

Kemikaliers öde i reningsverk och miljön

The fate of chemicals in wastewater treatment
plants and the environment

Mats Andersson

REFERAT

Kemikaliers öde i reningsverk och miljö

Mats Andersson

Efter flera decennier av omfattande kemikalieanvändning förekommer många kemikalier som föroreningar i ekosystemen. För att kartlägga och riskbedöma olika kemikaliers påverkan på miljön har modellering blivit ett allt viktigare verktyg.

En modell har tagits fram för att bedöma exponering för miljön av kemiska ämnen som används vid en anläggning i Uppsala. Den utvecklade modellen ska användas för att kunna göra en bedömning av hur kemikalier sprider sig i reningsverk och miljön efter att de släpps ut från anläggningen. Modellen inkluderar fördelningsprocesser som avgång till luft, sorption till partiklar och biologisk nedbrytning i reningsverk samt i vattenmiljön. Ekvationerna som beskriver processerna baseras på konstanter som exempelvis biologisk nedbrytningshastighet (K_b) och fördelning mellan partikulärt material och vatten (K_p).

I detta examensarbete har metoder för att härleda koefficienterna K_b och K_p utvärderats. Syftet med utvärderingen har varit att utveckla en arbetsgång för hur de två koefficienterna på bästa sätt kan bestämmas för en godtycklig organisk kemikalie. Flera olika matematiska samband och programverktyg ingår bland de metoder som har bedömts användbara för härledning av koefficienterna. Samband mellan ämnets struktur och egenskaper har används, så kallade QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships). För 47 av de kemikalier som släpps ut från anläggningen har en litteratur- och databassökning genomförts med syfte att hitta tidigare bestämda värden för K_b och K_p , såväl experimentella som simulerade. För sex kemikalier har K_b och K_p härlets med hjälp av den utvecklade arbetsgången. Dessa kemikalier har sedan simulerats i exponeringsmodellen.

Nyckelord: Kemikalieexponering, sorption, biologisk nedbrytning, QSAR, Toxchem

ABSTRACT

The fate of chemicals in wastewater treatment plants and the environment

Mats Andersson

After several decades of extensive use of organic chemicals our ecosystems now harbours many toxic pollutants. Computer models have become an increasingly important tool for making risk assessments of these pollutants.

A model has been developed to assess exposure of organic chemicals in the environment. The site which the model describes and the chemicals origin from is situated in Uppsala, Sweden. The model is supposed to describe how chemicals that have been discharged from a factory spread in the environment. The model includes major distribution processes like biological degradation, sorption to particles and evaporation. The equations that describe these processes are based on coefficients like the biodegradation rate K_b and the sorption partition coefficient K_p .

This master thesis has evaluated methods for deriving K_b and K_p . The purpose of the evaluation has been to develop a routine for how the two coefficients can be estimated for any arbitrary chemical. Many different mathematical relations and computer tools have been considered useful for deriving the coefficients. Relations between the structures and characteristics between chemicals have been used, so called QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships). A literature- and database search have been carried out for 47 of the chemicals that are being discharged from the factory with the purpose of investigate values of K_b and K_p that have been estimated prior to this master thesis. The new routine for estimating K_b and K_p has been applied to six chemicals. These five chemicals have also been modelled to describe their faith in the sewage treatment plant and in the environment.

Keywords: Exposure of chemicals, sorption, biodegradation, QSAR, Toxchem

FÖRORD

Detta examensarbete har utförts inom civilingenjörsprogrammet miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet och omfattar 20 högskolepoäng. Examensarbetet har utförts i samarbete med Ångpanneföreningen i Stockholm och GE Healthcare i Uppsala. Handledare har varit Helen Mikaelsson på Ångpanneföreningen och Lars Håkansson vid institutionen för geovetenskaper, avdelningen luft- och vattenlära, har varit ämnesgranskare.

Ett stort tack vill jag rikta till Helen Mikaelsson för kloka råd och inspiration under arbetets gång. Jag vill även tacka Jenny Eriksson som varit min närmaste kontakt på GE Healthcare för att ha granskat min rapport samt kommit med flera goda synpunkter. Ett stort tack riktas också till alla på sektionen för säkerhet, hälsa & miljö vid Ångpanneföreningen i Stockholm för ett trevligt bemötande.

Ett särskilt tack till min sambo Teresa Riehm som förutom korrekturläsning har varit ett stort stöd i såväl medgång som motgång.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Antalet kemikalier som påverkar vår hälsa och miljö ökar för varje år. I vår närmiljö utsätts vi dagligen för tusentals kemikalier och hur vi påverkas av dessa är inte alltid känt. Det senaste decenniet har myndigheter på både nationell och internationell nivå försökt förbättra regelverket för hanteringen av kemikalier. Inom Sverige har vi fått det nationella miljömålet "Giftfri miljö" som syftar till att miljön skall vara fri från skadliga metaller och kemikalier som skapats av människan. På europeisk nivå har den nya kemikalielagstiftningen REACH införts som ställer krav på företag som handskas med kemikalier.

Att förutsäga hur kemikalier sprids efter ett utsläpp till luft, mark eller vatten är väldigt svårt att förutsäga. Förutom kemikalins egenskaper påverkas spridningen även av miljöns egenskaper som t.ex. vindar, strömmar och jordarter. Ett sätt att försöka öka förståelsen för hur kemikalier sprids är att använda sig av modellering. En modell av miljön kan byggas upp i en dator och modellen kan sedan användas till att uppskatta hur olika kemikalier sprids i miljön. Detta examensarbete behandlar spridning av ämnen i akvatisk miljö, det vill säga i vatten. En modell som beskriver reningsverk och sjö har byggts upp. I denna modell kan olika kemikalier definieras och modellen predikter sedan hur kemikalien sprids. I akvatiska miljöer kan en kemikalie gå flera olika öden till mötes. De vanligaste ödena för en kemikalie är att den utsätts för biologisk nedbrytning eller binder till små partiklar. Då den utsätts för biologisk nedbrytning betyder det att mikroorganismer utnyttjar kemikalien som en energikälla. Mikroorganismerna bryter isär kemikalierna till mindre strukturer samtidigt som energi frigörs som mikroorganismerna kan använda för tillväxt. Det andra vanliga ödet, bindning till partiklar, innebär att kemikalien kan sedimentera till en sjöbotten eller tas ut som slam i ett avloppsreningsverk.

För att modeller ska kunna prediktera hur snabbt ett ämne bryts ned av mikroorganismer eller binder till partikulärt material måste dessa processer kunna beskrivas. Inte helt oväntat är det så att kemikalier bryts ned eller binder till partiklar olika snabbt beroende på kemikalins egenskaper. I detta examensarbete har flera olika metoder använts för att försöka bestämma numeriska värden för hur stora dessa hastigheter är för olika specifika kemikalier. Den vanligaste metoden för att bestämma en kemikalies biologiska nedbrytningshastighet är att utföra ett experiment i laboratoriemiljö. I experimentet så tillsätts mikroorganismer till kemikalien och man mäter på olika sätt upp hur snabbt mikroorganismerna bryter ned kemikalien. Problemet med dessa experiment är ofta att de förhållanden som var gällande under experimentets genomförande inte är de samma som i t.ex. ett reningsverk. Den biologiska nedbrytningen påverkas nämligen av flera faktorer såsom temperatur och pH-värde (surhetsgrad). Även bindningen till partiklar är svår att kvantifiera. Olika typer av kemikalier binder till olika typer av partiklar och givetvis är det så att i vatten med väldigt låg partikelhalt kan en mindre mängd kemikalie bindas till partiklar. Ofta försöker man uppskatta hur väl ämnet binder till partiklar genom att utgå från ämnets löslighet. Med detta menas att om ämnet väldigt väl löser sig i vatten så binder en mindre andel av ämnet till partiklar och vice versa.

I många fall vill man uppskatta ett ämnets egenskaper utan att man egentligen vet någonting om hur ämnet fungerar i miljön. Ett sätt att göra detta är att utgå från ämnets struktur och försöka relatera denna struktur till den eftersökta egenskapen. Till exempel så är alkoholors kokpunkt direkt relaterad till längden på alkoholens kolkedja. Metanol

som endast har en kolatom har en lägre kokpunkt än etanol som har två kolatomer o.s.v. Det finns alltså ett direkt samband med ämnets struktur och kokpunkt. Metodiken att relatera kemikaliers struktur till dess egenskaper kallas QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship). Det finns även QSAR-metoder som kan användas för att relatera kemikaliers struktur med hur snabbt ämnet bryts ned eller hur väl det binder till partiklar. Dessa QSAR-metoder kan vara mycket användbara för kemikalier som man har väldigt lite kunskap om.

I detta examensarbete beskrivs dels uppbyggnaden av en modell som kan prediktera hur kemikalier sprids från en fabrik i Uppsala och dels hur man kan uppskatta biologisk nedbrytningshastighet och bindning till partiklar. Sex stycken kemikalier som sprids från fabriken har undersökts närmare. För dessa kemikalier har numeriska värden för nedbrytningshastigheten och bindning till partiklar beräknats. De sex kemikaliernas spridning i reningsverk och sjö har sedan uppskattats med hjälp av modellering. Metoderna som har utvecklats ska användas som ett verktyg för att beskriva samtliga kemikaliers spridning från fabriken. Resultaten skall kunna användas som ett underlag vid bedömning av såväl befintliga som nya kemikalier.

LISTA ÖVER FÖRKORTNINGAR

CAS	Chemical Abstracts Service, numeriska identifikatorer för kemiska föreningar
EPA	Environmental Protection Agency
MITI	(Japanese) Ministry of International Trade and Industry
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
SMILES	Simplified Molecular Input Line Entry System
(Q)SAR	(Quantitative) Structure-Activity Relationship
(Q)SBR	(Quantitative) Structure-Biodegradability Relationship

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING	1
1.1 BAKGRUND	1
1.2 SYFTE	1
2. TEORI	2
2.1 EXPONERINGSMODELLEN	2
2.1.1 Simulering av reningsverken	3
2.1.2 Simulering av recipienten	4
2.2 BIOLOGISK NEDBRYTNING	5
2.2.1 Den biologiska nedbrytningskoefficienten	6
2.2.2 Litteratur och databaskällor för nedbrytningsdata	8
2.2.3 Standardtester för biologisk nedbrytning	9
2.2.4 Modellering av bionedbrytning med QSBR	10
2.3 BINDNING TILL PARTIKULÄRT MATERIAL	13
2.3.1 Fördelningskoefficienten mellan partikulärt material och vatten	15
2.3.2 Dobbs- ekvation	15
2.3.3 QSAR för uppskattning av K_p	16
2.4 KEMIKALIERNA	18
3. METOD FÖR HÄRLEDNING AV K_b OCH K_p	20
3.1 Metodsteg för K_b	20
3.2 Metodsteg för K_p	23
3.3 Tillämpning av metoder	24
4. RESULTAT	25
4.1 MODELLKÖRNINGAR	25
4.1.1 Alkoholen	25
4.1.2 Allyl-biprodukten	26
4.1.3 Cellulosaföreningen	26
4.1.4 Emulgatorn	27
4.1.5 Petroleumprodukten	28
4.1.6 Svavelföreningen	28
4.2 KÄNSLIGHETSANALYSER	29
4.2.1 Känslighetsanalys för emulgatorn	29
4.2.2 Känslighetsanalys för Petroleumprodukten	31
5. DISKUSSION OCH SLUTSATSER	33
REFERENSER	34

1. INLEDNING

1.1 BAKGRUND

Efter flera decennier av omfattande användning av kemikalier inom industrin förekommer många organiska kemikalier i våra ekosystem. För att bedöma eventuella effekter av användningen av dessa kemikalier är det önskvärt att kunna beskriva dessa ämnens öden efter användningen. Hur dessa ämnen fördelar och sprider sig i miljön är svårt att beskriva eftersom det är beroende av såväl ekosystemets som kemikalins egenskaper. Varje ekosystem är dessutom unikt, vilket gör att om man har lyckats beskriva ett ämnes spridning i ett ekosystem så är resultaten inte direkt tillämpbara i alla andra ekosystem.

En exponeringsmodell som är specifikt för utsläppsområdet från en industri i Uppsala har tidigare tagits fram. Modellen har utvecklats i programvarorna *Toxchem* (Toxchem, 2007) samt *Stella* (Stella, 2007) för att beskriva hur kemikalier som släpps ut från anläggningen fördelas och sprids i reningsverket och recipienten. Tanken har varit att modellen ska kunna modellera fördelningsprocesser som luftavgång, sorption till partiklar (som sedan kan sedimentera) och biologisk nedbrytning i reningsverk och recipienten. Vissa modellparametrar är dock inte kända för alla ämnen. Dessa är främst fördelningskoefficienten mellan partikulärt material och vatten, K_p , samt den biologiska nedbrytningskoefficienten, K_b . Dessa är beroende av såväl kemisk struktur som omgivande faktorer och är därför ej konstanta.

1.2 SYFTE

Syftet med detta examensarbete är att utveckla en metodik för att bestämma modellkonstanterna K_p och K_b . Metodiken ska vara en arbetsgång som ska kunna användas för att estimerar värden för K_b och K_p på bästa möjliga sätt då en kemikalie ska undersökas i modellerna. Möjligheterna att använda så kallade QSAR-modeller (Quantitative Structure Activity Relationships) i denna arbetsgång ska utredas. Det skall även göras en bedömning över hur de olika kemikalierna som släpps ut från den aktuella industrianläggningen i Uppsala ska prioriteras, d.v.s. vilka kemikalier som är av störst intresse att simulera. En lista av intressanta ämnen ska sammanställas tillsammans med tillhörande litteraturvärden för K_b och K_p som skall eftersökas i detta examensarbete.

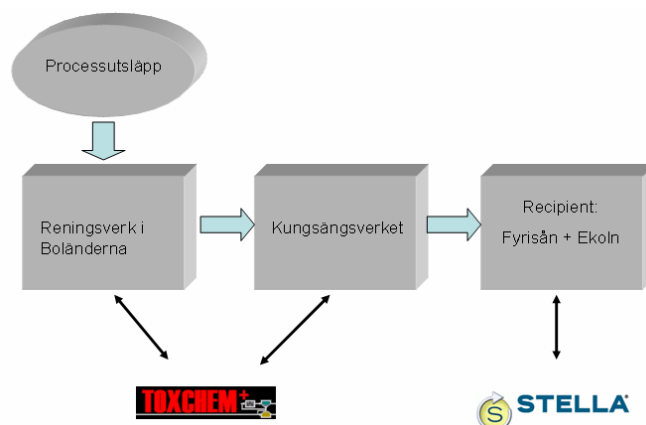
2. TEORI

2.1 EXPONERINGSMODELLEN

En exponeringsmodell har tidigare utvecklats av Ångpanneföreningen (ÅF) för att beskriva hur kemikalier fördelar sig i reningsverk och i recipient. Modellen beskriver kemikaliers exponering i reningsverk och miljön. Detta innebär en beskrivning för hur kemikalierna bryts ned, binder till slam och avgår till luft. Ett annat användningsområde är möjligheten att simulera effekten av ett tillfälligt utsläpp, exempelvis vad effekterna av ett läckage i någon av processerna skulle kunna leda till. Modellen är tänkt att användas för att modellera de kemikalier som släpps ut från GE Healthcare Uppsala. GE Healthcare är en producent av kemikalier som används inom läkemedelsindustrin.

