

Miljöpåverkan av polyelektrolyter från användning vid reningsverk

*Cajsa Wahlberg
Nicklas Paxéus*



VA-Forsk

VA-Forsk är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninnevånare och år. Avgiften är frivillig. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-Forsk initierades gemensamt av Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

VA-Forsk styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Ola Burström, ordförande

Olof Bergstedt

Roger Bergström

Staffan Holmberg

Pär Jönsson

Stefan Marklund

Mikael Medelberg

Peter Stahre

Jan Söderström

Skellefteå

Göteborgs VA-verk

Svenskt Vatten AB

Haninge

Östersund

Luleå

Roslagsvatten AB

VA-verket Malmö

Sv kommunförbundet

Steinar Nybruket, adjungerad

Thomas Hellström, sekreterare

NORVAR, Norge

Svenskt Vatten AB

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

VA-Forsk
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
E-post svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Miljöpåverkan av polyelektrolyter från användning vid reningsverk
Title of the report:	Environmental impact from polyelectrolytes used at sewage treatment plants
Rapportens beteckning Nr i VA-Forsk-serien:	2003-40
ISSN-nummer:	1102-5638
ISBN-nummer:	91-85159-04-2
Författare:	Cajsa Wahlberg, Stockholm Vatten AB och Nicklas Paxéus, GRYAAB
VA-Forsk projekt nr:	96-127, 98-113
Projektets namn:	"Miljöpåverkan av polyelektrolyter vid slamspridning på åkermark" respektive "Polyelektrolyters nedbrytbarhet i jord"
Projektets finansiering:	VA-Forsk, Stockholm Vatten, GRYAAB och CIBA Specialty Chemicals
Rapportens omfattning Sidantal:	47
Format:	A4
Sökord:	Katjoniska polyakrylamider, polyelektrolyter, polymer, akrylamid, kolinklorid, rötslam, slamavvattning, reningsverk, toxicitet, nedbrytbarhet, jord, markbiologi, miljöeffekter
Keywords:	Cationic polyacrylamides, polyelectrolytes, polymer, acrylamide, choline chloride, sewage sludge, sludge dewatering, sewage treatment plants, toxicity, degradation, soil, soil microbiology, environmental effects
Sammandrag:	Rapporten består av en litteraturstudie över miljöeffekter av polyelektrolyter som används vid rening av avloppsvatten samt en redogörelse över ett antal nedbrytningsförsök som gjorts på polyelektrolyter. Dels gjordes standardtester på inneboende bionedbrytbarhet och dels undersöktes nedbrytbarheten i slamgödslad jord på längre sikt.
Abstract:	The report consists of a literature study of the environmental impact of polyelectrolytes used in sewage treatment and a description of the results from degradation studies. Inherent degradability of a couple of polyelectrolytes was tested by a standard OECD-test and the long term degradability in sludge amended soil was also investigated.
Målgrupper:	VA-sektorn, lantbruket, Jordbruksverket, livsmedelsindustrin, Livsmedelsverket, Kemikalieinspektionen, Naturvårdsverket, länsstyrelser och miljöförvaltningar
Omslagsbild:	Slamgödslad energiskog. Foto: Thomas Henrikson
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2003
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Sammanfattning

Rapporten innehåller två delar varav del 1 utgör en litteraturstudie och del 2 redovisar två olika undersökningar av polyelektrolyters (PE) nedbrytbarhet. Den ena var en standardtest på s.k. inneboende nedbrytbarhet utförd enligt OECD 302C, Modified MITI test (II). I den andra användes radioaktivt märkt PE som blandades med slam och jord och fick genomgå sex månaders nedbrytning för att simulera förhållandet på en slamgödslad åker.

PE används till många olika ändamål och kan ha olika laddningar. De som främst används inom avloppsvattenreningen är katjoniska och de vanligaste består av polyakrylamid med esterbundna sidokedjor vars kvartära aminogrupper ger molekylerna dess positiva laddningar (PAM-PE). Molekylstorlek och laddningstäthet kan variera. I Sverige används i storleksordningen 2000–2500 ton PE per år i VA-sektorn och den allra största delen är katjoniska.

Vid produktionen av PE kan rester av fri akrylamid finnas kvar i små mängder men bryts snabbt ner då den är vattenlöslig och rejektivatten vid centrifugering av slammet leds tillbaka in i reningsverkets processer. PAM-PE fördelas till största delen till slamfasen och tycks inte ha några negativa effekter på rötprocesser eller aktivt slam.

PAM-PE adsorberas mycket starkt till partiklar och löst organiskt material vilket gör att de positiva laddningarna inaktiveras och de toxiska egenskaper som PAM-PE i ren form har på en del vattenlevande organismer minskas med flera storleksordningar när partikulärt material finns närvarande. De är inte heller bioackumulerbara. Om ren PAM-PE hamnar i vattenmiljön genom t.ex. spill eller olyckshändelse är risken dock stor att vattenlivet påverkas genom fiskdöd och andra akuta toxiska effekter på vattenlevande organismer.

En viss nedbrytning kan ske genom hydrolys av sidokedjorna varvid en lågmolekylär kvartär amin bildas (kolinklorid) och kvar blir ett polyakrylamidskelett som är i det närmaste inert. Kolinklorid däremot är biologiskt nedbrytbar vilket visas i del 2 i denna rapport. Den är inte giftig och bör inte utgöra någon risk för miljön. Ingen nybildning av akrylamidmonomer skedde vid nedbrytningsförsöken vilket inte heller var förväntat.

PE och PAM-PE har i olika typer av försök testats på grödor utan att några negativa effekter kunnat upptäckas vid normala koncentrationer i slamgödslad jord. Inte heller påverkades markrespirationen eller nitrifikationen i jord negativt.

De långsiktiga försök med nedbrytning i jord som redovisas i del 2 i denna rapport visar dock att PAM-PE kommer att finnas kvar i jorden eftersom de bryts ner mycket långsamt eller inte alls. Denna egenskap måste anses vara negativ eftersom den ger en ackumulation av PAM-PE i jordar som slamgödslas och effekter kan uppstå på sikt som inte går att förutsäga i dag.

Summary

This report consists of two parts of which the first is a literature study and the second deals with the testing of degradability of polyelectrolytes (PEs) carried out within the project. One of the degradability assays was a standard test of inherent degradability (OECD 302 C, Modified Miti test [II]). In the other one a radiolabelled PE was mixed with sludge and soil and was tested for degradation for six months.

PEs are used in a number of different applications either as nonionic species or with anionic and/or cationic charges. The ones preferably used in sewage treatment processes are generally polyacrylamide based polymers with cationic esterbound quaternary amine side chains (PAM-PE). The side chains give the molecule its positive charges, the more side chains the larger the positive charge. In Sweden approximately 2000-2500 tons of PEs are used annually in the sewage treatment sector and the sales show an increasing trend.

PEs are manufactured by polymerization of acrylamide and the final product may contain residues of acrylamide monomer. Acrylamide is water soluble and readily degradable. It is rapidly removed with supernatants in the sludge dewatering and recycled back into the treatment process. PAM-PE is predominantly partitioned into the sludge and PAM-PE seems not to have any adverse effects on active sludge or digestion processes.

PAM-PE is strongly associated with particles and/or dissolved organic substances by sorption mechanisms resulting in inactivation of its positive charges. The high aquatic toxicity PAM-PE shows in pure water is reduced by several orders of magnitude when particulate matter is present. PAM-PE is not bioaccumulative due to its high molecular weight and water solubility. If, however, pure PAM-PE is released into the aquatic environment, e.g. by spillage or accident, it can severely harm the aquatic life causing fish death or by other acute toxic effects.

A limited degradation can occur by hydrolysis of the side chains with the formation of a low molecular weight quaternary amine (Choline chloride) and a polyacrylamide backbone which is nearly inert. Choline chloride is readily biodegradable as demonstrated in part 2 of this report. It is not toxic for aquatic organisms and thus should not pose a hazard for the aquatic environment. As expected no free acrylamide monomer has been formed during the degradation tests.

At concentrations normally occurring in sludge amended soil PEs and PAM-PEs have been tested on several crops and plants without any negative impact. Neither could any adverse effects on soil respiration or nitrification be observed .

The results from the long-term PAM-PE degradation tests in soil indicate, however, that levels of PEs will increase with time in soils continuously amended with sludge. This must be considered negative since PAM-PEs may exert long-term harmful effects that we can not predict today.

Förord

Detta är den andra och sista rapporten inom projektet om miljöeffekter av polyelektrolyter (polymer) som tillsätts i avloppsreningsprocessen. Projektet har drivits i samarbete mellan Stockholm Vatten AB och GRYAAB. Det första delprojektet handlade om påverkan på markens mikroorganismer efter gödsling med polyelektrolythaltigt slam. Undersökningarna genomfördes på Institutionen för mikrobiologi vid SLU och resulterade i VA-Forskrappport 1998-10.

I den här aktuella rapporten ingår dels en litteraturstudie utförd av Cajsa Wahlberg, Stockholm Vatten AB och Nicklas Paxéus, GRYAAB och dels ett par olika tester av polyelektrolyters nedbrytbarhet som genomförts vid DHI i Hørsholm.

Ett speciellt tack riktas till Mats Johansson, SLU (numera SVA), Torben Madsen, Christian Helweg och Trine Thorup Andersen, DHI, Peter Norman och Martin Richards, Ciba Specialty Chemicals samt Kenneth Bjurling och Katarina Litzén, AB CDM.

Projektet har finansierats av VA-Forsk, Stockholm Vatten AB, GRYAAB och CIBA Specialty Chemicals.

Stockholm och Göteborg i augusti 2003

Cajsa Wahlberg och Nicklas Paxéus

Innehållsförteckning

Sammanfattning

Summary

Förord

Inledning.....	1
Del 1. Litteraturstudie och faktasammanställning.....	2
Struktur och användning	2
Kemisk struktur och framställning.....	2
Föroreningar och hjälpkemikalier i produkterna	3
Användningsområden för polyelektrolyter	3
Polyelektrolyter i avloppsvattenrening	4
Mängder och halter av polyelektrolyter i slamgödslad jord	7
Inverkan på miljön	9
Toxicitet för vattenlevande organismer	9
Bioackumulerbarhet.....	11
Nedbrytbarhet	11
Bildas akrylamid vid nedbrytning av polymerer?	14
Effekter på gröda	15
Effekter på jord och markmikroorganismer	16
Analysmetoder	18
Alternativa polyelektrolyter.....	20
Diskussion och slutsatser	21
Referenser	23
Del 2. Undersökning av nedbrytbarheten av katjonaktiv esterbunden polyelektrolyt	28
Inledning.....	28
Inneboende nedbrytbarhet.....	29
Testade polyelektrolyter	29
Försöksmetodik.....	29
Resultat – Zetag 7652	30
Resultat – Magnafloc 165	31
Resultat – Kolinklorid.....	32
Diskussion.....	32
Nedbrytbarhet i jord	35
Testade substanser	35
Försöksmetodik.....	36
Resultat	37
Diskussion.....	39
Referenser	41

Inledning

Polyelektrolyter (PE) används sedan över 30 år i avloppsvattenreningen framför allt vid slamavvattning men också som flockningskemikalie. Användningen är omfattande – i Sverige används mer än 2000 ton per år bara av VA-branschen varav en mindre mängd används för dricksvattenproduktion.

Den som använder kemikalier är enligt lag skyldig att ha kunskap om miljöeffekterna av dessa. Miljöeffekterna av PE är inte klarlagda och det ligger i hela VA-branschens intresse som brukare att öka kunskapen inom detta område. Tillverkare och leverantörer av kemikalier har å sin sida skyldighet att lämna upplysningar om miljöeffekter av sina produkter.

I de lokala slamsamråden förekommer ofta frågor om avloppsreningsverkens användning av kemikalier i olika processer. Eftersom PE till största delen hamnar i slammet efter användning är det viktigt att VA-branschen kan bringa ytterligare klarhet i om användningen av PE orsakar några negativa effekter på slamgödslad jord. Även Naturvårdsverket har uttryckt sin önskan om att få en utredning till stånd.

För att se över vilka möjligheter som finns att öka kunskaperna om eventuella långsiktiga effekter av PE startades 1997 ett förprojekt finansierat av VA-Forsk, GRYAAB och Stockholm Vatten AB. Det inkluderade en litteraturstudie och datasammanställning, en undersökning av markrespiration och nitrifikation i jord utförd av SLU samt kontakter och samarbete med den största leverantören av PE i Sverige, AB CDM, samt deras samarbetspartner, dåvarande Allied Colloids Ltd (numera CIBA Specialty Chemicals). Efter utsläppet av akrylamid/metylakrylamid i Hallandsåsen infogades även frågan om innehållet av resthalter av akrylamid i PE. Farhågor restes bl.a. om monomeren akrylamid skulle kunna återbildas vid nedbrytning av PE.

Förstudien resulterade bl.a. i VA-Forskrapport 1998:13, Johansson et al, Katjoniska polyakrylamider – Inverkan på markens mikrobiologi. Förstudien visade också bland annat att kunskapen om polyelektrolyters nedbrytbarhet var liten och ett förslag till nytt projekt togs fram som skulle belysa dels den inneboende nedbrytbarhetspotentialen och dels om någon nedbrytning kan ske på slamgödslad jord.

