

VANDKVALITETSINSTITUTTET ATV

Bilag nr. 115

KEMIKALIEINVENTERING
af
UDVALGTE INDHOLDSSTOFFER
I SPILDEVANDSSTRØMME OG
RENSET SPILDEVAND
(saltholdigt spildevand)



VANDKVALITETSINSTITUTTET ATV

RAPPORT TIL :

GRINDSTED PRODUCTS A/S

VEDRØRENDE

KEMIKALIE INVENTERING

af

UDVALGTE INDHOLDSSTOFFER

I SPILDEVANDSSTRØMME OG

RENSET SPILDEVAND

(Sålbekholdigt spildevand)

SAGSNUMMER: 97.935/600

DATO : 1984-07-26 WF

SAGSBEHANDLERE:

Lic.scient. K. Ole Kusk

Cand.scient. Jørgen Krogsgaard Jensen

Cand.scient. Palle Lindgaard-Jørgensen

Civ.ing. Ole Hjelmar



VKI · VAND ·
KVALITETS ·
INSTITUTTET

AGERN ALLE 11 · DK-2970 HØRSHOLM
SARALYST ALLE 52 · DK-8270 HØJBJERG

☎ *02-86 52 11

☎ *06-27 42 11

INDHOLDSFORTEGNELSE

	SIDE
1. BAGGRUND	1
2. FORMÅL OG OMFANG	1
3. LITTERATURSØGNING	2
4. KEMISKE STOFFERS MILJØMÆSSIGE SKÆBNE OG EFFEKT	5
4.1 TRANSPORTPROCESSER	5
4.2 KEMISKE PROCESSER	6
4.3 BIOLOGISKE PROCESSER	8
4.4 STOFFERNES SKÆBNE I RENSNINGSANLÆG	10
4.5 TOXICITET	11
5. STOFBESKRIVELSER	13
5.1 STRUKTUR OG FYSISK-KEMISKE DATA	13
5.2 NEDBRYDELIGHED	17
5.3 AKKUMULERBARHED	21
5.4 TOXICITET	24
6. VURDERING AF SKÆBNE OG EFFEKTER I RENSNINGSANLÆG OG RECIPIENT	30
6.1 VURDERINGSGRUNDLAG	30
6.2 STOFFERNES SKÆBNE I RENSNINGSANLÆG	33
6.3 STOFFERNES SKÆBNE I RECIPIENTEN	34
6.4 STOFFERNES TOXISKE EFFEKTER	36
7. KONKLUSION	40
8. REFERENCER	43

1. BAGGRUND

Grindsted Products A/S (GP) har ansøgt Ribe amt om miljøgodkendelse omfattende tilladelse til efter udløb af den nuværende forsøgsordning at udlede rensed spildevand fra virksomhedens fabrik i Grindsted til Grindsted å. I forbindelse med sagens behandling har GP den 4. april 1984 anmodet *Vandkvalitetsinstituttet, ATV* (VKI) om at udarbejde et oplæg vedrørende en kemikalieinventering af organiske stoffer i spildevandet fra fabrikken i Grindsted. Dette oplæg forelå den 25. april 1984. Den 18. juni 1984 blev VKI af GP bedt om hurtigst muligt at gennemføre kemikalieinventeringen i henhold til oplægget. Da materialet skal være Ribe amt i hænde inden den 1. august 1984, omfatter kemikalieinventeringen i første omgang kun 14 af de miljømæssigt mest betydende stoffer, som specificeret af GP i brev af 18. juni 1984. Nærværende rapport indeholder resultatet af kemikalieinventeringen.

2. FORMÅL OG OMFANG

Formålet med kemikalieinventeringen har været at tilvejebringe relevante fysisk-kemiske og økotoxikologiske data for de omfattede stoffer og derefter i videst muligt omfang at foretage en vurdering af stoffernes skæbne i GP's biologiske rensningsanlæg og videre i recipienten. Specielt er stoffernes mulige akkumulering i fisk og størrelsesordenen af de forventelige stofkoncentrationer i fisk nedstrøms spildevandsudledningen i Grindsted å søgt vurderet. Også stoffernes toxicitet over for akvatiske organismer er søgt vurderet.

Spildevandet indeholder en lang række forskellige forbindelser, /1/, /2/. Blandt disse er sulfonamider, barbiturater, methylurethan og aminopyrimidin vurderet at være af størst miljømæssig betydning, /2/. GP har derfor ønsket, at nærværende kemikalieinventering skal omfatte følgende stoffer:

Methylurethan
 Aminopyrimidin, sulfat
 Diallymal
 Sulfanilsyre
 Acetylsulfanilsyre
 Acetylsulfanilamid
 Acetylsulfaguanidin
 Sulfanilamid
 Sulfaguanidin
 Sulfanilylurinstof
 4,4'-Sulfonyl-bis-benzamin
 Disulfanilylguanidin
 Sulfamerazin
 Sulfadimidin.

vedh.
 kemiske formler
 og systematiske navne
 se tabel 3.1 (s. 4)

Kemikalieinventeringen er hovedsagelig baseret på en litteraturgennemgang. For en del af stofferne har det ikke været muligt at fremskaffe de nødvendige data. Dette skyldes for nogle stoffers vedkommende, at sådanne data ikke har kunnet findes i litteraturen, for andre stoffers vedkommende, at den pågældende litteratur ikke har kunnet fremskaffes inden for det korte tidsrum, der har været til rådighed til undersøgelsen. I disse tilfælde er nogle af de miljømæssige egenskaber skønnet på grundlag af kemisk struktur. I vurderingen af spildevandets toksiske egenskaber indgår endvidere resultaterne af nogle økotoxikologiske undersøgelser, som VKI i 1983 og 1984 har udført på afløbsvand fra GP's rensningsanlæg, /3/, /43/.

3. LITTERATURSØGNING

Den gennemførte litteraturundersøgelse har været baseret på følgende:

1. Gennemgang af materiale fremsendt af GP.
2. Gennemgang af tilgængelig håndbogslitteratur.

3. Litteratursøgning på Dialog database via VKI's on-line system. Der er søgt på følgende files:

<u>NR.</u>	<u>NAVN</u>	<u>PERIODE</u>
308-311,320	Chemical Abstracts (CA)	1967 - 1984
41	Pollution Abstracts	1970 - 1984
44	Aquatic Sciences & Fisheries Abstracts	1978 - 1984
5,55,255	Biosis	1969 - 1984
117	Water Resources Abstracts	1968 - 1984
116	Aqualine	1969 - 1984
76	Life Sciences Collection	1978 - 1984
138	Chemical Exposure	1974 - 1984.

Søgestrategien har bl.a. omfattet brugen af følgende descriptorer:

Overordnede descriptorer:

- Stofnavne
- Synonymer
- CA - registreringsnumre.

Underordnede descriptorer (alle afledninger af nedenstående):

- Biodegrad
- Biological-oxidat
- Microbiol
- Hydrolysi
- Biomagnific
- Bioaccum
- Toxic
- Octanol-water-coeff
- Adsorpt
- Sorpt

I Chemical Abstracts er der endvidere søgt på følgende underordnede descriptorer:

- Physicochemical
- Solubility
- Acidit

I Biosis er der søgt på følgende underordnede descriptorer (concepts):

