



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Vidareutveckling av STORK metodik avseende oavsiktligt producerade farliga ämnen i industriella avloppsvatten

Peter Solyom
B 1356
Stockholm, mars 2000



Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel/Project title Vidareutveckling av STORK metodik avseende oavsiktligt producerade farliga ämnen i industriella avloppsvatten
Telefonnr/Telephone 08-598 56300	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor
Rapportförfattare/author Peter Solyom	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Vidareutveckling av STORK metodik avseende oavsiktligt producerade farliga ämnen i industriella avloppsvatten	
Sammanfattning/Summary <p>Enligt Nordsjökonventionen skall utsläpp av farliga ämnen upphöra inom en generation. Farligheten av ämnen kopplas till toxicitet (inkl. cancerogenicitet och hormonella effekter), persistens och bioackumulerbarhet.</p> <p>För enskilda kemiska ämnen kan farliga ämnen definieras förutsatt att kriterier för persistens och bioackumulerbarhet fastställs och att bedömningsunderlag finns tillgänglig.</p> <p>Avloppsvatten från industriell verksamhet är en komplex blandning av ämnen och de existerande karakteriseringsmetoder, t ex STORK, tillät i många fall inte identifiering av farliga ämnen som är antingen förlust av råvaror och kemikalier från tillverkningen, omvandlingsprodukter från tillverkningen och t ex biologisk rening av avloppsvatten. I samband med STORK-undersökningar, speciellt vid den biologiska stabiliseringen, späddes avloppsvattnet och toxiciteten av den persistenta resten kunde inte fastställas.</p> <p>Genom att tillämpa en uppkoncentreringsmetod, omvänd osmos (RO) kan organiska (mätt som DOC och EGOM) och oorganiska ämnen (mätt som ledningsförmåga) i biostabiliserat avloppsvatten uppkoncentreras utan förluster så att toxicitet av persistenta rester i avloppsvatten kan bestämmas. I detta projekt användes toxicitetsmätning enligt Microtox och tillväxthämning av grönalger. Toxiciteten enligt båda metoderna är proportionellt mot uppkoncentreringsgraden och visar inga eller låga förluster av toxiska ämnen. Specifika ämnen med låg vattenlöslighet och i låg koncentration kan inte anrikas genom RO.</p> <p>Problem föreligger också efter uppkoncentreringsmetod med undersökning av mutagenicitet enligt UMU-test och bestämning av endokrina effekter på grund av giftighet för testorganismerna.</p> <p>Identifiering av toxiska ämnen i avloppsvatten har använts framgångsrikt i samband med Microtox. Identifiering av algtoxiska ämnen har utförts men systematiska studier saknas och forskningsbehov föreligger. Samma forskningsbehov finns i samband med identifiering av mutagena substanser i komplexa blandningar. Intensiv forskning pågår inom ett EU-projekt för identifiering av endokrina ämnen i komplexa blandningar.</p> <p>Den biologiska stabiliseringsmetodiken för komplexa blandningar enligt STORK måste förlängas för att möta framtida kriterier för persistens. Forskningsinsats behövs för detta.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords STORK-metodik, toxicitet, bioackumulerbarhet, persistens, uppkoncentreringsmetod, RO	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B 1356	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: publicationservice@ivl.se	

Innehållsförteckning

1. Inledning.....	2
2. Undersökt avloppsvatten och undersökningsmetoder	3
3. Resultat och kommentarer	7
3.1 Avlopps- och recipientvatten	7
3.2 RO-koncentreringens effekt på avloppsvattnets egenskaper	9
4. Sammanfattning.....	15
5. Referenser	16

1. Inledning

Vid den senaste Nordsjökonferensen i Esbjerg, 1995, träffades överenskommelsen att målet för utsläppsbegränsningen är att säkra ett hållbart, sunt och friskt ekosystem i Nordsjön. Den ledande principen för att uppnå detta är försiktighetsprincipen. Detta betyder att föroreningssituationen i Nordsjön skall förbättras genom kontinuerlig reduktion av utsläppen, emissioner och förluster av farliga ämnen och därigenom inom en generation (25 år) helt upphöra med utsläppen. Det slutliga målet är att uppnå koncentrationer vid bakgrundsnivåer av naturligt förekommande ämnen och nära noll för antropogent tillförda farliga ämnen.

Farliga ämnen definieras som persistenta, toxiska och bioackumulerbara där toxiciteten omfattar kroniska effekter såsom cancerogenitet, mutagenitet (DNA-förändrande), teratogenitet (fosterskadande) och negativa effekter på funktionen av det endokrina (hormonella) systemet.

Farliga ämnen, enligt definitionen, kan förekomma i industriella avloppsvatten som komplexa blandningar av kemiska substanser. Förutom produktförluster, biprodukter och intermediära produkter kan de också uppkomma som biologiska nedbrytningsprodukter av ursprungsämnen. Många av dessa ämnen är inte kända och brukar betecknas som ofrivilligt framställda farliga ämnen (unintentionally produced hazardous substances).

För att identifiera farliga ämnen har kemisk och biologisk karakterisering av industriella avloppsvatten (KIU) praktiserats sedan slutet av 60-talet. KIU omfattar undersökning av ekotoxicitet, innehåll av potentiellt bioackumulerbart organiskt material och biologisk behandlingsbarhet (stabila organiska ämnen). KIU utfördes stegvis, beroende på målsättningen med karakteriseringen.