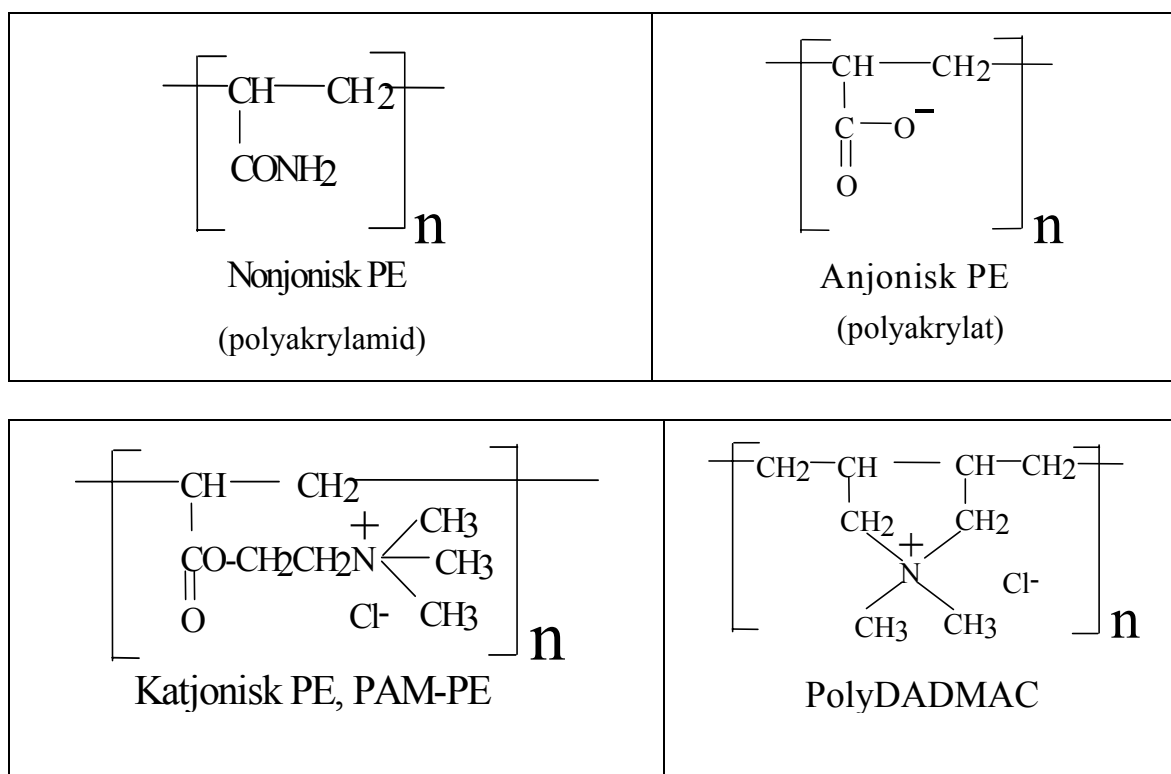
Det arbete som här rapporteras är i Del 1 en uppdaterad litteraturstudie och datasammanställning samt en sammanfattning av VA-Forskrapport 1998:13. I Del 2 redovisas resultaten av två olika nedbrytbarhetstester med PE. Den ena är en standardtest på s.k. inneboende nedbrytbarhet utförd enligt OECD 302C, Modified MITI test (II). I den andra användes radioaktivt märkt PE som blandades med slam och jord och fick genomgå 6 månaders nedbrytning. Nedbrytbarhetstesterna genomfördes av DHI i Danmark och finansierades av VA-Forsk, Stockholm Vatten AB, GRYAAB och CIBA Specialty Chemicals.

Del 1. Litteraturstudie och faktasammanställning

Struktur och användning

Kemisk struktur och framställning

Polyelektrolyter (PE) är syntetiska polymerer framställda från petrokemiskt råmaterial och med laddade sidogrupper i polymerkedjan. Molekylvikten hos PE varierar från 100 till över 10 miljoner (Mortimer, 1991). Beroende på laddningen skiljer man på anjoniska (negativt laddade) och katjoniska (positivt laddade) PE. Icke joniska polymerer har sidogrupper med en svag syra-bas-karaktär. Ett exempel på en icke jonisk polymer är polyakrylamid. Strukturerna hos olika PE visas i Fig1.



Figur 1. Exempel på olika PE.

De PE som främst används vid svenska avloppsreningsverk är katjoniska. Främst används esterbunden polyakrylamid som är en sampolymer mellan akrylamid och en katjonisk monomer, förkortas här PAM-PE. I mycket mindre utsträckning används poly(diallyldimetyl-ammonium)klorid, förkortas här polyDADMAC (Fig 1).

PAM-PE som används till slamavvattning består av en polyakrylamid sampolymeriserad med en aminoakrylat där aminen är kvartärt bunden med metylgrupper (acryloyloxyetyltrimetyl-ammoniumklorid) och ger polyelektrolyten dess positiva laddning. Motjonen är oftast klorid. Kedjorna består av flera tusen enheter och har en molekylvikt på flera miljoner. Det som skiljer olika produkter åt är längden på kedjorna och laddningstätheten, dvs. hur tätt de kvartära amingrupperna sitter. Vid vissa reningsverk används anjoniska polyelektrolyter som består av akrylamid sampolymeriserad med akrylsyra.

Framställning av PE sker genom polymerisering i stora tankar i fabriken och polymererna levereras som pulver, som granulat eller i flytande form.

Föroreningar och hjälpkemikalier i produkterna

PAM-PE innehåller alltid en viss mängd icke polymeriserad akrylamid. De flesta leverantörer anger mindre än 0,1 % akrylamid men oftast är halten lägre än så. För polyelektrolyter avsedda för dricksvattenproduktion måste halten fri akrylamid understiga 500 mg/kg enligt Dricksvattenkungörelsen (SLVFS 2001:30) och 250 mg/kg, dvs. 0,025 %, enligt SS-EN 1410. Andra föroreningar som kan förekomma i låga halter är t.ex. hydroxipropionitril och iso-butyronitril (Letterman och Pero 1990). Enligt CIBA Specialty Chemicals ligger halterna av dessa troligen långt under 0,01 %. Enligt SS-EN innehåller akrylamidbaserade PE förutom akrylamid inte andra biprodukter eller reaktanter i mängder som är av betydelse för dricksvattenkvalitén. Eftersom de PE som diskuteras i denna rapport har samma kemiska uppbyggnad kan motsvarande resonemang föras för dessa.

För att förhindra hydrolys tillsätts den färdiga PAM-PE någon syra, t.ex. adipinsyra. Låg-molekylära poly-DADMAC kan förekomma som vattenlösningar medan flytande PAM-PE föreligger som emulsioner i mineralolja och innehåller någon tensid som dispergeringsmedel. Tidigare användes nonylfenoletoxilater, men de är numera utbytta främst till alkohol-etoxilater.

Användningsområden för polyelektrolyter

PE används inom många områden. Bland annat fungerar anjoniska PE (polyakrylat) som avhårdare i tvättmedel. Nonjonisk polyakrylamid används i kosmetiska produkter, hudkrämer, mascara etc. samt i läkemedelsindustrin (Holms-Stephens, 1991). Stora mängder katjoniska PE förbrukas vid framställning av papper. I vissa länder används PE i jordbruket för att förbättra markens struktur och jordens vattenhållande egenskaper. Det motverkar sprickbildning och erosion av det översta jordlagret. Vid avloppsvattenrening används PE för att förbättra slammets sedimentationsegenskaper eller för att det ska gå lättare att avvattna. PE används också som fällningskemikalier vid dricksvattenrening, men i betydligt lägre halter och i Sverige bara av ett tiotal vattenverk (AB CDM, muntlig information).

Polyelektrolyter i avloppsvattenrening

Mekanismer och användningsområden

PE fungerar som hjälpmedel vid avloppsvatten- och slambehandling dels genom att minska laddningseffekterna (neutralisera laddningar) på aktivslamflockar och dels genom att binda ihop slampartiklar och göra dem större, tyngre och mer sfäriska (Mortimer, 1991). Slamkonditioneringsprocesser med hjälp av PE består av flera steg (Langer et al, 1994):

1. En lös tredimensionell nätverkstruktur bildas där polymeren kopplar samman slamflockar via polymerbryggor ("Network structure")
2. Makroflockar bildas ("Strongly interacting flocs")
3. Makroflockarna går sönder i mindre enheter ("Discrete flocs")
4. Kompakta slampartiklar innehållande mindre vatten bildas ("Discrete flocs", "Pelleting flocs")

Underskott av polymeren leder till att process (1) inte kommer igång. Å andra sidan resulterar överskott av polymeren i att processen avstannar vid steg (3). Både över- och underskott av polymeren har påföljden att slamflockarna får dåliga sedimenterings- och avvattningsegenskaper. Den rätta doseringen beror på många faktorer, till exempel på det aktuella aktiva slammets inneboende egenskaper, vilken typ av PE som väljs o.s.v.

Framför allt används PE för att förbättra avvattningen av slam och som slamförtjockare av primärslam. Tillsatsen av PE gör det möjligt att på ett relativt billigt sätt drastiskt höja TS-halten i slam. Här använder man sig av katjoniska PE. De tillsätts strax före centrifugering/ silbandspress.

PE kan också användas för att lösa andra problem i reningsprocessen. Bland annat kan PE förbättra sedimentationen av aktivslamflockarna i eftersedimenteringsbassängerna. Och genom förfällning av inkommande vatten kan belastningen på aktivslamprocessen minskas. Då tillsätts oftast anjoniska PE tillsammans med andra förfällningskemikalier. Dessa åtgärder är dock relativt ovanliga vid en väl fungerande reningsprocess.

En viktig fråga är hur PE fördelar sig i reningsverket när de tillsätts till avloppsvattnet. En studie i laboratorieskala (Schumann and Kunst, 1991) utförd på katjoniska PE visade att mellan 80 % (kontinuerlig dosering) och 98 % (impulsdosering) återfanns i slam. Resultaten bekräftas i en senare studie av Dentel et al (2000) som visar att över 95 % av tillförd PE jämviktas till det partikulära materialet vid optimal dosering av PE. Eftersom rejektivattnet från slamavvattningen går tillbaka till inkommande avloppsvatten kan man räkna med att en ännu större andel av den tillförda mängden PE hamnar i slamfasen. Hur mycket PE som hamnar i recipienten med utgående avloppsvatten beror dock på hur bra avskiljningen av partiklar är vid den aktuella reningsanläggningen.

Dentel et al visade också att tillförd polymer inte har några negativa verkningar på mikroorganismerna i de biologiska processerna, varken på aktivt slam eller vid slamrötning. Men på grund av den starka bindningen till partiklar kan PE hindra nedbrytning av det organiska material som är direkt bundet till PE.

Rester av akrylamid

De föroreningar som kan förekomma i PE, främst resthalter av akrylamid, är vattenlösliga och fastnar inte på slampartiklarna (Brown et al., 1980 A). Vid slamkonditionering och avvattning hamnar därför den allra största delen akrylamid i rejektivattnet (>90 %) och återförs till inloppet. En liten del av de vattenlösliga föroreningarna återfinns i porvattnet i det avvattnade slammet.

Risken för kontaminering av grundvatten med akrylamid från slamspridning p.g.a. resthalter av akrylamid i polymeren torde vara mycket liten. Dels måste rimligen halten av restmonomer i slammet vara mycket låg eftersom det mesta hamnar i rejektivattnet och dels bryts akrylamid ner mycket snabbt i jord (Brown et al, 1980 B).

Förbrukning av polyelektrolyter vid kommunala reningsverk

Den högsta förbrukningen av PE vid kommunala reningsverk sker i slamförtjocknings- och slamavvattningsprocessen. Här används främst katjoniska esterbundna polyakrylamid-baserade PE och polyDADMAC som är de största grupperna PE volymmässigt sett. Det har inte gått att få fram några exakta uppgifter om hur stora mängder som används i dag, men en av leverantörerna har 2003 uppskattat den totala volymen PE i svenska kommunala reningsverk till ca 2500 ton/år där andelen katjoniska PE utgör 85–90 % och resten är anjoniska. En motsvarande uppskattning med hjälp av försäljningsstatistik för år 1997 gav lägre siffror: ungefär 1900 ton PAM-PE och 125 ton polyDADMAC. En sammanställning gjord av Naturvårdsverket (Kajsa Sundberg, muntlig information) avseende användningen av polymerer år 1995 visade att ca 1500 ton polymerer förbrukades vid de 25 största reningsverken i Sverige, varav ca 1300 ton vid slambehandling och ca 200 ton vid avloppsvattenbehandling. Enligt VAV användes år 1996 totalt 1620 ton PAM-PE för avloppsvattenrening vid svenska VA-verk (VAV, meddelande 1997).

Sammantaget tyder dessa siffror på att användningen av PE i svenska avloppsreningsverk har ökat. Ökningen beror troligen framför allt på önskemål om högre torrhalter hos avvattnat slam men också på en mer utbredd användning av försedimentering. Andra skäl till att PE-behovet ökat är utbyggnaden av kväverening eftersom högre slamålder ger mer svåravvattnade slam samt att centrifugering av slam blivit allt vanligare på bekostnad av silbandspressning. Centrifugering kräver ofta större tillsatser av slamavvattningskemikalier (AB CDM, muntlig information).

Dosering av polyelektrolyter och halter i slam

De genomsnittliga värdena för dosering visas i Tabell 1 (STOWA, 1995). Tumregeln för maximal tillsats av PE är att den ej får överstiga 130% av den genomsnittliga dosen.

Processer där PE tillsätts	Genomsnittlig dos av PE (g/kg TS)
Försedimentering	1 (g/m ³)
Slamförtjockning	
- flotation	1,5–2,5
- bältpress filter	3,7–7,0
- centrifug	2,2
- gravitation	0,5–2,2
Slamavvattning	
- bältpress filter	2,7–7,0
- centrifug	1,3–23
- filter press	5,4
Eftersedimentering	0,9

Tabell 1. Genomsnittliga värden för dosering.

Vid användning av centrifug istället för bältpressar kan större mängder löst bundna PE (så kallade extracellulära polymerer) från slamkakan frigöras till rejektet. Detta resulterar också i att en större mängd små slampartiklar förekommer i rejektvattnet (Sanin och Veslind, 1994).

Halterna av PE i kommunalt slam varierar beroende på förhållandet primärt/sekundärt slam, avvattningsteknik och typ av polyelektrolyt. Ett exempel på variationen taget från en engelsk undersökning (Sweet et al, 1996) visas i Tabell 2.

Den genomsnittliga halten PE i kommunalt slam som används inom jordbruket i England ligger på ungefär 4 kg/ton TS med en spridning på mellan 1,4 och 12,7 kg PE per ton TS. I Sverige kan man anta att ungefär samma variationer förekommer mellan olika reningsverk. Enligt uppgifter från AB CDM ligger halten PE i genomsnitt på 3–6 kg PE per ton TS i avvattnat slam från svenska kommunala reningsverk.

Tillverkare/Produkt	Halten PE i slam (kg/ton TS)	Tillverkare/Produkt	Halten PE i slam (kg/ton TS)
<u>Allied Colloids</u>		<u>Cytec</u>	
DP75821	1,65–2,4	Superfloc C472	2,0
Zetag 64	6,0	Superfloc C496	5,0
Zetag 64	3,6	Superfloc C492	12,7
Zetag 64	3,0	<u>Fospur</u>	
Magnafloc 1440	9,8	SFA 720	2,0
Magnafloc 1440	4,2	<u>Crossmill</u>	
Zetag 57	3,0–4,0	Q61B	5,0
Zetag 57	7,7	<u>OCI</u>	
Zetag 47	2,4	Posifloc CPF B85	1,4
<u>Praestol</u>		Posifloc CPX A100	4,3
644 BC	12,7		

Tabell 2. Variationer i PE-halter i kommunalt slam i England.