- Oceanography
- Limnology
- Aquatic wildlife
- Water research and fish biology

STOFNAVN	BRUTTOFORMEL	CHEMICAL ABSTRACTS REGISTRERINGS- NUMMER CA - RN	OPSLAGSNR. I MERCK INDEX 10th Ed. 1983 /4/	SYSTEMATISKE NAVNE OG SYNONYMER
METHYLURETHAN	$C_2H_5NO_2$	598-55-0	5912	METHYL CARBAMAT, URETHYLAN
AMINOPYRIMIDIN, SULFAT	$C_6H_{12}N_4O_4S$	95-02-3	-	4-AMINO-5-AMINOMETHYL-2-METHYLPYRIMIDINSULFAT
DIALLYMAL	$C_{10}H_{12}N_2O_3$	52-43-7	247	5,5-DI-2-PROPENYL-2,4,6-(1B,3B,5B)-PYRIMIDINTRION, 5,5-DIALLYLBARBITURS YRE, ALLOBARBITAL, ALLOBARBITON, MALILUM, DIADOL, DIAL
SULFANILSYRE	$C_6H_7NO_3S$	121-57-3	8801	4-AMINO BENZENSULFONSYRE, p-ANILINSULFONSYRE
ACETYLSULFANILSYRE	$C_8H_9NO_4S$	121-62-0	102	N-ACETYLSULFANILSYRE, 4-(ACETYLAMINO) BENZENSULFONSYRE, ACETANILIDSULFONSYRE, N-p-ACETANILINSULFONSYRE, 4-ACETAMIDOBENZENSULFONSYRE
ACETYLSULFANILAMID	$C_8H_{10}N_2O_3S$	121-61-9	101	N ⁴ -ACETYLSULFANILAMID, N-[4-(AMINOSULFONSYRE) PHENYL]ACETAMID, p-SULFAMYLACETANILID
ACETYLSULFAGUANIDIN	$C_9H_{12}N_4O_3S$	19077-97-5	-	N ¹ -AMIDINO-N ⁴ -ACETYLSULFANILAMID
SULFANILAMID	$C_6H_8N_2O_2S$	63-74-1	8798	p-AMINO BENZENSULFONAMID, p-ANILINSULFONAMID, p-SULFAMIDOCANILIN, ALBEXAN, DESEPTYL, PRONTALBIN, FRONTYLIN, SEPTOPLIX, m.fl.
SULFAGUANIDIN	$C_7H_{10}N_4O_2S$	57-67-0	8779	4-AMINO-N-(AMINOIMINOMETHYL) BENZENSULFONAMID, N ¹ -AMIDINOSULFONAMID, N ¹ -GUANYLSULFANILAMID, p-AMINO BENZENSULFONYLGUANIDIN, SULFANILYLGUANIDIN, GUAMID, SULFAGUIN, GUANICIL, m.fl.
SULFANILYLURINSTOF	$C_7H_9N_3O_3S$	547-44-4	8806	4-AMINO-N-(AMINOCARBONYL) BENZENSULFONAMID, N-SULFANILYL CARBAMID, SULFACARBAMID, SULFAUREA, EUVERNIL, URACYL, URAMID, URENIL, UROSULFAN
4,4'-SULFONYL-BIS-BENZAMIN	$C_{12}H_{12}N_2O_2S$	80-08-0	2808	DAPSON, 4,4'-SULFONYLDIANILIN, BIS(4-AMINOPHENYL) SULFON, 4,4'-DIAMINODIPHENYLSULFON, DOS, DIAPHENYLSULFON, DADPS, DUNITON, m.fl.
DISULFANILYLGUANIDIN	$C_{13}H_{15}N_5O_4S_2$	-	-	
SULFAMERAZIN	$C_{11}H_{12}N_4O_2S$	127-79-7	8783	4-AMINO-N-(4-METHYL-2-PYRIMIDINYL) BENZENSULFONAMID, SULFAMETHYLDIAZIN, METHYLPYRIMAL, MESULFA, m.fl.
SULFADIMIDIN	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$	57-68-1	8786	4-AMINO-N-(4,6-DIMETHYL-2-PYRIMIDINYL) BENZENSULFONAMID, SULFAMETHAZIN, SULFADIMERAZIN, SULFAMEZATHIN, DIAZIL, SULFADIN, m.fl.

Tabel 3.1:

Stofoplysninger af relevans for litteratursøgningen.

En del af den relevante litteratur foreligger kun på mindre tilgængelige sprog (russisk, polsk, japansk, etc.) og har derfor ikke kunnet udnyttes. Udbyttet af søgningen er som nævnt desuden blevet begrænset af den korte tid, idet det stort set har været nødvendigt at se bort fra referencer, som ikke fandtes inden for landets grænser, eller som var udlånt.

I tabel 3.1 er der foretaget en sammenstilling af en række nøgleoplysninger af betydning for litteraturundersøgelsen.

4. KEMISKE STOFFERS MILJØMESSIGE SKÆBNE OG EFFEKT

En række fysiske, kemiske og biologiske processer påvirker koncentrationen af kemiske stoffer i vand. Disse processer omfatter fotokemisk nedbrydning, hydrolyse, oxidation, fordampning, adsorption, sedimentation, bioakkumulering og biologisk nedbrydning. Processerne vil alle have indflydelse på vurderingen af stoffernes skæbne og effekt i en recipient og/eller i et rensningsanlæg (særskilt omtalt i afsnit 4.4).

I dette afsnit vil relevansen af processerne kort blive gennemgået. Det må bemærkes, at litteraturen på området er sparsom, og det er derfor ofte nødvendigt at foretage kvalitative vurderinger af stoffernes skæbne og transportprocesser i recipienten.

Afsnittet indeholder desuden en omtale af kemiske stoffers toxicitet og af toxicitetsundersøgelser.

4.1 TRANSPORTPROCESSER

Fordampning

Fordampning af organiske kemikalier fra vand til atmosfæren kan være en vigtig transportvej for stoffer med et højt damptryk og lav vandopløselighed.

Der foreligger i dag matematiske modeller, på basis af hvilke det er muligt at beregne en halveringstid for et stof, der elimineres fra en vandig recipient udelukkende på grund af fordampning, /5/.

Det må forventes, at der knytter sig en betydelig usikkerhed til sådanne beregninger, og beregnede halveringstider må således tages som angivelse af størrelsesorden.

Adsorption

Adsorption af kemiske stoffer til suspenderet stof og bundsediment er en anden proces af stor betydning for transportforholdene i det akvatiske miljø og i rensningsanlæg. For neutrale organiske stoffer er graden af adsorption afhængig af mængden af organisk stof i sedimentet, stoffets vandopløselighed og stoffets fordelingskoefficient imellem oktanol og vand.

Adsorption er stigende med øget indhold af organisk kulstof i sedimentet og øget oktanol/vandfordelingskoefficient, men fallende med stoffets evne til at opløses i vand. Adsorptionen kan beregnes på empirisk grundlag ud fra kendskab til stoffets oktanol/vandfordelingskoefficient og sedimentets eller det suspenderede stofs indhold af organisk stof.

4.2 KEMISKE PROCESSER

Fotolyse

Fotolyse af kemiske stoffer opløst i vand forekommer ved bølgelængder større end 290 nm (ozon i stratosfæren bortfiltrerer lys med kortere bølgelængde og mere energi).

Fotokemiske omdannelser kan ske på en eller flere måder afhængigt af den kemiske struktur og forekomsten af andre stoffer i miljøet.

Direkte fotolyse sker, når et kemisk stof absorberer lys og undergår en ændring via en eller flere mekanismer (omlejring i

molekyler, dissociering, oxidation, o.s.v.). Hastigheden for denne reaktion afhænger af lysintensiteten, stoffets absorptionskoefficient og effektiviteten af omdannelsen af absorberet lys til en kemisk reaktion.

Det er ofte vanskeligt at sætte en halveringstid på disse processer, så tit må man nøjes med at konstatere, at stoffet er fotokemisk nedbrydeligt.

Andre kemiske reaktioner

Kemisk omdannelse af organiske stoffer i vandigt miljø vil oftest være hydrolysereaktioner, d.v.s. spaltning af stoffet ved reaktion med vand eller oxidationsreaktioner.

Hydrolysereaktioner er generelt nogle af de bedst kendte omdannelsesreaktioner. Hastighedskonstanterne for hydrolyse af et givet stof under forskellige fysisk-kemiske forhold kan bestemmes ved laboratorieforsøg og benyttes til forudsigelse af den hastighed, hvormed stoffet vil hydrolyseres i et akvatisk system, når pH og temperatur er kendt. Der findes endvidere visse muligheder for teoretisk beregning af hydrolyseringshastigheder for stoffer, som man ikke har eksperimentelle data for, /7/. Hydrolyseringshastigheder kan i akvatiske systemer påvirkes katalytisk af andre tilstedeværende stoffer, ligesom bl.a. sorptionsforholdene kan spille ind.

I tabel 4.1 ses en oversigt over funktionelle grupper, som normalt er relativt lette at hydrolysere, mens tabel 4.2 viser nogle funktionelle grupper, som vanskeligere hydrolyseres.

Alkyl halides	Nitriles
Amides	Phosphonic acid esters
Amines	Phosphoric acid esters
Carbamates	Sulfonic acid esters
Carboxylic acid esters	Sulfuric acid esters
Epoxides	

Tabel 4.1:

Funktionelle grupper, som kan forventes at være relativt lette at hydrolysere, /7/.

Alkanes	Aromatic nitro compounds
Alkenes	Aromatic amines
Alkynes	Alcohols
Benzenes/biphenyls	Phenols
Polycyclic aromatic hydrocarbons	Glycols
Heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons	Ethers
Halogenated aromatics/PCBs	Aldehydes
Dieldrin/aldrin and related halogenated hydrocarbon pesticides	Ketones
	Carboxylic acids
	Sulfonic acids

Multifunctional organic compounds in these categories may, of course, be hydrolytically reactive if they contain a hydrolyzable functional group in addition to the alcohol, acid, etc., functionality.

Tabel 4.2: Funktionelle grupper, som kan forventes at være relativt vanskelige at hydrolysere, /7/.

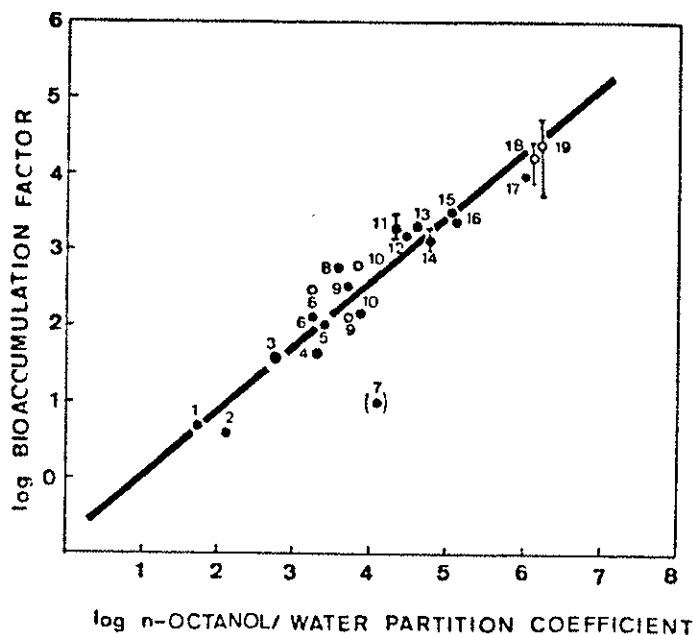
4.3 BIOLOGISKE PROCESSER

Bioakkumulering

Bioakkumulering af kemiske stoffer i levende organismer er vist at resultere i signifikante økologiske effekter. Bioakkumuleringen er specielt knyttet til hydrofobe stoffer, som kan gå ind i organismernes fedt- og lipidvæv. Biokoncentreringsfaktoren (BCF) er almindeligvis defineret som koncentrationen i væv divideret med koncentrationen i vand.