De mest långtgående karakteriseringarna har utförts med skogsindustriella avloppsvatten av olika slag avseende såväl kemiska (långtgående identifiering av kemiska substanser) och ekotoxikologiska egenskaper (kroniska effekter på skilda arter och nivåer). Även mutagenitetsegenskaper ingick i undersökningarna. Ett flertal av undersökningarna utförda vid IVL med förexponerad fiskföräldrapopulation gav svar på effekter på reproduktion och avkomma (Landner et al, 1985).

Metodiken för karakterisering av avloppsvatten modifierades under 1987-88 för att även omfatta bestämning av egenskaper av avloppsvattnets biologiskt persistenta rester avseende ekotoxicitet och potentiell bioackumulerbarhet. Detta karakteriseringspaket utfördes för nästan 50 kemiska industrier för att bl. a. ta fram underlag för reduktion av utsläppen enligt HELCOM. I detta sammanhang benämndes karakteriseringsmetodiken

”STORK”, stabila organiska ämnen från kemiindustrin, och resultaten avrapporterades i november 1996 av Naturvårdsverket (Naturvårdsverket, 1996).

Resultaten av STORK-undersökningarna var relativt entydiga avseende utsläpp av persistent och potentiellt bioackumulerbart organiskt material uttryckta som summarparametrarna TOC, DOC, AOX, EOX, EGOM, PBS (potentiellt bioackumulerbara substanser). De tillämpade toxicitetsundersökningarna på akut nivå med vattenlevande organismer, som utfördes med fisk, kräftdjur, grönalg och Microtox-test, gav däremot inga entydiga resultat för den persistenta delen av avloppsvattnets organiska innehåll. Avloppsvattentoxicitet för fisk, kräftdjur och grönalger uttrycktes i dessa sammanhang, som vol-% inblandning och oftast erhöles icke detekterbar akut toxicitet beroende på att avloppsvattnet (ca 25 av de 50 undersökta) späddes före den biologiska stabiliseringen på grund av hög toxicitet för nedbrytande bakterier (respirationshämmning av aktivt slam). Detta betyder att man inte kan avgöra om de persistenta ämnena i avloppsvattnet inte var toxiska eller om toxiciteten ”späddes” bort. Den testorganism som oftast visade kvarvarande toxicitet var grönalgen, men testresultaten är ofta svårtolkade beroende på ökning av toxiciteten i samband med biostabilisering.

Av ovan redovisade bakgrund följer att kunskaper om komplexa blandningar av kemiska substanser i industriavloppsvatten, dvs. ofrivilligt framställda farliga (och ofarliga) ämnen, inte är tillräckliga för att avgöra om dessa är persistenta, toxiska och bioackumulerbara, eftersom deras identitet inte är känd. Dessutom är nuvarande kunskaper om endokrina effekter i miljön mer omfattande, varför resultaten från 1980-talets undersökningar av kronisk påverkan på fisk kan tolkas på ett annat sätt.

Svensk industri, och i synnerhet kemisk industri, har sedan slutet på 80-talet vidtagit omfattande åtgärder för att minska utsläppen av farliga ämnen. Endast ett fåtal av industrierna har utfört förnyad karakterisering för att visa uppnådd resultat.

Målsättningen med föreliggande projekt var att undersöka möjligheterna med att använda en i karakteriseringssammanhang mindre vanlig uppkoncentreringsmetodik, omvänd osmos (RO) för att kunna koncentrera upp och identifiera farliga ämnen i biostabiliserat avloppsvatten. Uppkoncentrerings inverkan på avloppsvattnets egenskaper (toxicitet) och innehåll undersöktes.

2. Undersökt avloppsvatten och undersökningsmetoder

Utifrån resultaten av STORK-undersökningarna (Naturvårdsverket, 1996) valdes ett avloppsvatten från en talloljebaserad kemisk industri som tillhörde de som efter biosta-

bilisering gav resultat som var svårtolkade på grund av stor spädning vid stabiliseringsundersökning.

Avloppsvattnet innehöll vid den tiden hartssyror, fettsyror, steroler och terpenier som har potentiella ekotoxikologiska egenskaper vid högre koncentrationer.

Tillverkningen har fortfarande likheter med den som praktiserades vid STORK-undersökningarna men en hel del åtgärder inom produktion vidtagits och framförallt har rening av avloppsvattnet ändrats sedan dess. Avloppsvattnet renas idag i en aktivslam-anläggning med kemisk fällning.

Provtagningen skedde den 16 september 1998 från utgående strömmen till recipienten. Ca 500 l vatten togs ut och transporterades till IVLs laboratorium i Stockholm. Koncentrering av avloppsvattnet och undersökningarna påbörjades omedelbart. Samtidigt togs lika mycket vatten från industrins vattenintag som är recipientvatten uppströms avloppsvattenutsläppet.

Avloppsvattnet mikrofiltrerades genom ett nytt 10 µm filterpatron för att avlägsna suspenderat material, som vid provtagningstillfället var 8 mg/l (GF/A) enligt industrins egen analys.

Såväl recipientvatten som avloppsvatten filtrerades därefter över en spirallindad RO-membran med 99% avskiljning av NaCl (TFC SW – 2514).