Det finns 4 primära processer som beskriver en kemikalies öde: biologisk nedbrytning, bindning till avloppsslam, avgång till luft och fri spridning i recipientens vätskefas. Modellen anpassas till en specifik kemikalie som definieras med en mängd konstanter och egenskaper. De kemikalier som är intressanta för just den här fabriken är främst organiska föreningar men samma typ av modell skulle även kunna användas för att beräkna till exempel tungmetallers spridning. Beroende på kemikaliernas struktur kommer deras öden att skiljas åt efter att de lämnat fabriken. En del ämnen som till exempel socker och alkoholer kommer snabbt att brytas ned av mikroorganismer i reningsverket, andra ämnen kommer att avgå till luft. De ämnen som kan åsamka störst skada i recipienten och påverka människor och djur är de som ej bryts ned av mikroorganismer eller på annat sätt lämnar systemet. Dessa ämnen kan då bioackumuleras i allt högre koncentrationer. Utsläppta kemikalier kan även ge upphov till andra oönskade effekter, till exempel skada de mikroorganismer som sköter om kvävereningen i reningsverket eller kontaminera det avloppsslam som ibland används som landutfyllnad.

På vägen till recipienten passerar kemikalierna två reningsverk, det första reningsverket ligger i anslutning till fabriken i Boländernas industriområde i Uppsala och det andra reningsverket är Kungsängsverket som är Uppsalas kommunala reningsverk. Det renade avloppsvattnet från Kungsängsverket släpps till Fyrisån som sin tur mynnar ut i Ekoln. Modellen är uppbyggd i de två olika simuleringsmiljöerna *Toxchem* och *Stella*, se figur 1.



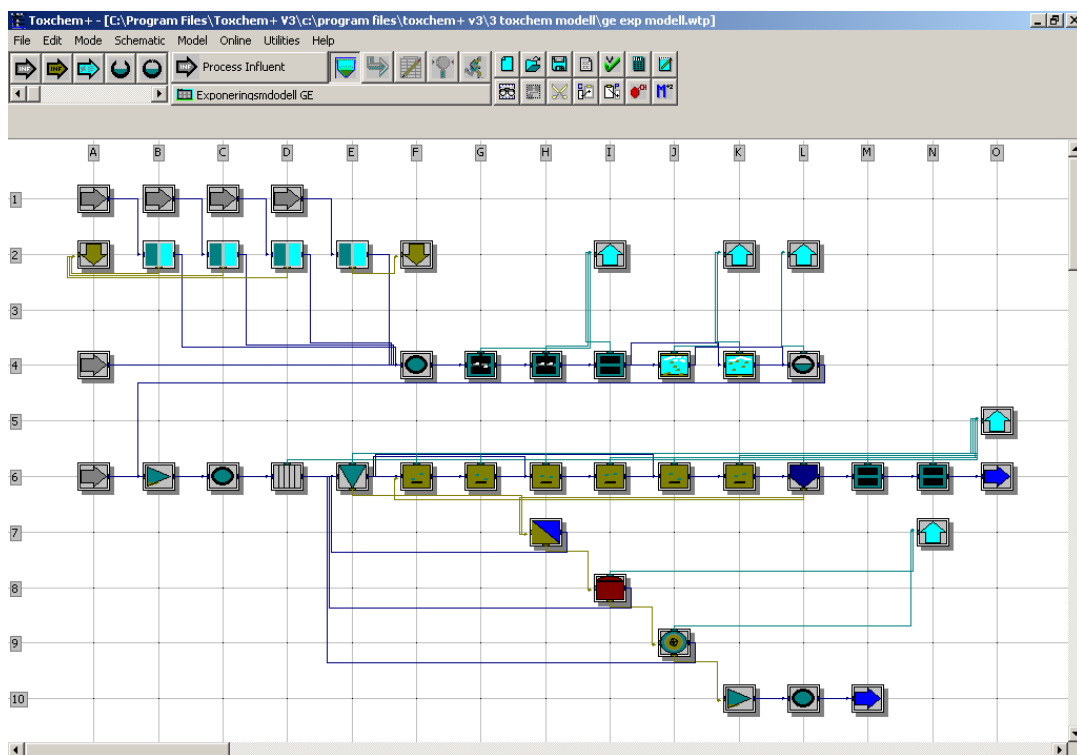
Figur 1. Programvarorna *Toxchem* och *Stella* används för att simulera reningsverk respektive recipient.

2.1.1 Simulering av reningsverken

Den del av exponeringsmodellen som simulerar kemikaliernas öde i reningsverket har byggts med hjälp av modelleringsverktyget *Toxchem* som distribueras av det kanadensiska företaget Hydromantis (Hydromantis, 2007). *Toxchem* erbjuder en simuleringsmiljö där användaren själv definierar de olika delarna av reningsverket i form av boxar som kan motsvara bioreaktorer, bassänger med biologisk rening och mekaniska konstruktioner som till exempel galler och omrörare.

I figur 2 har de olika delarna i Boländernas reningsverk och kommunala Kungsängsverket definierats. Boländernas reningsverk inkluderar två bioreaktorer medan Kungsängsverket består av en serie reningsbassänger med både anaeroba och aeroba steg samt sedimentationsbassänger. Inget slamuttag sker i Boländernas reningsverk, vilket innebär att de kemikalier som binder till partiklar kommer att transporteras vidare till Kungsängsverket där de kan sedimentera för att slutligen hamna i det slam som samlas upp. Varje box har definierats med numeriska värden som bestämmer bassängers dimensioner, flöden och luftning. En fördel med denna form av box-simulering av reningsverk är att man enkelt kan lägga till nya delar vid eventuella ombyggnationer för att sedan simulera vilka effekter dessa nybyggnationer skulle innebära. Modellen kan därför användas för att utreda effekterna av olika förslag på åtgärder, till exempel hur mycket reduceringen av en viss kemikalie skulle minska om ytterliggare en bioreaktor byggdes. Detta har dock inte varit det ursprungliga syftet med modellen.

Modellen över reningsverken är en så kallad "steady-state-model" vilket betyder att de flöden och koncentrationer som modellen beräknar är vid jämvikt och ej antas förändras med tiden.

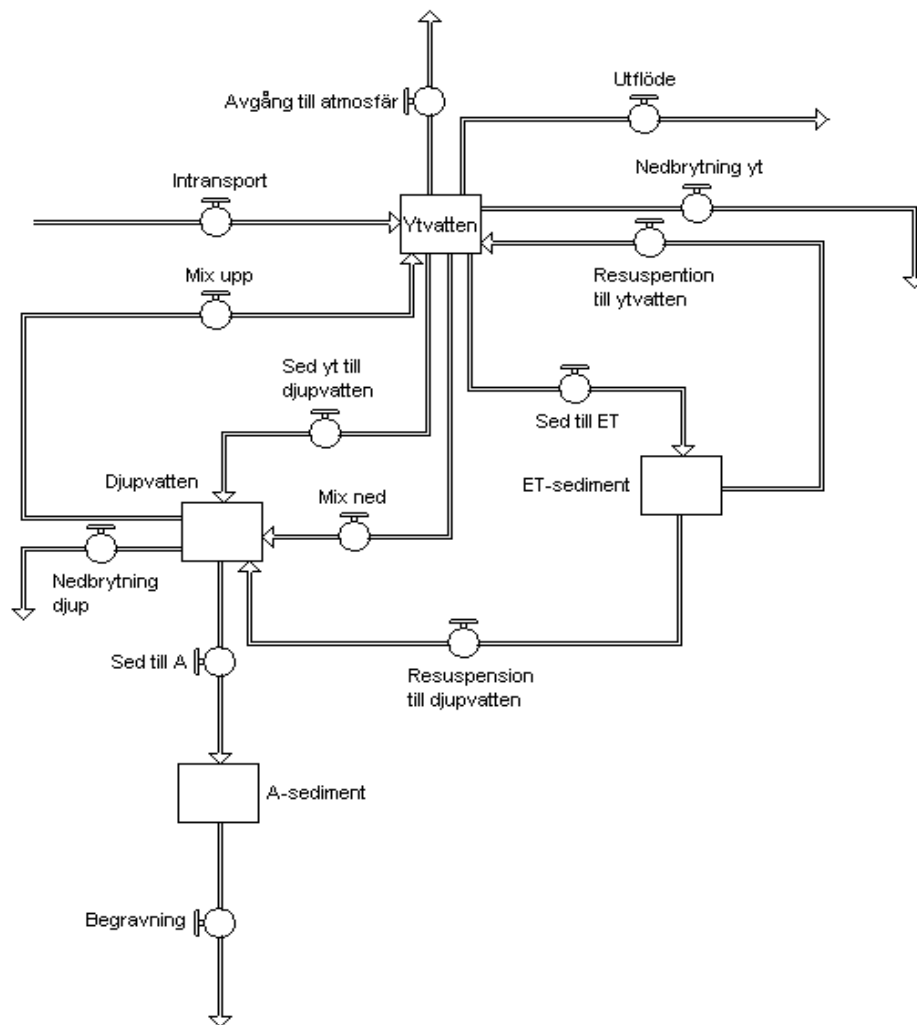


Figur 2. En översiktsbild från simuleringsmiljön *Toxchem*. De olika boxarna motsvarar de olika reningssteg som det industriella och kommunala reningsverket består av.

2.1.2 Simulering av recipienten

Modellen över recipienten har definierats i modellverktyget *Stella* (Stella, 2007) vilket är ett välkänt modellverktyg inom utbildning och forskning. Med *Stella* finns möjligheter att simulera alla tänkbara processer över ett valfritt tidsspänn. Avloppsvattnet från Kungsängsverket släpps ut till Fyrisån som efter några kilometer mynnar ut i Ekoln. I den recipientmodell som utvecklats i *Stella* antas inga processer ske i Fyrisån förutom en utspädning och binding till partikulärt material, dock antas den mängd av kemikalien som är bunden till partiklar ej sedimentera utan istället följa med strömmen i Fyrisån ut till Ekoln. Detta betyder att den mängd kemikalier som släpps ut till Fyrisån också når Ekoln. Detta är inte ett helt orimligt antagande eftersom transporttiden från Fyrisån till Ekoln bedöms vara mindre än ett dygn, vilket ska jämföras med vattenomsättningstiden i Ekoln som beräknas till 6 månader. Beräkningar av hur stora inflödena av kemikalier är från Kungsängsverket till Fyrisån utgår från de resultat *Toxchem* genererat vid modellering av reningsverken. Modellen i *Stella* är uppbyggd av 4 boxar som motsvarar områden i sjön som en kemikalie kan befinna sig i, dessa boxar är ytvatten, djupvatten, ET-sediment och A-Sediment, se figur 3. Med ET-sediment menas den delen av bottenarna som klassas som erosions- och transportbottnar. Denna typ av bottnar förekommer på grundare vatten där vågrörelser och botten naturliga lutning gör att de partiklar som sedimenterar till botten ofta kan återgå till den fria vattenmassan. Gränsen mellan ytvatten och djupvatten definieras av en vågbas vilket är det djup som vind och vågor påverkar vattnets rörelser. A-bottnar däremot befinner sig nedanför vågbasen. Det enda sättet en kemikalie kan lämna sjön efter att ha nått A-sediment är genom begraving i takt med att årliga lager med sediment packas ihop lager över lager. Detta är en förenkling av ett verkligt ekosystem där bottendjur och fiskar kan orsaka en viss omrörning i botten-sedimentet.

Mellan de olika boxarna sker en mängd olika transportprocesser som är definierade enligt differentialekvationer. I dessa ekvationer används användardefinierade värden för kemikalien biologiska nedbrytningshastighet (K_b) och fördelningskoefficienten mellan partikulärt material och vatten (K_p). Förutom processer där kemikalien transporteras mellan de olika boxarna, som sedimentation och resuspension, kan kemikalier helt lämna systemet genom biologisk nedbrytning, avgång till luft, begraving i sediment eller genom utflödet från Ekoln.



Figur 3. En översikt av recipientmodellen som är uppbyggd i *Stella*.

2.2 BIOLOGISK NEDBRYTNING

Biologisk nedbrytning är en ekologisk process som utförs av djur, växter och mikroorganismer varav den senaste gruppen står för huvuddelen av arbetet. Mikroorganismer innefattar bakterier, protozoer och svamporganismer. Denna grupp av organismer finns i alla olika typer av miljöer. Mikroorganismer finns även i förhållanden med extrema temperaturer, salthalter, låga syrenivåer och torra förhållanden. Mikrobiell nedbrytning är en av de viktigaste processerna för minskning av halter av kemiska ämnen i miljön. Eftersom vatten är en vanlig recipient för många av de ämnen som människan tillverkar så finns det ett behov av att förstå hur biologisk nedbrytning av kemikalier fungerar i vatten och med vilken hastighet det sker.

Mikroorganismerna är i konstant behov av material och energi för att kunna tillväxa vilket de får genom metabolism av olika ämnen. En enskild typ av mikroorganism bryter sällan ned en kemikalie fullständigt utan använder sig endast utav en del av molekylerna genom att avskilja en jon eller en funktionell grupp. Efter att en molekyl utnyttjats av en mikroorganism har ett nytt ämne skapats som har sitt eget öde och inte sällan blir en energikälla för en annan typ av mikroorganism. En lång nedbrytningskedja kan bildas där olika mikroorganismer utnyttjar molekylerna i olika steg, detta kan fortgå till dess att molekylerna blivit mineraliserade. Med mineralisering menas att en molekyl har transformerats från att vara en energikälla till att fullständigt ha omvandlats till stabila former av kol, väte, kväve, fosfor och så vidare. De vanligaste produkterna från en fullständig mineralisering är koldioxid och vatten.

De biologiska nedbrytningsprocesserna är ofta långsamma. Det finns ofta begränsande faktorer som tillgång på syre, temperatur och tillgång på mikroorganismer. Kemikalien måste dessutom vara lättillgänglig för organismen vilket oftast innebär att molekylerna ska vara lösta i vatten och inte hårt bundna till partikulärt material. Begränsningar kan också finnas inom organismen själv, en transport från cellväggar till cellens metaboliska apparatur kan ta mer eller mindre lång tid. Även organismens produktionshastighet av de enzymer som behövs för nedbrytningen kan verka som en begränsande faktor. För att en population av en mikroorganism ska kunna svara på förekomsten av en viss kemikalie krävs det att populationen växer till som ett svar på kemikalien förekomst och därmed kan minska halten av kemikalien. Mikroorganismernas tillväxthastighet och deras grad av energiutnyttjande av kemikalien är därför en faktor som påverkar hur snabbt en viss kemikalie kan brytas ned av en population mikroorganismer.

Biotransformationshastigheter är troligtvis den minst förstådda parametern för kemiska ämnens nedbrytning i miljön. Det går dock att bestämma allmänna samband för att uppskatta dessa hastigheter utifrån kemikalernas struktur. Samband som utifrån ämnets struktur uppskattar ett numeriskt värde på den biologiska nedbrytningshastigheten kallas QSBR (Quantitative Structure-Biodegradability Relationship).

2.2.1 Den biologiska nedbrytningskoefficienten

Den biologiska nedbrytningshastigheten är fundamental för att beräkna hur länge en kemikalie kan befinna sig i en sjö eller reningsverk innan den blir nedbruten av mikroorganismer. Nedbrytningshastigheten måste definieras i både *Toxchem* och *Stella* för varje specifik kemikalie som ska modelleras. Detta är en mycket svår uppgift eftersom många kemikaliers egenskaper endast delvis är kända. I vissa fall är kemikalien struktur det enda man känner till.