Mängder och halter av polyelektrolyter i slamgödslad jord

Av ca 227 000 ton TS slam som producerades av kommunala reningsverk i Sverige 1995 användes ca 68 000 ton TS (ca 30 %) inom jordbruket (SCB, 1997). Med en genomsnittshalt PE på 3–6 kg PE/ton TS slam betyder det att 200–400 ton polymerer hamnade på åkermark vid användning av slam som jordförbättringsmedel. I dag är användningen av slam inom det svenska jordbruket lägre. År 2000 användes 46 000 ton TS (21 %, SCB, 2002) vilket ledde till att mellan 140 och 280 ton PE spreds på åkrarna.

Halten PE i jord är beroende av den mängd slam som tillförs och halten PE i det aktuella slammet. I Sverige regleras slamgivan av växtnäringstillförseln, främst fosfor men även ammoniumkväve (Naturvårdsverket, rapport 4418). Den kritiska parametern som sätter gräns för hur mycket slam som kan spridas är fosforhalten i avloppsslam. Vid varje slamspridningstillfälle får maximalt spridas 250 kg totalfosfor per hektar på jordar klass I och II, respektive 160 kg totalfosfor per hektar på jordar klass III–V. Normalt sprids slamgivan var sjunde år varvid slammet plöjs in i det översta jordskiktet på ca 20 cm djup.

Beräkningarna av halten PE i slamgödslad jord bygger på att maximal fosformängd tillförs vid spridning samt att den genomsnittliga halten fosfor i svenska avloppsslam ligger på 2,8 % av TS (SCB, 2000). Ytterligare antas värdet på jordens densitet vara 1250 kg/m³ (SLU, muntlig information). Beräkningarna visas i Tabell 3.

	Jord klass 0–II	Jord klass III–IV
Maximum P, kg/ha	250	160
Ton TS/ha baserad på P	8,93	5,71
PE kg/ha (Genomsnittlig halt PE 3–6 kg/ton TS)	27–54	17–34
PE g/m ³ jord (20 cm djup)	13,5–27	8,0–17,0
PE mg/kg jord (jordens densitet ca. 1,25 g/cm ³)	10,8–21,6	6,4–13,6

Tabell 3. Beräkningar av PE-halterna i slamgödslad jord i Sverige.

Den beräknade halten PE i slamgödslad jord ligger då mellan 6 och 22 mg/kg. Enligt uppgift från CIBA Specialty Chemicals ligger det typiska beräknade värdet för England på 32 mg/kg jord vilket är något högre. De engelska beräkningarna bygger på en TS-tillförsel på 20 ton TS/ha, en genomsnittlig PE halt på 4 kg/ton TS, en jorrdensitet på 1000 kg/m³ och ett inplöjningsdjup av 25 cm.

Inverkan på miljön

Toxicitet för vattenlevande organismer

Akut toxicitet för vattenlevande organismer är tillsammans med potentiell bioackumulerbarhet och nedbrytbarhet de parametrar som används för att avgöra om ett ämne ska betecknas som miljöfarligt eller inte. Akut toxicitet anges i LC_{50} eller EC_{50} -värden, dvs. den koncentration vid vilken 50 % av försöksorganismerna dör eller påverkas (LC = Lethal Concentration, EC =Effect Concentration). På motsvarande sätt anges ibland EC_0 -värden som den högsta koncentration där inga försöksorganismer påverkats. Tre olika organismtyper ska testas med fastställda standardmetoder: fisk, grönalg och vattenloppa (*Daphnia*). Enligt Kemikalieinspektionens (och EU:s) kriterier för miljöfarlighet (KIFS 1994:12) definieras ett ämne som miljöfarligt bl.a. om LC_{50}/EC_{50} -värdet understiger 1,0 mg/l för någon av de tre testorganismerna. Det betecknas då som mycket giftigt.

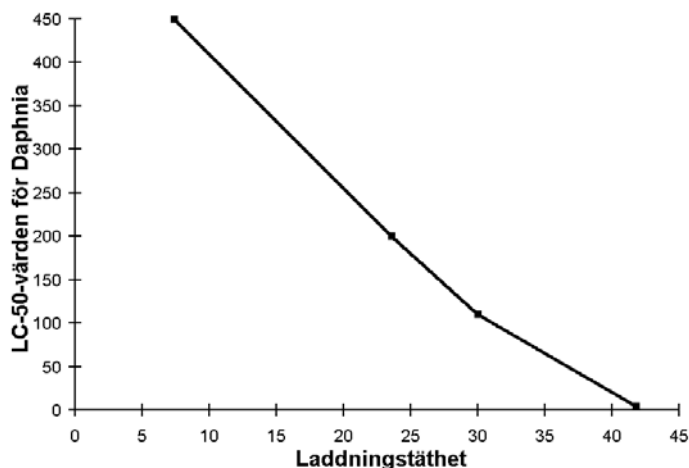
Katjoniska polyelektrolyter är mycket giftiga när de testas med standardmetoder i rena vattenlösningar. Murgatroyd et al (1996) har gått igenom litteraturen och sammanställt ett stort antal resultat från tester avseende främst akut toxicitet för både katjoniska, nonjoniska och anjoniska polyelektrolyter, se tabell 4. Värdena avser både fisk, alg och invertebrater (rygggradslösa organismer). Fisk är den känsligaste organismen; medianvärdet för LC_{50} ligger på 0,89 mg/l för katjoniska PE.

Polymertyp	Art	n	LC_{50}/EC_{50} mg/l	medianvärde mg/l
Katjoniska PE	Grönalg	11	0,2–636	57
	Invertebrater	85	0,04–450	3,9
	Fisk	114	0,06–1000	0,89
Anjoniska PE	Grönalg	2	2,0– >1000	–
	Invertebrater	10	17–3333	345
	Fisk	13	18–811	37,2
Nonjoniska PE	Grönalg	1	1081	–
	Invertebrater	7	15,3–1733	53
	Fisk	9	8,0–4220	100–500

Tabell 4. Toxicitet för olika typer av polymerer (från Murgatroyd et al, 1996).

Katjoniska PE är över huvud taget mer toxiska än nonjoniska och anjoniska PE och toxiciteten ökar med ökande laddningstäthet (Hall och Mirenda, 1991). Detta konfirmeras i försök där CIBA Specialty Chemicals (muntlig information) har låtit testa några av sina katjonaktiva produkter på bland annat fisk (*Leuciscus idus*), vattenloppa (*Daphnia magna*) och grönalg (*Scenedesmus subspicatus*). Tydligast syns det i försöken med *Daphnia*, se fig. 2.

Giftverkan beror inte på någon ”egentlig” toxisk effekt – polymererna är alldeles för högmolekylära för att kunna tränga igenom cellmembranen. Effekterna är snarare fysikaliska och beror troligen på att de positiva laddningarna binder till t.ex. gälarna på fisk och hindrar syretransporten (Biesinger och Stokes, 1986).



Figur 2. Ökande toxicitet (minskande EC50-värden) med ökande laddningstäthet för Daphnia Magna.

Flera faktorer gör dock att den toxiska effekten snabbt avtar vid normal användning av PE. En viktig faktor är närvaron av suspenderat material eftersom de positiva laddningarna neutraliseras när PE binds till partiklar. Goodrich et al, 1991 rapporterar en minskning av fisktoxiciteten för fyra olika typer av katjonaktiva PE med mellan 7 och 15 ggr vid tillsats av 5 mg/l humussyra. Vid en tillsats av 50 mg/l humus minskade toxiciteten med mellan 33 och 80 ggr. Inblandning av en anjonpolymer reducerar också toxiciteten. Även tillsatta lerpartiklar minskar toxiciteten, men mindre effektivt (Cary et al, 1987) .

En annan faktor är hydrolysen av sidokedjor, se ”Hydrolys av PAM-PE” nedan. Den ovan nämnda studien som Ciba Specialty Chemicals låtit göra visar att 48h LC₅₀-värden på omkring 1 mg/l för fisk vid test med färsk PE-lösning ökar till >3 mg/l när lösningen stått i 22 dagar före testen. Motsvarande minskning av toxiciteten för Daphnia är EC₀-värden mellan 0,03 och 8,0 mg/l för färsk lösning som ökar till mellan 125 och >1000 för åldrad lösning.

Bioackumulerbarhet

Bioackumulerbarhet definieras som ackumulering (uppkoncentrering) av ämnet ifråga i levande organismer. Grovt uttryckt är det skillnaden mellan ämnets löslighet i vatten respektive fett som gör att ämnet kan koncentreras från vatten till levande organismer. Ju högre löslighet i fett desto högre risk för bioackumulering. Men även molekylstorleken spelar roll. Ämnen med hög molekylvikt (över ca 1000) kan normalt inte tas upp i cellerna och därmed inte bioackumuleras, så länge de inte brutits ner till mindre molekyler.

Polyelektrolyter är på grund av sin laddning mycket vattenlösliga (dvs. inte alls lösliga i fett) och har mycket hög molekylstorlek. Detta innebär att risken för att PE i sin ursprungliga form skulle ackumuleras i levande organismer är i det närmaste obefintlig.

Nedbrytbarhet

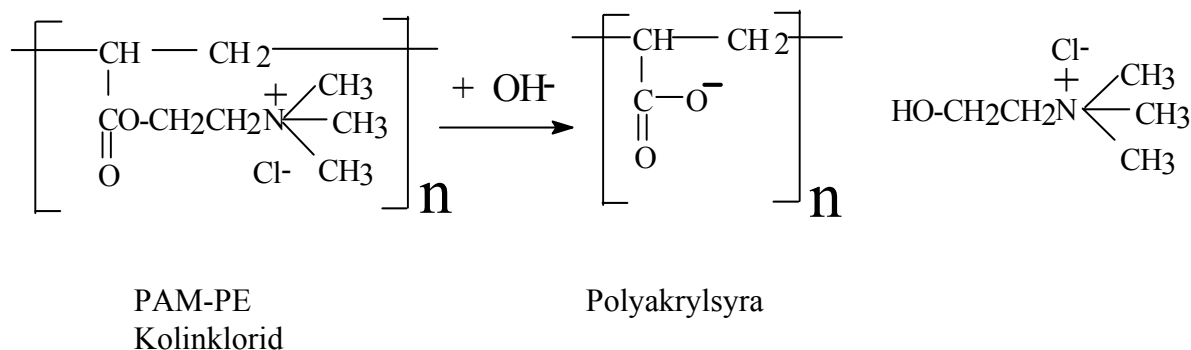
Utifrån få tillgängliga data bedöms PE som icke lättnedbrytbara. Här är det skillnad mellan PAM-PE som har en hydrolyserbar esterbindning och andra PE, t.ex. poly-DADMAC. Hydrolys av sidokedjorna spelar stor roll som första steg vid primär nedbrytning av PAM-PE, medan poly-DADMAC inte har några hydrolyserbara sidokedjor.

Rent generellt sker nedbrytning av polyelektrolyter:

- på abiotisk väg (dvs. utan mikroorganismer) genom hydrolys, fotolys etc.
- genom biologiska processer.

Hydrolys av PAM-PE

PAM-PE är stabil i vattenlösningar med $\text{pH} < 5.5$. Vid högre pH genomgår PAM-PE basisk hydrolys av sidokedjorna. Vid pH högre än 8 sker reaktionen mycket snabbt. Vid hydrolysen bildas en karboxylgrupp på den kvarvarande polymeren och en lågmolekylär kvartär amin som kallas för kolinklorid. Reaktionen visas schematiskt i Fig 3.



Figur 3. Hydrolys av PAM-PE.

Om en vattenlösning av PAM-PE som inte är surgjord får stå en tid blir den grumlig och till slut bildas en fällning. Fällningen uppstår genom att de kvarvarande positivt laddade sidokedjorna binder till de nybildade karboxylgrupperna. Ett intern salt bildas. Fullständig hydrolys av PAM-PE innebär att ett polyakrylat bildas som kommer att få samma laddningstäthet som den ursprungliga PAM-PE men med negativa laddningar istället. Detta gör att polyakrylaten är lika löslig i vatten som den ursprungliga PAM-PE. Rent praktiskt ser man detta genom att fällningen löser upp sig och till slut får man åter en klar lösning. (CIBA Specialty Chemicals, muntlig information).

Soponkanaporn och Gehr (1989) utförde laboratoriestudier avseende abiotisk nedbrytning av kommersiella katjoniska polyakrylamider med hjälp av s.k. SEC (Size Exclusion Chromatography). Experimentet utfördes vid olika pH, temperaturer och koncentrationer av polymer. De observerade förändringarna i molekylviktsfördelningen tolkades som resultatet av hydrolys av ester- och amidgrupper i polymeren.

I den tillgängliga litteraturen återfinns inga uppgifter om hur omfattande hydrolysen av PAM-PE är när polymeren blandats med slam och jord.

Den lågmolekylära hydrolysisprodukten kolinklorid är både vattenlöslig och biologiskt nedbrytbar (IUCLID, 1995). Den kan antas klara gränsen för lättnedbrytbarhet även om vi inte har sådana data. Den i detta projekt utförda nedbrytningstesten på kolinklorid (se Del 2) visar att kolinklorid bröts ner till 80 % redan efter 10 dygn i en test på s.k. inneboende nedbrytbarhet (OECD 302 C). Kolinklorid är inte giftig för vattenlevande organismer, LC₅₀-värden för fisk ligger på över 1000 mg/l och för Daphnia och grönalg ligger EC₅₀ på över 500 mg/l (IUCLID, 1995). Kolinklorid torde alltså inte utgöra någon risk för miljön.

Andra abiotiska processer

Både klorering, ozonbehandling och UV-behandling verkar påskynda nedbrytningen av PAM-PE (Soponkanaporn och Gehr 1989; Gehr och Soponkanaporn, 1990). Schumann och Kunst (1991) rapporterade att oxidation av PAM via UV bestrålning resulterade i mineralisering till koldioxid för 2,2% (katjonisk PAM) till 11% (anjonisk PAM) av kolet från polymeren (mätningar utförda på ¹⁴C märkta polymerer). Analys efter akrylamidmonomer visade att ingen akrylamid bildas vid abiotisk nedbrytning av PAM. Däremot observerades bildning av kloroform vid klorering av polymeren varvid mängden kloroform ökade vid ökad halt polymer.

När det gäller poly-DADMAC anses denna som en klorresistent polymer (Letterman och Pero, 1990). Klorering av två kommersiella poly-DADMAC-produkter under UV-bestrålning och vid förhöjd temperatur ledde till utbyte av kloroform på < 4 µg/ mg polymer (Kaiser och Lawrence, 1977).