I motsats till den traditionella användningen av RO som reningssteg för avloppsvatten, används RO i detta sammanhang till att koncentrera innehållet i avloppsvattnet. Innehållet koncentrerades 2, 5 och 10 ggr (volym reduktion faktor, VRF) genom att avskilja 50, 80 resp. 90% av den totala avloppsvattenvolymer genom filtrering. Den avskilda volymen som benämns retentat, dvs. 50, 20 resp. 10% av den totala avloppsvattenvolymer, används i de vidare undersökningarna.

Recipientvattnet utsattes för samma uppkoncentrering.

För att ytterligare kontrollera RO-behandlingens effekt på olika egenskaper späddes avloppsvatten 10 ggr med recipientvatten som sedan uppkoncentrerades med RO till ursprunglig volym. Avloppsvattnet rekonstruerades med andra ord.

Temperaturen hölls vid ca 30°C eller lägre vid RO koncentrationen för att förhindra avgång av flyktiga ämnen som kan ingå i avloppsvattnet. Förhållandena vid RO-behandlingen var följande:

Recipientvatten

VRF	Temp. °C	Tryck bar	Flöde l/min	Flux l/m ² ,h	
1	25	30	0,70	84	
2	25	30	0,65	78	
5	28	30	0,66	79	
10	28	30	0,66	79	Medelflux: 79 l/m ² ,h

Avloppsvatten

VRF	Temp. °C	Tryck bar	Flöde l/min	Flux l/m ² ,h	
1	28	30	0,5	57	
2	28	30	0,43	52	
5	29	30	0,41	49	
10	30	30	0,30	36	Medelflux: 52 l/m ² ,h

Rekonstruerat avloppsvatten

VRF	Temp. °C	Tryck bar	Flöde l/min	Flux l/m ² ,h	
1	29	30	0,5	60	
2	29	30	0,47	56	
5	29	30	0,43	52	
10	29	30	0,40	48	Medelflux: 56 l/m ² ,h

De olika vattenproverna underkastades undersökning enligt följande:

Undersökningarna utgjordes av sedvanliga kemiska analyser omfattande: BOD₇, COD, TOC, suspenderat material, pH, ledningsförmåga, extraherbart gaskromatograferbart organiskt material (EGOM). Samtliga dessa analyser utfördes enligt samma standardiserade metoder som användes i STORK-undersökningarna 1989.

Dessutom bestämdes specifikt fettsyror, hartssyror, steroler och triterpenoler enligt ett analyschema som används i massaindustriella sammanhang samt nonylfenol med gaskromatografiska metoder.

Avloppsvattnets respirationshämmning av nedbrytande bakterier bestämdes enligt ISO 9509.

Avloppsvattnets akuta toxicitet bestämdes enligt Microtox-metoden (IVL B1100). Metoden utförs med bioluminescerande bakterier och erhållen toxicitet ligger i samma storleksordning som för fisk och kräftdjur. Avloppsvattnets tillväxthämmande effekt av grönalger, *Pseudokirchneriella subcapitata* (omklassificerad *Selenastrum capricornutum*) enligt SS-EN 28692 (samma metodik som i STORK-undersökningarna). Toxicitetsvärdena anges som TU₅₀ resp TU₂₀ värden (Toxic Unit) för Microtox som är spädningsgraden för indikerad effekt (100/vol-%). Tillväxthämning av grönalg anges i denna rapport som TU₁₀-värden.

Förutom dessa ekotoxikologiska egenskaper undersöktes avloppsvattnets endokrina (östrogena) effekt med hjälp av genmodifierad jästceller. I jästcellerna finns genom modifieringen human östrogenreceptor (hER). Ämnen som har endokrina effekter är fettlösliga och dessa anrikas först genom ”solid phase extraction” med hjälp av filterpatron (ENV+, Sorbent AB). Patronen elueras med aceton och extraktet överförs till dimetylsulfoxid (ett lösningsmedel som ofta används vid biologisk test av fettlösliga organiska ämnen och som i sig inte har östrogen effekt) och därefter avdunstar kvarvarande aceton. Därefter späds extraktet i odlingsmedium för jästceller till olika koncentrationer (1:100 upp till 1:10⁻⁹). Som positiv kontroll användes östradiol.

Samma dag som avloppsvattenprovtagningen ägde rum utsattes icke köns mogna regnbågar i burar vid utsläppet och uppströms utsläppet för att efter 3 veckors exponering kontrollera eventuell hormonell påverkan mätt som förhöjd vitallogeninhalt i blodplasma. Denna undersökning ingick i den svenska delen av ett EU-projekt: ”Östrogena effekter av kommunala och industriella avloppsvatten i Sverige” som avrapporterades nyligen (Anders Svenson et al, 2000).

Mutagena effekter i vatten undersöktes traditionellt med Ames's test som använde sig av *Salmonella typhimurium* utan och med ett metaboliserande enzym, S9. Senare utvecklades en enklare testvariant, det sk UMU-testet som använder sig av samma bakterie (Oda, Y et al, 1985). Det är denna test som användes i föreliggande undersökning. Metoden baseras på det faktum att det i alla celler finns sk. reparationsenzymer, umuC, som reparerar skador på DNA. Ämnen som aktiverar produktionen av dessa enzymer misstänks kunna orsaka skador hos salmonellabakterierna. Vid dessa skador bildas en gulvärdad nedbrytningsprodukt (ortonitrofenol) som mäts fotometriskt. Principen för testet är att man jämför avloppsvattnets effekt av avloppsvattnets induktionshastighet av umuC med den spontana aktiviteten hos umuC. Skillnaden i aktiviteten utgör ett mått på avloppsvattnets mutagena effekt.