I både *Toxchem* och *Stella* måste den biologiska nedbrytningskoefficienten, K_b , definieras för att programmen ska kunna ta hänsyn till mikroorganismers påverkan på ämnets koncentration. K_b är beroende på en mängd faktorer som temperatur, pH, tillgång på mikroorganismer med mera. Detta innebär att ett känt K_b för en kemikalie i ett reningsverk inte är direkt tillämpligt i modellen för recipienten. Enheterna för K_b skiljer sig åt i reningsverk och recipient vilket beror på de ekvationer modellerna använder sig av för att beräkna nedbrytningshastigheten. I *Toxchem* beräknas nedbrytningshastigheten enligt ekvation 1. I ekvationen ingår koefficienten K_b som anges av användaren.

$$r_b = K_b \frac{C}{1 + \frac{C}{K_s}} XV \quad (1)$$

r_b = bionedbrytningshastighet	[mg/h]
K_b = nedbrytningshastighetskoefficient	[L/(mg h)]
C = det aktuella ämnets koncentration	[mg/L]
K_s = halvmättnadskonstant	[mg/L]
X = biomassakoncentration	[g/m ³]

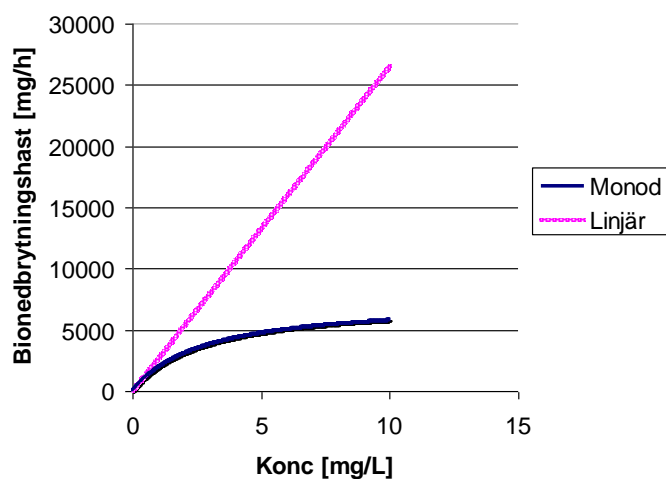
V = bassängstorlek

[L]

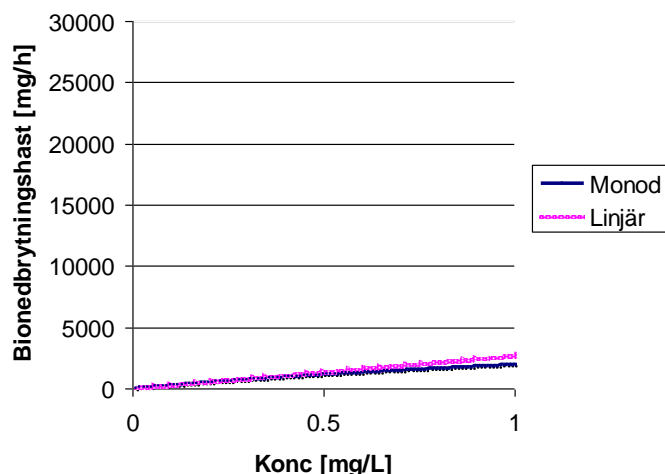
Enheten för K_b i *Toxchem* är $[L/(mg \cdot h)]$ där L/mg motsvarar inversen av koncentrationen biomassa för mikroorganismerna i bassängen. Enligt ekvation 1 ökar inte bionedbrytningshastigheten linjärt med koncentrationen av ämnet. Det betyder att om ämnets koncentration fördubblas så ökar mängden ämne som bryts ned per tidsenhet men den blir inte riktigt dubbelt så hög. Det finns en begränsning för hur mycket nedbrytningshastigheten kan öka. Detta sätt att beskriva nedbrytning eller tillväxt kallas monodkinetik. Monodkinetiken betyder att det finns en gräns för hur snabbt mikroorganismerna kan bryta ned ett ämne. Vid låga koncentrationer kommer nedbrytningshastigheten öka proportionerligt mot ämnets koncentration men vid mycket höga koncentrationer så ökar nedbrytningshastigheten lite eller inget alls då ämnets koncentration ökar. Monodkinetik är ett rimligt antagande men nackdelen är att man för att använda sig av ekvationen måste känna till ytterligare en koefficient, K_s , vilket är den ämnesspecifika halvmättnadskonstanten. Om ämnets halvmättnadskonstant är okänd och ej anges i *Toxchem* kommer programmet räkna med ett linjärt samband för nedbrytningshastigheten, se ekvation 2.

$$r_b = k_b CXV \quad (2)$$

Skillnaden mellan användningen av Monodkinetik och den linjära ekvationen är väldigt liten vid små koncentrationer. Vid mycket höga koncentrationer kommer dock skillnaden bli stor. För att illustrera detta har nedbrytningshastigheten för etanol beräknats med båda ekvationerna och satts in i samma diagram, se figur 4. Då etanol har uppnått en koncentration av 10 mg/L i reningsbassängen kommer nedbrytningshastigheten beräknas 5 gånger högre om man använder det linjära sambandet istället för monodkinetik. 10 mg/L är dock i sammanhanget en hög koncentration, kemikalieutsläppen orsakar sällan koncentrationer över 1 mg/L i reningsverket. Vid låga koncentrationer är skillnaden i nedbrytningshastighet mellan monod- och linjärekvationen mycket liten, se figur 5.



Figur 4. Skillnaden i beräknad nedbrytningshastighet mellan linjär- och monodkinetik vid olika koncentrationer etanol.



Figur 5. Skillnaden i beräknad nedbrytningshastighet mellan linjär- och monodkinetik vid låga koncentrationer etanol.

I den del av modellen som beskriver recipienten anges nedbrytningshastigheten som dag^{-1} . Detta eftersom att recipientmodellen som utvecklats i *Stella* ej innehåller en beskrivning för recipientens biologiska aktivitet vilket modellen för reningsverket gör.

2.2.2 Litteratur och databaskällor för nedbrytningsdata

En kemikalies biologiska nedbrytningshastighet är en komplex egenskap som beror av många faktorer och därför är svår att uppskatta. Nedbrytningshastigheten för en viss kemikalie skiljer sig mellan olika reningsverk beroende på avloppsvattnets och reningsverkets egenskaper vilket gör att en experimentellt uppmätt nedbrytningshastighet kan skilja sig väsentligt mellan två olika reningsverk. Det är alltid bäst att göra experimentella mätningar på den anläggningen som simuleringarna ska tillämpas på, om mätningen ska utföras på ett externt laboratorium så bör den som utför experimentet vara medveten om vilken typ av avloppsvatten som används på den aktuella anläggningen. Om det ej har gjorts experimentella mätningar på den aktuella kemikalien vid den aktuella anläggningen kan i andra hand experimentella mätningar från andra avloppsreningsverk användas, det är dock viktigt att notera under vilka omständigheter experimentet har utförts. Samma faktum är aktuellt för recipienter, många faktorer såsom klimat, pH, och morfologi påverkar i allra högsta grad kemikalies biologiska nedbrytningshastighet. Resultaten från experimentella tester finns lätt tillgängliga i en mängd olika kemiska databaser på Internet.

Hydromantis (Hydromantis, 2007) har vid utvecklandet av *Toxchem* sammanställt nedbrytningsdata för drygt 200 organiska kemikalier vilka som finns fördefinierade i *Toxchems* databas. Då man vill simulera en kemikalie som redan finns i databasen är det därför lämpligt att använda de fördefinierade värdena för biologisk nedbrytning såvida man inte har lyckats hitta experimentella nedbrytningsdata för den aktuella anläggningen. De källor som *Toxchem* har använt sig av finns listade i programmets referenslista.

2.2.3 Standardtester för biologisk nedbrytning

För många kemikalier saknas det experimentella undersökningar för hur snabbt ämnet bryts ned. I de laboratorieundersökningar som har gjorts är dessutom resultaten givna på en binär form, nedbrytbar eller ej nedbrytbar, som inte alltid direkt kan användas för riskbedömning eller modellering. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) har utvecklat instruktioner för hur man ska genomföra ett standardtest som avgör om kemikalien är lätt nedbrytbar eller inte (OECD, 2007). Dessa riktlinjer för standardtester har använts över hela världen i industrier, myndigheter och oberoende laboratorier för att klassificera olika typer av organiska kemikalier. Förutom tester för nedbrytbarhet har OECD även publicerat standardtester för toxicitet, bioackumulering och miljöeffekter. Trots att testerna är relativt billiga och enkla så har endast ett fåtal stora experimentella undersökningar för bionedbrytning genomförts varav den största utfördes av *Japanese Ministry of International Trade and Industry* (MITI) som testade 884 kemikalier. Kemikalierna som testades i detta test klassades som antingen ”lätt nedbrytbar” eller ”ej lätt nedbrytbar” men redovisade inte numeriska värden för nedbrytningshastigheten. Även om MITI-testet inte direkt har kunnat användas för beräkningar av kemikaliers öde i miljön har den, tack vare det stora antalet testade kemikalier, varit viktig för att göra extrapolations-modeller som försöker prediktera hurvida ämnen som inte var med i testet är lätt nedbrytbara eller ej.

För att kunna använda resultaten från standardtesterna till modellering måste de på något sätt översättas till numeriska värden vilket EU har gett ut riktlinjer för (TGD2-3, 1996). Tabell 1 innehåller uppskattningar av hastighetskonstanter beroende på vilken klassificering kemikalien har fått i ett standardtest. Uttrycken i den vänstra kolumnen är de möjliga utfall olika standardtester kan ge. Tabellen kan även användas om man har testresultat som ej är standardiserade. Om man till exempel har utfört ett enkelt nedbrytbarhetstest lokalt vid ett reningsverk som visade att kemikalien bröts ned omedelbart så kan man göra bedömningen att det är likvärdigt med standardtestens ”Ready biodegradable” och ansätta värdet $K_b = 1 \text{ h}^{-1}$. Testen bör genomföras vid koncentrationer som är liknande de som kan uppmätas i reningsverk eftersom nedbrytningshastigheten inte behöver vara linjärt beroende på koncentrationen. Problemet är att de flesta kemikalier förekommer i koncentrationer i storleksordningen $\mu\text{g/L}$, vilket kan vara under detektionsgränsen för den mätutrustning som används vid standardtestet. För att kunna uppmäta en förändring av kemikalienhalt under ett test måste koncentration ofta vara mycket högre än vad den är i reningsverket vilket kan leda till missvisande resultat.

Tabell 1. Omräkning från resultat från standardddtester av nedbrytningshastigheter i reningsverk till numeriska hastighetskonstanter.

Testresultat	Hastighetskonstant K_b [h^{-1}]
Ready biodegradable	1
Ready but failing 10-d window	0,3
Inherently biodegradable, fulfilling specific criteria	0,1
Inherently biodegradable, not fulfilling specific criteria	0
Not biodegradable	0

Den biologiska nedbrytningshastigheten i en sjö är beroende av kemikalins struktur, tillgång på mikroorganismer, klimat och sjöns morfologi. De egenskaper som påverkar nedbrytningen kan variera både inom och mellan recipienter, vilket gör det mycket svårt att kunna bestämma ett generellt värde för nedbrytningskoefficienten K_b för recipienter även om det finns mätdata. För att kunna uppskatta en nedbrytningshastighet brukar det antas att mängden ämne som bryts ned per tidsenhet är linjärt beroende av koncentrationen i sjön. Eftersom det är väldigt komplext att skilja på nedbrytning av molekyler som är bundna till fast material och de som rör sig fritt i vattenmassan brukar det antas att de lösta molekylerna bryts ned. En anledning till att det är så svårt att beskriva nedbrytningen av bundna kemikalier är att de ofta återfinns i sedimenten under syrefattiga förhållanden och mikroorganismer bara förekommer i en begränsad mängd. Att kunna prediktera den biologiska nedbrytningshastigheten under anaeroba förhållanden utifrån mätdata vid aeroba förhållanden är ej möjligt. Den recipientmodell som används i detta examensarbete har därför byggts upp runt antagandet att ingen biologisk nedbrytning sker i sedimentet.

Tabell 2 innehåller förslag från EU:s dokument för tekniska riktlinjer för hur resultat från standardtester ska kunna räknas om till nedbrytningskoefficienter eller halveringstider. Den enhet som används i recipientmodellen i detta examensarbete är dag^{-1} men i många andra modeller används ämnets halveringstid.

Tabell 2. Omräkning från resultat från standardtester av nedbrytningshastigheter i recipienter till numeriska hastighetskonstanter.

Test resultat	Hastighetskonstant K_b [d^{-1}]	Halveringstid [dag]
Ready biodegradable	4.7×10^{-2}	15
Ready but failing 10-d window	1.4×10^{-2}	50
Inherently biodegradable	4.7×10^{-3}	150
Not biodegradable	0	∞

2.2.4 Modellering av bionedbrytning med QSBR

Quantitative structure-activity relationship (QSAR) är en metod som utvecklats för att kunna prediktera olika effekter eller egenskaper för kemikalier. Prediktionerna grundar sig på en specifik kemikalies struktur. Ett exempel på en tidig och väldigt enkel QSAR-modell var förutsägelser för kokpunkter. Det finns ett klart samband mellan kokpunkt och antalet kolatomer i alkaners kolkedjor. Då man förutsäger en alkans kokpunkt utifrån dess längd så är det en form av QSAR.

Metoden används inom en lång rad tillämpningsområden vid ekotoxilogiska undersökningar då den dåliga tillgången på mätdata begränsar användandet av empiriska samband. När en QSAR används är det viktigt att komma ihåg att det är en estimeringsmetod. Det finns en viss sannolikhet för att resultaten från dessa modeller itne alltid överensstämmer med resultaten från motsvarande experimentella undersökningar.

Modeller av QSAR-typ som har anpassats för att beskriva biologisk nedbrytning kallas ofta QSBR (Quantitative Structure-Biodegradability Relationship) och syftar till att utifrån ett ämnes kemiska struktur ge ett numeriskt (kvantitativt) värde på dess biologiska nedbrytningshastighet. Det finns en handfull olika QSBR-modeller som är fritt tillgängliga att ladda ner från Internet. I samband med litteraturgenomgången av detta examensarbete har en mängd olika QSBR-modeller undersökts och beprövats med syfte att bedöma om de är lämpliga att använda som ett hjälpmedel att bestämma nedbrytningshastigheter för organiska ämnen som är helt okända förutom till sin struktur. De QSBR modeller som undersökts är *BESS*, *BIOWIN*, *CATABOL*, *TOPKAT* och *Multicase*.

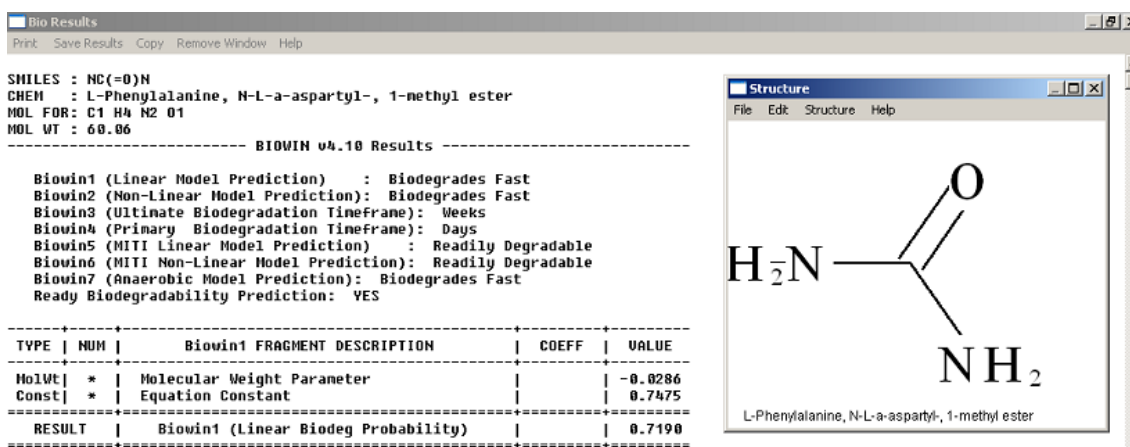
BESS (Dr. Bill Punch, 2007) är uppbyggd på expertkunskaper om olika nedbrytningsmekanismer hämtade från litteratur. Modellen består av flera olika nedbrytningssteg och den kemiska strukturen matchas till de olika nedbrytningssteg som är möjliga för den specifika kemikalien. Nackdelen med *BESS* är att den bara kan säga om en kemikalie är lätt nedbrytbar eller ej, modellen ska ses som en SBR snarare än en QSBR. Modellen ger alltså inte ett numeriskt värde som utdata. *BESS* har heller ej validerats och används ej i någon större utsträckning. Det är en relativt komplex metod som är helt beroende av det register med nedbrytningssteg som ingår i modellen.