Bionedbrytbarhet

Uppgifter i litteraturen om bionedbrytbarhet av PE varierar. Nedbrytning av polymerer via biologiska processer har studerats av Soponkanaporn och Gehr (1989). Experimenten utfördes på katjoniska PAM ympade med bakterier från aktivslam från ett reningsverk i Kanada. Monitoring av förändringarna i PAM-halt med hjälp av SEC (Size Exclusion

Cromatography) visade att den ursprungliga halten polymer på 1 mg/L minskade till noll under en period av 10 dagar. Nedbrytningshastigheten ökade med minskad koncentration av polymeren, ökat pH-värde och högre temperatur.

I en tysk studie av två olika polyelektrolyter i en aktivslamprocess användes ^{14}C märkta PAM-PE för att följa upp respektive polymers fördelning mellan aktivt slam och vatten samt dess nedbrytning (Schumann och Kunst 1991). Experimenten genomfördes i en pilotanläggning i laboratorieskala. Tyvärr har författarna inte rapporterat exakt var på molekylens ^{14}C -märkning skett. Resultaten från studien visade att 80–98 % katjonisk PAM fastnade på aktiv-slampartiklarna och att endast någon procent mineraliserades till ^{14}C -märkt koldioxid.

Dentel et al (2000) kommer i sin rapport till slutsatsen att PAM-PE-skelettet är persistent, medan de laddade sidokedjorna kan spjälkas av. En enkel BOD-test ger ett nedbrytningsresultat på mellan 20 och 50 % för PAM-PE, medan en polyakrylamid med amidbundna sidokedjor är mindre nedbrytbar. Författarna menar också att det är lätt att misstolka resultat från nedbrytbarhetstester där nedbrytningen mätts med vanliga kemiska analyser p.g.a. den starka adsorptionen till partikulärt material. En synbar nedbrytning kan i själva verket bero på att substansen bundits till partiklar eller ytor och därmed undandragits analys.

I Del 2 av denna rapport redovisas tester på s.k. inneboende nedbrytbarhet (Inherent degradability, OECD 302 C) hos två olika polymerer. Den ena var en katjonisk esterbunden polyelektrolyt med hög molekylvikt och hög laddningstäthet, dvs. många sidokedjor bestående av kvartärt bundna aminer. Den andra var en anjonisk polyelektrolyt, en akrylat/akrylamid-copolymer som motsvarar den första, fast utan katjoniska sidokedjor. De förväntade resultatet var att den katjoniska PE:n skulle brytas ner i större utsträckning än den anjoniska eftersom den innehåller sidokedjor bundna med esterbindningar som lätt borde hydrolysera så att fria kolinkloridmolekyler bildades. Dessa i sin tur antogs brytas ner lätt. I verkligheten skedde en (i och för sig förväntad) aggregering av molekylerna med det tillsatta aktiva slammet som tillsammans med bildning av ett internt salt troligen var skälet till att nedbrytningsprocessen hindrades. Nedbrytningen efter 28 dygn stannade på ca 9 % för den katjoniska PE:n medan den anjoniska uppfyllde kriterierna för inneboende nedbrytbarhet då den bröts ner till ca 25 %.

Anaerob nedbrytbarhet

I den tidigare nämnda studien av Schumann och Kunst rapporterades att anaerob nedbrytning (slamrötning) resulterade i mineralisering av PAM till koldioxid på 2,2 % för katjoniska PAM och 3,4 % för anjoniska PAM.

Resultaten stöds i rapporten från Dentel et al där inga siffror på anaerob nedbrytbarhet anges, men författarna menar att en viss nedbrytning sker anaerobt, och framför allt avspjälkas sidokedjorna även i anaerob miljö och kan i sin tur brytas ner åtminstone partiellt.

För övrigt har vi inte hittat några uppgifter om anaerob nedbrytbarhet

Nedbrytbarhet i jord

Japanska forskare (Nakamiya och Kinoshita, 1995) har isolerat stammar av jordbakterier som visat sig kunna bryta ner polyakrylamid. (*Enterobacter agglomerans* och *Azomonas acrocyto-genes*). Mikrobiell nedbrytning skedde enligt författarna via klyvning av C-C bindning i polyakrylamidens kolkedja varvid amiddelen lämnades intakt. Nedbrytningen avstannade efter att 15–20% av polyakrylamid utnyttjats av bakterierna. I Wallace et al (1986) finns en uppgift om att polyakrylamid troligen inte bryts ner i jord på biologisk väg, men att ca 10 % per år skulle brytas ner abiotiskt med hjälp av solljus och mekanisk klyvning vid odling.

Att döma av tillgänglig litteratur samt uppgifter från polymertillverkarna finns inga tidigare studier av nedbrytning av PE i slamgödslad jord. Till stor del kan det bero på svårigheterna att analysera PE i så komplexa matriser som jord. Utifrån resultaten ovan verkar det som abiotiska mekanismer dominerar nedbrytning av katjoniska PAM i vatten och aktivslam. Om så är fallet för slamgödslad jord är dock oklart.

Därför har nedbrytbarheten av PE i jord testats inom ramen för detta projekt. Radioaktivt märkta polymerer blandades med slam och jord och fick genomgå totalt sju månaders nedbrytning. Samma typ av katjonisk PE användes som i testen på inneboende nedbrytbarhet ovan. Två radioaktiva märkningar gjordes för att kunna skilja på hydrolys/-nedbrytning av sidokedjorna och på nedbrytning av polyakrylat/akrylamidskelettet. Resultatet visade att sidokedjorna brutits ner till ca 45 % vid försökets avslutning medan skelettet i princip inte genomgått någon nedbrytning alls. Resultaten redovisas mer grundligt i Del 2.

Bildas akrylamid vid nedbrytning av polymerer?

När det gäller nedbrytning av PAM-PE är eventuell bildning av akrylamid en viktig fråga. Bland annat skulle bildning av akrylamid vid slamspridning på åkermark leda till risk för kontaminering av grundvattnet.

Ingen bildning av akrylamid har rapporterats vare sig vid abiotisk eller vid mikrobiell nedbrytning av PAM-PE (Soponkanaporn och Gehr 1989; Gehr och Soponkanaporn, 1990). Detta stödjer den allmänt accepterade åsikten att det är högst osannolikt att akrylamid skulle kunna bildas vid bionedbrytning av polyakrylamid. För att bilda akrylamid skulle det krävas att dubbelbindningarna som spräckts vid polymeriseringen återbildades, vilket är en energimässigt ogynnsam process (MacWilliams, 1978).

Smith et al. (1996, 1997) rapporterar dock att akrylamid skulle ha bildats vid nedbrytning av PAM-PE. Påståendet bygger på en observerad ökning av akrylamidhalten i vattenfasen när olika vatten (grundvatten, ytvatten) blandades med en kommersiell produkt – polyakrylamidbaserat förtjockningsmedel med respektive utan glyfosat (en herbicid) och tensid. I publikationerna är dock bevisföringen för detta påstående bristfällig. Till exempel kan den observerade ökningen mycket väl bero på läckage (migriering) av restakrylamid från polymeren. Restmonomerhalten i produkten vid försökets början har inte redovisats. Nalco, som levererat den ovan testade produkten har återupprepat

försöket och pekat bl.a. på att brister i analysmetodik och ofullständig omblandning i den ursprungliga undersökningen kan ha gett förhöjda akrylamidvärden (Ver Vers, 1998).

I försöken med inneboende nedbrytbarhet som redovisas i Del 2 togs delprover ut under nedbrytningsprocessen och analyserades på fri akrylamid. Vid försökens start fanns mätbara halter av akrylamid men redan vid nästa provuttag efter tre dagar var halten under detektionsgränsen, $<0,5 \mu\text{g/l}$. Med all sannolikhet bestod den initialt uppmätta akrylamiden av opolymeriserade rester av monomer.

Effekter på gröda

En japansk studie av grobarhet och rottillväxt för några olika högre växter vid inblandning av bl.a. 30 olika katjonaktiva polyelektrolyter (Kuboi och Fujii, 1984) kunde inte påvisa någon påverkan på grobarheten ens vid den högsta testade koncentrationer (200 mg/l). Däremot hämmades rottillväxten och EC_{50} -värden på mellan 3,3 och 210 mg/l kunde fastställas. Man kunde också utesluta att hämningen härrörde från akrylamid eller andra små molekyler. Senare rapporterade samma författare ett ökat koppar- och järnupptag i rötterna hos växter i närvaro av katjonaktiva PE (Kuboi och Fujii, 1985). Författarna förklarar resultaten med att två olika mekanismer inverkar. Dels sker en interaktion mellan negativa laddningar på plantornas rotytor och positivt laddade PE vilket ger en rent fysisk inhibition av roten. Dels föreslår man att katjonaktiva PE skulle kunna hålla eller ackumulera koppar- och järnjoner som därmed skulle koncentreras runt rötterna, vilket skulle öka upptaget.

Ovanstående försök är utförda i rena vattenlösningar och det är inte troligt att samma effekter uppstår vid odlingsförsök i jord. Författarna säger också att det är osannolikt att man skulle hitta symptom på förgiftning orsakad av polymerer vid odling i jord eftersom polymerernas affinitet till slam och jord borde vara större än till rötterna.

CIBA Specialty Chemicals lät 1991 göra undersökningar avseende grobarhet och tillväxt på vete (*Triticum aestivum*), senap (*Brassica alba*) och krasse (*Lepidium sativum*) vid 0,01, 0,1 och 1,0 % tillsats av fem olika katjonaktiva PE (ej publicerad rapport). Testerna utfördes enligt OECD 208 (OECD-Guidelines) i krukor där polymeren först blandades med sand som sen blandades med jord. Dels gjordes försök med färsk jordblandning, dels efter ca 25 dagar i samma krukor när de första plantorna skördats. Ingen effekt på grobarheten kunde noteras vid de testade koncentrationerna. Ingen hämning av tillväxten erhöles heller. Däremot noterades en positiv inverkan på tillväxten vid 0,1 och 1,0 % inblandning speciellt för senap och krasse. Detta skulle kunna bero på ökad tillgång på kväve härrörande från PE. Laddningstätheten hos de testade PE hade ingen inverkan vid dessa försök.

Sweet et al (1996) utförde försök på både grobarhet, rottillväxt och planttillväxt i jord som blandats dels med slam utan PE, dels med slam innehållande en katjonaktiv PE (4 g/kg TS) och dels direkt med katjonaktiv PE i högre halter utan slam (0,4 resp. 4,0 g/kg jord). Som kontroll användes jord utan någon tillsats. Kornfrön såddes och efter fyra veckor skördades plantorna och våtvikt samt torrsvikt uppmättes. Upptaget av närings-

ämnen och vissa metaller mättes också. Plantvikten var högre eller lika med kontrollprovet vid alla tillsatser. För slam utan PE-tillsats ökade plantvikterna med ökande slamgiva. Vid tillsats av slam motsvarande en 100 t-giva blev tillväxten signifikant lägre när slammet innehöll PE jämfört med slam utan PE. Förhållandet var det motsatta vid en slamtillsats motsvarande en 50 t-giva. Författarna menar att detta tyder på en interaktion mellan PE och slampartiklar och att det kanske finns en optimal slamgiva som ger den bästa tillväxten hos grödan. I försöken med tillsats av enbart PE var plantvikten högre vid 0,4 g/kg än vid 4,0 g/kg. Närvaro av PE påverkade inte signifikant växternas upptag av kväve, fosfor eller kalium. Ingen skillnad kunde heller uppmätas vad gällde innehållet av nickel, koppar, zink och kadmium.

Resultaten från grobarhets- och rottillväxtförsöken, utförda på salladsfröer, var något svårtolkade. Vid dessa försök användes lakvattenextrakt från jord som preparerats som i föregående test. Inga fröer grodde i extraktet från jord med 4,0 g PE per kg, medan grobarhet och rottillväxt i alla andra extrakt var större än i kontrollen (extrakt från ren jord) men mindre än i rent vatten. Enligt författarna indikerar studien ändå att det inte bör uppstå några negativa effekter av att blanda elektrolyter i slam före slamgödsling. En halt på 4,0 g PE per kg jord innebär mer än 100 ggr högre halt än normalt för slamgödslad jord.

Effekter på jord och markmikroorganismer

Traditionellt har de fysikaliska och kemiska parametrarna i mark varit de mest studerade. Under senare tid har dock betydelsen av markens biologiska del uppmärksamats och i takt med detta har också metoder att studera denna utvecklats. Markorganismerna, varav mikroorganismerna är en mycket viktig del, har en avgörande roll i det biologiska reaktionssystemet. De kan sägas vara den dragmotor som driver och sluter de i mark förekommande biogeokemiska kretsloppen.

De flesta studier av interaktioner mellan mark och polymer har utförts på anjoniska polyelektrolyter, som används för att förbättra markstrukturen och förhindra erosion. Sweet et al (1996) utförde dock också tester på markmikroorganismernas respiration genom att mäta koldioxidavgången i samma jordblandningar som i undersökningen av grobarhet och tillväxt, se ovan. Inga signifikanta skillnader kunde uppmätas mellan de olika inblandningarna, men liknande trender som i växtförsöken kunde anas. I jordblandningen motsvarande 100 t/ha slamgiva blev respirationen högre utan PE-inblandning än med.

Kunskapen om de biologiska effekterna vid en tillsats av katjoniska polyakrylamider till mark är liten. I förstudien till det här redovisade projektet gjordes därför en undersökning vid SLU (Statens Lantbruksuniversitet) där katjoniska polyelektrolyters akuta effekter på mikrobiell biomassa och aktivitet belystes. Resultatet redovisas i en VA-Forskrappport (Johansson et al, 1998). Här följer en sammanfattning.

De parametrar som studerades i vid SLU i förförsöket var respiration samt nitrifikation. Fem katjonaktiva PAM-PE med olika kedjelängder och laddningstäthet testades genom att de inblandades i olika koncentrationer i lätt sandjord. Den lägsta dosen motsvarade ungefär den mängd PE som tillsätts vid en giva av 1 ton slam TS per hektar. Försök gjordes också med kolinklorid, det ämne som bildas när de positivt laddade sidokedjorna på polymeren av spjälkas av genom hydrolys.