3. Resultat och kommentarer

3.1 Avlopps- och recipientvatten

Det provtagna vattnens karakteristika framgår av följande sammanställning:

Tabell 1. Kemiska och ekotoxikologiska egenskaper av avlopps- och recipientvatten uttagna 980916

	BOD ₇	COD	TOC	pH	Ledn.- förm., mS/m	EGOM mg/l	Σ fett- syror μg/l	Σ harts- syror μg/l	Σ Övrigt* μg/l	Microtox TU ₅₀	TU ₂₀	Gröналg TU ₅₀
Avlopp												
Ofiltr.	8	210	57	6,6	168	0,40	48	7	3	4,2	1,8	1,5
10 μm	8	200	55	6,6	167	0,40	45	6	3	4,2	1,8	1,5
Recip.	5,5	25	9	8,4	88	1,0	150	e.d.	e.d.	<<1	<<1	<1,1

* Övrigt = steroler + triterpenoler, e.d. = ej detekterbar =<0,5 μg/l

Fettsyror i avloppsvattnet dominerades av C16:0 (14 μg/l) och C18:0 (10 μg/l).

Hartssyror utgjordes av abietinsyra och dehydroabietinsyra (2 resp 4 μg/l).

Bland steroler och triterpenoler kunde endast kolesterol (2 μg/l) och stigmasterol (1 μg/l) detekteras. Inga terpenener hittades.

Avloppsvattnet kan naturligtvis innehålla andra föreningar tillhörande de ovannämnda grupperna. Dessa ingår emellertid inte i rutinanalyserna.

Nonylfenolanalysen som har en detektionsgräns av 30 μg/l kunde inte påvisa substansen i avloppsvattnet.

Recipientvattnets innehåll av fettsyror är betydligt högre än i avloppsvattnet. I en undersökning av ett skogsindustriellt avloppsvatten där recipientvatten (råvatten) var inkluderat i analyserna erhöles summan av fettsyror 198,8 μg/l. (Solyom, et al, 1995)

Resultaten i tabellen visar att industrins avloppsvatten innehåller betydligt lägre halter av föroreningar och toxicitet än vid undersökningarna under STORK-projektet 1988 (och 1989). Detta är inte oväntat eftersom förändringar i såväl produktion som i behandling av avloppsvattnet har skett.

Den viktigaste förändringen i avloppsvattnets karaktär med avseende för denna undersökning är att den biologiskt syreförbrukande delen av avloppsvattnets organiska innehåll (BOD₇) är lågt och att avloppsvattnets respirationshämning av nedbrytande bakte-

rier är eliminerat till följd av den biologiska behandlingen som den utförda bestämningen visade.

Detta betyder att den biologiska behandlingen av avloppsvattnet ledde till nästan samma resultat som STORK-undersökningens biologiska stabilisering (1988), när den biologisk stabila resterna av organiskt material i vattnet var 48 mg/l mätt som TOC mot nuvarande 57 mg/l. Toxiciteten enligt Microtox är 4,2 resp. 4,8 mot värdena >4 resp 4,8 uppmätta 1989. Däremot har betydande förbättring skett avseende tillväxthämning av alger som 1989 låg vid 2,4 (TU₅₀) mot nuvarande 1,4.

Undersökning av avloppsvattnets östrogena effekt med den genmodifierade jästen visade märkliga resultat:

Tabell 2. Undersökning av östrogen effekt av avloppsvatten och 10 µm filtrerat avloppsvatten

Prov	Avloppsvatten % av kontroll	10 µm filtrerat % av kontroll
Kontroll	100	100
Spädning		
5*10 ²	160	180
5*10 ³	180	110
5*10 ⁶	160	100
5*10 ⁷	130	100
10 ⁹	210	220

Resultaten är inte helt konsekventa: den högsta påverkan av jästcellerna erhöles vid den högsta spädningen av extraherade ämnen från vattnet. Effekten är inte heller proportionerlig mot utspädningen. Den ytterst försiktiga indikationen kan dock vara att vattnet innehåller något eller några ämnen som har östrogenliknande verkan som samtidigt har toxisk effekt på jäst som används vid testet.

Avloppsvattnet har ingått i undersökningarna i den nationella delen av EU-projektet "COMPREHEND" som avrapporterades nyligen (Svenson et al, 2000). I denna projekt testades avloppsvatten från samma industri uttaget vid annat tillfälle avseende östrogena effekter med hjälp av jästceller. Vid detta tillfälle framgick att vattnet innehöll fettlösliga ämnen som hade svag östrogen verkan. Vid högre koncentration (lägre utspädning) var extraktet giftig för jästcellerna.

De samtidigt utsatta regnbågarna som exponerades för det renade avloppsvattnet visade ingen förhöjning av vitallogeninnehåll, vilket också tyder på att den östrogena effekten är mycket låg i vattnet.