CATABOL tar hänsyn till metabolitiska nedbrytningsmekanismer samt även hur kemikalien är uppbyggd strukturellt. (Dimitrov, 2004) Kärnan i *CATABOL* är en databas med möjliga nedbrytningssteg. Programmet delar upp en kemikalies struktur i funktionella grupper och matcher sedan dessa grupper mot de möjliga nedbrytningssteg som finns i databasen. Resultatet blir en modell som beskriver vilka nedbrytningssteg som är mest sannolika och vilka produkterna blir av en primär nedbrytning. *CATABOL* är ett mycket intressant program om man misstänker att den primära nedbrytningen av en kemikalie kan leda till oönskade produkter som kan vara mer toxiska än den ursprungliga kemikalien. Programmet kan också avgöra om en kemikalie snabbt kan mineraliseras, det vill säga brytas ned fullständigt till koldioxid och vatten. *CATABOL* är mycket användbart vid riskbedömning av kemikalier, dock ger modellen inget direkt svar på frågan hur snabbt den primära nedbrytningen av en kemikalie sker.

BIOWIN är ett program som används för att beräkna sannolikheter för snabb nedbrytning av organiska kemikalier i en miljö där det finns tillgång på mikroorganismer. Modellen är utvecklad av Syracuse Research Corporation och det amerikanska naturvårdsverket (EPA) och är en del av modellpaketet *EPIWIN/EPISUITE* (EPISUITE, 2007). *BIOWIN* består av sex olika modeller för aerob nedbrytning: (1) linear probability BIODEG, (2) nonlinear probability BIODEG, (3) expert survey ultimate biodegradation model, (4) expert survey primary biodegradation model, (5) Japanese MITI linear, och (6) Japanese MITI nonlinear. Dessa kommer att refereras till som *BIOWIN1_6*. Programmet består även av en modell som uppskattar nedbrytningen i anaeroba miljöer, *BIOWIN7*. Av de 6 modellerna som predikterar nedbrytning i aeroba miljöer är två stycken icke-linjära varianter, *BIOWIN2* och *BIOWIN6*.

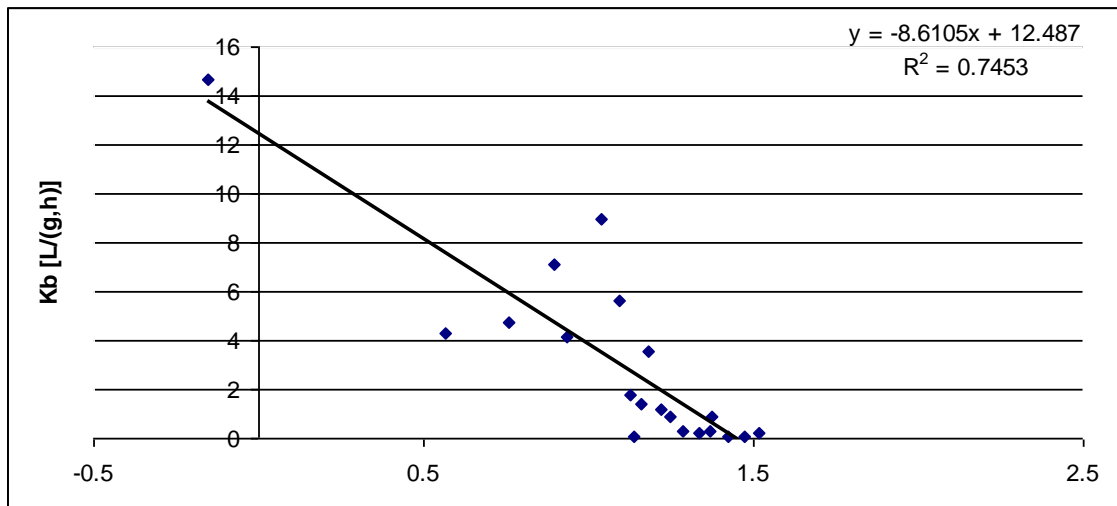
BIOWIN1_6 använder sig av fragmentkonstanter och molvikt för att beräkna sannolikheten för snabb bionedbrytning. *BIOWIN* delar upp den kemiska strukturen i flera olika fragment, som alla tilldelas ett numeriskt värde för hur mycket eller lite det kan bidra till ämnets nedbrytning. Värdena från alla fragment summeras sedan för att

generera ett totalvärde som ger ett mått på nedbrytningshastigheten. Fragmenten är 36 till antalet och deras bidrag har beräknats genom multipel regression mot 2 oberoende experimentella databaser varav den ena är från MITI. Totalt 295 kemikalier har använts för att beräkna fragmentens bidrag vilket ger en modell med en bred domän. Metoden som *BIOWIN* använder sig av har visat sig kunna prediktera bionedbrytning bra och har fördelen att den är enkel att använda eftersom den enda indata som behövs är ämnets kemiska struktur. Modellen har också rekommenderats av Canadian Environmental Modeling Network som har gjort en genomgång av tillgängliga modeller för bionedbrytning och har gett rekommendationer för hur de bör användas för att ge numeriska uppskattningar av hastighetskonstanter för nedbrytning (Arnot, 2005). Dess brister är att man inte kan få någon översikt över hur ämnet bryts ned, till exempel vilka delar av ämnet som först bryts ned och vilka produkter som bildas. I figur 6 visas *BIOWIN*s resultat vid en beräkning på den organiska kemikalien karbamid, även känt som urea.



Figur 6. Översikt från de resultat som genereras vid en simulering med *BIOWIN*.

För karbamid bedömde alla sju modeller att ämnet är lätt nedbrytbart men för många andra kemikalier kan *BIOWIN*:s olika delmodeller göra kontradikterande bedömningar. De numeriska värden som *BIOWIN* genererar är endast jämförelsevärden och ej nedbrytningshastigheten. För att räkna om dessa värden till koefficienter som går att använda i *Toxchem* har ett samband mellan *BIOWIN*s numeriska värden och kända K_b beräknats. Ett tjugotal ämnen med välkända värden för K_b valdes ut och simulerades i *BIOWIN*. Därefter kombinerades resultaten från de linjära modellerna i *BIOWIN* till viktade medelvärden som plottades mot respektive K_b -värde. De linjära modellerna är *BIOWIN*1,3,4,5 (Arnot, 2005). Anledningen till att endast *BIOWIN*s linjära modeller användes är att de olinjära ej bedöms tillföra någon prediktiv kraft. Detta beror på att samma dataset har använts för de linjära och olinjära modellerna. Resultaten skiljer sig därför ytterst lite åt mellan de linjära och olinjära regressionerna. Statistik från de olika modellerna finns att tillgå i *BIOWIN*s hjälpfil som ingår i programmet. En trendlinje för punkterna infogades vilket genererade ett linjärt samband mellan utdata från *BIOWIN* och kända K_b -värden, se figur 7. Vid valet av ämnen som trendlinjen kalibrerades mot prioriterades en bred domän. Det betyder att trendlinjen är användbar för såväl lättnedbrytbara som svårnedbrytbara ämnen.

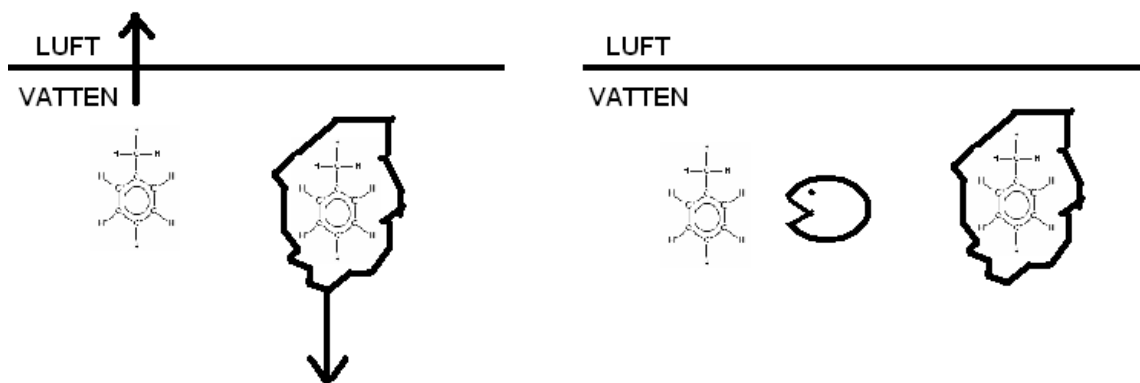


Figur 7. Trendlinje som används för att översätta resultat från *BIOWIN* till nedbrytningskoefficienten K_b .

Storleken på det dataset som trendlinjen har baserats på var begränsat. Det vore önskvärt att införa ytterliggare datapunkter för att statistiskt kunna säkerställa sambandet. Dessutom valdes alla ämnen som innehöll svavelatomer bort. Trendlinjen är därför inte applicerbar på kemikalier som innehåller svavelatomer. Anledningen till detta är att svavelföreningar visade sig lägga sig orimligt långt bort från trendlinjen vilket kan tyda på att de resultat *BIOWIN* genererar för dessa ämnen ej överensstämmer med experimentella värden.

2.3 BINDNING TILL PARTIKULÄRT MATERIAL

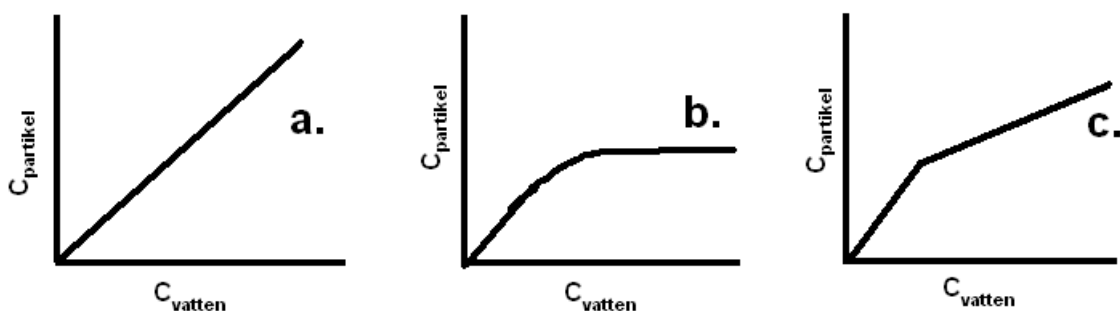
Processen där en kemikalie binds till en solid fas, som till exempel en partikel, kallas sorption. Sorptionsprocesser har oerhört stor betydelse för en kemikalies öde och effekter i miljön. Två molekyler som är identiska till sin struktur kan bete sig helt olika beroende på om de befinner sig i gasfas, vätskefas, bundit till en solid yta eller är helt inbäddad i partikulärt material. De molekyler som rör sig fritt i vattenfasen sprider sig efter helt andra förutsättningar än de molekyler som är bundna till. Ett ämnes sorptionsförmåga har även betydelse för hur stor del av ämnet som sprider sig till gasfasen eftersom endast partiklar som rör sig fritt i vattenmassan och inte sedimenterar kan nå gränsskiktet mellan vatten- och gasfasen. På liknande sätt har sorptionsprocesserna betydelse för en kemikalies biotillgänglighet som i sin tur kan avgöra hur snabbt ett ämne bryts ned eller bioackumuleras, se figur 8. Eftersom en kemikalies sorptionsprocesser har så stor betydelse för dess spridning och nedbrytning är det fundamentalt att kunna beskriva dessa sorptionsprocesser innan man försöker kvantifiera övriga processer som påverkar en kemikalies öde i miljön. I naturen finns inga homogena faser. Vätskefasen kan variera i pH-värde, salinitet, temperatur och klarhet medan den fasta fasen kan bestå av såväl organiskt som oorganiskt material. Den stora variationen inom varje fas gör det svårt att exakt beskriva hur en kemikalie fördelar sig mellan dessa faser.



Figur 8. Kemikalier som är bunda till partikulärt material är mindre benägna att avdunsta eller utsättas för biologisk nedbrytning men mer benägna att sedimentera.

De underliggande processerna som orsakar bindning till partikulärt material är Van der Waals interaktioner, hydrofobiska interaktioner, vätebindningar, ligandutbyte, jonbindningar och kovalenta bindningar. Efter en viss tid kommer en kemikalie ställa sig i jämvikt mellan den partikulärafasen och vattenfasen. Kemikalien kommer då ha två koncentrationer, C_{vatten} [mol/L] och C_{partikel} [mol/(kg torrsustans)] som är ämnets koncentration i vattenfasen respektive partikulära fasen. Förhållandet mellan dessa två koncentrationer kan, men behöver inte vara linjärt. I det enklaste fallet ökar koncentrationen C_{partikel} linjärt då C_{vatten} ökar. Detta kräver dock att det finns tillräckligt med partikulärt material att binda till, se figur 9a. Om C_{vatten} ökar samtidigt som det blir brist på positioner som kemikalien kan binda till så kommer sambandet mellan C_{vatten} och C_{partikel} vara icke linjärt, se figur 9b. I ett reningsverk eller recipient finns det flera typer av partiklar som kan binda kemikalier varav en del är effektivare än andra. Förhållandet mellan kemikaliens koncentration i vätskefas och partikelfas kommer därför att bli en kombination av flera olika partiklars förmåga att binda ämnet. Om en lösning innehåller två typer av partiklar varav den ena har en hög affinitet men finns i en begränsad mängd och den andra typen har en låg affinitet men förekommer i obegränsad mängd kommer ett samband i figur 9c erhållas.

Sammanfattningsvis så kan slutsatsen dras att lösningens sammansättning av olika typer av partikulärt material kommer ge en kombination av sorptionsmekanismer som agerar samtidigt. Resultatet blir ett samband mellan C_{vatten} och C_{partikel} som är komplext och svårt att förutsäga.



Figur 9. Tre möjliga relationer för fördelningen mellan vätske- och fastfas.

2.3.1 Fördelningskoefficienten mellan partikulärt material och vatten

När en kemikalie befinner sig i jämvikt mellan den partikulära fasen och vätskefasen kommer förhållandet mellan koncentrationerna i respektive fas betecknas som ämnets fördelningskoefficient, K_p [L/kg], se ekvation 3.

$$K_p = \frac{C_{partikel}}{C_{vatten}} \quad (3)$$

Fördelningskoefficienten är inte konstant för alla koncentrationer av anledningar som beskrevs i avsnitt 2.2. För att kunna använda sig av fördelningskoefficienten i praktiska beräkningar och modellering det dock vanligt att man antar att K_p är konstant inom ett visst omfång av koncentrationer. Exempelvis kan man ibland göra antagandet att K_p är konstant för väldigt låga koncentrationer då tillgången på partiklar att binda till ej är begränsande.