Der er vist en række gode korrelationer imellem BCF, oktanol/vandfordelingskoefficienten (P_{ow}) og stoffernes vandopløselighed, /8/, /9/, /10/, /11/. Et eksempel herpå er vist i figur 4.1.

Korrelationerne er brugbare ved vurdering af stoffernes bioakkumuleringspotentiale, og data for $\log P_{ow}$ og vandopløselighed er derfor medtaget i denne rapport.



Figur 4.1: Sammenhæng mellem oktanol/vandfordelingskoefficient og bioakkumuleringsfaktor i muslinger, /11/.

Biologisk nedbrydning

Bionedbrydning er resultatet af en enzymkatalyseret omdannelse af kemiske stoffer. Organismerne kræver energi, kulstof og andre næringsstoffer til vækst. Ved denne proces dannes enzymer, som kan omdanne/nedbryde kemiske stoffer, som tilføres miljøet. Den biologiske nedbrydning i jord og akvatiske miljøer forårsages primært af mikroorganismer, og omdannelse forårsaget af makroorganismer regnes normalt som ubetydelig. Bionedbrydningshastigheden er under givne miljøforhold en funktion af den mikrobielle biomasse og af koncentrationen af det kemiske stof.

Nedbrydningsforløbet kan beskrives matematisk, og det er ofte muligt under antagelse af en simpel første ordens kinetik at beregne den tid, der går, inden det kemiske stofs koncentration som følge af bionedbrydning er reduceret til 50% ($t_{1/2}$).

Når et kemisk stof initialt tilføres miljøet, går der ofte en vis tid, fra mikroorganismerne udsættes for stoffet, og til der sker en biologisk nedbrydning. Dette tidsrum kaldes lagperioden.

Lagperioden kræves, for at organismerne kan producere de nødvendige enzymer eller udvikle nye enzymsystemer, f.eks. gennem mutationer.

En lagperiode kan dog også være forårsaget af, at der kun er et meget lille antal mikroorganismer til stede, som kan producere de nødvendige enzymsystemer. Endelig kan lagperioden også skyldes at mikroorganismene "foretrækker" et lettere nedbrydeligt stof end det tilførte.

Naturlige akvatiske systemer indeholder en lang række organiske forbindelser såvel naturlige som miljøfremmede. Nogle organiske forbindelser bliver kun nedbrudt/omdannet, hvis der er andre organiske stoffer til stede, der kan tjene som kulstof- eller energikilde.

Metoder til bestemmelse af den biologiske nedbrydning af et stof tilsat som eneste kulstof- eller fosfatkilde kan derfor underestimere den virkelige nedbrydning i miljøet.

Af øvrige miljøfaktorer spiller især temperaturen, koncentrationen af næringssalte og tilstedeværelse af ilt en vigtig rolle.

Nedbrydningshastigheden falder med temperaturen, og mængden af næringssalte kan på visse tider af året være begrænsende for nedbrydningen af organiske stoffer. Biologisk nedbrydning foregår desuden oftest langsommere i saltvand end i ferskvand.

4.4

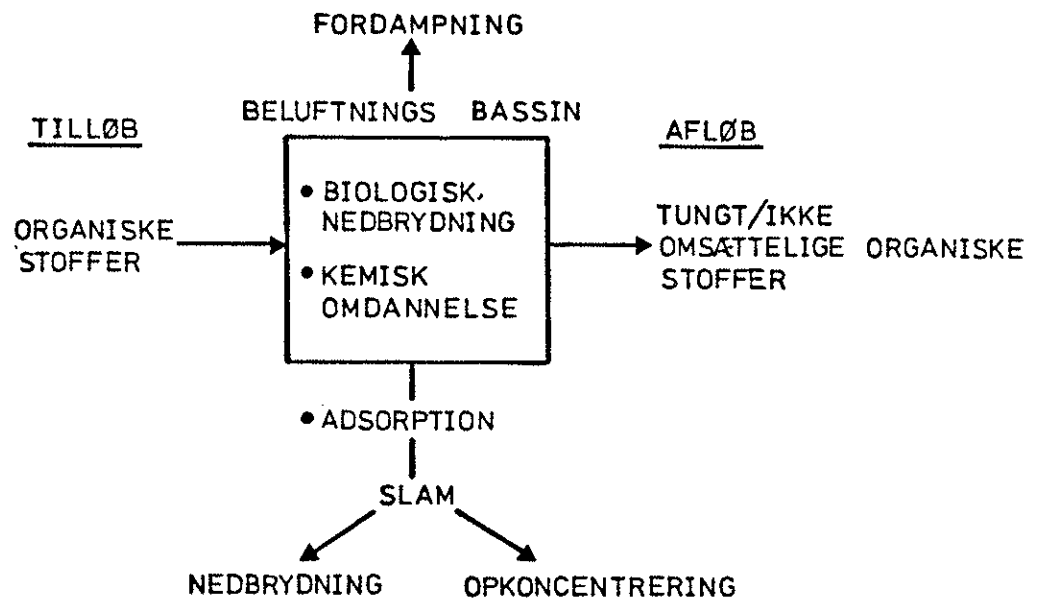
STOFFERNES SKÆBNE I RENSNINGSANLÆG

I mekanisk/biologisk rensningsanlæg kan fjernelsen af organiske stoffer fra vandfasen i store træk ske på en eller flere af følgende måder (se figur 4.2):

- ved sorption til slam og dermed bundfældning,
- ved fordampning til atmosfæren (i beluftede anlæg kaldet stripning),

- ved kemisk fjernelse (f.eks. hydrolyse, oxidation, fotokemisk nedbrydning, udfældning eller nedrivning),
- ved biologisk nedbrydning.

Hvilke af disse processer der har betydning, afhænger af en række forhold, herunder det organiske stofs fysisk-kemiske egenskaber og dets koncentration i indløbet til rensningsanlægget samt af rensningsanlæggets driftsform og øvrige belastning.



Figur 4.2:

Principskitse for organiske stoffers skæbne i et biologisk rensningsanlæg.

Erfaringerne vedrørende organiske stoffers skæbne i rensningsanlæg er baseret på undersøgelser af aktiverede slamanlæg, skivefiltre og laboriemodeller af disse, /12/, /13/, /14/, /15/. Det er således ikke givet, at erfaringerne kan overføres direkte til andre anlægs- eller driftsformer som f.eks. GP's fluid bed anlæg med indblæsning af ren ilt.

4.5

TOXICITET

Ved undersøgelse af et stofs toxicitet udsættes testorganismerne for forskellige koncentrationer af stoffet i en såkaldt for-

tyndingsrække. Ud fra det aflæste resultat beregnes normalt den koncentration, som har en bestemt (ofte 50%) effekt på den observerede parameter.

Den valgte metode vil ofte have en vis indflydelse på resultatet, idet fysisk-kemiske faktorer kan påvirke testsystemet. Det gælder f.eks. temperatur, salinitet, lysstyrke, pH. Det er dog ikke muligt at generalisere for disse faktorerers indflydelse. Også fodring/ikke fodring af dyr under testen kan have indflydelse, idet teststoffet kan adsorbere til foderet, og ved dyrets indtagelse af foderet kan virkningen af stoffet enten formindskes, fordi koncentrationen falder, eller (antageligt sjældent) øges, fordi stoffet har specifikke effekter, når det indtages med føden. I korttidstest vil fodring normalt ikke finde sted.

Længden af en test vil som regel påvirke resultatet, idet den koncentration, som skal til for at udøve en vis effekt, vil være mindre, jo længere tid stoffet kan udøve effekten.

Endelig vil testorganismens følsomhed være afgørende for det opnåede resultat.

Når der, som i denne undersøgelse, er tale om organiske stoffer, synes ferskvands- og saltvandsorganismer generelt at have samme følsomhed. Der er langt større forskel mellem organismegrupperne indbyrdes. Krebsdyr er generelt en følsom gruppe over for de her behandlede stoffer, og fisk er mindre følsomme. Følsomheden hos bakterier, protozoer og alger varierer en del fra stof til stof. Også inden for de enkelte grupper kan der være store forskelle i følsomhed, ligesom forskellige udviklingsstadier af en organisme har forskellige følsomheder. F.eks. vil embryoner og yngel af fisk være mere følsomme end de voksne dyr.

