandvaskemidler anbefales en dosering på 1/5 (middel per mengde olje). For stranddispergeringsmidler anbefales en dosering tilsvarende det som anbefalt benyttes på sjø for dispergeringsmidler, som er 1/25.

Det er tatt hensyn til denne doseringen når grenseverdiene for giftigheten til midlene er satt. Anbefalte grenseverdier for giftighet er henholdsvis 100 mg/l for strandvaskemidler og 10 mg/l for stranddispergeringsmidler.

- EC/LC50 over 100 mg/l: Produktet vil være godkjent til bruk som strandrensemiddel uavhengig av virkningsmekanisme.
- EC/LC50 i intervallet 10-100 mg/l: Produktet kan benyttes som stranddispergeringsmiddel. Ved eventuell bruk som strandvaskemiddel bør produktet fortynnes slik at bruksløsningens giftighet blir over 100 mg/l.
- EC/LC50 < 10 mg/l: Produktet godkjennes ikke for bruk som strandrensemiddel i konsentrert form. Om produktet fortynnes med vann bør dette gjøres slik at resultatet fra testen er over henholdsvis 10 mg/l for stranddispergeringsmiddel og 100 mg/l for strandvaskemiddel.

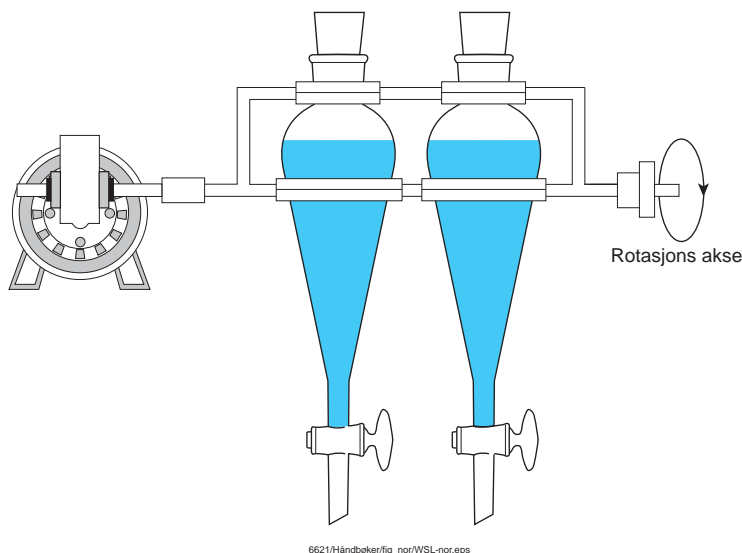
#### 2.1.2 Trinn 2 - Bestemmelse av virkningsmekanisme - dispergerbarhet

Standard WSL-metodikk som vist i forurensningsforskriften kapittel 19, men modifisert for strand, anbefales brukt for å kvantifisere dispergerbarheten for å bestemme virkningsmekanismen for strandrensemidler. For metode, se Martinelli, F.N., 1984 og Ramstad et al. 2010.



Resultatene benyttes som hovedkriterium for å avgjøre om produktene kan klassifiseres som et stranddispergeringsmiddel eller et strandvaskemiddel. Testing av dispergeringseffektiviteten bør gjøres med to doseringer på 1/5 og 1/25 som er anbefalt dosering for henholdsvis strandvaskemiddel og stranddispergeringsmiddel.

Kategorisering av strandrensemidler er basert på om disse produktene dispergerer eller ikke dispergerer olje ved bruk av WSL-S metodikk.



Figur: WSL-apparatur.

Strandvaskemidler defineres ved at dispergeringseffektiviteten ved dosering 1/5 er mindre enn 10 %, dvs. oljen ikke dispergerer i testen.

Stranddispergeringsmidler defineres ved at dispergeringseffektiviteten ved dosering 1/25 er større enn 60 %, og oljen dispergerer godt i testen.

Hvis resultatet av testene viser effektivitet < 60 % ved dosering 1/25 og > 10 % ved dosering 1/5 til vil en ha en blandet virkningsmekanisme som vil gjøre den videre skjebne av mobilisert olje ikke mulig å håndtere på en forsvarlig måte.

### 2.1.3 Trinn 3 - Effektivitetstesting - stranddispergeringsmiddel og strandvaskemiddel

Strandvaskemiddel bør testes i vaskerobot hvor behandlet olje spyles/eksponeres med høytrykksspyler.

Stranddispergeringsmiddel bør testes i både simulert strandsystem og vaskerobot. I det simulerte strandsystemet simuleres avvaskingen av olje ved bølgeeksponering.

Hvis et strandrensemiddel skal tas i bruk som strandvaskemiddel bør effektiviteten i vaskerobot være over 60 % (ved dosering 1/5). Dersom det skal tas i bruk som stranddispergeringsmiddel bør effektiviteten være over 30 % både i vaskerobot og simulert strandsystem (ved dosering 1/25).