Respirationsmätningarna tydde på att mikroorganism-populationen förändrades under de 10 dagar jorden inkuberades tillsammans med PAM-PE vid de flesta inblandningarna. Andelen aktiva (växande) organismer ökade. Samtidigt ökade också kolmineraliseringen i takt med ökade doser PE. Sammantaget är det troligt att polymeren, eller någon del därav, kan utnyttjas av mikroorganismerna som energikälla. Troligen är det den avspjälkade kolinkloriden som utgör denna energikälla. De observerade effekterna på respirationen är mycket kraftiga och molekylstorlek eller laddningstäthet verkar inte ha så stor betydelse. Polymeren tillsattes i dessa försök direkt till jord utan slaminblandning. Under normalt förfaringssätt sitter PAM-PE hårt bundet till slampartiklar och hydrolys/nedbrytning försvåras. I nya försök då PAM-PE först blandades med slam och blandningen sedan tillsattes jorden blev resultaten inte alls lika uttalade vilket stödjer denna teori.

Även nitrifikationkapaciteten ökade med ökade doser av PAM-PE, åtminstone upp till en dos av ca 1 g PE per kg jord. Orsaken till denna ökning kan dock inte förklaras på samma sätt som effekterna på respirationen eftersom de nitrifierande bakterier som studerades inte är beroende av externa kolkällor för sin tillväxt.

Analysmetoder

Det finns en mängd metoder för att analysera PE i vattenlösningar, men ingen teknik är utvecklad för tillämpning på slam eller på slamgödslad jord. En sammanställning av de tekniker som tidigare använts för analys av PE redovisas i Tabell 5.

Metod/Analys-teknik	PE typ	Matris	Känslig-het	Interferenser	Referens
Nefelometry/ Turbidimetry	Anjoniska PE	Vatten	0.00005 N	pH, jonstyrka	Josephs och Feikelson (1963)
- ” -	Anjoniska PE	” - ”	1 ppm	pH, jonstyrka	Crummett och Hummel (1963)
- ” -	PAM katjoniska	Vatten	0.1 ppm	pH>10	Attia och Rubio (1975)
- ” -	PE (katjoniska/ anjoniska)	Avlopps- vatten	1 ppm	alkaloider, tung- metaller, proteiner	Hanasaki et al (1985)
Spektrofluoro- metri	PE (katjoniska/ anjoniska)	Vatten	0.02 ppm	organiska aminer/amider	Hendrickson och Neuman (1984)
- ” -	PE anjoniska	Vatten	ej rappor- terat	Biopolymerer	Nagata och Okamoto (1983)
Spektrofoto- metri	PAM katjo- niska (special- färgade)	Vatten	1 ppm	ej rapporterat	Gramain och Myard (1980)
Viskosimetri	PE	Industriellt avlopps- vatten (gruvor)	0.1 ppm	ej rapporterat	Jungreis (1981)
Kolloid-titrering	PE katjoniska/ anjoniska	Vatten	0.000001– 0.002 N	färgade kolloider	Wang och Shuster (1975), Ueno och Kina (1985)
Luminescens- titrering	PE anjoniska	Vatten	470 ppm	ej rapporterat	Alvarez-Roa et al (1984)

Pyrolysgas-kromatografi	PAM	Vatten	10 ppm	ej rapporterat	Hatanak och Yamaguchi (1976)
Radioimmuno-assay	PAM ^{14}C märkta	Vatten	1 ppm	ej rapporterat	Drewes et al. (1978)
Gelpermeation-kromatografi (GPC=SEC= Size-exclusion chromatography)	PE katjoniska PAM katjoniska Anjoniska Non-joniska	Vatten Vatten	ej rapporterat 5 ppm	ej rapporterat eventuellt salter	Kato och Hashimoto (1982) Soponkarnporn och Gehr (1987), Gehr och Soponkarnporn (1990)
Ultrafiltrering/Gelpermeation-kromatografi	PAM anjoniska, non-joniska	Industriellt Avloppsvatten (kol-industri)	20 ppm	Salter	Leung et al (1987)
^{13}C NMR Kalorimetri (DFC) (NMR= Nuclear Magnetic resonance)	PAM anjoniska	Vatten Fastfas	har ej testats	ej rapporterat	Leung et al (1985)
^1H NMR	PAM katjoniska	Avloppsvatten (torkat) Slam	0,5 ppm	vatten	Dentel et al (2000)

Tabell 5. Exempel på analysmetoder för PE

På grund av sin polymera natur och ett stort antal laddningar är PE mycket hårt bundna till slam. Detta gör det praktiskt omöjligt att extrahera PE från slam och att m h a befintliga tekniker haltbestämna PE i slammet. Därför måste halten PE i slam/jord mätas på något annat sätt.

En möjlighet är att märka den ursprungliga polymeren, exempelvis med radioaktivt kol (^{14}C) så som rapporterats av Schumann och Kunst (1991). Detta kräver dock specialframställning av radioaktivt märkt polymer och att experimenten utförs i laboratorium som har den nödvändiga utrustningen och tillstånd att arbeta med radioaktivt material. Fördelen med att arbeta med ett märkt material är att det är relativt enkelt att utföra kvantitativa mätningar, särskilt gällande fullständig nedbrytning (mineralisering) till koldioxid. Nackdelen är att metoden inte ger någon information om vilka nedbrytningsprodukter som bildas.

Alternativa polyelektrolyter

I förprojektet ingick också att översiktligt se över möjligheten att använda polyelektrolyter producerade av förnybara material och mera lättnedbrytbara polymerer. Detta har dock inte ingått i litteraturstudien och vi har bara snuddat vid ämnet. Här nedan redovisas ändå det material vi har samlat på oss inom detta ämnesområde.

Produkter från naturliga råvaror

CIBA Specialty Chemicals har i samarbete med lokala högskolor bl.a. gjort försök med modifierad stärkelse för dricksvattenrening. Man har också tittat på kitin från skaldjur som kan derivatiseras till kitosan. Detta är en produkt som används bl.a. i Japan. Det går naturligtvis att använda även i Europa men blir mycket dyrt, ca sex gånger dyrare än nuvarande PE-produkter. Det är också mindre effektivt så att större mängder går åt. Det fungerar inte på avloppsvatten eftersom det bryts ner för lätt och har inte samma jämna kvalitet som de syntetiska polymererna (CIBA Specialty Chemicals, muntlig information).

Polyelektrolyter som är mera lättnedbrytbara

Polymerer som är lättare att bryta ner skulle gå att tillverka genom att bygga in svaga länkar i moderkedjan. Ett exempel är att stoppa in en syreatom med jämna mellanrum. Dubbelbindningar i kedjan är en annan tanke men de skulle troligen öppna sig vid polymeriseringsprocessen.

Dilemmat är att om svaga länkar byggs in i kedjan blir molekylerna mindre hållbara. PE får inte vara för lättnedbrytbara om de ska klara sig genom reningsverkets processer. Speciellt viktigt är det vid slamavvattningen då molekylerna måste vara starka för att klara det höga tryck som uppstår vid centrifugeringen.

Diskussion och slutsatser

PAM-PE är mycket giftiga för vattenlevande organismer när giftigheten testas i standardtester med rena vattenlösningar. När det gäller användningen av PAM-PE vid avloppsreningsverk sker mycket ringa utsläpp till recipienten eftersom rejektvattnet från slamavvattningen går tillbaka in i reningsprocessen. PAM-PE sitter hårt bundna till slampartiklarna och är då tämligen inerta. Därför finns ingen anledning att misstänka några negativa effekter i recipienten, och några sådana har heller inte rapporterats i litteraturen.

En riskvärdering har gjorts i Holland (STOWA, 1995) över påverkan på recipienten vid användningen av PAM-PE i avloppsreningsverk med hjälp av så kallad PEC/NEC-analys. Risken har värderats genom att den förväntade koncentrationen av PAM-PE i recipienten (PEC, predicted environmental concentration) jämförts med den högsta koncentration som **inte** givit utslag i några tester (NEC, no effect concentration). Endast för recipienter med lågt vattenflöde kan PEC/NEC-kvoten överstiga 1, vid "worst case" vilket tolkas som en viss ekologisk risk. Man rekommenderar försiktighet med överdosering i sådana fall. Det framgår inte av rapporten om man valt toxicitetstester där partikulärt material ingått vid beräkningen av NEC-värdet. En engelsk litteratursammanställning utförd vid Water Research Center där risken för den akvatiska miljön diskuteras (Murgatroyd et al, 1996) drar ungefär samma slutsatser. PE prioriteras inte för vidare undersökningar av miljörisker.

Endast vid spill, felaktig hantering eller kemikalieolyckor kan risker för omgivande vatten uppstå. Om större mängder PAM-PE hamnar i vattenmiljön kan det få följder som fiskdöd, och andra akuta gifteffekter på vattenlevande organismer.

Den studie på markmikroorganismer som genomförts inom detta projekt och redovisats ovan är en av mycket få som finns rapporterade. Den visade att PAM-PE i allmänhet hade en positiv inverkan på markrespirationen, och till en del även på nitrifikationen, åtminstone kortsiktigt.

Inget har hittats i litteraturen som tyder på någon negativ påverkan på gröda. De studier som gjorts av akut toxicitet har inte visat några effekter vid de koncentrationer av PE som kan uppkomma i jord på grund av slam användning. Det är heller inte troligt att PE med sin höga molekylvikt kan tränga in i växtceller och de effekter som har noterats vid höga koncentrationer kan förklaras med fysikalisk adsorption av PE på växtrötterna.

Vid de långsiktiga slamgödslingsförsök (1981–2001) som bedrivits i Skåne bl.a. av Hushållningssällskapet Malmöhus har inte heller några negativa effekter kunnat uppmätas på vare sig skördeutfall, upptag av metaller eller påverkan på markmikroorganismer (Anderson, 2002). Slammet som användes innehöll slamavvattningspolymerer (Runeson 2003, och Dellien 2003).

En rapport som diskuterar PE i avloppsvattenrening kom för ett par år sedan från WERF, Water Environmen Research Foundation, i USA (Dentel et al, 2000). Författarnas

slutsats är att det är osannolikt att PE har några negativa effekter varken på reningsverkets mikroorganismer eller vid slamgödsling av jord.

Även om inga negativa effekter av PE i samband med slamgödsling av jord har rapporterats finns det anledning att vara uppmärksam även i framtiden. PE försvinner inte från miljön eftersom de bryts ner mycket långsamt och denna egenskap i sig måste anses vara negativ. På lång sikt fås en ackumulation av PE i våra jordar och ingen kan i dag överblicka de framtida långsiktiga följderna av höga polymerhalter.

Referenser

AB CDM, muntlig information, Kenneth Bjurling, Katarina Litzén

Andersson P-G. "Slamspridning på åkermark. Fältförsök med kommunalt avloppsslam från Malmö och Lund under åren 1981–2001". Hushållningssällskapet Malmöhus (2002).

Alvarez-Roa E.R., Prieto N.E. and Martin C.R. "Luminescence titration of polyelectrolytes" Anal. Chem., 56, 1939–1944 (1984).

Attia Y.A. and Rubio J. "Determination of very low concentrations of polyacrylamide and polyethylene oxide flocculants by neohelometry", Jr. Polym. Sci., 7, 135–138 (1975).

Biesinger K.E. and Stokes G.N. "Effects of synthetic polyelectrolytes on selected aquatic organisms", J. WPCF, 58, 3, 207–213 (1986).

Brown L., Bancroft C.C. and Rhead M.M. "Laboratory studies on the adsorption of acrylamide monomer by sludge, sediments, clays, peat and synthetic resins", Wat. Research., 14, 779–781 (1980 A).

Brown L., Rhead M.M., Bancroft C.C. and Allen N. "Model studies of the degradation of acrylamide monomer.", Wat. Research., 14, 775–778 (1980 B).

Cary G.A., McMahon J.A. and Kuc, W.J. "The effect of suspended solids and naturally occurring dissolved organics in reducing the acute toxicities of cationic polyelectrolytes to aquatic organisms" Env. Tox. Chem., 6, 469–474 (1987).

Ciba Specialty Chemicals, muntlig information: Peter Norman, Martin Richards, opublicerade rapporter

Crummett W.B. and Hummel R.A. "The determination of traces of polyacrylamides in water", J. Amer. Water Works Assoc., 55, 209–219 (1963).

Dellien I., Lunds tekniska kontor, muntlig information, 2003

Dentel S.K., Chang L., Raudenbush D.L., Junnier III R.W., Abu-Orf M.M. "Analysis and fate of polymers in wastewater treatment", Water Environment Research Foundation, Report D00301 (2000)

Drewes P.A., Kamp A.O. and Winkelman J.W. "Radioimmunoassay of polyacrylamide", Experimentia, 34, 316–318 (1978)

Gehr R. and Soponkanaporn T. "Assessing polyelectrolyte behaviour by size-exclusion chromatography", J. Envir. Eng., 116, 343–360 (1990).

- Goodrich M.S., Dulak L.H., Friedman M.A. and Lech J.J. "Acute and long-term toxicity of water-soluble cationic polymers to Rainbow Trout (*oncorhynchus mykiss*) and the modification of toxicity by humic acid" *Env. Tox. Chem.* 10, 509–515 (1991).
- Gramain P. and Myard P. "Polyacrylamides with colored groups for trace analysis in water" *Polym. Bull. (Berlin)*, 3, 627–631 (1980).
- Hall W.S., Mirenda R.J. "Acute toxicity of wastewater treatment polymers to *Daphnia pulex* and the fathead minnow (*Pimephales promelas*) and the effects of humic acid on polymer toxicity", *Res. J. WPCF*, 63, 6, 895–899 (1991).
- Hanasaki T., Ohnishi H., Nikaidoh A., Tanaka S. and Kawasaki K. "Determination of trace polymer in waste-water" *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 476–481 (1985).
- Hatanaki T. and Yamaguchi T. "Analysis and removal of acrylamide and polyacrylamide in water" *Chiba Kogyo Daigaku Kenkyu Nonoku, Riko-hen (Japanese)*, 21, 107–114, (1976).
- Hendrickson E.R. and Neuman R.D. "Determination of polyacrylamide by spectrofluorometry" *Anal. Chem.*, 56, 354–358 (1984).
- Holms-Stephens S. "Final report on the safety assessment of polyacrylamide" *J. Amer. College Toxicol.*, 10, 193–203 (1991).
- IUCLID Data Sheet, Choline Chloride, ECB – Existing Chemicals (1996).
- Johansson M., Paxéus N., Wahlberg C., Torstensson, L. "Katjoniska polyakrylamider – inverkan på markens mikrobiologi, VA-Forsk rapport 1998-13
- Josephs R. and Feikelson J. "Interactions of Polyelectrolytes: A turbidimetric method for estimation of ionized polymers" *J. Polymer. Sci.*, 1 (Part A) 3385–3394 (1963).
- Jungreis E. "A simple micro determination of polymer flocculants (polyacrylamides and guan) in mine water" *Anal. Lett.*, 14, 1177–1183 (1981)
- Kaiser K.L.E. and Lawrence J. "Polyelectrolytes: potential chloroform precursors" *Science*, 196, 1205–1208 (1977).
- Kato Y. and Hashimoto T. "High-speed aqueous gel permeation chromatography of cationic polymers" *J. Chromatogr.*, 235, 539–543 (1982).
- KIFS 1994:12, Kemikalieinspektionens föreskrifter om klassificering och märkning av kemiska produkter
- Kuboi T. and Fujii K. "Toxicity of cationic polymer flocculants to higher plants, I. Seedling Assay", *Soil. Sci. Plant Nutr.* 30, 3, 311–320 (1984)

Kuboi T. and Fujii K. "Toxicity of cationic polymer flocculants to higher plants, II. Hydroponic Cultures", Soil. Sci. Plant Nutr. 31, 2, 163–173 (1985).