2.3.2 Dobbs- ekvation

Forskningen inom kemikaliers bindning till organiskt material i mark och sediment är omfattande (Baker 1980, Hamaker 1972). Inte lika mycket forskning har gjorts för att beskriva kemikaliers bindning till partikulärt material i reningsverk. Ett av de mest använda sambanden för att estimeras K_p för kemikalier i reningsverk är "Dobbs ekvation" (Dobbs, 1989). Sambandet i ekvation 4 har härletts genom att en K_p bestämdes genom en serie experimentella mätningar i närvaro av partiklar med organiskt material av samma typ som förekommer i reningsverk. De uppmätta värdena för K_p korrelerades sedan mot ämnets fördelningskoefficient mellan oktanol och vatten, betecknat som K_{ow} se ekvation 5. Ett simpelt samband i ekvation 4 erhöles med en korrelationskoefficient (r) på 0.99. Sambandet är mycket användbart eftersom att K_{ow} är en konstant som är enkelt att bestämma experimentellt och dessutom ofta finns angett i databaser över kemikalier.

$$\log K_p = 1.14 + 0.58 \log K_{ow} \quad (4)$$

$$K_{ow} = \frac{C_{oktanol}}{C_{vatten}} \quad (5)$$

$C_{oktanol}$ = Ämnets koncentration i oktanolfasen vid jämvikt [mg/L]

C_{vatten} = Ämnets koncentration i vattenfasen vid jämvikt [mg/L]

Ekvation 4 gäller generellt för alla typer av organiska kemikalier vilket också är styrkan med ekvationen. Trots att korrelationen är mycket hög mellan K_p och K_{ow} har man kunnat identifiera ämnesgrupper där sambandet avviker något och för dessa grupper har nya samband definierats. En sammanställning av dessa ekvationer finns i de tekniska riktlinjer som är utgivna av den Europeiska kemikaliebyrå (TGD3-4, 1996), se tabell 3.

Tabell 3. Samband mellan K_{oc} och K_{ow} för olika kemikalieklasser.

Kemisk klass	Ekvation	Statistik
Predominantly hydrophobics	$\log K_{oc}=0.81 \times \log K_{ow} + 0.10$	$n=81, r^2=0.89$
Non hydrophobics	$\log K_{oc}=0.20 \times \log K_{ow} + 1.02$	$n=390, r^2=0.63$
Phenols, anilines, benzo-nitriles, nitrobenzenes	$\log K_{oc}=0.63 \times \log K_{ow} + 0.90$	$n=54, r^2=0.75$
Acetanilides, carbamates, esters, phenylureas, phosphates, triazines, triazoles, uraciles	$\log K_{oc}=0.47 \times \log K_{ow} + 1.09$	$n=216, r^2=0.68$
Alcohols, organic acids	$\log K_{oc}=0.47 \times \log K_{ow} + 0.50$	$n=36, r^2=0.72$
Acetanalides	$\log K_{oc}=0.40 \times \log K_{ow} + 1.12$	$n=21, r^2=0.51$
Alcohols	$\log K_{oc}=0.39 \times \log K_{ow} + 0.50$	$n=13, r^2=0.77$
Amides	$\log K_{oc}=0.33 \times \log K_{ow} + 1.25$	$n=28, r^2=0.46$
Anilines	$\log K_{oc}=0.62 \times \log K_{ow} + 0.85$	$n=20, r^2=0.82$
Carbamates	$\log K_{oc}=0.37 \times \log K_{ow} + 1.14$	$n=43, r^2=0.58$
Dinitroanilines	$\log K_{oc}=0.38 \times \log K_{ow} + 1.92$	$n=20, r^2=0.83$
Esters	$\log K_{oc}=0.491 \times \log K_{ow} + 1.05$	$n=25, r^2=0.76$
Nitrobenzenes	$\log K_{oc}=0.77 \times \log K_{ow} + 0.55$	$n=10, r^2=0.70$
Organic acids	$\log K_{oc}=0.60 \times \log K_{ow} + 0.32$	$n=23, r^2=0.75$
Phenols, benzonitriles	$\log K_{oc}=0.57 \times \log K_{ow} + 1.08$	$n=24, r^2=0.72$
Phenylureas	$\log K_{oc}=0.49 \times \log K_{ow} + 1.05$	$n=52, r^2=0.62$
Phosphates	$\log K_{oc}=0.49 \times \log K_{ow} + 1.17$	$n=41, r^2=0.73$
Triazines	$\log K_{oc}=0.30 \times \log K_{ow} + 1.50$	$n=16, r^2=0.32$
Triazoles	$\log K_{oc}=0.47 \times \log K_{ow} + 1.41$	$n=15, r^2=0.66$

K_p kan sedan beräknas genom formeln:

$$K_p = K_{oc} (\% OC / 100) \quad (6)$$

där,

%OC = Procentandel av partikulärt material som är organiskt kol.

Om inget värde för %OC hittas i *Toxchem* så kan man använda standardvärdet 10% som rekommenderas av Technical Guidance Documents TGD2-3, 1996. I reningsverk ligger dock detta värde högre och bindningen till partikulärt material kommer därför underskattas något. Ekvation 6 kan då förenklas till:

$$K_p = 0.1K_{oc} \quad (7)$$

2.3.3 QSAR för uppskattning av K_p

Flera QSAR modeller för bindning till partikulärt material i vattenfast, sediment och mark har utvecklats. De flesta av dessa modeller utgår från att ämnets löslighet i vatten är helt avgörande för hurvida ämnet kommer att bindas till partiklar eller om det kommer att förbli löst i vattenfasen. De hydrofobiska interaktionerna är de viktigaste för ämnets bindning till partikulärt material men det är inte hela sanningen. Många ämnen med flera polära grupper kan binda till exempel lerpartiklar genom elektronutbyte och

ämnets löslighet i vatten är då av underordnad betydelse. Det är också på grund av detta som flera olika samband utvecklats mellan K_{ow} och K_p för olika ämnesgrupper eftersom vissa typer av ämnen kan binda till partikulärt material genom flera olika interaktioner.

För de vanligaste organiska kemikalierna finns det experimentellt uppmätta värden för K_{ow} , vilka då kan räknas om till uppskattade värden för K_p genom sambanden i tabell 3, eller om ämnets klass är okänd, genom Dobbs-ekvation. Många ämnen som används inom kemikalieindustrin är dock så ovanliga att inga tester har gjorts på dessa ämnen. För dessa ämnen kan QSAR-modellering användas för att beräkna ett K_{ow} och utifrån det uppskatta ett K_p -värde. Det mest väletablerade QSAR-programmet för uppskattning av K_{ow} är *KOWWIN* som är utvecklat av Syracuse Research Corporation (Syracuse, 2007) och är en del av programpaketet EpiSuite, utgivet av EPA. *KOWWIN* utgår från kemikalies struktur och delar upp strukturen i ett antal fragment. Varje fragment tilldelas därefter ett värde för hur mycket det bidrar till ämnets löslighet. Samtliga bidragen summeras och räknas om till ett uppskattat $\log K_{ow}$ för kemikalien. Ämnets struktur måste definieras enligt SMILES-notation. Se figur 10 för en översikt på programmets användargränssnitt.

The screenshot shows the KOWWIN software interface. The main window has a menu bar (File, Edit, Functions, BatchMode, ShowStructure, Zwitterions, Help) and a toolbar (Previous, Get User, Save User, CAS Input, ExpValAdj, Calculate). Below the toolbar, there are input fields for 'Enter SMILES:' and 'Enter NAME:'. The SMILES input contains 'C1C(=O)C=C2CCC3C4CCC(O)C[C@H]3[C@@H](O)C[C@@H]2C(=O)C1' and the name input contains 'Hydrocortisone acetate'. To the right, a 'Structure' window displays the chemical structure of Hydrocortisone acetate. Below the input fields, a 'Kowwin Results' window shows the calculated 'Log Kow(version 1.65 estimate): 2.36'. Below this, there is a section for 'Experimental Database Structure Match' with fields for Name, CAS Num, Exp Log P, and Exp Ref. Further down, there are fields for SMILES, CHEM, MOL FOR, and MOL WT. At the bottom, a table lists the fragments used in the calculation, including their type, number, description, coefficient, and value. The final calculated 'Log Kow' is 2.3566.

TYPE	NUM	LOGKOW FRAGMENT DESCRIPTION	COEFF	VALUE
Frag	3	-CH3 [aliphatic carbon]	0.5473	1.6419
Frag	8	-CH2- [aliphatic carbon]	0.4911	3.9288
Frag	4	-CH [aliphatic carbon]	0.3614	1.4456
Frag	2	-CH- or =C [olefinic carbon]	0.3836	0.7672
Frag	2	-OH [hydroxy, aliphatic attach]	-1.4086	-2.8172
Frag	1	-C(=O)- [carbonyl, aliphatic attach]	-1.5586	-1.5586
Frag	1	-C(=O)O [ester, aliphatic attach]	-0.9505	-0.9505
Frag	3	-tert Carbon [3 or more carbon attach]	0.2676	0.8028
Frag	1	-C(=O)- [carbonyl, olefinic attach]	-1.2700	-1.2700
Factor	1	Multi-alcohol correction	0.4064	0.4064
Factor	6	Fused aliphatic ring unit correction	-0.3421	-2.0526
Factor	1	HO-C-C(=O)-C-O- structure correction	1.7838	1.7838
Const		Equation Constant		0.2290

Log Kow = 2.3566

Figur 10. Översikt från de resultat som genereras av KOWWIN.

2.4 KEMIKALIERNA

För att kunna bedöma vilka av kemikalierna från anläggningen i Uppsala som är av störst intresse har en genomgång av tidigare exponeringsbeskrivningar genomförts. Av de hundratals ämnen som används inom anläggningen har 47 bedömts som särskilt intressanta och för dessa har en datasökning genomförts i detta examensarbete. Inför datasökningen undersöktes flera olika databaser och litteraturkällor som bedömdes kunna innehålla datavärden för K_b och K_p . Genomgången av dessa källor resulterade i att 10 kemikalie- och artikeldatabaser valdes ut i syfte att utnyttjas vid genomgången av de 47 kemikalierna. En förteckning gjordes för de 47 kemikalierna varefter de en efter en eftersöktes i de 10 olika databaserna. Då en sökning genererade en träff som visade innehålla värdefulla data så sparades källan. En sammanställning över alla kemikalier och länkar till olika källor sammanställdes. I tabellen i bilaga 1 redovisas hur sammanställningen av datasökningen presenterades. Varje rad representerar en kemikalie och kolumnerna representerar de olika datakällor som har använts. Då data för nedbrytning eller binding till partikulärt påträffades så markerades detta i tabellen med ett "B" för nedbrytningsdata och ett "P" för bindningsdata. I excel-filen går det att klicka på bokstäverna för att länkas till källan där respektive datavärden påträffats. För vissa kemikalier hittades data i flera olika databaser medan andra inte fanns registrerade någonstans. Av sekretesskäl har kemikaliernas namn och CAS raderats ur kemikalielistan.

Av de 47 kemikalierna som datasökningen genomfördes för, valdes sex stycken ut för att tillämpa metoderna för uppskattning av K_b och K_p samt för att testa exponeringsmodellen. Ett antal olika kriterier sattes upp för att välja ut dessa kemikalier:

- De 6 utvalda kemikalierna ska inneha olika egenskaper med avseende på löslighet, nedbrytbarhet och struktur.
- Kemikalierna ska användas av GE Healthcare i betydliga volymer.
- Hög akvatisk toxicitet
- Gärna kemikalier som är dåligt undersökta och som saknar litteraturdata för K_b och K_p .
- Gärna kemikalier som det finns experimentella data från anläggningen i Uppsala att verifiera mot.

Ingen av de sex kemikalier som valdes ut uppfyllde alla dessa kriterier men tillsammans representerar de en grupp med ett brett spektrum av egenskaper. Minst ett av de fsexämnena är helt okänt förutom till dess struktur. Av sekretesskäl kommer kemikalierna refereras med namn som inte direkt beskriver ämnets struktur.

- Alkoholen

Alkoholer betraktas generellt som lättnedbrytbara och orsakar därför i regel inga stora miljöproblem. Alkoholer används ofta som lösningsmedel i produkter som färger och rengöringsmedel men kan också användas som lösningsmedel och synteskemikalie vid kemikalietillverkning. För den aktuella alkoholen finns det gott om underlag i form av experimentella data och forskningsartiklar.

- Emulgatorn

Emulgatorer tillsätts för att underlätta blandning av två vätskefaser som annars ej löser sig med varandra. Exempel på emulgerade ämnen är margarin där vatten har blandats med vegetabiliska oljor och hudkrämer där fetter har blandats med vatten. Många emulgatorer är komplexa till strukturen och beständiga i miljön, dessutom är de i vissa fall toxiska och hormonstörande.

- Petroleumprodukten

Den petroleumprodukt som studerats är en viktig beståndsdel i bensin men används även som synteskemikalie. Denna kemikalie är ansedd som flyktig vilket innebär att den lätt övergår från vätskefas till gasfas.

- Cellulosaföreningen

Denna förening är en cellulosaförening med en mycket stor och komplex struktur. Avsaknaden av experimentella data gör att QSAR kommer att behöva användas för denna kemikalie. Den komplexa strukturen kan komma att bli en utmaning.

- Allyl-biprodukten

En giftig produkt som bildas som en biprodukt via processer i fabriken. Ämnet är litet till strukturen men giftigt vilket gör att det är viktigt att veta hur ämnet fördelar sig i reningsverket och recipienten.

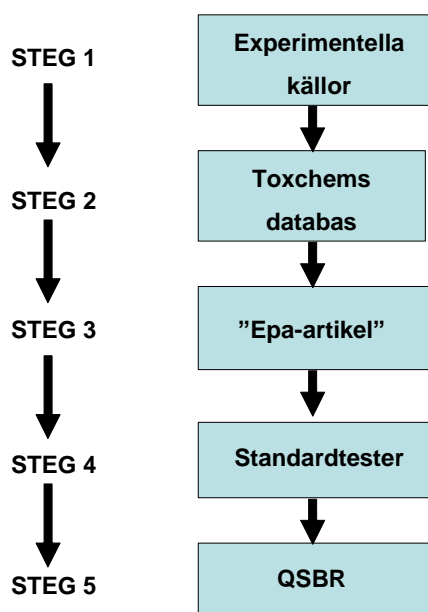
- Svavelföreningen

En strukturellt liten kemikalie som innefattar både alkohol- och svavelgrupper. Ämnet är toxiskt och har vid experimentella tester visat sig vara relativt beständigt mot biologisk nedbrytning.

3. METOD FÖR HÄRLEDNING AV K_b OCH K_p

3.1 Metodsteg för K_b

En mängd källor för härledning av nedbrytningskoefficienten K_b har undersökts. Syftet har varit att identifiera olika källor och värdera dem i förhållande till varandra samt att utveckla en arbetsgång för hur man på bästa sätt ska bestämma K_b för en kemikalie. Arbetsgången skall kunna användas som en lathund då en ny kemikalie ska simuleras. Metoden består av fem steg. Metoden är så pass generell att den kan uppskatta nedbrytningshastigheten för alla kemikalier där man känner till strukturen. De olika stegen är listade i en sådan ordning att om man lyckas bestämma ett värde för K_b på något av stegen så kan man avsluta sökandet, man behöver inte gå vidare till nästa steg i förhoppning om att hitta ett säkrare värde. Figur 11 är en översikt över de fem huvudstegen som tillsammans ger en heltäckande metod för att bestämma K_b för en godtycklig organisk kemikalie.



Figur 11. Arbetsgången för att definiera K_b för en godtycklig organisk kemikalie.