### Vaskerobot

Vaskeroboten er vist nedenfor og beskrevet i Jezequel *et al.* (2011). og i Ramstad *et al.* (2010)

### Simulert strandsystem

Testmetoden er beskrevet i Jezequel *et al.* (1999). Utstyret er vist nedenfor og nærmere beskrevet i Ramstad *et al.* (2010).

Eksempler på protokoller for effektivitetstesting finnes i vedlegg B og C.

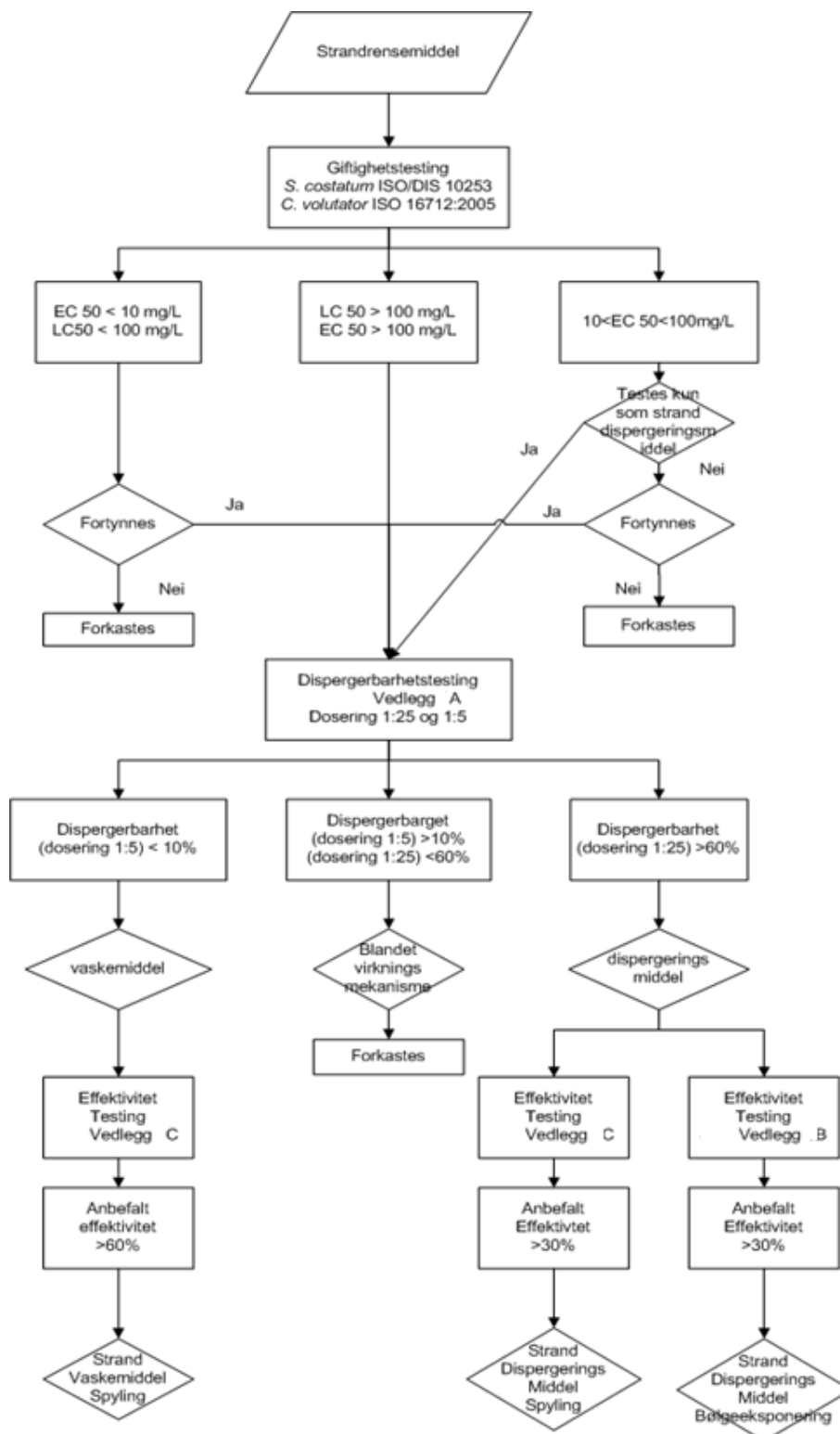


Figur: Vaskerobot



Figur: Simulert strandsystem

## 2.1.4 Flytskjema for testing av strandvaskemidler og stranddispergeringsmidler



## 2.2 Prosedyre for testing av bioremedieringsmidler

For bioremedieringsmiddel anbefales å gjennomføre en testprosedyre basert på metodikk for giftighetstesting (jf. forurensingsforskriften kapittel 19) og testing og dokumentasjon av mikrobiell nedbrytningseffektivitet. Denne testprosedyren er basert på fire trinn:

1. Vurdering av innhold av mikroorganismer
2. Giftighetstesting
3. Effektivitetstesting - bioremedieringsmiddel
4. Effektivitetstesting - strandvaskemiddel og/eller stranddispergeringsmiddel dersom produktet inneholder overflateaktive forbindelser og/eller løsemidler.