Langer S.J., Klute R. and Hahn H. "Mechanisms of floc formation in sludge conditioning with polymers" Wat.Sci.Tech, 30,129–138 (1994).

Letterman R.D. and Pero R.W. "Contaminants in Polyelectrolytes Used in Water Treatment" JAWWA, 82, 87–97 (1990).

Leung W.M., Axelson D.E. and Syme D. "Determination of charge density of anionic polyacrylamide flocculants by NMR and DSC " Colloid Polym. Sci. 263, 812–817 (1985).

Leung R.W.M., Pandey R.N. and Das B.S. "Determination of polyacrylamides in coal washery effluents by ultra filtration/size-exclusion chromatography – ultraviolet detection techniques", Environ. Sci. Technol., 476–481 (1987)

MacWilliams D. C. "Acrylamide". I: Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd Ed. Vol 1. 298–311 Eds. I. Kirk & D F Othmer. Wiley, New York (1978).

Mortimer D.A. "Synthetic polyelectrolites – A Review" Polymer Internat., 25, 29–41 (1991)

Murgatroyd C., Barry m., Bailey K. and Whitehouse P. "A review of polyelectrolytes to identify priorities for EQS development" R&D Technical Report P21, Foundation for Water Research, Marlow, Bucks, England (1996).

Nagata I. and Okamoto Y. "Investigation of ion binding in synthetic polyelectrolyte solutions using rare earth metal fluorescence probes" Macromolec, 16,749–753 (1983).

Nakamiya K. and Kinoshita S. "Isolation of polyacrylamide-degrading bacteria" Journ. of Ferment. and Bioengineering, 30, 418–420 (1995).

Naturvårdsverket, "Användning av avloppsslam i jordbruket" Rapport 4418 (1995).

Naturvårdsverket, muntlig information, Kajsa Sundberg

OECD Guidelines for the testing of Chemicals, vol 1–2

Runeson L., Malmö VA-verk, muntlig information (2003)

Sanin F.D. and Veslind P.A. "Effect of centrifugation on the removal of extra cellular polymers and physical properties of activated sludge", Wat. Sci. Tech., 8, 117–127 (1994)

SCB "Statistiska meddelanden –Utsläpp till vatten och slamproduktion 1995. Kommunala reningsverk samt viss kustindustri" Na 22SM 9701 (1997).

SCB "Statistiska meddelanden – Utsläpp till vatten och slamproduktion 2000. Kommunala reningsverk samt viss kustindustri" Mi 22SM 0101 (2002).

Shainberg I.D, Warrington D.N. and Rengasamy P., "Water quality and PAM interactions in reducing surface sealing", Soil Sci., 149,301–307 (1990).

SLVFS 2001:30. Statens livsmedelsverks föreskrifter om dricksvatten

Schumann H. and Kunst S. "Elimination von ^{14}C -markierten Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen" Wasser-Abwasser, 132, 376–383 (1991).

SLU, muntlig information.

Smith E.A., Prues S.L. and Oehme F. "Environmental degradation of polyacrylamides I. Effect of artificial environmental conditions: temperature, light and pH" Ecotoxicol. Envir. Safety, 35, 121–135 (1996).

Smith E.A., Prues S.L. and Oehme F. "Environmental degradation of polyacrylamides II. Effects of environmental (outdoor) exposure" Ecotoxicol. Envir. Safety, 37, 76–91 (1997).

Soponkanaporn T. and Gehr R. "Quantitative determination and peak molecular weight analysis of acrylamide-based polyelectrolytes by size exclusion chromatography", Intern. J. Environ. Anal. Chem., 29, 1–14 (1987).

Soponkanaporn T. and Gehr R. "The degradation of polyelectrolytes in the environment: Insights provided by size exclusion chromatography measurements", Wat. Sci. Tech., 21, 857–868 (1989).

SS-EN 1410 Processkemikalier för beredning av dricksvatten – Katjoniska polyakrylamider (1998)

STOWA (Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer) "An investigation into the environmental impact of polyelectrolytes in waste water treatment plants" Final Report 95-17, Utrecht, Holland, 1995

Svenskt Vatten AB (VAV), Meddelande till VAV:s medlemmar ang. akrylamider, 1997.

Sweet N., Rogers H., Woods V. "Environmental effects of polyelectrolytes in sewage sludge recycled to land", Report No UC 2681/1, Wrc, Medmenham, England (1996).

Ueno K. and Kina K. "Colloid titration – A rapid method for the determination of charged colloids" J. Chem. Ed., 62, 627–629 (1985)

Wallace A., Wallace G. A., and Abouzamzam A. M. "Effects of excess levels of a polymer as a soil conditioner on yields and mineral nutrition of plants", Soil Science 141, 377–380 (1986)

Wang L.K. and Shuster W.W. "Polyelectrolyte determination at low concentration" Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 14, 312–314 (1975).

Ver Vers L.M. "Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high performance liquid chromatography". Journal of Chrom. Science, 37, 486–94 (1999)

Del 2. Undersökning av nedbrytbarheten av katjonaktiv esterbunden polyelektrolyt

Inledning

Under litteraturgenomgången redovisad i Del 1 stod det snart klart att det fanns stora kunskapsluckor när det gällde nedbrytbarheten av polyelektrolyter (PE) och vad som händer med polyelektrolyter i jorden efter slamspridning på jordbruksmark. Diskussioner fördes med AB CDM som är Sveriges största leverantör av PE, deras samarbetspartner CIBA Specialty Chemicals (tidigare Allied Colloids) samt med DHI i Hørsholm (Dansk Hydrologisk Institut, tidigare VKI) om hur dessa kunskapsluckor bäst skulle kunna täppas till.

Med radioaktivt märkta produkter kan nedbrytbarheten följas med relativt enkla mätmetoder. Man får då ett mått på hur stor andel av produkten som mineraliserats till koldioxid, men får inte något svar på vilka eventuella metaboliter som bildas. Det är dock kostsamt att framställa märkta produkter och i detta fall behövde vi hjälp av PE-tillverkare för att de märkta poly-elektrolyterna ska bli så lika de kommersiella produkterna som möjligt.

DHI har tidigare gjort undersökningar med märkta kemikalier och förutom att man mätt upp mineraliserad andel av produkten har man genom ett extraktionsförfarande kunnat fastställa var i jorden den kvarvarande andelen av produkten (eller metaboliter av denna) hamnat – inkorporerad i biomassan, bunden eller adsorberad till lerpartiklar eller humus, eller lösta i porvatten (Madsen och Kristensen, 1997). Om denna metod applicerades på PAM-PE skulle vi kunna få ytterligare en liten pusselbit till samlingarna förutom kunskapen om hur stor andel som mineraliseras.

Undersökningen av nedbrytbarheten gjordes i två steg. Först genomfördes standardtester på inneboende nedbrytbarhet (inherent degradability) för tre olika kemikalier: katjonaktiv esterbunden polyelektrolyt, anjonaktiv elektrolyt och kolinklorid. Eventuell bildning av akrylamid undersöktes också i dessa försök. Sedan testades radioaktivt märkt katjonaktiv PE blandad med slam och jord under en sexmånadersperiod.

DHI genomförde båda testomgångarna och CIBA Specialty Chemicals bistod med radioaktivt märkta polymerer.

(efter avdrag för kontrollen) i förhållande till den teoretiska syreförbrukningen ThOD. Ibland används COD (kemisk syreförbrukning) som ett närmevärde för ThOD.

I de nu genomförda testerna följdes OECD 302 C med vissa modifikationer. Varje försök ympades till en susphalt på 100 mg/L. Som referenssubstans valdes natriumbensoat. Koncentrationen i försökskärlen av både prov- och referenssubstanser var 30 mg/L. Innan huvudtestet startades genomfördes ett förförsök för att kontrollera att substanserna inte var giftiga mot ympen. Det gjordes genom att testa dels testsubstans och referenssubstans var och en för sig och dels båda tillsammans. I förförsöken användes en ymp bestående av en blandning av aktivt slam och avvattnat aerobt slam men i huvudförsöken användes enbart aktivt slam eftersom aggregering av partiklar noterades i förförsöken. Alla försök pågick i 28 dygn.

Under huvudtestet för Zetag 7652 och Magnafloc 165 togs också prover ut för analys av akrylamid för att kontrollera om akrylamid bildades under nedbrytningens gång. Prover togs ut vid teststart och efter 3, 6, 9, 14 och 28 dagar. Proverna frystes in och skickades efter avslutat försök till AnalyCen AB för analys av akrylamid med GC/MS (gaskromatografi/ masspektrometri).

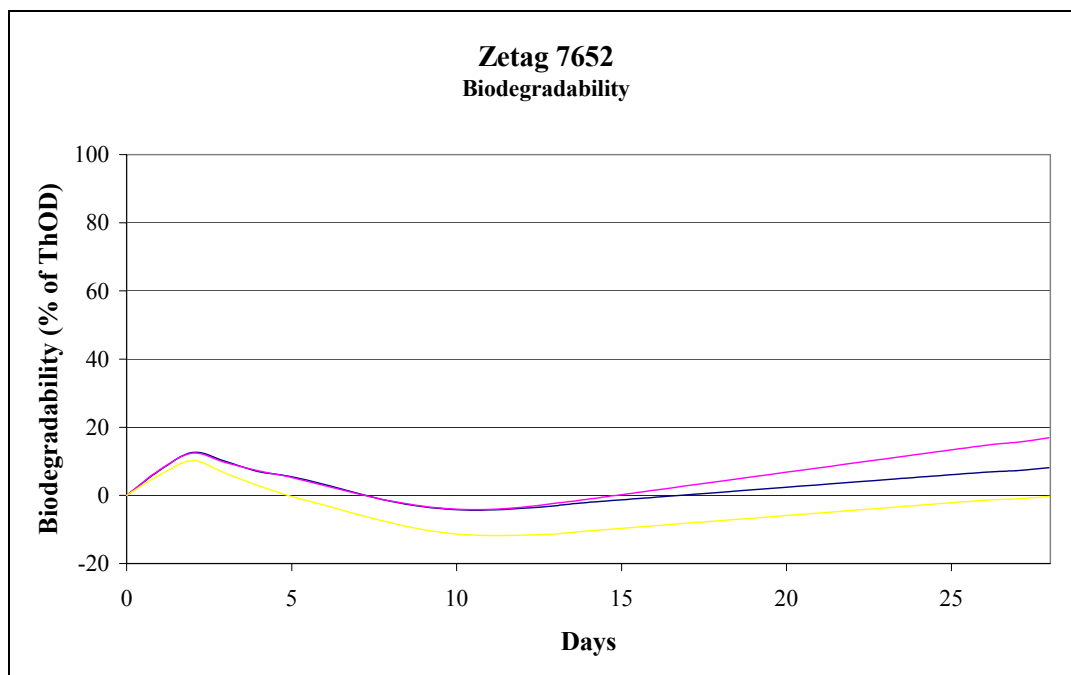
I försöken med kolinklorid analyserades nitrit och nitrat i början och efter 28 dygn för att se hur mycket av det förbrukade syret som gått åt till nitrifikation av kvävet i molekylen. Det var nödvändigt för att kunna beräkna ThOD. För de båda polymererna användes COD-mätning som ett närmevärde på ThOD.

Försöken gjordes enligt GLP (Good Laboratory Practice) och finns redovisade i tekniska VKI-rapporter (1999 A–C).

Resultat – Zetag 7652

Zetag 7652 visade sig i förförsöket inhibera ympmaterialet – provet med både test- och referenssubstans förbrukade 40 % mindre syre än summan av de båda proverna där de testades var och en för sig. Referenssubstansen kunde alltså inte brytas ner lika bra i närvaro av Zetag 7652. Man kunde också se under försökets gång hur det bildades partikelaggregat som uppenbarligen hindrade respirationen i flaskorna med Zetag 7652. Även i huvudförsöken bildades dessa partiklar. Nedbrytningen efter 28 dygn, räknat som syreförbrukning jämfört med uppmätt COD, uppgick till $9\% \pm 7\%$ i förförsöket och till $8\% \pm 9\%$ i huvudförsöken, se fig. 2. Enligt OECD guidelines uppvisar Zetag 7652 inte någon inneboende nedbrytbarhet (inherent degradability) då gränsen ligger på 20%.

Akrylamid återfanns bara i det prov som togs ut vid starten av testet (19 µg/L), i de övriga proverna var halten $< 0,5$ µg/L.