Det er forventeligt, at koncentrationer, der i laboratoriet er dødelige for en organisme, også i naturen vil være det over for en organisme med samme følsomhed. Men koncentrationer, der i laboratoriet giver sig udslag i subletale effekter, f.eks.

i form af ændret adfærd, kan i naturen føre til døden for en organisme, der her ændrer adfærd, idet organismen kan blive et let bytte for rovdyr og/eller ikke selv formår at fange sit bytte.

Undersøgelser af sublethale effekter er imidlertid fåtallige sammenlignet med antallet af undersøgelser af lethale effekter.

Det vil derfor ofte være nødvendigt at anvende en skønsmæssig ansat sikkerhedsfaktor på resultater fra lethalitetstest, når man ønsker at fastlægge koncentrationsniveauer, som kan anses for værende uden risiko for miljøet på langt sigt.

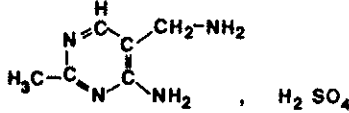
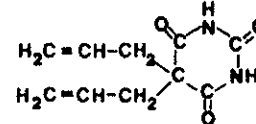
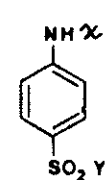
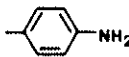
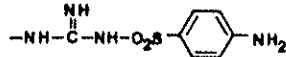
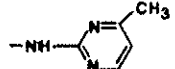
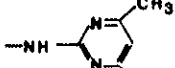
5. STOFBESKRIVELSER

5.1 STRUKTUR OG FYSISK-KEMISKE DATA

På figur 5.1 ses strukturformlerne for de 14 stoffer, som er omfattet af kemikalieinventeringen.

I forbindelse med beregning af eller skøn over de kemiske stoffers miljømæssige egenskaber såsom adsorptionsforhold, akkumuleringsforhold og fordampningsforhold anvendes en række fysisk-kemiske data for stofferne. Disse data er, i det omfang de har kunnet findes i litteraturen, angivet i tabel 5.1.

Organiske stoffers oktanol/vandfordelingskoefficient, P_{ow} , anvendes som omtalt som beregningsgrundlag for adsorption til sediment og for bioakkumulering. Oktanol/vandfordelingskoefficienten anvendes desuden i en lang række andre fordelingsystemer, og der kan derfor i litteraturen findes værdier for overordentligt mange organiske stoffer. Dette har dannet grundlag

STOFBETEGNELSE	STRUKTUR		
METHYLURETHAN	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$		
AMINOPYRIMIDIN, SULFAT			
DIALLYLMAL			
SULFONAMIDER:	X	Y	
SULFANILSYRE	- H	- OH	
ACETYLSULFANILSYRE	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	- OH	
ACETYLSULFANILAMID	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	- NH ₂	
ACETYLSULFAGUANIDIN	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{N}=\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{NH}_2$	
SULFANILAMID	- H	- NH ₂	
SULFAGUANIDIN	- H	$\text{N}=\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{NH}_2$	
SULFANILYLURINSTOF	- H	$\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	
4,4'-SULFONYL-BIS-BENZAMIN	- H		
DISULFANILYLGUANIDIN	- H		
SULFAMERAZIN	- H		
SULFADIMIDIN	- H		

Figur 5.1:

Strukturformler for de undersøgte stoffer.

STOFNAVN	MOLVEGT	VANDOPLESELIGHED mg/l /4/	SHELTEPUNKT °C /4/	KOGE- PUNKT °C /4/	pK_a/pK_b	$\log P_{ow}$
METHYLURETHAN	75,07	=	52 - 54	177	$pK_a = -1,98$ /17/	-0,63 til -0,04 (indirekte) /20/
AMINOPYRIMIDIN, SULFAT	236,25	-	-	-	$pK_a^1 = 8,24$ /18/ $pK_a^2 = 5,15$ /18/	-2,3 (beregnet)
DIALLYLAL	208,21	3300	171 - 173	-	-	1,19 /20/
SULFANILSYRE	173,84	10800 v. 20 °C /16/ 14500 v. 30 °C	DEKOMPONERER v. 288 °C	-	$pK_a^2 = 3,2$ /4/	0,06 /21/
ACETYLSULFANILSYRE	215,23	= (langsom hydrolyse)	-	-	-	0,43 /21/
ACETYLSULFANILAMID	214,24	"lidt opløselig"	216	-	-	0,03 /21/
ACETYLSULFAGUANIDIN	256,28	-	-	-	-	0,04 /21/
SULFANILAMID	172,21	2600 v. 10 °C 7500 v. 25 °C	164,5-166,5	-	$pK_a = 10,4$ /4/ $pK_b = 11,6$ /4/	-0,89 /21/ -1,85 til -0,29 (indirekte) /20/
SULFAGUANIDIN	214,24	1000 v. 25 °C 100000 v. 100 °C	190 - 193	-	$pK_a = \text{ca. } 10-11$ /19/	-1,03 /21/
SULFANILYLURINSTOF	215,23	8110 v. 37 °C	146 - 148	-	$pK_a = \text{ca. } 9$ /19/	-0,38 /21/ -1,41 og -0,98 (indirekte) /20/
4,4'-SULFONYL-BIS-BENZAMIN	248,31	praktisk taget uopløseligt (opløseligt i fort. BCl)	175 - 176 eller 189,5 °C	-	$pK_b = 13,0$ /4/	0,78 (beregnet)
DISULFANILYLGUANIDIN	369,42	-	-	-	-	-0,57 (beregnet)
SULFAMERAZIN	264,30	350 v. 37 °C, pH = 5,5 1700 v. 37 °C, pH = 7,5	234 - 238	-	$pK_a = 7,1$ /19/	0,14 /20/ 0,22 /21/
SULFADIMIDIN	278,32	1500 v. 29 °C 1920 v. 37 °C, pH = 7,0	176 - 207	-	$pK_a^1 = 7,4$ /4/ $pK_a^2 = 2,7$ /4/	0,27 /20/ 0,36 /21/

Tabel 5.1: Fysisk-kemiske data for de 14 undersøgte stoffer.

for empiriske regler for beregning af P_{ow} ud fra et stofs struktur, /7/, /20/. For beregning af fordelingskoefficienter ud fra nært beslægtede stoffer er disse empiriske regler særdeles anvendelige, mens usikkerheden er større ved beregning direkte ud fra stoffets struktur.

Fordelingskoefficienter kan i mange tilfælde findes for andre fordelingsystemer end oktanol/vand. Disse fordelingskoefficienter kan med rimelig sikkerhed omregnes til oktanol/vandfordelingskoefficienter på grundlag af empiriske formler, /20/.

Fordelingskoefficienten er angivet som fordeling af det uioniserede stof, hvilket vil sige, at fordeling af ioniserbare stoffer vil være påvirket af den aktuelle pH-værdi, således at fordelingsforholdet falder med stigende ioniseringsgrad. Med kendskab til stoffets pK_a -værdi kan effekten af ionisering beregnes.

En del af de i tabel 5.1 anførte værdier af P_{OW} (angivet som $\log P_{OW}$) er bestemt direkte, andre f.eks. på grundlag af en korrelation mellem retentionstider ved væskechromatografi (HPLC) og $\log P_{OW}$, /21/. Hvor der i tabel 5.1 er anført "(indirekte)", er de pågældende værdier af $\log P_{OW}$ bestemt ud fra andre fordelingsystemer end oktanol/vand. I 3 tilfælde er P_{OW} beregnet på grundlag af P_{OW} for nært beslægtede stoffer:

$$\log P_{OW} \text{ (nyt kemikalie)} = \log P_{OW} \text{ (kendt beslægtet kemikalie)} + \text{fragmenter} + \text{faktorer},$$

hvor fragmenter (f) og faktorer (F) er angivet i /7/.

$\log P_{OW}$ for aminopyrimidin er beregnet ud fra $\log P_{OW}$ for pyrimidin:

$\log P_{OW}$ (pyrimidin)	= - 0,40
- 3 f H	= - 0,69
+ $f^{\phi_{NH_2}}$	= - 1,00
+ $f^{\phi_{CH_3}}$	= + 0,89
+ f^{ϕ_C}	= + 0,20
+ 2 f H	= + 0,46
+ f NH ₂	= - 1,54
+ (2-1) F _b	= - 0,24
$\log P_{OW}$ (aminopyrimidin)	= <u>- 2,32</u>

Log P_{OW} for disulfanilylguanidin er beregnet ud fra
log P_{OW} for sulfaguanidin:

$$\begin{array}{rcl}
 \log P_{OW} \text{ (sulfaguanidin)} & = & - 1,03 \\
 - f_{NH_2} & = & -(-1,54) \\
 + f_{\phi-SO_2NH_2} & = & - 1,75 \\
 + f_{\phi-C_6H_5} & = & + 1,90 \\
 - f_H & = & - 0,23 \\
 + f_{\phi-NH_2} & = & - 1,00 \\
 \log P_{OW} \text{ (disulfanilylguanidin)} & = & \underline{\underline{- 0,57}}
 \end{array}$$

Log P_{OW} for 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin er beregnet ud
fra log P_{OW} for sulfanilamid:

$$\begin{array}{rcl}
 \log P_{OW} \text{ (sulfanilamid)} & = & - 0,89 \\
 - f_{\phi-NH_2} & = & + 1,00 \\
 + f_{\phi-C_6H_5} & = & + 1,90 \\
 - f_H & = & - 0,23 \\
 + f_{\phi-NH_2} & = & - 1,00 \\
 \log P_{OW} \text{ (4,4'-sulfonyl-bis-benzamin)} & = & \underline{\underline{0,78}}
 \end{array}$$

5.2 NEDBRYDELIGHED

5.2.1 Biologisk nedbrydning

Et specifikt organisk stofs mulighed for at nedbrydes i et biologisk rensningsanlæg er nært knyttet til stoffets fysiske-kemiske egenskaber, struktur, koncentration, anlæggets driftsform etc.