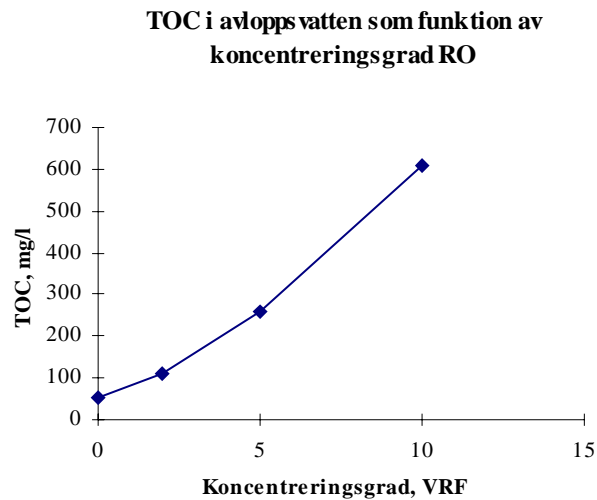
UMU-testet visade ingen relativ induktionshastighet av umuC varken utan eller med metabolism. Testresultatet tyder på att vattnet har ingen mutagen effekt,

3.2 RO-koncentreringens effekt på avloppsvattnets egenskaper

Det mikrofiltrerade avloppsvattnet koncentrerades med hjälp av RO 2, 5 och 10 ggr. Samma procedur utfördes med recipientvattnet.

Koncentreringens inverkan avloppsvattnets innehåll och toxicitet var följande:

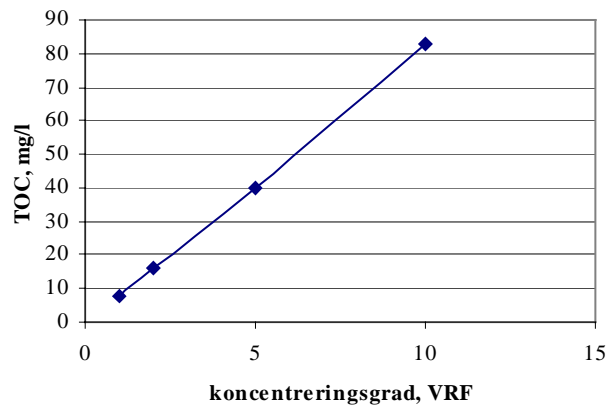
TOC-innehållet påverkades enligt följande diagram:



TOC-koncentrationen är i det närmaste direkt proportionellt mot koncentreringsgraden och proceduren fyller sin funktion väl. Det visar däremot att RO-behandlingen ger inga förluster i avloppsvattnets organiska innehåll mätt som TOC.

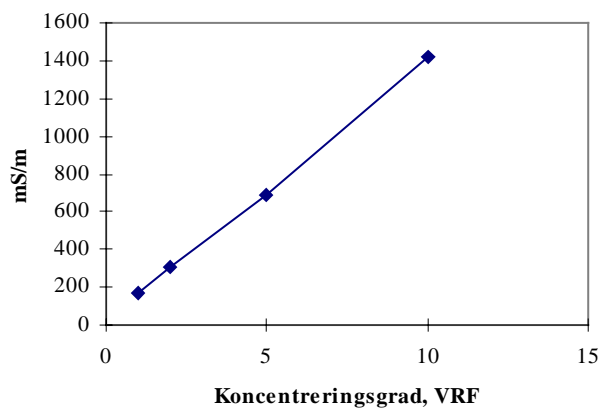
Recipientvattnets uppkoncentrering gav ett liknande förlopp:

TOC i recipientvatten



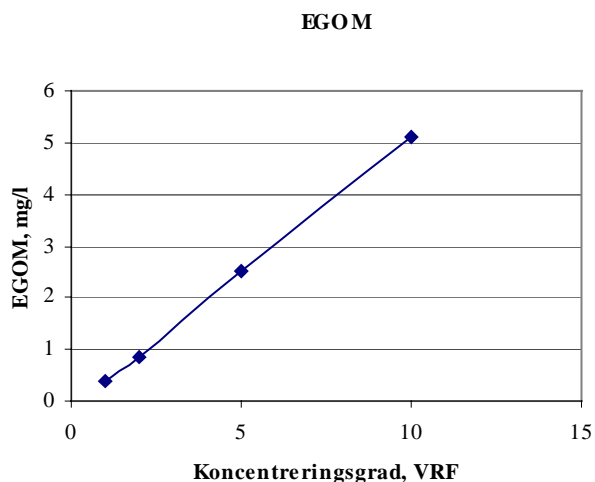
Avloppsvattnets ledningsförmåga påverkades enligt diagrammet:

Ledningsförmåga i avloppsvatten som funktion av koncentreringsgrad



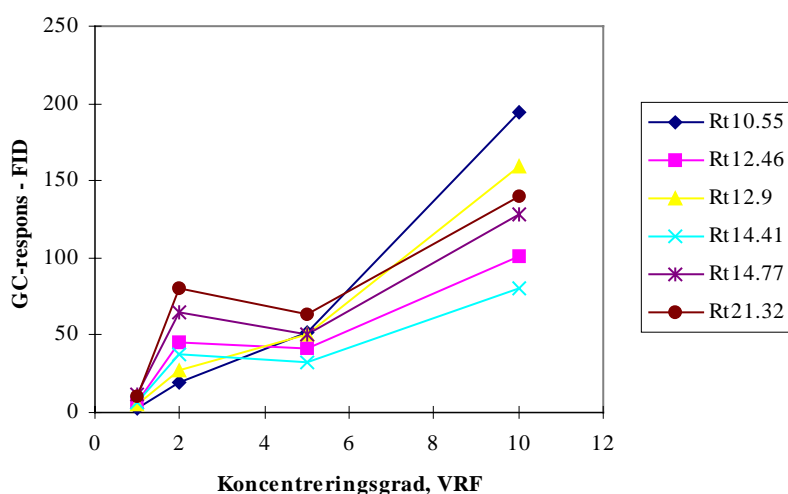
Koncentrationsförloppet visar att RO-behandlingen inte ger förluster i avloppsvattnets ledningsförmåga som återspeglar vattnets saltinnehåll.