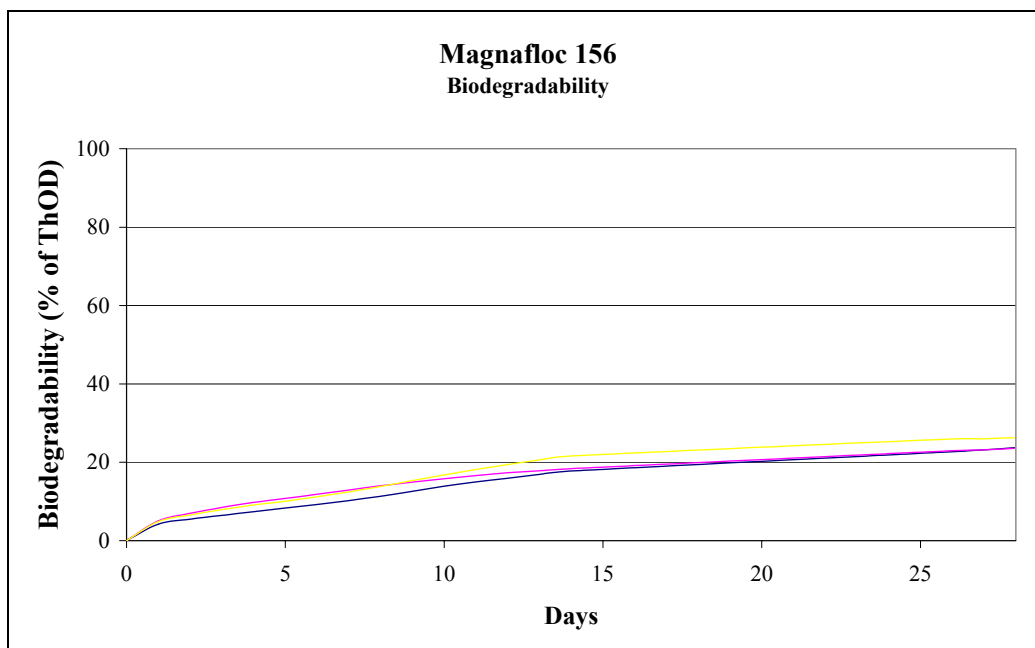


Figur 2. Nedbrytning av Zetag 7652 med OECD 302 C, tre replikat. Nedbrytningen är redovisad som BOD i procent av COD som i detta fall är ett närmvärde för den teoretiska syreförbrukningen, ThOD.

Resultat – Magnafloc 165

Magnafloc 165 hämmade också ympmaterialet, fast betydligt mindre än Zetag 7652. Minskningen i syreförbrukning var 16 % jämfört med summan av de båda testerna med prov och referens var för sig. Nedbrytningen efter 28 dygn i förförsöket blev 8 % $\pm$ 17% (figur 3) jämfört med uppmätt COD och den stora variationen berodde troligen på att även i dessa försök bildades aggregat eller partiklar som delvis kan ha försvårat nedbrytningen. I huvudförsöken bildades inga partikelaggregat och nedbrytning uppgick till 25 % $\pm$ 2 % efter 28 dygn. Enligt detta test kan Magnafloc 165 anses ha inneboende nedbrytbarhet (inherent degradability) eftersom det klarar gränsen på 20 %.

Akrylamid kunde bara återfinnas i provet som togs ut vid försökets början (3,3 μ g/L). Alla efterföljande prover låg under detektionsgränsen, < 0,5 μ g/L.



Figur 3. Nedbrytning av Magnafloc 156 med OECD 302 C. Nedbrytningen är redovisad som BOD i procent av COD som i detta fall är ett närmvärde för den teoretiska syreförbrukningen, ThOD.

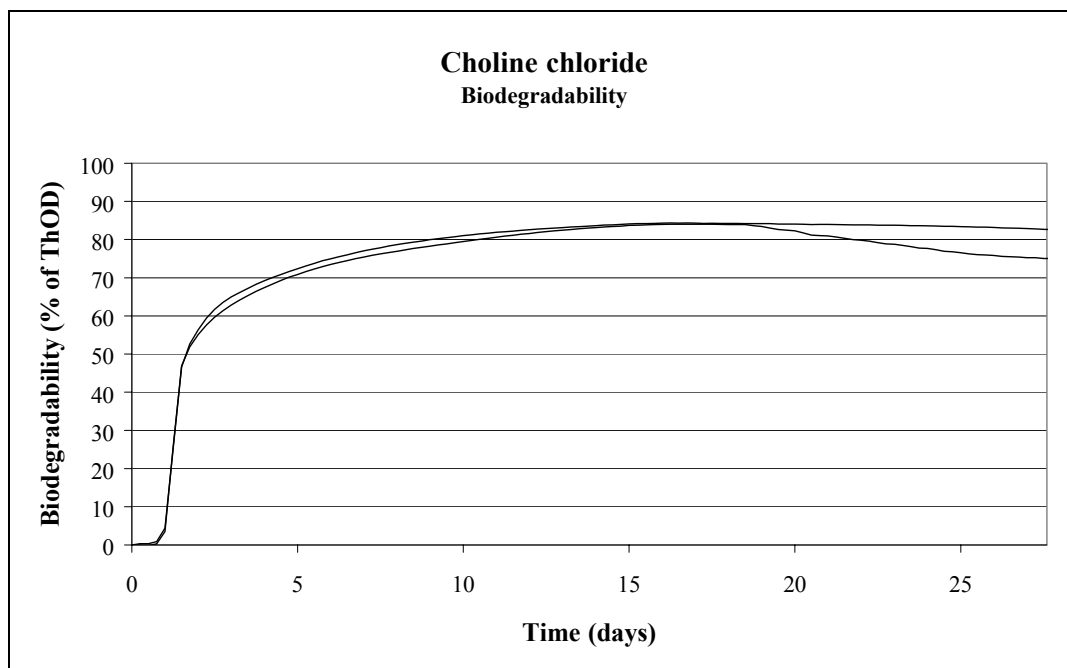
Resultat – Kolinklorid

Analyserna av nitrit och nitrat visade att 74 % av kvävet oxiderats till nitrat under nedbrytningsprocessen. Därför räknades nitrifikation in i ThOD.

Ingen hämning av ympmaterialet kunde noteras i försöken med kolinklorid och syreförbrukningen var redan efter 10 dagar uppe i ca 80 % av ThOD (fig. 4). Slutresultatet stannade vid 79 % $\pm$ 5 % av ThOD efter 28 dygn vilket gör att kolinklorid måste räknas som fullständigt nedbrytbar. Gränsen enligt OECD går vid 70% nedbrytning vilket uppnåddes redan efter fem dygn. I försöken med kolinklorid uppstod ingen aggregering eller partikelbildning.

Diskussion

Kolinklorid visar sig vara fullständig nedbrytbar vilket också var förväntat med tanke på molekylstrukturen. För att testa om kolinklorid också kan klassificeras som ett lättnedbrytbar ämne krävs en annan sorts test (av typen OECD 301) där den stora skillnaden är att man ympar med en mindre mängd mikroorganismer. Det är tämligen troligt att kolinklorid skulle klara gränsen för lättnedbrytbarhet i en sådan test eftersom nedbrytningen var mycket snabb och långtgående i den nu genomförda testen.



Figur 4. Nedbrytning av Kolinklorid med OECD 302 C, två replikat. Nedbrytningen är redovisad som BOD i procent av den teoretiska syreförbrukningen, ThOD.

De förväntade resultaten för de båda polymererna var att Zetag 7652 skulle brytas ner i större utsträckning än Magnafloc 156 eftersom den innehåller sidokedjor bundna med esterbindningar som lätt borde hydrolysera så att fria kolinkloridmolekyler bildades. Dessa i sin tur antogs vara lätta att bryta ner. I verkligheten skedde en (i och för sig förväntad) aggregering av molekylerna med det tillsatta aktiva slammet som troligen var skälet till att nedbrytningsprocessen hindrades. Detta var tydligt framför allt i Zetag-fallet. I egna försök och i diskussioner med CIBA Specialty Chemicals har det framgått att när man löser PAM-PE i en vattenlösning bildas en självaggregering så snart hydrolys av sidokedjorna kommer igång. Orsaken är att samtidigt som molekylerna innehåller nybildade negativt laddade karboxylgrupper efter hydrolysen finns fortfarande positivt laddade sidokedjor kvar. Dessa binds med jonbindning och ett internt salt bildas. Molekylen aggregeras och man får en synlig fällning. Låter man blandningen stå, hydrolyseras så småningom flera sidokedjor och fällningen löses upp igen. I de nu aktuella försöken finns även slampartiklar med och troligen är de uppkomna aggregaten en effekt av både bildningen av ett internt salt och bindningen mellan de positivt laddade sidokedjorna och slampartiklarna.

I försöken användes COD som ett närmevärde för ThOD. COD innebär att man kemiskt oxiderar substansen, i detta fall med hjälp av dikromat. Metoden är tillförlitlig när det gäller enkla raka kolväten men kan ge för låga värden för t.ex. ringslutna aminer eller aromatiska föreningar. Dentel et al (2000) både analyserade COD och räknade ut ThOD för PAM-PE och visade att COD-mätningarna gav för låga värden. För PAM-PE var ThOD-värdet i storleksordningen 10 % högre. I själva verket skulle alltså den lilla nedbrytning som redovisas ovan för polymererna egentligen vara ännu mindre.

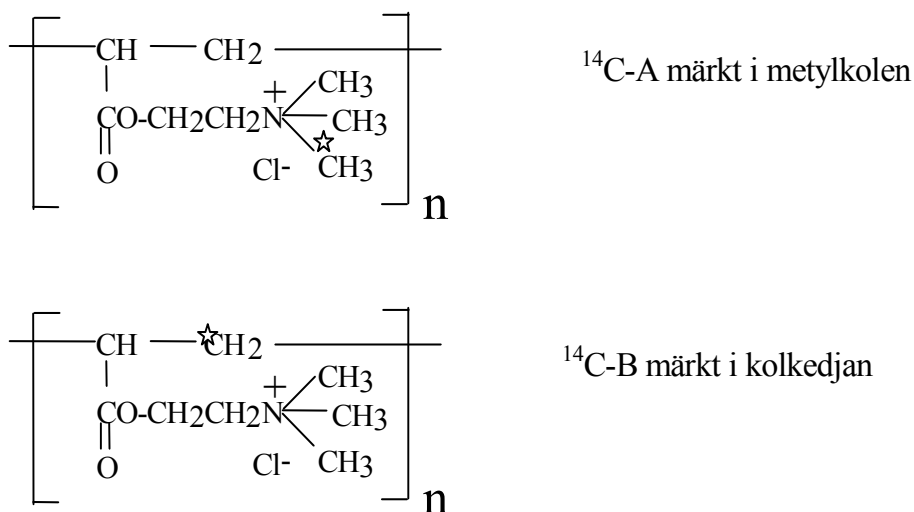
Någon bildning av akrylamid kunde inte noteras under nedbrytningens gång, varken för Magnafloc 156 eller Zetag 7652. Den akrylamid som fanns vid försökets början härrörde med all sannolikhet från rester av opolymeriserad akrylamid från polymererna. Enligt CIBA Specialty Chemicals ska de testade polymererna innehålla max 0,1 % opolymeriserad akrylamidmonomer och de uppmätta halterna motsvarar ett innehåll av 0,06 % för Zetag 7652 och 0,01 % för Magnafloc 165.

Nedbrytbarhet i jord

Testade substanser

För att kunna följa nedbrytbarheten av ett ämne som blandats med slam och jord krävs att det antingen går att analysera ämnet med specifika analysmetoder eller att det är märkt radioaktivt på något kol så att man specifikt kan mäta bildad mängd märkt koldioxid. Eftersom analysmetoder saknas för PE i de komplexa matriser som slam och jord utgör var metoden given i detta fall. Den typ av PE som användes var den som allmänt brukas för avvattning av slam i svenska reningsverk, polyakrylamid med esterbundna katjon-aktiva sidokedjor, nedan kallad PAM-PE. En variant med hög molekylvikt och hög laddningstäthet valdes. De ^{14}C -märkta polymererna syntetiserades speciellt för dessa försök av American Radiolabelled Chemicals på uppdrag av CIBA Specialty Chemicals som också bekostade, och bistod vid, syntesen.

I detta fall ville vi dels följa nedbrytbarheten av de laddade sidokedjorna hos PAM-PE och dels se om det kvarvarande polyakrylamidskelettet var nedbrytbart under de förhållanden som råder i slamgödslad jord. Därför genomfördes försöken med två varianter av ^{14}C -märkt PAM-PE. En där den radioaktiva märkningen satt i sidokedjan, på metylkolen i den kvartära aminen (nedan kallad $^{14}\text{C-A}$), och en som var märkt i själva polyakrylamidskelettet (på de båda kolen i den ursprungliga akrylamiden som ingår i kolkedjan efter polymerisationen), nedan kallad $^{14}\text{C-B}$. Se fig. 5. $^{14}\text{C-A}$ hade en specifik aktivitet på 0,088 $\mu\text{Ci/mg}$ och $^{14}\text{C-B}$ hade 0,067 $\mu\text{Ci/mg}$.



Figur 5. Placering av de radioaktiva kolen.

I kontrollförsöken användes ^{14}C märkt natriumdodecylbensensulfonat (LAS) från RISØ National Laboratory, Roskilde, Danmark, med specifik aktivitet 0,294 $\mu\text{Ci/mg}$. LAS har använts tidigare av DHI och är känt nedbrytbar under de aktuella betingelserna.

Försöksmetodik

Första delen av försöket kan ses som en förbehandling och var tänkt att efterlikna den process som sker när polyelektrolyter blandas med rötat slam som sedan avvattnas och lagras en tid innan spridning på åkermark. Vardera testsubstans blandades med rötat slam, avvattnades genom filtrering och fick stå i mörker i kvävgasatmosfär och 4 °C i 28 dygn. Åtta parallella prover gjordes av vardera substans. LAS blandades med slam (efter avvattning) och jord som kontroll. Detta prov genomgick av misstag inte förbehandlingen utan inkuberades anaerobt vid 4 °C endast under 24 timmar. För att se om någon nedbrytning ägde rum följdes eventuell produktion av $^{14}\text{CO}_2$ och $^{14}\text{CH}_4$ genom vätskescintillationsmätning (LSC).

Andra delen av försöket skulle motsvara slamspridning på åkermark. Det PE-behandlade slammet blandades med jord och inkuberades i sex månader i syrerik atmosfär i slutna flaskor varvid bildad CO_2 samlades upp i KOH-lösning och mängden $^{14}\text{CO}_2$ mättes med LCS. Fyra av proverna inkuberades i totalt mörker och fyra inkuberades under belysning motsvarande solljus (400–700 nm) under 30 dagar för att undersöka eventuell fotonedbrytning och stod resten av tiden i mörker. Kontrollen inkuberades enbart i mörker. Temperaturen var 15 °C.

Försöket skulle utföras under så kontrollerade former som möjligt vilket dikterade valet av slam och jord. Slammet som användes kom från Lundtofte reningsverk i Danmark och jorden var en sandjord från Jyndevad i Danmark som inte tidigare hade utsatts för polyelektrolyter. Jorden var väl karaktäriserad och används standardmässigt av DHI. PE tillsattes till slammet i en koncentration på 10 mg/g TS, och slam-PE-blandningen tillsattes jorden i förhållandet 1:100 vilket betyder att den slutliga PE-halten i jorden i var 0,1 mg/g TS. Denna koncentration är ca 10–20 ggr så hög som en normal slamgiva ger på åkermark under svenska förhållanden. LAS-koncentrationen i slam var 1 mg/g TS i slam vilket resulterade i en koncentration i jorden på 0,01 mg/g TS. Jordens fuktighet justerades till 40 % av dess totala vattenhållande kapacitet.