Det bedste foreliggende materiale til vurdering af stoffernes nedbrydelighed ved biologisk rensning er derfor analyseresultaterne fra GP's rensningsforsøg i laboratorie- og pilotskala, /22/. På grundlag heraf er der i tabel 5.2 beregnet opnåede rensningsgrader for de enkelte stoffer.

Det ses, at de fleste af de af kemikalieinventeringen omfattede stoffer udviser meget høj rensningsgrad, og at rensningsgraden er af samme størrelsesorden i pilotrensningsanlægget med

STOF	% FJERNELSE PILOTRENS- NINGSANLÆG	% FJERNELSE LABORATORIE- ANLÆG, LAV SULFOFØDNING
METHYLURETHAN	?	95
AMINOPYRIMIDIN, SULFAT	?	> 99
DIALLYMAL	?	?
SULFANILSYRE	> 99	?
ACETYLSULFANILSYRE	> 99	?
ACETYLSULFANILAMID	> 99	?
ACETYLSULFAGUANIDIN	?	?
SULFANILAMID	98	> 99
SULFAGUANIDIN	97	> 99
SULFANILYLURINSTOF	66	59
4,4'-SULFONYL-BIS-BENZAMIN	?	?
DISULFANILYLGUANIDIN	dannes også i rens.anlæg	?
SULFAMERAZIN	93	> 99
SULFADIMIDIN	> 99	> 99

Tabel 5.2:

Beregnet fjernelsesgrad i % baseret på analyser af ind- og udløbskoncentrationer i GP's sulfaspildevand ved henholdsvis pilotrensningsanlæg og laboratorierensningsanlæg, /22/.

relativt høj sulfakoncentration (totalt ca. 1100 mg/l) som i laboratorieanlægget med lav sulfakoncentration (totalt 75 mg/l).

Sulfanilylurinstof udviser en mindre rensningsgrad (omkring 60%) i begge anlæg, muligvis på grund af det dobbeltbundne C=O i sidegruppen, mens analysedataene ikke muliggør vurdering af nedbrydningen af diallymal, acetylsulfaguanidin og 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin.

Stoffet disulfanilylguanidin dannes i pilotrensningsanlægget i betydelig mængde (svarende til mindst 295 kg/uge ved drift i

fuld skala), måske ud fra sulfanilsyre og sulfaguanidin. Nedbrydningen af disse stoffer kan derfor være overestimeret.

Aminopyrimidin, sulfat ses i tabel 5.2 at være nedbrydeligt i GP's laboratorierensningsanlæg. På grundlag af stoffets struktur ville man forvente, at det var svært nedbrydeligt, da det har en heterocyklisk ring og er trisubstitueret med methyl- og aminogruupper, hvilket skulle gøre stoffet mindre nedbrydeligt end en usubstitueret benzenring, /23/. Da analysedataene er baseret på specifikke analyser (HPLC), kan det ikke ses, om stoffet nedbrydes til CO_2 og H_2O eller eventuelt blot afspalter en amino- eller methylgruppe og derved mister sin identitet (primær nedbrydning).

Diallymal er strukturelt set også et kompliceret stof, som bl.a. indeholder en heterocyklisk ring og et kvarternært bundet kulstof. Bedømt alene på strukturen må diallymal derfor formodes at være relativt stabilt.

Ved litteraturundersøgelsen er alene fundet data om sulfanilsyres biologiske nedbrydning i standardiserede tests. Disse viser, at stoffet kan nedbrydes, såfremt biomassen kan adapteres (tilvænes) til stoffet, /24/, /25/, /26/. I tests, som simulerer forholdene i biologiske rensningsanlæg, viste sulfanilsyre sig i alle tilfælde nedbrydelig, /24/. I tests, som simulerer forholdene i overfladevand, vistes stoffet kun nedbrydeligt, når podematerialet i forvejen var adapteret til stoffet (præadaptation), mens adaptationen ikke foregik i selve testsystemet, /24/, /26/.

I øvrigt har undersøgelser af nedbrydeligheden af benzensulfonsyrer og substituerede aromatiske aminer og amider vist, at disse for at kunne nedbrydes kræver tilstedeværelse af en adapteret mikroflora, /23/, /27/.

Antal, type og placering af substituentter på en aromaring er afgørende for aromats nedbrydelighed, /7/, /23/.

Sulfanilsyren har, set i den sammenhæng, den simpleste opbygning, og det må formodes, at de øvrige sulfastoffer udviser

nedbrydeligheder, der er mindre eller sammenlignelig med nedbrydeligheden af denne, ligesom de øvrige sulfastoffer også vil kræve tilstedeværelse af en adapteret mikroflora, for at nedbrydningen kan foregå. Der er ligeledes en vis sandsynlighed for, at sulfanilsyre kan optræde som metabolit ved nedbrydningen af de strukturmæssigt mere komplicerede sulfastoffer.

Methylurethan, som ses at være nedbrydelig i sulfaspildevandet, må formodes at kunne dealkyleres under dannelse af acetaldehyd og den ustabile carbaminsyre, som vil dekomponere til kuldioxyd og ammoniak.

5.2.2 Kemisk nedbrydning

Af de kemiske processer formodes hydrolyse at kunne have betydning for nedbrydningen af methylcarbammat (methylurethan) og for sulfonamiderne.

Hydrolyseprocessen foregår hurtigst ved ikke neutralt pH og ved temperaturer, der er højere end normale rensningsanlægstemperaturer.

For sulfadimidin er der fundet en halveringstid ved pH 6,7 og 30 °C på 11 døgn ved en koncentration på 90 mg/l. Hydrolyseprodukterne er bl.a. sulfanilamid, /28/.

Ved lavere temperaturer og højere pH vil hydrolysehastigheden være længere, men eksemplet viser, at hydrolyse kan have betydning for omdannelsen i rensningsanlæg og muligvis også i recipienten.

Det er i /28/ nævnt uden dokumentation, at lys og atmosfærisk oxygen har en positiv virkning på omsætningen af sulfonamider.

5.3 AKKUMULERBARHED

5.3.1 Opkoncentrering i sediment

Uladede hydrofobe organiske stoffer vil i et system med vand og sediment have en tendens til at forlade vandfasen og gå over i sedimentet, /6/.

Der er opstillet korrelationer, som viser en sammenhæng mellem stoffernes P_{ow} og sedimentets indhold af organisk kulstof. Der gælder, at jo større P_{ow} og jo større indhold af organisk kulstof i sedimentet, des større er indholdet af det fordelte stof i sedimentet i forhold til vandfasen.

Korrelationerne gælder kun for uladete stoffer, men kan formodentlig også anvendes for ladede stoffer, hvis man ved et givet pH kun regner med den del, der er på neutral form, /29/.

For ladede stoffer kan ionbytning og udfældning også have betydning, men der er ikke opstillet simple sammenhænge herfor, som muliggør beregning ud fra fysisk-kemiske stofegenskaber.

I tabel 5.3 ses K_p , som er forholdet mellem koncentrationen i sediment og vand, beregnet for de 14 stoffer ud fra korrelationen, /29/:

$$\log K_{oc} = \log P_{ow} - 0,21, \quad r^2 = 1,00$$

$$\text{og } K_p = K_{oc} \cdot oc,$$

hvor oc er brøkdelen af organisk kulstof i sedimentet, oc er her sat til 10%.

Det ses, at ingen af stofferne, selv uden at der er taget hensyn til ionisering - som formindsker sorptionen - synes at vilje optræde i højere koncentration i sedimentet end i vandfasen.