### 2.2.1 Trinn 1 - Undersøk om produktet inneholder mikroorganismer.

For produkter som inneholder mikroorganismer er det spesielle krav til dokumentasjon som beskrevet i Forskrift om deklarerings og merking av mikrobiologiske produkter med et bruksområde som medfører tilføring til det ytre miljø (FOR 1998-01-22 nr. 93).

### 2.2.2 Trinn 2 - Giftighetstesting

For testing på *S. costatum* skal prosedyren ISO 10253:2006 benyttes. For testing på *C. volutator* anbefales prosedyren ISO 16712:2006.

Grenseverdiene for bioremedieringsprodukter bør være tilsvarende som for stranddispergeringsmiddel, dvs. 10 mg/l fordi mengden som tilsettes strandsubstratet vil være i samme størrelsesorden.

### 2.2.3 Trinn 3 - Effektivitetstesting - bioremedieringsmiddel

Det bør brukes en sedimentkolonne med kontinuerlig tilførsel og utskiftning av frisk sjøvann og simulering av tidevannsprosessen.

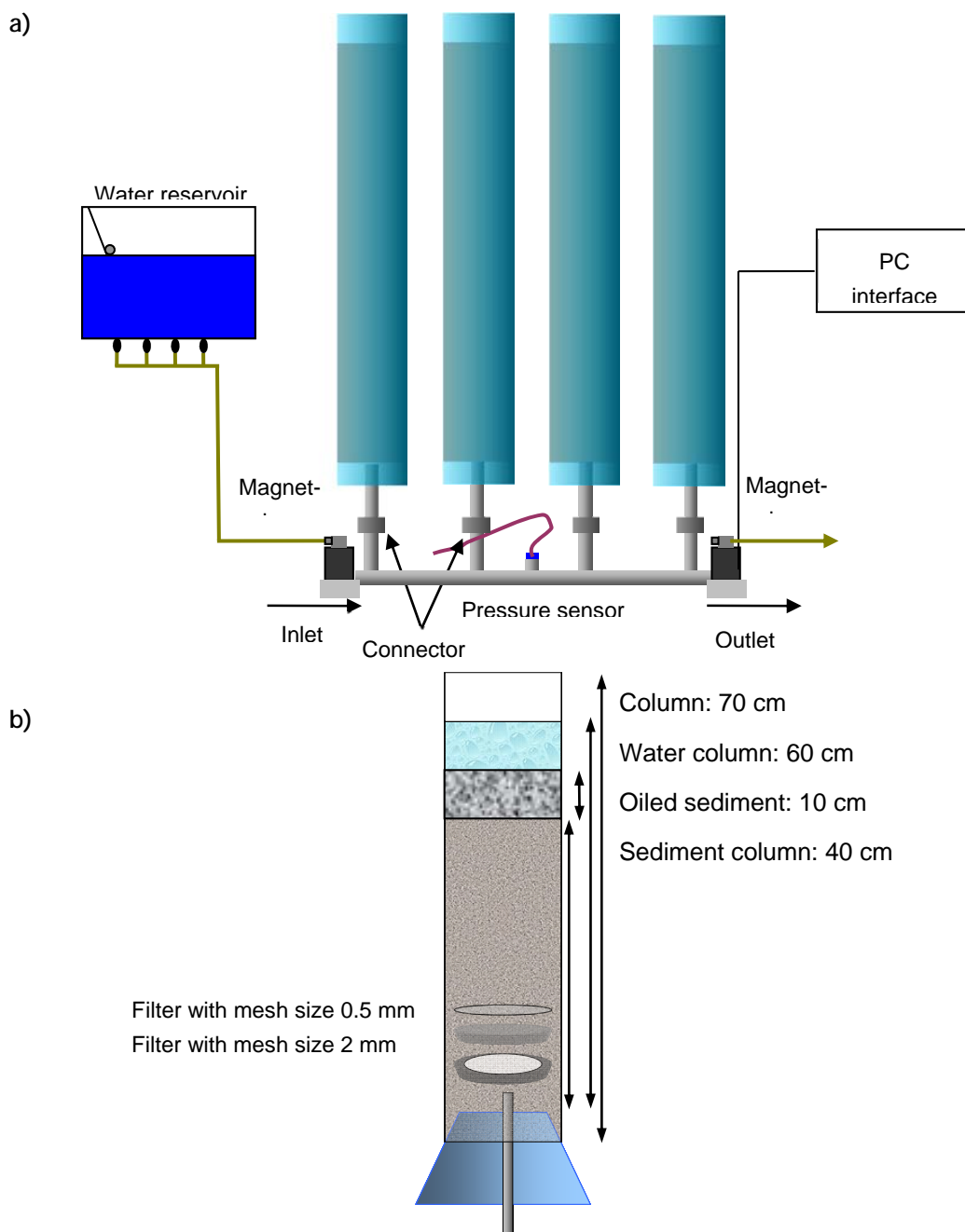
For bioremedieringsmiddelet anbefales en dosering på 1/10.