EGOM, som är summaparameter för extraherbara och gaskromatograferbara ämnen, uppförde sig liknande som de andra summaparametrarna vid uppkoncentringen:



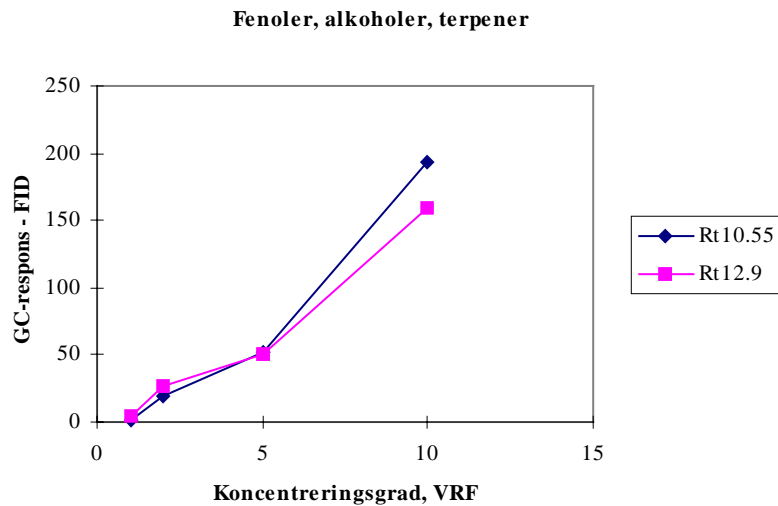
Undersökningen av uppkoncentreringen av specifika ämnen, dvs fettsyror, hartssyror, terpenor och steroler samt nonylfenol gick sämre. Enligt analyserna vid olika uppkoncentreringsgrader kunde dessa inte detekteras eller koncentrationerna var lägre än i det ursprungliga avloppsvattnet, vari halterna var låga av samtliga substanser. Vi RO behandlingen fastnade dessa på membranmaterialets yta.

Vid utvärderingen av de gaskromatografiska analyserna av terpenoler/alkoholer vid olika uppkoncentreringsgrader togs därför gaskromatograferingens respons på flamjonisationsdetektorn (FID-respons) för de 6 dominerande topparna med olika retentionstider (Rt) i kromatogrammen. FID-responsen är proportionerlig mot kolhalten i de olika föreningarna (olika Rt). De erhållna resultaten framgår av följande figur:



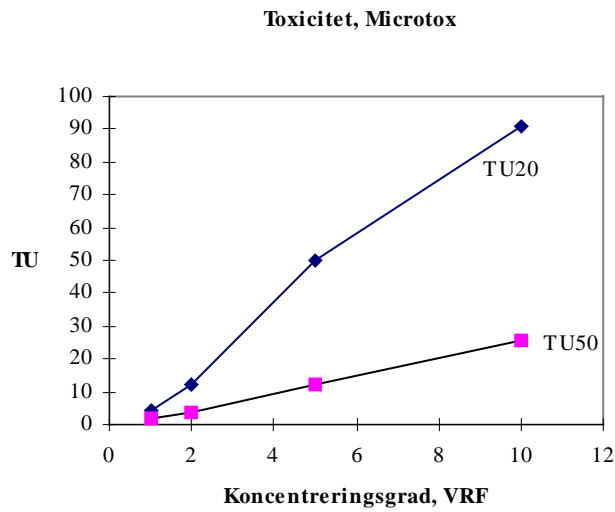
Figuren visar att 3 av de 6 komponenterna visar en koncentrationsnedgång vid 5 ggr uppkoncentrering eller för hög koncentration vid 2 ggr uppkoncentrering.

En acetylerad fraktion av extrakten visade enligt samma värderingssätt följande samband mellan koncentration och koncentreringsgrad:



Detta förlopp liknar mer EGOM-förloppet. Koncentrationen av EGOM värderas också men hjälp av FID-respons, men extraktionsmedel (mer opolärt) och extraktionssätt (högt och lågt pH) är annorlunda. Vid EGOM förfarandet extraheras mer organiskt material än vid extraktionen av specifika ämnen. Summan av halten av de specifika ämnena utgör en del av EGOM och är betydligt lägre.