5.3.2 Biokoncentrering

Biokoncentreringsfaktoren (BCF), som for et givet stof og en given akvatisk organisme udtrykker forholdet mellem stoffets

STOFNAVN	pK_a/pK_b	$\log P_{ow}$	K_p (oc ^p = 10%)	BCF
METHYLURETHAN	$pK_a = -1,98$	-0,04	0,06	1,3
AMINOPYRIMIDIN, SULFAT	$pK_a^1 = 8,24$ $pK_a^2 = 5,15$	-2,3	0,0003	0,08
DIALLYMAL	-	1,19	0,95	5,9
SULFANILSYRE	$pK_a^2 = 3,2$	0,06	0,09	1,5
ACETYLSULFANILSYRE	-	0,43	0,17	2,3
ACETYLSULFANILAMID	-	0,03	0,07	1,4
ACETYLSULFAGUANIDIN	-	-0,04	0,06	1,3
SULFANILAMID	$pK_a = 10,4$ $pK_b = 11,6$	-0,89	0,008	0,4
SULFAGUANIDIN	$pK_a = \text{ca. } 10-11$	-1,03	0,005	0,3
SULFANILYLURINSTOF	$pK_a = \text{ca. } 9$	-0,38	0,03	0,8
4,4'-SULFONYL-BIS-BENZAMIN	$pK_b = 13,0$	0,78	0,37	3,5
DISULFANILYLGUANIDIN	-	-0,57	0,02	0,7
SULFAMERAZIN	$pK_a = 7,1$	0,14	0,09	1,6
SULFADIMIDIN	$pK_a^1 = 7,4$ $pK_a^2 = 2,7$	0,27	0,12	1,9

Tabel 5.3:

Beregnete sorptionskonstanter, K_p , (forhold mellem koncentration i sediment og vand ved ligevægt) og biokoncentrationsfaktorer, BCF, (forhold mellem koncentration i ørred og vand ved ligevægt). Desuden ses syrekonstanterne og de benyttede værdier af $\log P_{ow}$.

koncentration i henholdsvis organismen og vandfasen (under ligevægtsforhold), kan beregnes ud fra empiriske sammenhænge mellem BCF og stoffets P_{ow} -værdi. Denne type korrelationer er etableret på baggrund af forsøg med upolære, uladede stoffer, d.v.s. stof-

fer, som i organismen hovedsagelig findes opløst i fedtaflej-
ringer og lipidstrukturer.

I tabel 5.3 er BCF for hvert af de 14 stoffer beregnet på ba-
sis af de fundne oktanol/vandfordelingskoefficienter ved hjælp
af regressionsligningen

$$\log \text{BCF} = 0,542 \cdot \log P_{\text{ow}} + 0,124, \quad r^2 = 0,95$$

Denne korrelation er opstillet på basis af forsøg med optagelse
af organiske stoffer i regnbueørred i et gennemstrømningssystem,
/30/. Regnbueørred er en "fed" fisk og vil derfor give anled-
ning til større BCF-værdier end mindre fede fisk. De herved
bestemte BCF-værdier kan derfor forventes at være miljømæssigt
mere på den "sikre" side end bestemmelser foretaget på grund-
lag af forsøg med mindre fede fisk (f.eks. fathead minnow). Med
de aktuelle værdier af $\log P_{\text{ow}}$ medfører brugen af ovennævnte
korrelation til gengæld en ekstrapolation af anvendelsesområdet
til P_{ow} -værdier, der ligger en del under det område, hvori kor-
relationen er fastlagt. Ved beregningen er der ikke taget hen-
syn til en eventuel ionisering af stofferne i recipienten, hvil-
ket i givet fald vil formindske biokoncentreringen i lipidhol-
digt væv. De fundne BCF-værdier må derfor betegnes som vejle-
dende og som angivelser af størrelsesordenen af biokoncentre-
ringen i bl.a. ørredfisk.

De beregnede BCF-værdier (tabel 5.3) viser, at de fleste af
stofferne vil forekomme i fedtvæv i omtrent samme koncentration
som i den omgivende vandfase. Diallylmal vil dog opkoncentreres
ca. 6 gange. For stofferne sulfanilamid, sulfaguanidin og sul-
fanilylurinstof vil de beregnede BCF-værdier være gældende ved
recipientens pH, mens BCF før de øvrige stoffer på grund af
ionisering i recipienten kan forventes at være mindre end de
beregnete værdier, /31/.

Undersøgelser af opkoncentrering af sulfadimidin i et modeløko-
system viste samme koncentrationer i karpfisk (*Gambusia affinis*)
som i vandfasen (BCF = 1), /32/. Det skal dog bemærkes, at for-
søgene kun har kørt over 3 døgn.

Optagelses- og afgivelseshastigheder af sulfadimidin fra vand i regnbueørred (*Salmo gairdneri*) varierer stærkt med temperaturen, /33/. Den biologiske halveringstid bestemtes til ca. 50 timer ved 7 °C og 25 timer ved 14 °C ved et pH på 6,8. Forholdet mellem optagelses- og afgivelseshastighed er et udtryk for BCF. Ved undersøgelserne med sulfadimidin er optagelseshastigheden undersøgt ved pH = 8 og afgivelseshastigheden ved pH = 6,8. Da pK_a for sulfadimidin er 7,4 og optagelsen er vist at være pH-afhængig, /31/, kan det ikke udelukkes, at en BCF-bestemmelse på dette grundlag vil være usikker.

Fisk er i lighed med en række højere organismer i stand til at acetylere sulfadimidin, og det er vist, at den acetylerede forbindelse, efter at fisken i 192 timer har opholdt sig i rent vand, udgør ca. 8% af det totale sulfaindhold i blodet, og at det procentvise indhold stiger med tiden, /33/. Dette tyder på, at acetylsulfadimidin - formentlig på grund af mindre polaritet - udskilles langsommere end sulfadimidin. Det skal bemærkes, at også binding af sulfastoffer til proteiner i bl.a. blodet kan have betydning for disse stoffers omsætning/ophobning i fisk.

5.4 TOXICITET

5.4.1 Enkeltstoffernes toxicitet

Den indsamlede litteratur har kun givet et sparsomt grundlag for vurdering af de 14 stoffers toxiske egenskaber over for den naturlige flora og fauna i Grindsted å. Der er kun fundet oplysninger om 3 af de 14 stoffer, nemlig:

- sulfanilamid
- sulfamerazin
- sulfadimidin

Disse stoffer har siden 1950-erne været almindeligt anvendt til sygdomsbekæmpelse i dambrug. De fleste litteraturoplysninger omhandler derfor også kun den optagelse og koncentration i blod og væv samt den terapeutiske effekt over for fiskesygdomme,

som følger af at give fiskene sulfastoffer som en bestanddel af foderet. Kun i enkelte tilfælde er optagelse direkte fra vandet belyst, ligesom toksiske effekter over for fisk og andre ferskvandsorganismer er meget lidt undersøgt.

Sulfonamidens skadevirkninger over for fisk vil generelt kunne være følgende, /34/, /35/:

- ændrede vækstforhold
- nyreskader
- sterilitet
- øjenskader
- arterieskader
- persistens i væv
- smagsproblemer

I enkelte tilfælde er der ved laboratorieundersøgelser forekommet forøget dødshyppighed blandt forsøgsfisk, /36/. Persistensen i fiskenes væv kan - foruden smagsproblemer - forårsage, at resistente bakteriestammer får mulighed for at udvikle sig og sprede sig til andre områder (f.eks. ørredbrug) og her forårsage epidemiske sygdomme, som ikke umiddelbart kan behandles med traditionelle præparater.

De 14 stoffer har generelt antibakterielle/antimikrobielle effekter, /4/, og må derfor antages at kunne hæmme den mikrobiologiske omsætning i Grindsted å, såfremt de forekommer i tilstrækkeligt høje koncentrationer.

Nedenfor gennemgås litteraturoplysningerne vedrørende de 3 ovennævnte stoffers optagelse i fisk og deres toksiske virkning over for akvatiske organismer. Et resumé findes i tabel 5.4.

Sulfanilamid

Ved at indgive regnbueørred sulfanilamid med foderet i en mængde på 200 mg/kg fisk fandt McCarthy et al., /37/, at koncentrationen af sulfanilamid i fiskenes blod i løbet af 12 timer steg til 13 mg/100 ml. I løbet af 48 timer faldt koncentrationen til

4 mg/100 ml og blev på dette niveau, indtil forsøget afsluttedes efter 96 timer. Stoffet blev således ikke fuldstændig elimineret fra fiskene under forsøget, der gennemførtes ved 13 °C og pH = 7,2.

Der findes kun få direkte oplysninger om bivirkninger på fiskene. I /37/ nævnes det dog, at der optræder en række uønskede bivirkninger, når der behandles for fiske sygdomme med sulfamider i ovennævnte mængder. Yderligere angives det i /31/, at ved lavt pH (pH = 4) døde fisk udsat for sulfanilamid i en koncentration på 400 mg/l efter 6 - 12 timers forløb, mens fisk i kontrolbassiner uden sulfanilamid døde efter 12 - 20 timers forløb.

Regnbueørreders optagelse af sulfanilamid direkte fra vandet (400 mg sulfanilamid/l) er i /31/ beskrevet for forskellige pH-værdier. Mellem pH = 6 og pH = 10 påvirkede pH ikke optagelsen i væsentlig grad. Efter 96 timer var koncentrationen i blodet ca. 6 mg/100 ml, mens den i vævet var ca. 3 mg/100 ml homogeniseret væv.

Den antibakterielle virkning af sulfanilamid er undersøgt over for fiskepatogene bakterier, /34/. De mindste koncentrationer, der gav væksthæmmende effekter, var for henholdsvis

-	<i>Pseudomonas</i> sp.	25 - 100 mg/l
-	<i>Aeromonas punctata</i>	1 - 3 mg/l
-	<i>Aeromonas salmonicida</i>	0,8 - 3 mg/l
-	<i>Vibrio anguillarum</i>	1 - 1,5 mg/l

Sulfanilamid blev i disse forsøg givet sammen med flere hjælpestoffer, hvis formål var at forøge virkningen af sulfanilamid. Der vil derfor næppe forekomme hæmmende effekter af sulfanilamid ved koncentrationer på under 1 mg/l.