#### Sedimentkolonne

Kolonnen fylles med egnet sediment i 40cm høyde og vanngjennomstrømning startes for å etablere en naturlig mikroflora i systemet fra naturlig sjøvann. Sediment, olje og testprodukt blandes homogent og påføres i 10 cm høyde på toppen av rent sediment. Tidevannsendringer og tilførsel og utskiftning av friskt sjøvann styres av ventiler styrt av data-program med en tidevannsperiode på 3 timer. Det kan benyttes system som beskrevet i Ramstad et al. (2010) og Ramstad et al. (1995).

Effektiviteten måles som økning i nedbrytningshastighet av rettkjedede alifater i forhold til tilsvarende forgrenede isoprenoider, og kvantifiseres med GC/FID etter en definert tidsperiode. Effektiviteten bør relateres til tilsvarende nedbrytningshastighet uten tilsatt bioremedieringsmiddelet og være knyttet til grad av økning i nedbrytningshastigheten, for eksempel økning i initiell (to uker) nedbrytningshastighet på 20 %.

Et eksempel på protokoller for effektivitetstesting finnes i vedlegg D.



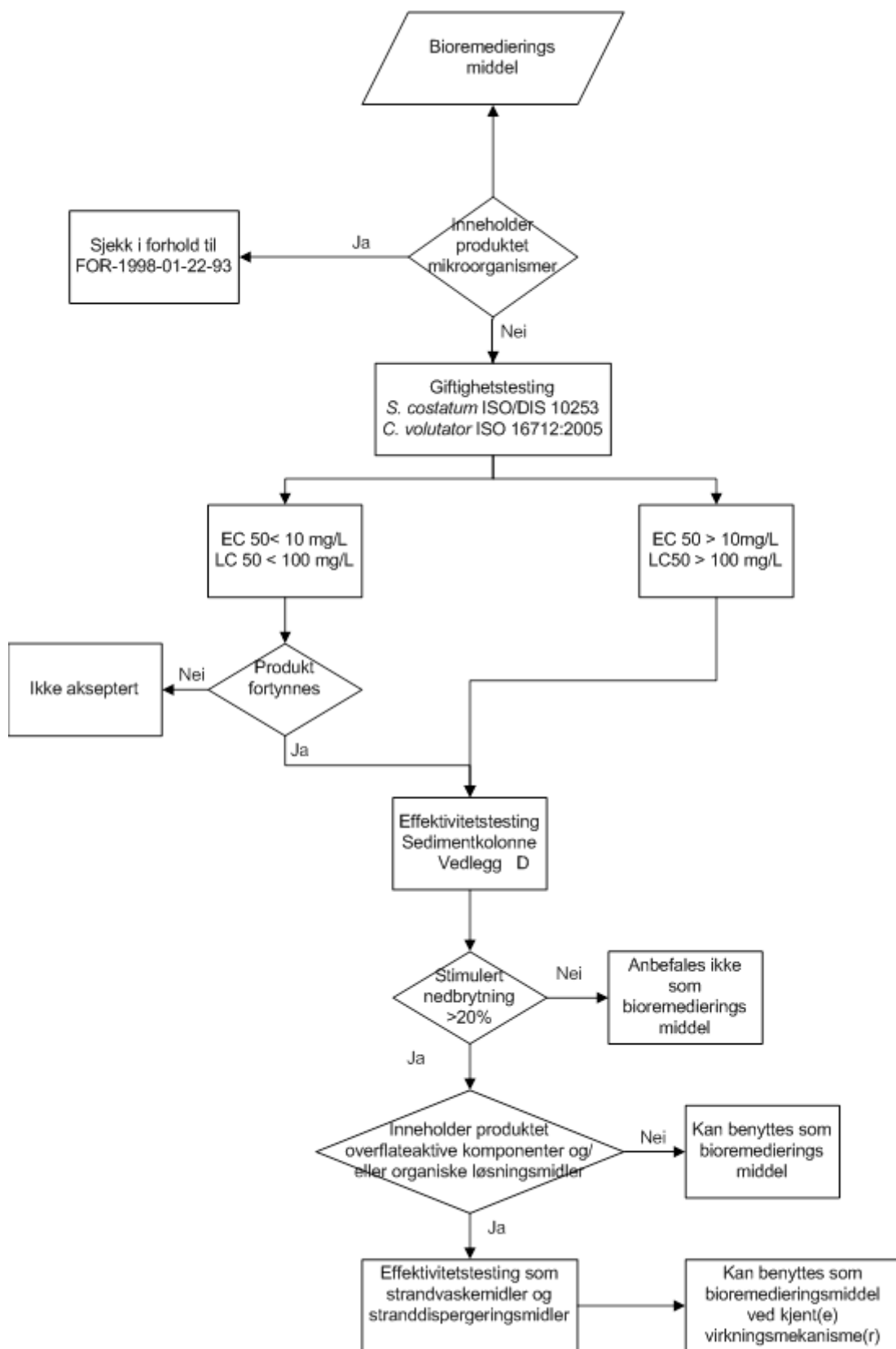
Figur 2 1: Prinsippskisse av sedimentkolonne