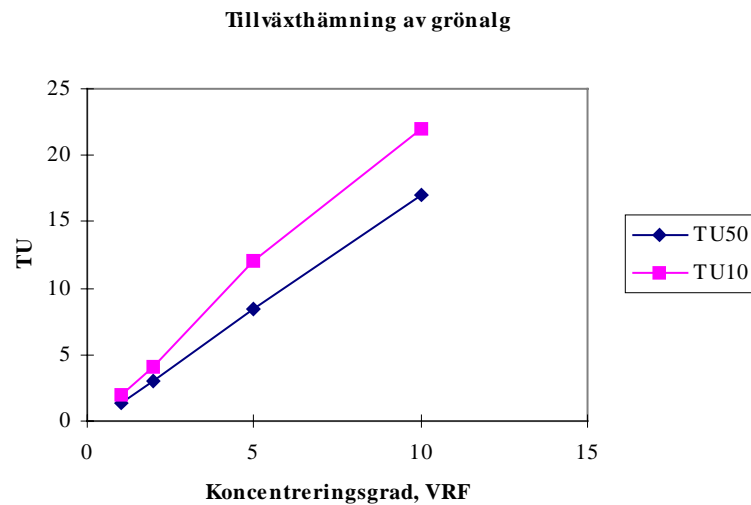
Toxiciteten enligt Microtox påverkades också av uppkoncentreringen. Förloppet har följande utseende:



Toxicitetsökningen som TU_{50} är i det närmaste direkt proportionell mot koncentreringsgraden. På TU_{20} -nivån är ökningen större än uppkoncentreringsgraden. Detta har ingen betydelse för projektets målsättning, dvs att erhålla en mätbar toxicitet genom uppkoncentreringsgraden. Toxicitetsnivåerna är fullt tillräckliga för att kunna utföra en toxicitetsorienterad fraktionering för identifiering av toxiska komponenter i ett avloppsvatten. Vid en tidigare undersökning av avloppsvatten från samma tillverkning med hjälp av Microtox, men innan den biologiska reningen och andra interna åtgärder blev vidtagna, erhöles 3 komponenter (2 omättade fettsyror och en omättad fettsyraamid) som utgjorde 97 % av avloppsvattnets toxicitet (Svenson, A. et al, 1996).

Uppkoncentreringsgraden utfördes även av recipientvatten. Här erhöles ingen ökning av toxiciteten.

Samma toxicitetsstudie utfördes med grönalger och toxicitetsförloppet som funktion av uppkoncentreringsgraden blev följande:



Även algtoxiciteten i form av tillväxthämning av grönalger uppför sig på samma sätt som toxiciteten mätt enligt Microtox. RO-koncentreringen av avloppsvattnet ger inga förluster i form av toxiska ämnen som orsakar tillväxthämningen.

Även i detta fall är det möjligt att genom fraktionering enligt den tidigare nämnda metodiken (Svenson et al, 1996) erhålla toxiska fraktioner och dessa identifiera ämnen som svarar för tillväxthämning av alger. En liknande undersökning utfördes i samband med en karakteriseringsutredning (Svenson, A. och Solyom, P. 1997) med en marin alg. Numera finns även grönalgttest i sk. miniutförande som behöver endast små testvatten-volymer som fraktioneringen kan ta fram.

Den toxicitetsorienterade fraktioneringen och identifieringen av algtoxiska ämnen är emellertid inte undersökt systematiskt och mer forskning behövs.

Det nämndes tidigare att extraktet från avloppsvattnet för bestämning av östrogena effekter med genmodifierade jästceller var giftig för jästcellerna. På grund av detta kunde inte undersökningen genomföras med avloppsvatten efter uppkoncentrering med RO. Å andra sidan är denna screeningtest utförbar även på icke uppkoncentrerade avloppsvatten eftersom testet inkluderar ett koncentrationssteg i form av anrikning av ämnen som kan ha östrogen effekt.

Arbeten med att identifiera östrogena ämnen i avloppsvatten genom samma typ av fraktioneringsförfarande som för Microtox, pågår för närvarande inom ett EU-projekt "COMPREHEND" i vilket IVL deltar (Svenson, A, et al, 2000).

UMU-testet, dvs undersökning av mutagena effekter direkt i vatten, kunde inte heller genomföras i de uppkoncentrerade vattnen på grund av att salmonellabakterierna inte växte i dessa vatten. Vattnets innehåll var med andra ord toxiskt mot dessa bakterier.

I tidiga arbeten med KIU tillämpades Ames test för indikering av mutagena egenskaper. I dessa arbeten tillämpades en extraktion med påföljande överföring av extrakt till DMSO. I princip kan denna teknik tillämpas även vid UMU-test, men förfarandet är inte systematiskt undersökt och mer forskning krävs.

Ytterligare frågeställningar som måste klargöras är persistensen av toxiska organiska ämnen i ett avloppsvatten.

Avloppsvattnets innehåll av persistenta ämnen är fortfarande en öppen fråga. För närvarande pågår en svensk utredning om persistens- och bioackumulerbarhetskriterier som skall användas i framtida svensk kemikaliepolicy. Utredningen skall vara klar under våren 2000.

Persistenskriteriet som diskuteras är en halveringstid för ämnena i vatten och jord på > 180 dagar. Detta kriterievärde har använts tidigare i kanadensiska kemikaliebedömning. Som bioackumulerbarhetskriterium diskuteras biokoncentreringsfaktorn (BCF) >5000, vilket förefaller vara för högt satt.

Inom "OSPAR CONVENTION FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT OF THE NORTH-EAST ATLANTIC" förslog de nordiska och holländska länderna en mer detaljerad indelning av ämnena i persistens och bioackumulerbarhetssammanhang. Som persistenskriterie nämns halveringstid på >60 dagar.