Sulfamerazin

Sulfamerazin er det af stofferne, som der foreligger flest oplysninger om med hensyn til optagelse, giftighed og terapeutisk

effekt. Dette skyldes, at stoffet er et af de første og almindeligst anvendte sulfonamider til behandling af fiskesygdomme, /38/. Sulfamerazin synes at være det sulfonamid, der absorberes hurtigst og bedst ved oral dosering. Maksimal koncentration i fiskenes væv forekommer efter 5 - 6 dage med daglig tilførsel, /35/. Ved en enkelt dosis på 200 mg/kg fisk steg koncentrationen i blodet hos regnbueørred ifølge /37/ fra 0 til 9 mg/100 ml blod på 11 timer. Herefter faldt koncentrationen hurtigt til omkring 7 mg/100 ml, hvor den holdt sig indtil forsøgets afslutning efter 96 timer.

Ifølge /39/ vil de højeste koncentrationer forekomme i blod og lever, mens koncentrationer på ca. 87% og 59% af koncentrationen i blodet vil kunne findes i henholdsvis nyrer og væv. Dette gælder for en række forskellige ørredarter. I /39/ er det desuden fundet, at stigende dosis medfører stigende vævskoncentration i ørred, således at der ved en dosis på 100 mg/kg fisk/døgn fandtes en vævskoncentration på 5 mg/100 g, mens der ved en dosis på 300 mg/kg fisk/døgn fandtes en vævskoncentration på 8 - 10 mg/100 g. Snieszko & Friddle, /39/, angiver desuden, at desto mindre fødeindtag, fiskene har, desto højere vævs- og blodkoncentrationer vil der forekomme ved samme dosis.

Efter anvendelse af sulfamerazin i forbindelse med dambrug anbefales en karentænetid på 3 dage, /35/. I /40/ anføres, at sulfonamidkoncentrationen i fiskevæv, som anvendes til konsum, bør være nul.

Smith et al., /41/ skriver, at man i tidlige undersøgelser af sulfamerazin ikke havde fundet væksthæmmende eller akut toksiske effekter. Forfatterne har dog selv fundet forhøjet dødsrate ved dosering af 220 mg/kg ørred. Effekten afhænger af fiskenes størrelse og vandets temperatur, men langtidseksponering kan medføre nyreskader og sterilitet, /35/. Desuden angives ørred-yngel at blive væksthæmmet, mens væksten af voksne regnbueørreder sædvanligvis ikke hæmmes ved anvendelse af terapeutisk almindelige doser (200 mg/kg fisk), /38/.

Det kunne forventes, at sulfamerazin vil kunne påvirke de mikrobielle processer i recipienten. Collins et al., /42/, fandt dog eksempelvis, at nitrifikationen ikke blev hæmmet ved koncentrationer af sulfamerazin på 50 mg/l.

McCarthy et al., /34/, har undersøgt effekten over for fiskepatogene bakterier. De mindste koncentrationer af sulfamerazin, der gav væksthæmmende effekter, var for henholdsvis

- Pseudomonas sp.	50 - 100 mg/l
- Aeromonas punctata	0,6 - 1,5 mg/l
- Aeromonas salmonicida	0,6 - 0,8 mg/l
- Vibrio Anguillarum	0,5 - 0,8 mg/l

Sulfamerazin blev givet sammen med hjælpestoffer, som skulle forøge virkningen af stoffet. Der vil derfor næppe forekomme toksiske effekter i recipienten ved koncentrationer på under 0,5 mg/l.

Sulfadimidin

En vurdering af sulfadimidins effekter i et modeløkosystem er givet i /32/. Stoffets effekt er angivet som dødelig koncentration for 50% af en population (LC_{50}) af grønalgen *Oedogonium cardiacum*, vandloppen *Daphnia magna*, myggelarven *Culex pipiens*, blæresneglen *Physa* sp. og tandkarpen *Gambusia affinis*. For alle disse organismer er LC_{50} fundet at være større end 10 mg/l efter eksponering i 3 døgn.

Den biologiske halveringstid og tidsrummet for 90% elimination af sulfadimidin fra regnbueørred er i /33/ fundet til $t_{\frac{1}{2}} = 52$ ved 7 °C henholdsvis 25 timer ved 14 °C og $t_{90\%} = 172$ timer ved 7 °C henholdsvis 82 timer ved 14 °C.

Amend et al., /36/, har hos unge laksefisk fundet koncentrationer i blodet på 15 - 21 mg/100 ml efter en dosis i foderet på 5 - 10 g/kg fisk/døgn i 6 dage. To dage efter doseringens ophør var sulfadimidin næsten elimineret fra blodet (2 mg/l). Ved

fodringsforsøg, hvor der blev givet 5 g sulfadimidin/kg fisk/døgn, døde 70% af fiskene over en 30 dages periode, /36/. Dødsfaldene indtraf i de sidste 2 uger af forsøget og skyldtes svampeangreb af gællerne. Direkte akut toksisk effekt i form af dødsfald observeredes ikke, da fiskene ikke spiste foderet, når koncentrationen var over 50 g/kg fisk/døgn, men svampeangrebene på gællerne kunne med stor sandsynlighed relateres til indholdet af sulfadimidin i foderet.

Ved eksponering af regnbueørred for vand med ca. 1 g sulfadimidin/l er der efter 72 timer fundet koncentrationer i blodet på 80 - 100 mg/l og 110 - 130 mg/l ved henholdsvis 7 og 14 °C og pH = 8, /33/. Imidlertid angives det i /31/, at optagelsen er afhængig af vandets pH. Med stigende pH (fra 6 til 10) falder koncentrationen i såvel blod som i væv i regnbueørred. Efter 96 timers eksponering for vand med 650 mg sulfadimidin/l var koncentrationen i ørreders blod ca. 170 mg/l ved pH = 6 og ca. 125 mg/l ved pH = 10. De tilsvarende vævskoncentrationer var henholdsvis 100 mg/l og 65 mg/l.

Kun ved lavt pH (= 4) er der i /31/ rapporteret om forøget dødsrate for regnbueørred udsat for 650 mg sulfadimidin/l. Fiskene døde alle efter 6 - 12 timers eksponering, mens kontrolfisk i vand uden sulfadimidin først døde efter 12 - 20 timer ved pH = 4.

De antibakterielle effekter er af Amend et al., /36/, undersøgt ved 18 °C over for bakterierne *Aeromonas salmonicida* og *Cytophaga psychrophila*. De mindste effektkoncentrationer fandtes at være mellem 25 og 150 mg/l.

5.4.2

Det samlede spildevands toxicitet

VKI har to gange gennemført økotoxikologiske undersøgelser af spildevand fra GP.

Ved den første af disse undersøgelser, /3 /, fandtes, at prøver fra virksomhedens rensningsanlæg havde begyndende akut toksiske effekter på krebsdyret *Daphnia magna* efter 48 timer ved ca. 30 ganges fortynding. Over for brakvandskrebsdyret *Nitrocra*

spinipes forekom begyndende akutte effekter ved 50 - 60 ganges fortynding. Kroniske effekter over for kiselalger kunne registreres ved koncentrationer svarende til 30 - 70 ganges fortynding ved henholdsvis pH = 7 og pH = 8.

Ved den anden undersøgelse, /43/, kunne der ikke konstateres akut toksiske effekter ved fortyndinger på over 10 gange. Prøverne bestod af en blanding af afløb fra rensningsanlæg uden sulfaspildevand og afløb fra sulfarensningsanlæg og kan derfor ikke umiddelbart sammenlignes med de i /22/ angivne analyseresultater.

5.4.3 Oversigt

I tabel 5.4 ses en oversigt over de dosis-respons sammenhænge, som er fundet såvel ved litteraturundersøgelsen for enkeltstoffer som ved økotoxikologiske screeningsundersøgelser.

6. VURDERING AF SKÆBNE OG EFFEKTER I RENSNINGSANLÆG OG RECIPIENT

6.1 VURDERINGSGRUNDLAG

I de følgende afsnit skal skæbne og effekt af de 14 indholdsstoffer i spildevandet i videst muligt omfang søges vurderet i relation til den forventede fremtidige udledningssituation. Grundlaget for vurderingen er dels den ovenfor beskrevne litteraturgennemgang, dels nogle forudsætninger vedrørende udledningen. Disse forudsætninger er beskrevet i dette afsnit, således at konsekvenserne af eventuelle ændringer af disse relativt let vil kunne overskues. Som tidligere bemærket er den mængde af direkte information om de 14 undersøgte stoffer, som er fremkommet ved litteratursøgningen, ret sparsom. I de tidligere afsnit er der derfor foretaget en del beregninger og skøn over relevante stofegenskaber. Forudsætningerne for disse beregninger er anført i de pågældende afsnit.