#### 2.2.4 Trinn 4 - Effektivitetstesting som strandvaskemiddel og/eller stranddispergeringsmiddel

Et bioremedieringsmiddel kan også inneholde overflateaktive forbindelser eller løsningsmidler. Dersom dette er tilfelle, testes middelet som strandvaskemiddel/stranddispergeringsmiddel i henhold til prosedyren i kapittel 3.1.

Dersom middelet inneholder løsemidler kan oljen vaskes ut, og det fungerer ikke som bioremediering.

## 2.2.5 Flytskjema for testing av bioremedieringsmidler





### 3. Oppsummering kriterier og krav for strandrensemidler

Krav og kriterier for karakterisering av strandrensemidler i forhold til ulike grupper basert på virkningsmekanisme er oppsummert i tabell nedenfor.

Kriterier for karakterisering av strandrensemidler			
	Strandvaskemiddel	Strand-dispergeringsmiddel	Bioremedieringsmiddel
Giftighet S. costatum C. volutator	EC <sub>50</sub> > 100 mg/l LC <sub>50</sub> > 100 mg/l	EC <sub>50</sub> > 10 mg/l LC <sub>50</sub> > 100 mg/l	EC <sub>50</sub> > 10mg/l LC <sub>50</sub> > 100 mg/l
Dosering (middel/olje)	1/5	1/25	1/10
Dispergerbarhet (Modifisert WSL-test)	(1/5) < 10%	(1/25) > 60 %	
Effektivitet spyling (vaskerobot)	(1/5) > 60 %	(1/25) > 30%	
Effektivitet bølgeeksponering (simulert strandsystem)		(1/25) > 30%	
Effektivitet biodegradering (sedimentkolonne)			(1/10) > 20%

## 4. Referanseliste

Martinelli, F.N., (1984), The status of the Warren Spring Laboratory's Rolling flask test. In: Oil Spill Chemical Dispersants: Research, Experience and Recommendations. STP 840. Tom E. Allen, Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 55-68, 1984.

Merlin, F.X., (2011), Experimental Study of High Pressure Washing Efficiency of Oily Rocky Shores: Influence of Viscosity of Oil and Cleaning Agent Use. International Oil Spill Conference Proceedings: March 2011, Vol. 2011, No. 1, pp. abs429.

Ramstad, S., B.H. Hansen, P.S. Daling, M. Frenzel, J.H.C. Øksenvåg and F. Merlin (2010), "Development of Test Protocols for Effectiveness Testing and Working Mechanism for Shoreline Cleaning Agents", In Proceedings of the 33rd Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP), Technical Seminar, Environment Canada, Halifax Canada, pp. 223-244.

Ramstad, S., P. Sveum, C. Bech and L.-G. Faksness (1995), "Modelling shoreline bioremediation; continuous flow and seawater exchange columns", In R.E. Hinchee, G.S. Douglas and S.K. Ong (Eds), Bioremediation 3(6), Monitoring and Verification, pp. 77-86. Battelle Press, Columbus (OH).

Jezequel, R., F.X. Merlin and K. Lee (1999), The Influence of Microorganisms on Oil-Mineral Fine Interactions in Low Energy Coastal Environment. Int. Oil Spill Conf. Proced.: March 1999, Vol. 1, No. 1, pp. 771-775.

## Vedlegg

# Testprotokoller for effektivitetstesting av strandrensemiddel

- A. Dispergerbarhetstesting med modifisert WSL-test
- B. Effektivitetstest med simulert strandsystem
- C. Effektivitetstest med vaskerobot
- D. Effektivitetstest med sediment kolonne

## Vedlegg A - Dispergerbarhetstesting, modifisert WSL-test

Testtemperatur: 10 °C

Oljetype og forvitningsgrad: Grane (asfaltensk råolje) - 250°C+ fraksjon

Utstyr: Klimarom, 250 ml skilletrakter, 100 ml skilletrakter, rotasjonsapparat, plastpipette, vekt (hvilken nøyaktighet?), glass med skrukork, plastsprøyte, stoppeklokke, fotoapparat, 50 ml målesylindere, gummipropp, 100 ml målekolbe, UV-spektrofotometer, trakt.

Under testing har oljen lett for å adsorberes til glassveggen på skilletrakt. Rengjør derfor skilletraktene godt på forhånd.