Persistensbedömning av organiska ämnen i avloppsvatten sker med hjälp av stabiliserings sättet i STORK-metodiken som grundar sig på att elimineringen av avloppsvattnets TOC/DOC-innehåll avstannar och avloppsvattnets lättnedbrytbara komponenter mätt som BOD₇ elimineras (ISO 7827). Stabiliseringen pågår i vanliga fall i 28 dagar eller i vissa fall längre. Stabiliseringstiden är anpassad till att avloppsvattnets innehåll av löst organiskt kol (DOC) understiger 10% under 4 dygn.

Vid STORK-undersökningarna var det endast ett fåtal industravloppsvatten som undergick stabilisering under längre tid än 35 – 40 dagar. För att kunna uppnå åtminstone ett av de rekommenderade persistenskriterierna, dvs. halveringstiden på >60 dagar, bör biostabiliseringen av ett avloppsvatten förlängas till minst 60 dagar. Detta är däremot inte undersökt systematiskt och bör utredas närmare huruvida en mikrobiell aktivitet kan upprätthållas i det använda nedbrytningssystemet.

4. Sammanfattning

Enligt Nordsjökonventionen skall utsläpp av farliga ämnen upphöra inom en generation. Farligheten av ämnen kopplas till toxicitet (inkl. cancerogenicitet och hormonella effekter), persistens och bioackumulerbarhet.

För enskilda kemiska ämnen kan farliga ämnen definieras förutsatt att kriterier för per-

sistens och bioackumulerbarhet fastställs och att bedömningsunderlag finns tillgänglig. Avloppsvatten från industriell verksamhet är en komplex blandning av ämnen och de existerande karakteriseringsmetoder, t ex STORK, tillät i många fall inte identifiering av farliga ämnen som är antingen förlust av råvaror och kemikalier från tillverkningen, omvandlingsprodukter från tillverkningen och t ex biologisk rening av avloppsvatten. I samband med STORK-undersökningar, speciellt vid den biologiska stabiliseringen, späddes avloppsvattnet och toxiciteten av den persistenta resten kunde inte fastställas.

Genom att tillämpa en uppkoncentreringsmetod, omvänd osmos (RO) kan organiska (mätt som DOC och EGOM) och oorganiska ämnen (mätt som ledningsförmåga) i bio-stabiliserat avloppsvatten uppkoncentreras utan förluster så att toxicitet av persistenta rester i avloppsvatten kan bestämmas. I detta projekt användes toxicitetsmätning enligt Microtox och tillväxthämning av grönalger. Toxiciteten enligt båda metoderna är proportionellt mot uppkoncentreringsgraden och visar inga eller låga förluster av toxiska ämnen.

Specifika ämnen med låg vattenlöslighet och i låg koncentration kan inte anrikas genom RO.

Problem föreligger också efter uppkoncentreringsundersökning av mutagenitet enligt UMU-test och bestämning av endokrina effekter på grund av giftighet för test-organismerna.

Identifiering av toxiska ämnen i avloppsvatten har använts framgångsrikt i samband med Microtox.

Identifiering av algtoxiska ämnen har utförts men systematiska studier saknas och forskningsbehov föreligger.

Samma forskningsbehov finns i samband med identifiering av mutagena substanser i komplexa blandningar.

Intensiv forskning pågår inom ett EU-projekt för identifiering av endokrina ämnen i komplexa blandningar.

Den biologiska stabiliseringsmetodiken för komplexa blandningar enligt STORK måste förlängas för att möta framtida kriterier för persistens. Forskningsinsats behövs för detta.

5. Referenser

Landner, L., Neilson, A. H., Sörensen, L., Tärnholm, A. & Viktor, T., 1985: Short-Term Test for Predicting the Potential of Xenobiotics to Impair Reproductive Success in Fish. *Ecotoxicol. Env. Safe.*, 9, 282-293.

Naturvårdsverket, Rapport 4621: Karakterisering av utsläpp från kemiindustrin - STORK-projektet, November 1996.

Svenson, A, Allard, A-S, Viktor, T. Örn, S, Parkkonen, J, Förlin, L. & Norrgren, L.: Östrogena effekter av kommunala och industriella avloppsvatten i Sverige. IVL B 1352.

Oda, Y. et al (1985): Evaluation of the new system (Umu – test) for detection of environmental mutagens and carcinogens. Mutation Research, 147, pp. 219 – 229.

Solyom, P, Hynning, P-Å, Remberger, M, Viktor, T. & Blomqvist, N.(1995): Biological and chemical characterisation of an effluent from production of deinked pulp and tissue. Paperi Ja Puu, vol. 77. No 4 209-214.

Svenson, A., Norin, H. & Hynning, P-Å. 1996: Toxicity-Directed Fractionation of Effluents using the bioluminescence of *Vibrio fischeri* and Gas Chromatography/Mass Spectrometry - Identification of Toxic Components. Environ. Toxicol. & Water. Qual. 11, 277-284.

Svenson, A., & Solyom, P., 1997: Undersökning av toxiska effekter av avloppsvatten från Hydro Plast AB på den marina algen *Nephroselmis pyriformis*. IVL, uppdragsrapport A97094.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 20 75
Fax: +46 472 26 20 04