STEG 1: Experimentella källor

En omfattande datagenomgång av GE Healthcares ämnen har genomförts. Litteraturundersökningen omfattar databaser och ett mycket stort antal tidskrifter. Resultatet av datagenomgången har sammanfattats i ett excelblad med klickbara länkar som leder till lokalt sparade filer med det underlag som har ansetts vara relevant under genomgången. Det aktuella excelbladet är bifogat som bilaga 1. Namn och CAS-nummer har censurerats men excelbladet ger en uppfattning om för hur stor andel av kemikalierna som det finns data och litteraturkällor för. I detta steg noteras dels nedbrytningshastigheter för reningsverk och dels halveringstider för recipienter. Om värden hittas som anses lämpliga för reningsverk och recipient bör dessa användas vid

simuleringen och det finns ingen anledning till vidare efterforskning genom följande metodsteg. Om endast binära nedbrytningsdata i form ”nedbrytbar” eller ”ej lättnedbrytbar” hittas bör dessa noteras för användning i ett av de senare metodstegen.

STEG 2: Toxchems databas

Om inga experimentella nedbrytningsdata har hittats för kemikalien skall en sökning efter kemikalien göras i *Toxchems* egna databas. För de kemikalier som finns definierade i *Toxchem* är i regel också en nedbrytningskoefficient angiven. Ett stort antal av värdena är experimentella men många är även resultatet av expertbedömningar eller QSBR-modeller. Kemikalierna som är fördefinierade i *Toxchem* är dock i regel välkända kemikalier och det faktum att databasen är väl använd och beprövad samt godkänd av EPA (Amerikanska naturvårdsverket) gör att risken för att värdena ska avvika mycket från andra källor kan bedömas som liten. I detta steg är det endast möjligt att hitta värden som är aktuella för reningsverket, ej recipienten.

STEG 3: EPA-artikel

Om *Toxchem* inte har några värden för nedbrytningskonstanterna eller om ämnet helt saknas i *Toxchems* databas används hastighetskonstanter ur tabell C-2 från EPA-artikeln ”Air Emissions Models for Waste and Wastewater” (EPA. 1994). Denna tabell innehåller data för 500 ämnen som förekommer inom industrier, och har sammanställts från flera olika amerikanska databaser. För några ämnen där data saknades har värden uppskattats. I tabellen anges K_{\max} och k_1 där den senare motsvarar första ordningens nedbrytningskonstant som tidigare har betecknats som K_b . I *Toxchem* anges K_b och K_s som beräknas genom ekvationerna:

$$k_b = k_1 \quad (8)$$

$$K_s = \frac{K_{\max}}{k_1} \quad (9)$$

K_{\max} = maximala nedbrytningshastighetskonstanten [1/h]

Det är viktigt att observera vilka enheter som är angivna i tabellen, k_1 (K_b) anges i enheten L/(g*h) och måste därför divideras med en faktor 10^3 för att omvandla enheten till L/(mg*h) som används av *Toxchem*. Enheten för K_s behöver inte omvandlas förutsatt att ovanstående ekvation används.

STEG 4: Uppskattning från standardtest

Om det hittades några resultat från standardtester under litteratur- och databasgenomgången i steg 1 så räknas de i detta steg om till nedbrytningskoefficienter. Omräkningstabellerna för reningsverk respektive recipient i avsnitt 3.1.3 används. Om kontradikterande resultat från standardtester har hittats så skall försiktighetsprincipen användas och det testresultat som uppmätte en långsammare nedbrytningshastighet användas.

STEG 5: QSBR

Sista steget är användning av QSBR-modellen *BIOWIN* som utifrån kemikaliens struktur uppskattar den biologiska nedbrytningskoefficienten, se avsnitt 2.2.4. Följande arbetsgång ska följas vid QSBR-modelleringen:

1. Definiera ämnets SMILES-notation vilket beskriver kemikaliens struktur i form av bokstäver och tecken istället för en figur. För t.ex. etanol är smiles-notationen "OCC". För komplexa strukturer kan ämnets struktur ritas i en webbklient som därefter skriver ut SMILES-notationen, (Online SMILES Translator, 2004).
2. Öppna *BIOWIN* som är en del av programvarupaketet EPISUITE. Programmet finns att ladda ner gratis från amerikanska naturvårdsverket (EPISUITE, 2007). Använd SMILES-notationen för ämnet som indata och genomför en programkörning.
3. Resultaten från *BIOWIN* 1, 3, 4 och 5 kopieras till ett excel-ark med regressionsformeln för omräkning till K_b för reningsverk och recipient.

Om strukturen för en kemikalie är känd kommer ämnets bionedbrytningshastighet alltid kunna uppskattas med ovanstående QSBR metod. Denna QSBR-metod ger ett värde på nedbrytningskoefficienten i enheten $L/(mg \cdot h)$ för alla ämnen med känd struktur. Ett möjligt scenario är att nedbrytningshastighet i reningsverk har bestämts enligt metodstegen ovan men inget värde för nedbrytningshastigheten i recipienten har hittats. I dessa fall föreslås QSBR-modellen användas enligt följande steg:

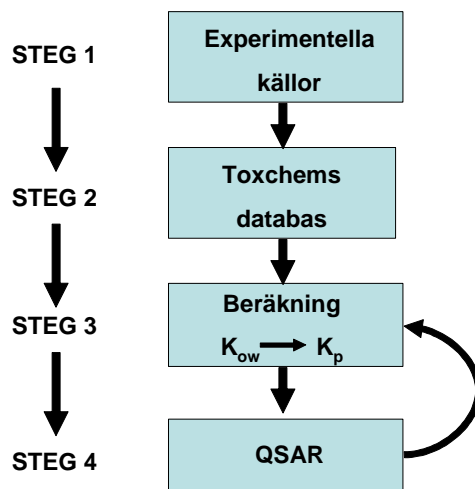
1. Definiera ämnets SMILES-notation enligt ovan.
2. Exekvera *BIOWIN* för den aktuella SMILES-notationen.
3. Notera resultatet från *BIOWIN*5.
4. Använd tabell 2 för att överföra resultatet från *BIOWIN* till en halveringstid.
5. Räkna om halveringstiden [dagar] till nedbrytningshastigheten [1/dag] enligt ekvation 10. Den senare enheten är den som anges i recipientmodellen.

$$K_b = \frac{\ln(0.5)}{-t_{1/2}} \quad (10)$$

$t_{1/2}$ = Ämnets halveringstid i recipientmiljö [dagar]

3.2 Metodsteg för K_p

Sammanlagt fyra metodsteg utnyttjas för uppskattning eller beräkning av K_p , se figur 12. Tillsammans kan de fyra stegen bestämma eller uppskatta ett värde för K_p för en godtycklig organisk kemikalie, förutsatt att strukturen är känd.



Figur 12. Arbetsgången för att definiera K_p för en godtycklig organisk kemikalie.

STEG 1: Experimentella källor

Om ämnet finns listat i bilaga 1 och det finns experimentella data för K_p så bör dessa värden användas. I många fall finns endast ett experimentell K_{ow} -värde, i sådana fall noteras detta eftersom det kan användas i steg 3.

STEG 2: *Toxchems* databas

Om inga experimentella data för K_p hittats bör det undersökas om kemikalien står listad i *Toxchems* databas, om så är fallet så bör detta värde användas. De kemikalier som är listade i *Toxchems* databas är väl undersökta och de K_p -värden som finns listade är ofta, dock inte alltid experimentella.

STEG 3: Omräkning från K_{ow}

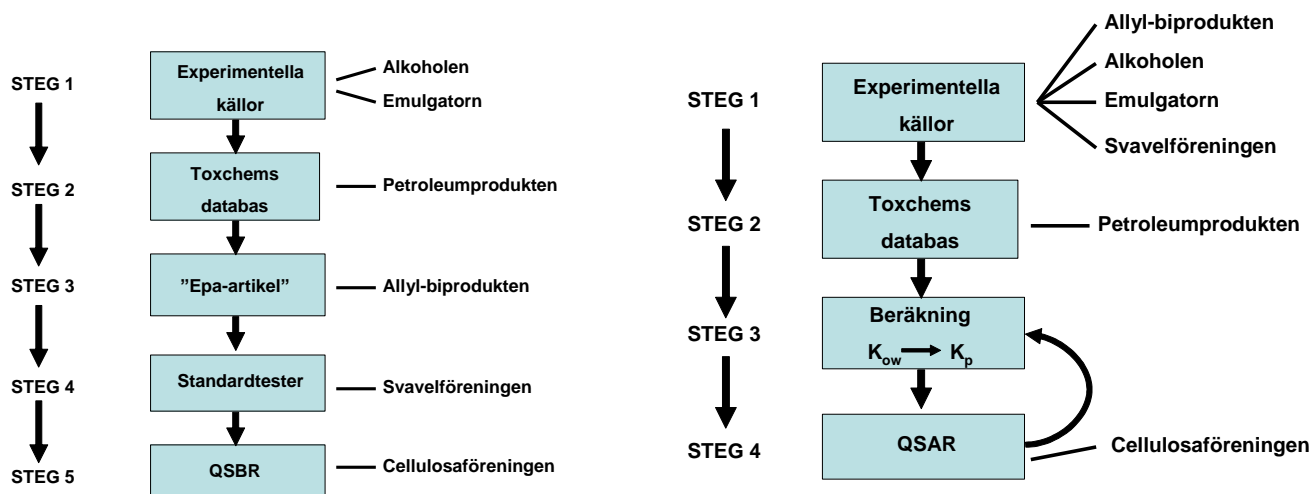
Då inga värden för K_p har funnits så kan sambandet mellan oktanol/vattenpartitionering (K_{ow}) och kemikalens förmåga att binda till partikulärt material utnyttjas. Detta kräver att ett värde för K_{ow} har återfunnits i någon av de litteratur- eller databaskällor som finns listade i bilaga 1. Omräkningsformlerna i tabell 3 används i första hand, men om kemikalieklassen är okänd så används istället Dobbs-ekvation, se ekvation 4.

STEG 4: QSAR för uppskattning av K_p

Om inga data finns för K_{ow} så kan QSAR-modellen *KOWWIN* användas vilket ger en uppskattning av $\text{Log}K_{ow}$. Modellen beskrivs i avsnitt 2.3.4 och är mycket lätt att använda. Efter att ett uppskattat värde på K_{ow} har beräknats så används detta värde i steg 3 på samma sätt som ett experimentell värde skulle ha använts. Det är dock viktigt att komma ihåg att *KOWWIN* i vissa fall kan göra dåliga prediktioner av K_{ow} vilket gör att man ska vara extra kritisk till de resultat exponeringsmodellen genererar då K_p har härletts från *KOWWIN*, jämfört med om värdet varit av experimentell karaktär.

3.3 Tillämpning av metoder

De sex olika kemikalierna som valdes ut för att pröva metoderna och exponeringsmodellen genomgick de två arbetsgångarna för K_b och K_p . Samtliga metodsteg fick komma till användning. Figur 13 innehåller en översikt för vilka metodsteg som kom till användning för respektive kemikalie. För varje kemikalie skrevs en sammanfattning om hur metoderna använts och vilka beräkningar som genomfördes, detta för att man i ett senare skede ska kunna gå tillbaka och kontrollera hur K_b och K_p har beräknats. Ett exempel på hur dessa dokument kan se ut finns i bilaga 2.



Figur 13. Översikt för vilka metoder som kom till användning för de olika kemikalierna, det vänstra blockschemat syftar på K_b och det högra K_p .

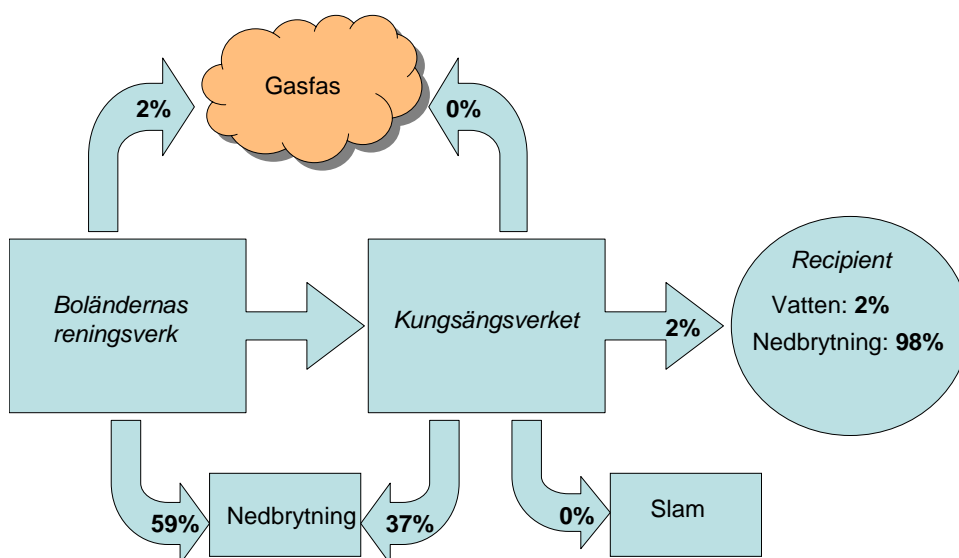
4. RESULTAT

4.1 MODELLKÖRNINGAR

De sex kemikalier som valdes ut för att testa metoderna och exponeringsmodellen definierades i *toxchems* databas och angavs med ett inflöde till modellen som motsvarade 2006 års utsläpp enligt uppgifter från GE Healthcare. Som resultat från modellerna kan koncentrationer i samtliga av reningsverkets delar utläsas. Även slamkoncentration, koncentration i luftflöden ovanför reningsbassänger och sedimentkoncentrationer i recipient kan utläsas. Eftersom koncentrationerna är ointressanta om de inte sätts i relation till något så har flöden valts att representeras av procent av inflödet. Därför kommer endast en mycket förenklad bild av resultaten ges med syfte att ge en översikt över hur olika typer av ämnen fördelar sig enligt exponeringsmodellen och tillämpade uppskattningar för K_b och K_p . Resultaten kommer att presenteras separat för vardera kemikalie med ett tillhörande blockdiagram.

4.1.1 Alkoholen

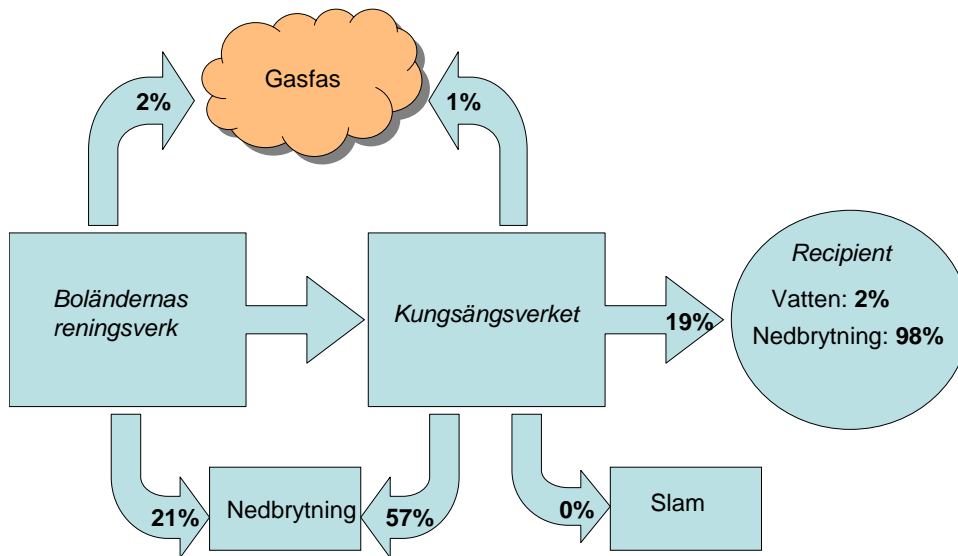
Vid simulering av alkoholen förväntades en stor biologisk nedbrytning. Alkohol är lösligt i vatten vilket borde leda till att väldigt lite eller inget av alkoholen binder till partikulärt material. I figur 14 kan det utläsas att den största mängden alkohol bryts ned redan i Boländernas reningsverk och den resterande mängden bryts ned i Kungsängsverket. Endast en liten andel når recipienten. Procentsatserna som är angivna i flödespilarna motsvarar procent av inflödet till Boländernas reningsverk medan procentsatserna som är angivna i recipientblocket motsvarar hur den delmängd kemikalie som når recipienten fördelar sig. Procentsatserna i recipienten skall tolkas som en fördelning. Av den delen av kemikalien som når recipienten bryts 98% ned medan 2% förblir tillgänglig i vattenfasen.