Rengjøring av skilletraktene: Skilletraktene skal ligge i alkalisk såpeløsning i minst 2 timer. Ta dem opp og skyll 5 ganger med lunket vann, deretter 5 ganger med kaldt vann.

Kjemikalier: Diklormetan (DCM), sjøvann, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Dispergering av olje med WSL-S

1. Varm oljen i vannbad på 50°C i 30 min. Rist oljeflasken godt i 1 minutt.
2. Vei ut 1,2 ml (1:25 Agent to Oil Ratio) og/eller 6 ml (1:5 Agent to Oil Ratio) strandrensemiddel i et 40 ml glass med skrukork ved bruk av en plastpipette - Eksakt vekt journalføres.
3. Tilsett 30 ml olje. Eksakt vekt journalføres
4. Rist prøven 2 min i romtemperatur.
5. La prøven stå i romtemperatur til den er romtemperert (ca. 4 timer).
6. Tilsett 250 ml sjøvann i en ren 250 ml skilletrakt.
7. Kontroller at vannet holder testtemperaturen på 10°C.
8. Rist oljeprøven i 2 min
9. Skyll en ren 5 ml plastikk sprøyte 2-3 ganger med prøvemateriale, og mål inn 5ml av prøven.
10. Vei sprøyten med olje
11. Påfør prøven forsiktig på vannoverflata i skilletrakten.
12. Vei sprøyta etter påføring for å få eksakt mengde påført prøvemateriale.
13. Start stoppeklokka etter påføring av prøven.
14. Fest glassproppen i skilletrakta med klemme.
15. Prøven skal kondisjoneres på vannoverflaten i 2 minutter før rotasjon startes.
16. Start rotasjon (30 RPM) av skilletraktene og la rotere i 2 minutter. Fotodokumenter skilletraktene rett etter stopp.
17. La skilletraktene stå i ro i 1 minutt. Fotodokumenter skilletraktene (som tilleggsdokumentasjon).
18. Etter 1 minutt tappes det ut en prøve på nøyaktig 50 ml til en målesylinder.

### Ekstraksjon av dispergert olje i vann

19. Hell prøven (50 ml) fra målesylinder over i ei 100 ml skilletrakt.
20. Tilsett ca. 10-20 ml DCM i målesylindren, sett i propp og snu den opp ned 2-3 ganger for og å vaske ut olje rester. Hell over i skilletrakta.
21. Rist skilletrakta godt i 2 minutter. NB: Det utvikles gass under ekstraksjonen og den må slippes ut gjennom hanen på skilletrakta med jevne mellomrom.

22. Sett skilletrakta på plass i laboratoriestativet, og la stå i minst 5 minutter, til det er blitt dannet et klart faseskille mellom DCM og vann.
23. Tapp DCM-fasen (som inneholder olje) over i en 100 ml målekolbe via trakt med tørkemiddel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).
24. Gjenta ekstraksjonen 2 ganger, med 10 ml DCM.
25. Husk å vaske ut av målesylinderen hver gang til den er helt ren.
26. Fyll målekolben med DCM opp til 100ml.
27. Sett propp i flasken og snu flasken opp ned ca. 10 ganger for å få homogenisert innholdet.
28. DCM-løsningen i målekolben måles på et UV-spektrofotometer for å finne absorbansen til prøven ved bølgelengden 410 nm. Absorbansen brukes til å beregne andel olje dispergert ned i vannmassene (%) mot standardkurve med samme olje

## Vedlegg B - Effektivitetstest med simulert strandsystem

Testtemperatur: 10 °C

Oljetype og forvitningsgrad: Grane (Asfaltensk råolje) 250°C+ fraksjon, 50 % vann/olje-emulsjon

Utstyr: Klimarom, simulert strandsystem, skiferplater

(15x15 cm), vekt, tape, glasspipette, papir, fotoapparat, sprutflaske, spatel.

Kjemikalier: Sjøvann,

### Forberedelse til forsøk - Dag 1:

1. Skyll skiferplatene i lunkent vann og lufttørk skiferplatene i romtemperatur. Det brukes 3 paralleller per forsøk.
2. Lag emulsjon.
3. Merk skiferplatene med nummer.
4. Vei skiferplatene.
5. Tildekk skiferplatenes kant med bruk av 12 mm bred tape.
6. Vei skiferplatene med tape.
7. Sett skiferplatene til temperering på forsøkstemperatur over natten.

### Forberedelse til forsøk - Dag 2:

8. Vask reservoarene rene (Unngå bruk av såpe!) og fyll opp med 2 liter sjøvann i hvert reservoar. La sjøvannet kondisjoneres i 1 døgn ved testtemperatur.
9. Påfør 22,5 g ( $\pm 0,5$  g) forvitret olje på skiferplatene med spatel.
10. Sett platene til kondisjonering i 1 døgn ved test forsøkstemperatur.
11. Sett strandrensemiddel til kondisjonering ved forsøkstemperatur.