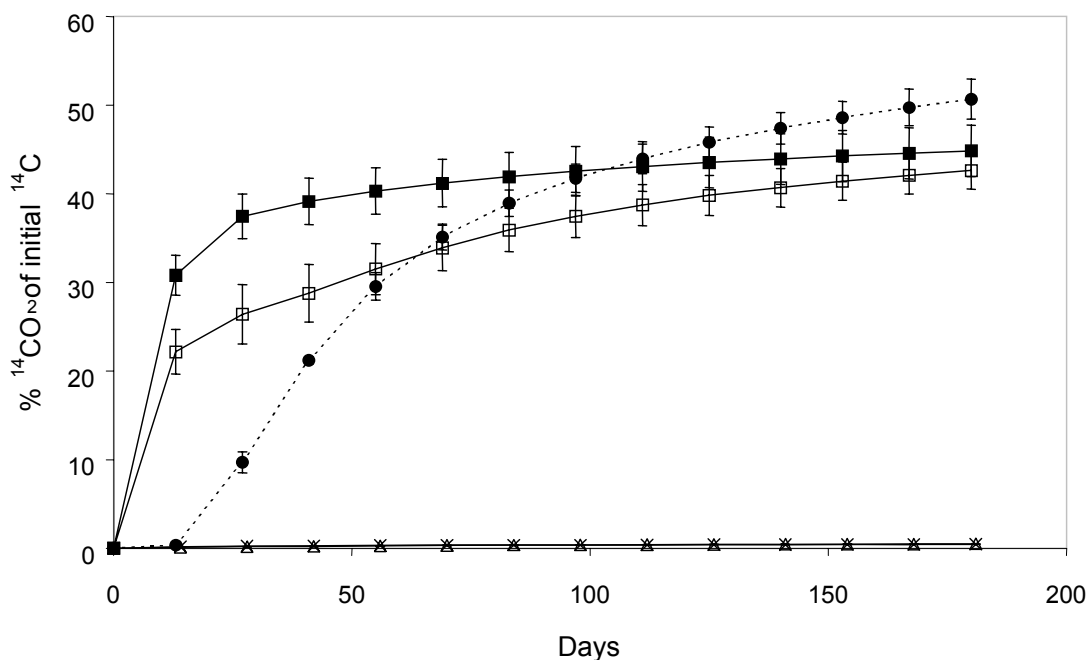
Efter nedbrytningsförsökets avslutning fraktionerades de nedbrutna proverna enligt Madsen och Kristensen (1997) i tre olika fraktioner och den kvarvarande ^{14}C -aktiviteten mättes i vardera fraktion. Den första fraktionen bestod av vattenlösliga och hydrolyserbara ämnen som extraherades ur provet med hjälp av 6 M saltsyra. Därefter gjordes en basisk extraktion med 1M NaOH för att få ut humus- och fulvosyror. Den kvarvarande aktiviteten i resten av provet som antogs bestå av humus- och lermaterial bestämdes genom att provet förbrändes och bildad $^{14}\text{CO}_2$ uppmättes.

Försök, resultat och diskussion redovisas i en teknisk rapport från DHI (Thorup Andersen et al, 2002).

Resultat

Under förbehandlingen förlorades en del radioaktivitet i filtraten när proverna avvattnades och en liten andel fastnade även i filtren. För ^{14}C -A tappades 3,44% av den ursprungligen tillsatta radioaktiviteten till filtratet och 0,22 % var kvar i filtret efter sköljningar. För ^{14}C -B återfanns hela 11,26 % i filtratet och 0,21 % på filtret. Vid beräkningarna av nedbrytning och återvinning har den återstående mängden aktivitet i provet efter filtreringen tagits som utgångspunkt.

Under de anaeroba förhållandena som rådde under förbehandlingen var nedbrytningen av båda testsubstanserna försumbar, bara 1,4 % av den märkta kolen från ^{14}C -A hade mineraliserats till $^{14}\text{CO}_2$ och för ^{14}C -B var siffran 0,08 %.



Figur 6. Nedbrytningskurvor av ^{14}C -A (ljus/mörker —□— , mörker —■—), ^{14}C -B (ljus/mörker —△— , mörker —*—) och 14LAS (···●···)

Efter sex månaders inkubation i syrerik miljö hade nedbrytningen nått 43 % för det märkta kolet i de ^{14}C -A-prover som stått i ljus i 30 dagar och sedan i mörker medan de prover som bara stått i mörker uppvisade 45 % mineralisering. Den synbara nedbrytningen av ^{14}C -A gick snabbt i början, speciellt för de prover som stått i helmörker. De nådde 36 % redan efter 27 dagar för att sedan plana ut. Provet som hade belysts i 30 dygn visade en flackare kurva i början men tog igen det på slutet och det slutliga resultat var inte signifikant skilt mot det andra. Under belysningen kunde tillväxt av alger och gröna växter noteras i proverna. Tillväxten avstannade när belysningen togs bort.

De märkta delarna av ^{14}C -B mineraliserades i betydligt mindre grad. Mindre än 0,5 % av ursprungsaktiviteten hade ombildats till $^{14}\text{CO}_2$ i både ljus/mörker testet och i testet med enbart mörker.

För LAS mineraliserades 0,01 % av ^{14}C till $^{14}\text{CO}_2$ under 24 timmars inkubering i anaerob miljö. När försöken avbröts efter sex månader i aerob miljö hade 51 % mineraliserats men fortfarande hade kurvan inte planat ut. En lagfas på ca 14 dagar kunde noteras för LAS men sedan skedde en relativt snabb nedbrytning.

Tabell 1 sammanfattar resultaten från nedbrytbarhetstesterna där medelvärden av fyra replikat redovisas, utom för LAS där värdet gäller tre replikat.

<i>Testsubstans</i>	<i>Mineraliserad ^{14}C-märkt kol efter 6 månader</i>
14C-A ljus/mörker	42,6 ± 2,1
14C-A mörker	44,9 ± 2,9
14C-B ljus/mörker	0,48 ± 0,03
14C-B mörker	0,43 ± 0,02
LAS mörker	50,7 ± 2,3

Tabell 1. Mineraliserad ^{14}C -märkt kol efter sex månaders nedbrytning i procent av tillsatt mängd.

När uppsamlad $^{14}\text{CO}_2$ och den aktivitet som mättes upp i olika fraktionerna efter fraktioneringen summerades erhöles en total återvinning av aktivitet från ^{14}C -A på knappt 80 % medan ^{14}C -B uppvisade över 90 % återvinning. Ungefär 85 % av ^{14}C från LAS återfanns. Efter fraktioneringen, som genomfördes på endast ett replikat per prov, erhöles för alla prover det mesta av den kvarvarande aktiviteten i provresten med humus- och lermaterial. Över 90 % av den totala aktiviteten för ^{14}C -B hittades där. Tre till fyra procent av den totala aktiviteten från ^{14}C -A fanns i den hydrolyserbara fraktionen och drygt 1 % i humusfraktionen medan mindre än 1 % återfanns i vardera av dessa fraktioner för ^{14}C -B. I testet med LAS hamnade 1,7 % av aktiviteten i fraktionen med hydrolyserbara ämnen och 0,5 % i humussyrafraktionen. Se tabell 2.

<i>Testsubstans</i>	<i>Mineraliserad ^{14}C-märkt kol efter 6 månader</i>	<i>Hydrolyserbara organiska ämnen</i>	<i>Humus/Fulvosyror</i>	<i>Humus- och lermaterial</i>	<i>Total återvunnen ^{14}C</i>
^{14}C -A ljus/mörker	45,1	3,5	1,3	27,7	77,6
^{14}C -A mörker	49,4	2,9	1,03	25,2	78,4
^{14}C -B ljus/mörker	0,54	0,77	0,26	90,5	92,0
^{14}C -B mörker	0,52	0,65	0,22	92,0	93,4
LAS mörker	53,3	1,7	0,49	29,2	84,7

Tabell 2. Återvunnen ^{14}C efter nedbrytning och fraktionering i procent av tillsatt mängd.

Diskussion

Man måste vara klar över att den reella nedbrytbarheten av båda testsubstanserna förmodligen var lika stor i de här försöken, men i det ena fallet (^{14}C -A) mättes endast nedbrytbarheten av sidokedjorna, eller åtminstone metylkolen på den kvartära aminen där märkningen satt och i det andra fallet (^{14}C -B) syntes endast den nedbrytning som skedde i det märkta polyakrylamidskelettet. Det är helt tydligt att den nedbrytning som sker av denna typ av esterbunden katjonaktiv polyakrylamid sker i sidokedjorna. Men sidokedjorna mineraliserades inte i lika hög grad i dessa försök som i den tidigare nedbrytbarhetstesten med kolinklorid i fri form. Det är inte heller att vänta eftersom sidokedjorna i det här fallet är bundna till andra delar av molekylen i form av ett internt salt och till slam- och jordpartiklar vilket hindrar nedbrytningen.

Någon nedbrytning att tala om kan inte sägas ske för polymerskelettet. Tittar man noggrant på siffrorna kan man ana att en viss produktion av märkt CO_2 faktiskt ändå sker och ingen utplaning av kurvan kan noteras. Men tidsperspektivet är mycket långt. Resultaten stämmer med en rapport från ECETOC, 1993, där $\leq 12\%$ av ^{14}C -märkt polykarboxylat mineraliserades i slamgödslad jord efter fem månader. Ingen information finns i ECETOC-rapporten om var på molekylen ^{14}C -märkningen satt.

Vad gäller fotonedbrytning som tidigare hävdats vara en faktor att räkna med (Schumann och Kunst 1991) så tyder resultaten inte på att någon fotonedbrytning skett vid de nu aktuella försöken. I fallet med ^{14}C -A ser nedbrytningen t o m ut att gå långsammare i början i de prover som exponerats för ljus, men det kan förklaras med att den frigjorda $^{14}\text{CO}_2$ byggs in i de alger och gröna växter som växte i dessa prover. Vid den efterföljande inkubationen i mörker bröts den bildade biomassan åter ner och de belysta proverna kom ”i kapp” de obelysta så att slutresultaten inte var signifikant skilda från varandra.

I förbehandlingen hamnade en relativt stor andel av den tillsatta aktiviteten i filtratet för ^{14}C -B när slammet avvattnades. Orsaken till det är inte helt klar. Enligt leverantören var mängden oderivatiserad akrylamidmonomer (som är vattenlöslig och borde hamna i filtratet) i detta fall mindre än $0,5\%$ för båda substanserna (i kommersiella omärkta polyelektrolyter är halten fri akrylamid mindre än $0,1\%$). En möjlig förklaring kan vara att polymeren inte blandades tillräckligt med slammet innan försöken startade. De båda polymer/slamblandningarna gjordes i ordning olika dagar vilket kan ha bidragit till att de inte behandlades exakt likadant. I en tidigare studie med radioaktivt märkt katjonaktiv polyelektrolyt (Schumann och Kunst, 1991) återfanns omkring 20% av aktiviteten i vattenfasen efter avvattning av slammet vid kontinuerlig process medan ca $0,2\%$ återfanns vid batchprocess. Den mängd aktivitet som återfanns på filtren var försumbar och härrörde troligen från slampartikelaggregat som inte lossnade vid tvättningarna.

Den anaeroba nedbrytningen under förbehandlingen visade en mycket liten mineralisering för polyelektrolyten oavsett märkning. ^{14}C -A gav det största utslaget på $1,4\%$ vilket är i nivå med Schumann och Kunst (1991) som redovisar anaerob nedbrytning på $2,2\%$ av en katjonaktiv akrylamidpolymer med adapterat slam.

Nedbrytningen av LAS var visserligen långsammare i dessa försök än i tidigare försök med LAS, men resultaten visar ändå att den använda slam-jordblandningen var mikrobiologiskt aktiv och fullt kapabel att bryta ner främmande organiska ämnen. Vid tidigare nedbrytbarhetsförsök med LAS har aerobt slam använts som innehållit mikroorganismer redan adapterade till att bryta ner LAS medan i det nu aktuella försöken har anaerobt slam använts utan sådana mikroorganismer. Därför krävdes en adaptationsperiod innan nedbrytningen av LAS kom igång ordentligt och troligen är det jordbakterier och inte slambakterier som åstadkommit nedbrytningen.

Fraktioneringen som gjordes efter avslutade tester visade att den allra största delen av den återstående ^{14}C -aktiviteten för både ^{14}C -A och ^{14}C -B återfanns inkorporerat i humus/lermaterialet. Katjonaktiva polyelektrolyter binds hårt till partiklar och resultaten tyder på att bindningen är irreversibel.

Resultaten från dessa försök visar att nedbrytningen i jord av katjonaktiva esterbundna polyelektrolyter är långsam och ofullständig. En ackumulation av polymer kommer att ske i slamgödslad jord med normala slamgivor då det inte kan förväntas att all polymer hinner brytas ner mellan slamgivorna. Detta måste ses som en negativ egenskap hos polyelektrolyterna eftersom man inte helt kan bortse från att långsiktiga effekter kan uppstå som man inte kan förutse med dagens tester.

Referenser

ECETOC. Polykarboxylate polymers as used in detergents. Joint Assessment of Commodity Chemicals. No 23. European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels, Belgium (1993).

Dentel S.K., Chang L., Raudenbush D.L., Junnier III R.W., Abu-Orf M.M. "Analysis and fate of polymers in wastewater treatment", Water Environment Research Foundation, Report D00301 (2000)

Madsen T., Kristensen P. "Effects of bacterial inoculation and nonionic surfactants on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil", Environ. Toxicol. Chem. 16, 631–637 (1997).

OECD Guidelines for the testing of chemicals, vol 1–2

Schumann H. and Kunst S. "Elimination von ¹⁴C-markierten Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen", Wasser-Abwasser, 132, 376–383 (1991).

Thorup Andersen T., Helweg C. "Mineralization of sludge-bound polyelectrolytes in soil", Rapport DHI, June 2002.

VKI Report No 10885. Inherent biodegradability Modified MMITI test II with Zetag 7652, GLP Study No 81087/216, 1999 A.

VKI Report No 10885. Inherent biodegradability Modified MMITI test II with Magnafloc 156, GLP Study No 81087/215, 1999 B.

VKI Report No 10885. Inherent biodegradability Modified MMITI test II with choline chloride, GLP Study No 81087/221, 1999 C.



Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08-506 002 00

Fax 08-506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se