Figur 14. Översikt för Alkoholens öde i reningsverk och miljö.

4.1.2 Allyl-biprodukten

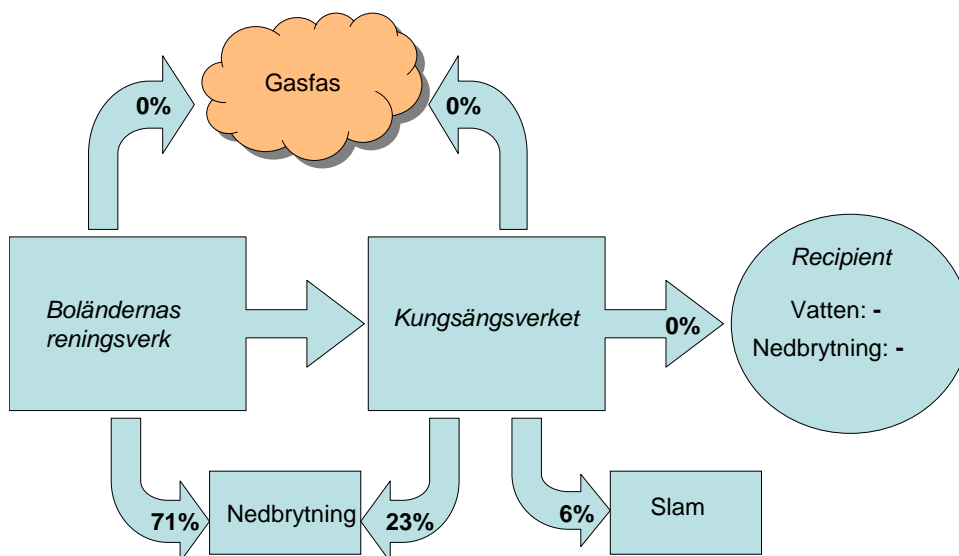
Allyl-biprodukten är en kemikalie som inte köps in till fabriken utan bildas vid dess processer. Figur 15 visar att en knapp femtedel av ämnet når recipienten. Eftersom ämnet har vissa toxiska egenskaper bör halterna i recipienten vara under den lägsta halt som ger effekter.



Figur 15. Översikt för Allyl-biproduktens öde i reningsverk och miljön.

4.1.3 Cellulosaföreningen

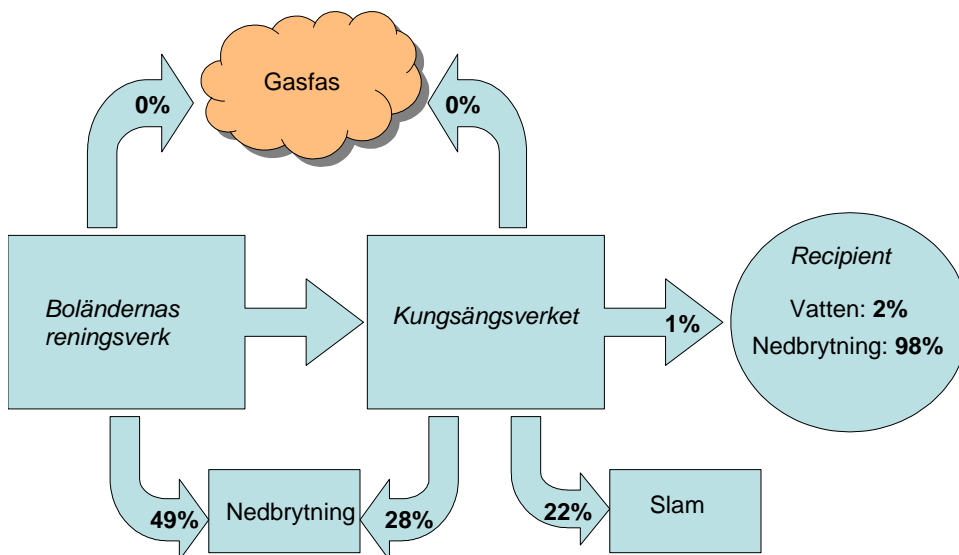
Cellulosaföreningens koefficienter för nedbrytning och bindning till partikulärt material var bestämda med QSAR. Det är därför extra intressant att se om resultaten från exponeringsmodellen motsvarar förväntningarna om hur ämnet fördelar sig. En cellulosaförening är uppbyggd av glukosenheter som mikroorganismer kan använda som en energikälla. Kemikalien har hög molvikt och förväntades inte avdunsta från reningsverken. Figur 16 visar de resultat som erhöles.



Figur 16. Översikt för cellulosaforeningens öde i reningsverk och miljön.

4.1.4 Emulgatorn

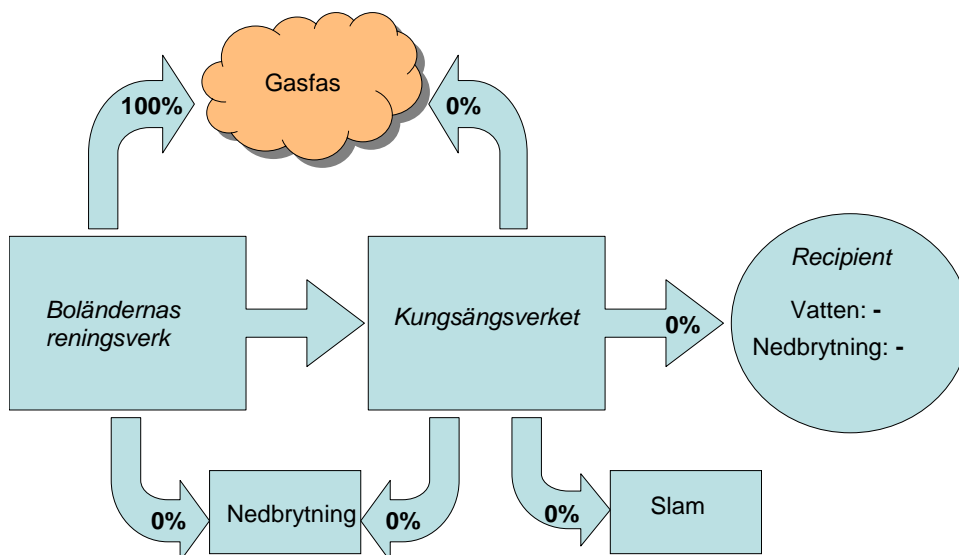
Emulgatorn har i likhet med cellulosaforeningen en mycket hög molvikt och förväntades därför inte avgå till gasfasen. En knapp fjärdedel av ämnet når slamuttaget i Kungsängsverket, se figur 17. Eftersom ämnet är toxiskt kan det finnas intresse av att bevaka hur hög koncentration av kemikalien som kan uppmätas i slammet och som eventuellt kan spridas från en slamdeponi.



Figur 17. Översikt för Emulgatorns öde i reningsverk och miljön.

4.1.5 Petroleumprodukten

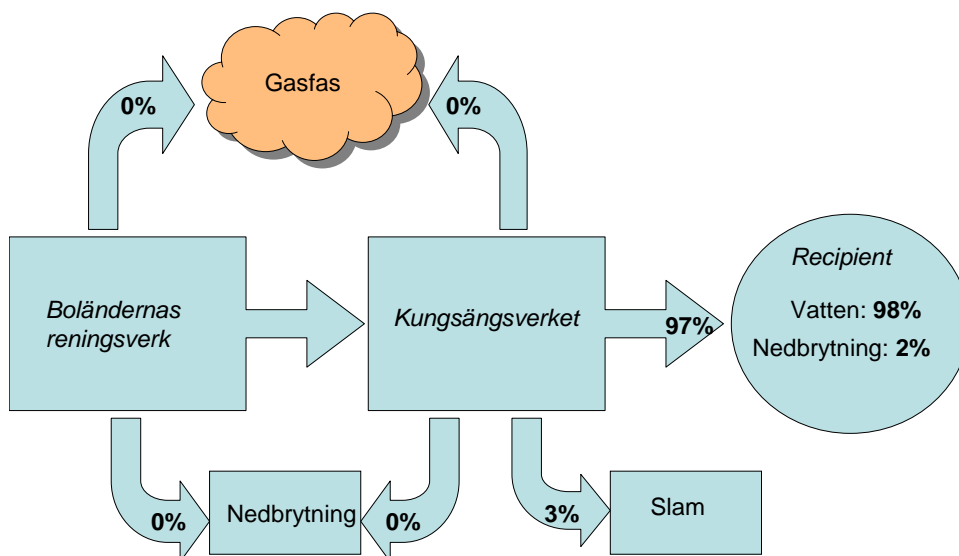
Petroleumprodukten var den enda av de sex kemikalierna som enligt Henryskonstant är flyktig vilket betyder att en stor avgång till luft förväntades. Enligt figur 18 avgår 100% av ämnet till gasfasen redan i Boländernas reningsverk, mätningar av kemikaliens koncentration i luftavgångarna från reningsverket har också visat på en kraftig avgång till luft men långt ifrån 100%. Det kan alltså misstänkas att exponeringsmodellen har överskattat ämnets avgång till gasfasen och att en justering måste ske, antingen av modellen eller av Henryskonstant för ämnet.



Figur 18. Översikt för Petroleumproduktens öde i reningsverk och miljön.

4.1.6 Svavelföreningen

Den svavelförening som har simulerats har tidigare orsakat huvudbry. Kemikalien definieras som lätt nedbrytbar då den modelleras i QSBR. Samtidigt har experimentella tester påvisat att kemikalien är svårnedbrytbar. När experimentella data motsäger teoretiska måste de förra väga tyngre än de senare. Svavelföreningens nedbrytning har därför beräknats enligt tabell 1 vilken säger att nedbrytningskoefficienten skall sättas till noll. Kemikalien är ej flyktig och är ej benägen till att binda till partikulärt material i stora mängder, detta medför att en stor mängd når recipienten. Eftersom kemikalien kan vara skadlig för ekosystem så bör mer arbete läggas på att förstå spridningen av denna kemikalie eller minska användningen. Se hur svavelföreningen fördelade sig i figur 19.



Figur 19. Översikt för Svavelföreningens öde i reningsverk och miljö.

4.2 KÄNSLIGHETSANALYSER

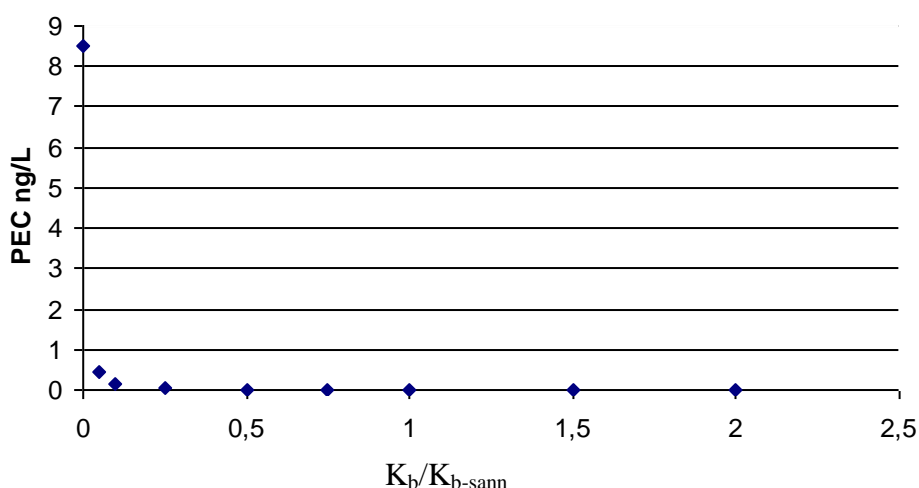
För att undersöka hur stor inverkan felaktigt ansatta värden på K_b och K_p har på ämnets slutliga koncentration i recipienten har flera olika känslighetsanalyser genomförts. Analyserna genomfördes genom att K_b eller K_p varierades en åt gången både till högre och lägre värden än det ursprungliga. Därefter kördes modellen för ämnet med de olika variationer och den slutliga koncentrationen i recipienten noterades. Syftet med känslighetsanalysen var att undersöka huruvida modellen är stabil med avseende K_b och K_p och hur stor effekt ett felaktigt antagande på dessa koefficienter har på resultatet. Om koncentrationen i recipienten skulle variera kraftigt vid små variationer av koefficienter skulle modellen kunna betraktas som ”känslig”.

Känslighetsanalysen utfördes på två kemikalier, emulgatorn och petroliumprodukten, för den första kemikalien varierades K_b och K_p och för den andra har Henrys-konstant varierats. Henrys-konstant är avgörande för kemikaliens avgång till gasfasen och är mycket viktig för att beskriva flyktiga ämnens spridning i miljö.

4.2.1 Känslighetsanalys för emulgatorn

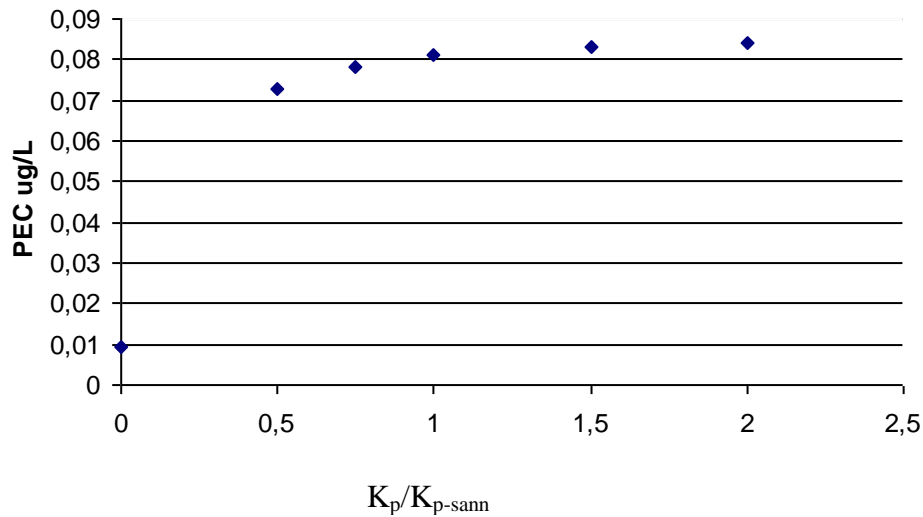
Emulgatorn är en av de kemikalier som till stor del bryts ned men också sprider sig till alla faser; vatten, luft och fast material. Den första känslighetsanalysen utfördes genom att nedbrytningskoefficienten K_b förändrades och förändringarna i ämnets koncentration i recipienten undersöktes. I figur 20 har K_b varierats med flera olika faktorer. Värdet 1 motsvarar det värde på K_b som har tagits fram genom arbetsgången från avsnitt 3.1 och därmed det värde som anses beskriva kemikalien bäst. PEC (Predicted Environmental Concentration) för kemikalien i recipienten är mycket nära noll vilket betyder att det

inte föreligger någon nämnvärd risk för skada på recipienten. Om K_b ökas med en faktor 1.5 eller 2 så betyder det att den biologiska nedbrytningen påskyndas vilket ytterligare minskar möjligheten för kemikalien att transporteras genom reningsverket utan att brytas ned av mikroorganismer, PEC förändras således inte för dessa K_b -värden. Om K_b däremot minskas så betyder det att mikroorganismerna arbetar långsammare med att bryta ned kemikalien och koncentrationen i recipienten kommer att öka. Extremfallet är om K_b ansätts till noll, ingen biologisk nedbrytning kommer då ske vare sig i reningsverket eller i recipient. I figuren kan utläsas att om K_b ansätts till noll så kommer PEC öka till 8.5 ng/L. Denna koncentration är förvisso högre än vid övriga ansatta värden för K_b men den är fortfarande så pass låg att den inte skulle vara möjlig att uppmäta och heller inte påverka miljön. Anledningen till att PEC inte ökar till en högre koncentration trots att man helt har eliminerat den biologiska nedbrytningen är att övriga processer i reningsverket har tagit över, den delmängd av kemikalien som tidigare brutits ned av mikroorganismer binder nu till partiklar i. Det finns alltså ett samspel mellan de olika processerna och om den ena processen tillfälligt missgynnas så tar en annan process över.