### Forsøk - Dag 3:

Alle aktiviteter i den videre prosessen gjøres ved bestemt forsøkstemperatur.

12. Etter 1 døgn, fotodokumenter parallellene.
13. Vei skiferplatene med tape og forvitret olje.
14. Påfør 4,5 g ( $\pm 0,5$  g) strandrensemiddel på hver av skiferplatene med 30 sekunders mellomrom ved bruk av sprute/dusj-flaske.
15. La strandrensemiddelet virke i 20 minutter.
16. Start det simulerte strandsystemet med oscillerende bevegelse med utslag på henholdsvis 80 og 160 og tilsvarende frekvens på 4,25 s og 0,75 s.
17. Introduser skiferplatene til reservoarene med 30 sekunders mellomrom.
18. La skiferplatene eksponeres i 30 minutter.
19. Ta skiferplatene ut av reservoarene med 30 sekunders mellomrom. Ved uttak, la sjøvannet renne av platene i noen sekunder. Fjern deretter tapen, samt eventuelle resten av uønsket sjøvann ved bruk av en glasspipette og papir.
20. Vei skiferplatene.
21. Beregn effektiviteten som andel av masse påført olje gjenværende på platene.
22. Fotodokumenter skiferplatene (som tilleggsdokumentasjon).



## Vedlegg C - Effektivitetstest med vaskerobot

Avhengig av resultatene fra dispergerbarhetstester, vil effektivitetstesting med vaskerobot bli gjennomført med følgende dosering av produkter:

- En del produkt per 5 deler emulsjon for strandvaskemidler
- En del produkt per 25 deler emulsjon for stranddispergeringsmidler

Testtemperatur: 10 °C

Oljetype: IFO 180, pour point <0 °C, tetthet 0,97 ( $\pm$  0,01), 40 % vann/olje-emulsjon

Utstyr: Klimarom, vaskerobot (høytrykksspyler med dyse: 1,5 mm åpning, 25° vinkel og 33 cm avstand og 14 bar trykk), skiferplater (10\*10 cm), tape, vekt, spruteflaske, glasspipette, papir

Kjemikalier: Sjøvann

### Forberedelse til forsøk - Dag 1:

1. Vask skiferplatene i lunket vann og lufttørk dem i romtemperatur. Det brukes 3 paralleller per forsøk.
2. Lag emulsjon.
3. Når skiferplatene er tørre, merk skiferplatene med nummer.
4. Vei skiferplatene.
5. Tildekk skiferplatenes kant med bruk av 12 mm bred tape.
6. Vei skiferplatene med tape.
7. Sett skiferplatene til temperering på forsøkstemperatur natten over.

### Forberedelse til forsøk - Dag 2:

8. Påfør 10 g ( $\pm$  0,5 g) oljeemulsjon på skiferplatene.
9. Sett platene til kondisjonering i ca. 1 døgn ved forsøkstemperatur.
10. Sett strandrensemiddel til kondisjonering ved forsøkstemperatur.

### Forsøk - Dag 3:

Alle aktiviteter i den videre prosessen gjøres ved bestemt forsøkstemperatur.

11. Etter 1 døgn, fotodokumenter parallellene (som tilleggsdokumentasjon).
12. Vei skiferplatene med tape og oljeemulsjon.
13. Påfør 0,40 g ( $\pm$  0,04 g) (1:25 Agent to Emulsion Ratio) og/eller 2,0 g ( $\pm$  0,2 g) (1:5 Agent to Emulsion Ratio) strandrensemiddel på hver av parallellene. Bruk sprutflaske.
14. La strandrensemiddel virke i 20 minutter.
15. Like før 20 minutter er gått, fest skiferplatene fast i støtterammen i vaskerobotten.
16. Gjennomfør spyleprosess med hastighet 3,8 cm/s og en enkelt spyling på hver plate.
17. Demonter skiferplater fra støtterammen. Ved uttak, la sjøvannet renne av platene i noen sekunder. Fjern deretter tapen, samt eventuelle resten av uønsket sjøvann ved bruk av en glasspipette og papir.
18. Vei skiferplatene.
19. Beregn effektiviteten som andel av masse påført olje gjenværende på platene.
20. Fotodokumenter parallellene (som tilleggsdokumentasjon).

## Vedlegg D - Effektivitetstest med sedimentkolonne

Testtemperatur: 10 °C

Oljetype: Statfjord (parafinsk olje), avdampet 250oC+ fraksjon

Utstyr: Klimarom, vasket sediment (2-6 mm partikkelstørrelse), kolonnesystem, spatel.

Kjemikalier: Løsemiddel (DCM)

1. Kolonnene opereres på et klimarom på 10 °C.
2. Hver kolonne er pakket med rent, forhåndsvasket sediment (2-6 mm) til en høyde på 40 cm.
3. 20 l med rent, vasket sediment (2-6 mm) blandes med 200 ml av testoljen i en sementblander (1 minutter, ved 20 °C).
4. 750 ml av det oljeforurensede sedimentet blandes med 10 gram strandrensemiddel som ristes godt i ett minutt.
5. Blandingen av sediment, olje og strandrensemiddel overføres til kolonnen med rent sediment i en mengde som gir et 10 cm tykt lag.
6. Sjøvannstilføreselen startes og denne følger en sinus-tidevannskur, med periode på 3 timer. Dette gir en full utskiftning av sjøvannet i løpet av 3 timer
7. Testen gjennomføres i 21 dager, med daglig kontroll av kolonnene.
8. Når prøver tas, fjernes sedimentet fra kolonnen ved bruk av hydraulisk jekk som dytter sedimentet oppover fra bunnen av kolonnen. Prøver på seksjoner av 2 cm tas ved bruk av spatel etter fjerning av ytterste cm for å eliminere veggeffekten.
9. Ekstraksjon av olje gjøres etter standardiserte metoder, dvs. 10 g sediment tilsettes 10 ml DCM. Sedimentet ekstraheres ved risting i 10 minutter. Prosessen gjentas tre ganger. Prøven filtreres og internstandarder tilsettes, 5 prøver analyseres. Den ytterste cm langs veggen fjernes for å unngå eventuelle kanteffekter. Den nest øverste sediment prøven benyttes i utgangspunktet for kvantifisering av nedbrytningen og sammensetningen bestemmes ved GC-FID analyse.

Oljen kvantifiseres på et UV-spektrofotometer ved 410 nm. Biodegradering evalueres ved sammenligning av nC17/pristan og nC18/fytan forhold og oljeinnhold med sedimentkolonner som ikke er tilsatt testforbindelse, men for øvrig behandlet på samme måte.

# KOLOFON

## Utførende institusjon

Miljødirektoratet

## Oppdragstakers prosjektansvarlig

-

## Kontaktperson i Miljødirektoratet

Hilde Knapstad

## M-nummer

M224

## År

2014

## Sidetall

16

## Miljødirektoratets kontraktnummer

-

## Utgiver

Miljødirektoratet

## Prosjektet er finansiert av

## Forfatter(e)

Miljødirektoratet

## Tittel - norsk og engelsk

Retningslinjer for giftighetstesting og bestemmelse av virkningsmekanisme og effektivitet for strandrensemidler /  
Guidelines for toxicity testing and determination of mechanism of action and effectiveness of beach cleaners

## Sammendrag - summary

Strandrensemidler er produkter som stimulerer de naturlige prosessene som biodegradering, utvasking og dispergering, slik at restitusjon av forurenset strandsubstrat går raskere. Veilederen gir utdypende retningslinjer til forurensningsforskriften kapittel 19 for giftighetstesting og bestemmelse av virkningsmekanisme og effektivitet for strandrensemidler. Retningslinjene bygger på erfaring fra prosjekter om testing av strandrensemidler gjennomført av Sintef etter oppdrag fra operatørselskap i petroleumsvirksomheten. Retningslinjene kan benyttes både for virksomheter som produserer eller behandler oljer og ved beredskapsutablering der aktuell oljetype er ukjent. / Beach cleaners are products that stimulate the natural processes as biodegradation, leaching out and dispersion, allowing faster recovery of contaminated beaches. The guidelines describe toxicity testing and determination of mechanism of action and effectiveness of beach cleaners. The guidelines are based on experience from projects conducted by SINTEF on demand from operators in the petroleum industry in Norway. The guidelines can be used both for companies producing or processing oils and in oil spill preparedness where the oil type is unknown.

## 4 emneord

Strandrensemidler, testing, beredskap, akutt forurensning.

## 4 subject words

Beach cleaners, testing, oil spill preparedness, acute pollution.

## Forsidefoto

Miljødirektoratet, Bildet er fra opprydning etter landstøtingen av lasteskipet Full City.

### Miljødirektoratet

Telefon: 03400/73 58 05 00 | Faks: 73 58 05 01

E-post: [post@miljodir.no](mailto:post@miljodir.no)

Nett: [www.miljodirektoratet.no](http://www.miljodirektoratet.no)

Post: Postboks 5672 Sluppen, 7485 Trondheim

Besøksadresse Trondheim: Brattørkaia 15, 7010 Trondheim

Besøksadresse Oslo: Strømsveien 96, 0602 Oslo

Miljødirektoratets hovedoppgaver er å redusere klimagassutslipp, forvalte norsk natur og hindre forurensning.

Vi er underlagt Klima- og miljødepartementet og har mer enn 700 ansatte ved våre to kontorer i Trondheim og Oslo, og ved Statens naturoppsyn (SNO) sine mer enn 60 lokalkontor.

Våre viktigste funksjoner er å overvåke miljøtilstanden og formidle informasjon, være myndighetsutøver, styre og veilede regionalt og kommunalt nivå, samarbeide med berørte sektormyndigheter, være faglig rådgiver og bidra i internasjonalt miljøarbeid.