Figur 20. Koncentrationen för Emulgatorn i recipienten som funktion av K_b

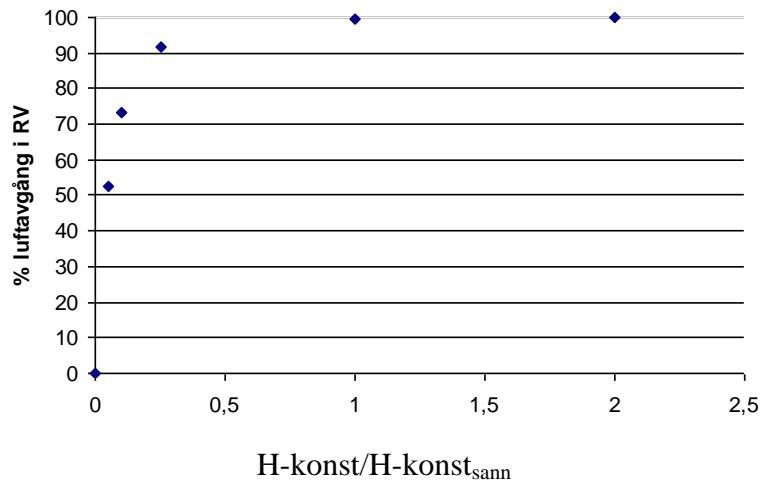
Då K_p varieras på ett liknande sätt och förändringen i PEC studeras erhålles resultatet enligt figur 21. Precis som då K_b varierade kommer koncentrationen i recipienten förändras beroende på K_p men den kommer aldrig att stiga till orimligt höga värden. I fallet för K_p kommer koncentrationen i recipienten bli lägre om då K_p sänks men. Då K_p höjs kommer dock koncentrationen i recipienten förbli oförändrad.



Figur 21. Koncentrationen för Emulgatorn i recipienten som funktion av K_p

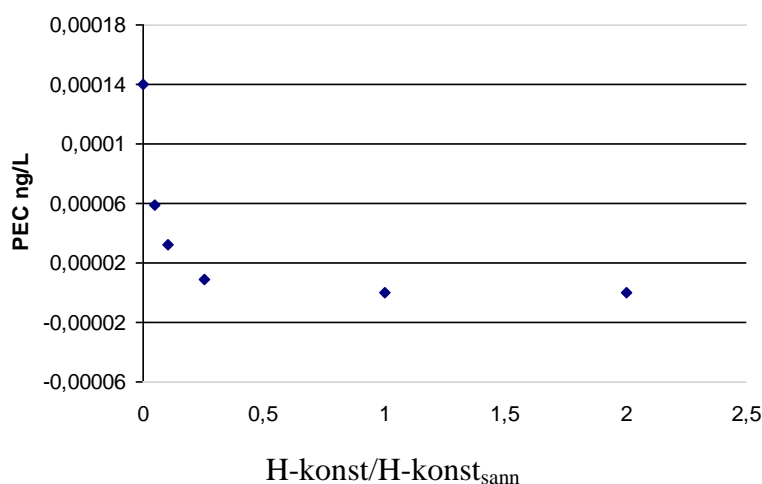
4.2.2 Känslighetsanalys för Petroleumprodukten

Petroleumprodukten är ett flyktigt ämne som huvudsakligen hinner avgå till luft innan några andra processer hinner påverka ämnet. Ämnets spridning beror således till största del av Henrys konstant som anges separat för varje kemikalie som simuleras. Även om Henrys konstant inte hörde till en av de eftersökta koefficienterna i detta examensarbete så ansågs det av intresse att utföra en känslighetsanalys även på denna i samband med att känslighetsanalyserna för K_b och K_p genomfördes. I figur 22 har Henrys konstant varierats från noll till 2 gånger högre än det värde som anses vara det korrekta. Redan vid det "korrekta" värdet för Henrys konstant så avgår 100% av kemikalien till gasfasen i reningsverket. Detta betyder inte att kemikalien kan anses harmlös, kemikalier som lätt avgår till luft kan vara mycket skadliga vid inandning. Ökas Henrys konstant kommer kemikalien tolkas som mer flyktig och avgången till gasfasen kommer förbli 100%. Minskas däremot Henrys-konstant så kommer luftavgången att minska, vid extremfallet då Henrys-konstant ansätts till noll kommer ingen avgång till luft att ske.



Figur 22. Procentuell luftavgång för petroleumprodukten i som funktion av Henrys-konstant.

Koncentrationen av petroleumprodukten i recipienten förändras inte nämnvärt då Henrys-konstant ändras trots att övergång till gasfas är den viktigaste processen för beskrivning av ämnets spridning. Detta beror på att då luftavgången minskar så kommer andra processer in i bilden. I detta fall ökar den biologiska nedbrytningen då ämnet förblir i vattnet istället för att övergå till luft. Resultatet blir en viss ökning av koncentrationen i vattnet men den hålls nere tack vare mikroorganismernas ökade aktivitet, se figur 23. Om Henrys-konstant sätts till noll för detta ämne så blir koncentrationen i recipienten 0,00014 ng/L vilket är en mycket låg koncentration och även om ämnet skulle vara toxiskt så skulle dess påverkan på miljön med största sannolikhet vara obefintlig. Det kan dock finnas ämnen där mikroorganismer eller bindning till partikulärt material inte tar över då avgången till luft minskar, ämnet skulle då opåverkat transporteras genom reningsverket och ut i recipienten. Olika koefficienters känslighet är alltså inte bara beroende utav modellens uppbyggnad utan vilken kemikalie som simuleras och vilken kombination av processer som samverkar.



Figur 23. Koncentrationen för petroleumprodukten i recipienten som funktion av Henrys-konstant

5. DISKUSSION OCH SLUTSATSER

Sex kemikalier valdes ut för att bedöma om metoderna för att bestämma K_b och K_p var användbara i praktiken. Metoderna visade sig kunna ge numeriska värden för K_b och K_p för samtliga kemikalier. Metoderna är enkla att använda och arbetsgången tar rimligt med tid att gå igenom. Tillsammans satte de sex kemikalierna samtliga metodsteg på prov och inget steg visade sig vara onödigt eller svårt att tillämpa. Listan över experimentella datakällor bör kompletteras efterhand som nya data upptäcks eller då experimentella tester genomförs vid anläggningen. QSAR/QSBR-modellerna *BIOWIN* och *Kowwin* var applicerbara och lätta att använda. Det är dock viktigt att vara extra eftertänksam vid användning av dessa modeller eftersom de i vissa fall har visat sig generera resultat som motsäger experimentella dito. Resultat från exponeringsmodellen där QSAR-modeller har använts för att bestämma kemikaliens koefficienter bör därför behandlas med extra stor försiktighet.

Resultaten från exponeringsmodellerna visade sig överensstämma med förväntningarna, dock fanns undantag. Luftavgången av petroleumprodukten överskattas med största sannolikhet, det bör undersökas om detta beror på de koefficienter som definierar ämnet eller om det beror på ett inbyggt modellfel. För svavelföreningen bör mer experimentella mätningar genomföras. I nuläget har den biologiska nedbrytningshastigheten ansatts till noll vilket ger en hög transport till recipienten. Det är viktigt att komma ihåg att alla resultat som erhålls från exponeringsmodellen är uppskattningar. Dess uppskattningar kan användas för att få en bättre bild av hur olika ämnen sprider sig efter utsläpp. Tidigare har man ofta endast gjort kvalificerade gissningar som sedan backas upp med mätdata. Denna modell geer en möjlighet att på en snabbt och enkelt vis göra en bedömning som ger en god översikt utana tt behöva gissa eller invänta mätdata.

Resultaten från känslighetsanalyserna visar att förändringar av koefficienterna K_b och K_p påverkar koncentrationerna av kemikalier i recipienten men att dessa koncentrationer förblir låga så länge det finns flera olika processer som samverkar. Då inverkan av en process som biologisk nedbrytning minskar kan till exempel bindningen till partikulärt material öka i motsvarande grad och koncentrationen i recipienten förbli låg. Dock är det mycket viktigt att notera det faktum att känslighetsanalysen kommer att se olika ut för alla kemikalier som simuleras. Det kan finnas kemikalier som begränsas av endast en process och om då inverkan av denna process överskattas eller underskattas kan koncentrationen i recipienten sannolikt förändras dramatiskt. Det är därför en rekommendation att för varje ny kemikalie som simuleras i exponeringsmodellen skall extrempunkterna av koefficienterna undersökas, d.v.s. $K_b = 0$, $K_b = \infty$, $K_p = 0$, $K_p = \infty$. Om någon av dessa extrempunkter leder till en dramatisk av koncentrationen i recipienten är rekommendationen att fler värden för koefficienten prövas, både högre och lägre än det värde som man anser vara det ”korrekta”, detta för att ge förståelse för hur mycket ett felaktigt värde kan förändra slutresultaten för den aktuella kemikalien.

REFERENSER

Böcker och artiklar

Arnot, J., Gouin, T., Mackay, D., (2005). "Development and Application of Models of Chemical Fate in Canada", Canadian Environmental Modelling Network, CEMN Report No. 200503

Baker, R.A., (1980). *Contaminants and Sediments*, Ann Arbor Science, Michigan

Dobbs, R.A., Wang, L., Govind, R., (1989). "Sorption of Toxic Organic Compounds on Wastewater Solids: Correlation with Fundamental Properties" *Environmental Science and Technology*, 23, s.1092-1097

EPA, (1994). "Air emissions models for waste and wastewater". Prepared for U.S. Environmental Protection Agency. EPA-453/R-94080A

Hamaker, J.W., Thompson, J. M., (1972). *Organic Chemicals in the Soil Environment*, Marcel Dekker Inc, New York.

Dimitrov S., Kamenska V., Walker J.D., Windle W., Purdy R., Lewis M., Mekenyan O., (2004). "Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL" *SAR QSAR Environmental Research*, 15, s.69-82

EU-dokument för tekniska riktlinjer

TGD2-3, 1996

Technical Guidance Document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and comission regulation (EC) no. 1488/94 on risk assessment for existing substances.

Del II. Kapitel 3.

Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1996

Tillgänglig via EU-server <http://europa.eu.int>

TGD3-4, 1996

Technical Guidance Document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and comission regulation (EC) no. 1488/94 on risk assessment for existing substances.

Del III. Kapitel 4.

Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1996

Tillgänglig via EU-server <http://europa.eu.int>

Internet inkluderat web-baserade artiklar

ChemIDplus, United States National Library of Medicine, 2003

<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

Hämtad 2007-09-16

EPISUITE, 2007

<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>

Hämtad 2007-09-18

Dr. Bill Punch, 2007

<http://www.cse.msu.edu/~punch/projects/biodeg.html>

Hämtad 2007-09-25

Hydromantis, 2007

<http://www.hydromantis.com/>

Hämtad 2007-09-16

OECD, 2007

http://www.oecd.org/document/57/0,3343,en_2649_34377_2348921_1_1_1_1,00.html

Hämtad 2007-09-16

Online SMILES Translator, 2004

<http://cactus.nci.nih.gov/services/translate/>

Hämtad 2007-09-18

Stella, 2007

<http://www.iseesystems.com/software/Education/StellaSoftware.aspx>

Hämtad 2007-09-25

Syracuse, 2007

<http://www.syrres.com/esc/kowwin.htm>

Hämtad 2007-09-19

Toxchem, 2007

<http://www.hydromantis.com/software07.html>

Hämtad 2007-09-25

BILAGA 1

Ämne	CAS	[1]	[2]	[4]*	[5]	[6]	[7]*	[8]	[9]	[10]	[11]
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	<u>BP</u>	<u>B</u>	-	-	Ja	Ja
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	<u>B</u>	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	<u>P</u>	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	<u>B</u>	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	<u>P</u>	-	-	<u>B</u>	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	<u>B</u>	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	<u>B</u>	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Nej	Ja
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	<u>B</u>	-	<u>BP</u>	<u>P</u>	-	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	-	-	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	<u>B</u>	-	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	<u>B</u>	-	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	<u>B</u>	<u>B</u>	<u>BP</u>	<u>P</u>	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Ja
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Nej	Ja
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	<u>B</u>	<u>B</u>	-	-	Nej	Ja
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	-	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Ja	Ja
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	<u>B</u>	<u>B</u>	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	<u>B</u>	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Ja
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	<u>B</u>	<u>BP</u>	-	<u>B</u>	<u>B</u>	-	<u>B</u>	Nej	Ja
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej
XXX	XXX	-	-	-	-	-	-	-	-	Nej	Nej

- [1] Risk assment reports from ECB ----- http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT
- [2] BIODEG, Syracuse Research Corp. ----- http://www.syrres.com/esc/efdb_info.htm
- [4] HSBD (Hazardous Substance Databank) searched via ChemIDplus ----- <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>
- [5] EPA's Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPT) Searched via ChemIDplus -- <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>
- [6] OECD SIDS, searched via <http://webnet3.oecd.org/eChemPortal/Results2.aspx?SubstanceId=168494>
- [7] CHRIP ----- earched via <http://webnet3.oecd.org/eChemPortal/Results2.aspx?SubstanceId=168494>
- [8] Blandade artiklar
- [9] Air Emissions Models, appendix list
- [10] Toxchem's kemikaliedatabas

- [11] Water9's kemikaliedatabas

BILAGA 2

Petroleumprodukten

CAS: xx-xx-x
Smiles: xxx
MW: xxx g/mol

Inflöde till reningsverk xxx ug/L (2004 års användning, ämnet ej uppdaterat för 2006)

PNEC = 4
Variationsfaktor = 2

Kp

De fördefinierade värdena i Toxchem har använts.

Kb

För reningsverk har det fördefinierade värdet i Toxchem använts.

För recepienter finns det mängder med experimentella mätdata. Sammanställningen av bionedbrytningen för i HSBDB innehåller ett tiotal källor. En stor spridning finns bland de experimentella data, detta beror på skillnaden i miljö mellan experimenten.

I mark har halveringstider mellan några timmar och 71 dygn uppmätts. Aronson D et al; Aerobic biodegradation of organic chemicals in environmental media: a summary of field and laboratory studies. USEPA (1999)

I vatten har halveringstider mellan 4 och 90 dygn uppmätts. Generellt gäller att tillgång på syre och mikroorganismer gör att ämnet bryts ned snabbare. Under anaeroba och för mikroorganismer ogynnsamma förhållanden går nedbrytningen mycket långsamt. Halveringstider över 30 dagar för Petroleumprodukten uppmäts under väldigt ogynnsamma förhållanden. Eftersom miljön i Ekoln är mindre gynsam för mikroorganismer än i reningsverket används inte samma nedbrytningshastighet. I recipienten ansätts halveringstiden 30 dagar, detta motsvarar enligt många experimentiella tester relativt ogynnsamma förhållanden och är med stor sannolikhet en underskattning av bionedbrytningen. Halveringstiden 30 dagar räknats om till 0,023 /dag.