STOF	KONCENTRATION/DOSIS	EFFEKT	KONCENTRATION HOS LAKSEFISK I		REF.	MINDSTE REGISTREREDE EFFEKT-KONCENTRATION
			BLOD	VÆV		
SULFANILAMID	200 mg/kg fisk	Uspecificerede bivirkninger forekom	130 mg/l		/37/	
	400 mg/l	Forøget dødelighed ved pH = 4	60 mg/l (pH = 6 - 10)	30 mg/l	/31/	
	≤ 1 mg/l	Ingen bakteriel effekt			/34/	1 mg/l
SULFAMERAZIN	200 mg/kg fisk		90 mg/l		/37/	
	100 mg/kg fisk/dag		~ 84 mg/l*	50 mg/kg	/36/	
	300 mg/kg fisk/dag		~ 150 mg/l*	80-100 mg/kg	/36/	
	220 mg/kg fisk	Forhøjet dødsrate hos ørred			/41/	
	0,5 mg/l	Ingen bakteriel effekt			/34/	0,5 mg/l
SULFADIMIDIN	> 10 mg/l (3 døgn)	LC ₅₀ for alge, krebsdyr, insekt, snegl og fisk			/32/	
	5-10 g/kg fisk/døgn i 6 døgn		150-210 mg/l		/36/	
	5 g/kg fisk/døgn i 30 døgn	70% dødelighed				
	1000 mg/l (pH = 8)		80-100 mg/l (7 °C)		/33/	
			110-130 mg/l (14 °C)			
	650 mg/l (pH = 6) (pH = 10)		170 mg/l	100 mg/l	/31/	
	650 mg/l (pH = 4)	Forhøjet dødsrate hos ørred	125 mg/l	65 mg/l		
25-150 mg/l	Mindste effekt-koncentration for bakteriel væksthæmning			/36/	25 mg/l	
SAMLET SPILDEVAND	10 gange fortynding	Ingen akut toxicitet over for Daphnia magna			/43/	10 gange fortynding** (akut)
	30 gange fortynding	Akut effekt på Daphnia magna			/3/	30-70 gange fortynding (kronisk)
	50-60 gange fortynding	Akut effekt på Nitocra spinipes				
	30-70 gange fortynding	Kronisk effekt på Nitzschia palea				

* Beregnet på grundlag af data fra artiklen.

** I undersøgelsen fra 1983 er der fundet akutte toksikologiske effekter ved 30-60 gange fortynding af spildevand. Disse effekter kunne tilskrives ved forhøjet ammoniakindhold og havde sandsynligvis ikke noget med de aktuelle stoffer at gøre; derfor er resultatet af undersøgelsen fra 1984 benyttet for akut toxicitet.

Tabel 5.4:

Dosis-respons oplysninger fra litteraturen og tidligere undersøgelser.

Fra GP oplyses det, at der i den fremtidige situation kan forventes udledt ca. 1000 m³ spildevand pr. døgn fra sulfarensningsanlægget. Dette spildevand opblandes inden udledningen til Grindsted å med yderligere 1000 m³ spildevand pr. døgn fra det andet rensningsanlæg. Det oplyses, at sidstnævnte spildevand i praksis stort set ikke vil indeholde sulfonamider. Det oplyses endvidere, at screeningsanalysen af vandet fra pilotrensningsanlægget kan antages at angive værdier, der er repræsentative for den fremtidige udledning af rensset sulfaspildevand, /22/. På dette grundlag er der i tabel 6.1 opstillet en oversigt over de koncentrationer af de 14 undersøgte stoffer, som kan forventes udledt til Grindsted å i den samlede spildevandsstrøm på 2000 m³/døgn. Tabellen viser desuden de pr. døgn udledte stofmængder. For methy lurethan, aminopyrimidin og diallymal er koncentrationerne i det ikke-sulfaholdige spildevand sat til de værdier, som er målt i laboratorierensningsanlæg med lav sulfafødnings, /22/.

Det oplyses, at medianminimumsvandføringen i Grindsted å omkring udledningsspunktet er ca. 1 m³/s. Med denne værdi som grundlag fås efter opblanding af den udledte spildevandsmængde på 2000 m³/døgn (= 0,023 m³/s) med åvandet en fortynding af spildevandet på ca. 43 gange.

De resulterende stofkoncentrationer efter fuld opblanding af spildevandet i åvandet er vist i tabel 6.1.

Der eksisterer ingen danske eller internationale grænseværdier for de undersøgte stoffer. Olaf Thomsen, GP, angiver dog, med /44/ som kilde, bl.a. følgende sovjetiske grænseværdier, som formentlig er gældende for såvel recipientvand som spildevand og drikkevand:

<u>STOF</u>	<u>GRÆNSEVÆRDI</u>
Phenol	1 µg/l
Methylbenzoat	1 µg/l
Diphenylguanidin	1 mg/l
Sulfanilamid	<u>0,5 mg/l</u>
Sulfaguanidin	<u>0,01 mg/l</u>
Sulfathiazol	1,0 mg/l
Sulfadimezin	1,0 mg/l
Pyridin	0,2 mg/l

STOFNAVN	FORVENTET KON- CENTRATION I UDLØB TIL GRINDSTED Å mg/l	FORVENTET UD- LEDT MÆNGDE PR. DØGN kg	FORVENTET KONCENTRATION I GRINDSTED Å mg/l
METHYLURETHAN	6	12	0,14
AMINOPYRIMIDIN, SULFAT	< 5	(<10)	< 0,12
DIALLYMAL	< 1	(< 2)	< 0,02
SULFANILSYRE	< 0,1	(< 0,2)	< 0,002
ACETYLSULFANILSYRE	< 0,1	(< 0,2)	< 0,002
ACETYLSULFANILAMID	< 0,1	(< 0,2)	< 0,002
ACETYLSULFAGUANIDIN	-	-	-
SULFANILAMID	1,2	2,3	0,03
SULFAGUANIDIN	1,9	3,7	0,04
SULFANILYLURINSTOF	22	44	0,51
4,4'-SULFONYL-BIS-BENZAMIN	-	-	-
DISULFANILYLGUANIDIN	38	76	0,88
SULFAMERAZIN	1,7	3,4	0,04
SULFADIMIDIN	< 0,1	(< 0,2)	< 0,002

Tabel 6.1:

Skøn over udledte stofkoncentrationer og stofmængder, baseret på screeningsanalyser af afløb fra pilotrensningsanlæg, /22/, samt en udledning på 1000+1000 m³/døgn. Desuden ses forventede koncentrationer i Grindsted å efter opblanding.

6.2 STOFFERNES SKÆBNE I RENSNINGSANLÆG

I rensningsanlæg vurderes de vigtigste fjernelsesprocesser for stofferne i sulfaspildevandet at være nedbrydning, herunder specielt mikrobiel nedbrydning.

Vurderet på basis af GP's rensningsforsøg må alle sulfastofferne samt methylurethan og aminopyrimidin, sulfat formodes at kunne nedbrydes, omend nedbrydningsgraden ikke kan fastslås

for acetylsulfaguanidin og 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin. Den konstaterede dannelse af disulfanilylguanidin kan dog betyde, at nedbrydningsgraden for nogle af sulfonamiderne er overestimeret. Det kan ikke fastslås, om diallymal nedbrydes biologisk i GP's pilot- eller laboratorieanlæg, men stoffets struktur tyder på, at det kan være ret stabilt. Den kemiske nedbrydning - især hydrolyse - kan have betydning for fjernelsen af sulfonamiderne og methyleurethan, men analyser af TOC i ind- og udløb ved GP's pilotanlæg indikerer, at nedbrydningen primært er biologisk.

Det bemærkes, at det ikke på basis af de beskrevne resultater af GP's forsøg er muligt at afgøre, om stofferne i sulfaspildevandet altid vil udvise samme høje rensningsgrad.

Processer som sorption og fordampning spiller sandsynligvis kun en marginal rolle for stoffernes skæbne i rensningsanlæg. Stofferne har alle meget små værdier af $\log P_{ow}$ (se tabel 5.1), og det er vist, at stoffer med $\log P_{ow}$ under ca. 1 ikke sorberes til slam i betydelig grad, /14/, /15/. Ydermere har alle stofferne ret høje kogepunkter, samtidig med at de fleste er ret vandopløselige (se tabel 5.1). Det er vist, at stoffer med kogepunkt over ca. 150 °C praktisk taget ikke fjernes fra rensningsanlæg ved fordampning, /45/, /46/, /47/, /48/.

6.3

STOFFERNES SKÆBNE I RECIPIENTEN

På grund af det lave fordelingsforhold mellem oktanol og vand, P_{ow} , for samtlige stoffer og den heraf følgende lave sorptionskonstant, K_p , (se tabel 5.3) kan ingen af stofferne forventes at findes i højere koncentrationer i sedimentfasen end i vandfasen.

Biokoncentreringsfaktorerne, BCF, er ligeledes små for samtlige 14 stoffer (se tabel 5.3), og af disse kan kun diallymal og 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin forventes at findes i svagt forhøjede koncentrationer (i forhold til koncentrationen i vandfasen) i lipid- og fedtvæv i fedtrige fisk som f.eks. ørreder.

Sulfastofferne vil således ikke primært være at finde i lipid- og fedtvæv, men kan derimod findes bundet til proteiner i f.eks. blod. Stofferne kan afgives fra fiskenes blod, selv om denne proces i nogen grad hæmmes af acetylering.

Da stofferne på grund af høje kogepunkter alle har et lavt damptryk ved typiske recipienttemperaturer, og da de næsten alle er ret vandopløselige, formodes fordampning selv fra lavvandede områder kun at spille en meget lille rolle for fjernelse af stofferne fra vandfasen.

Alt i alt betyder dette, at de 14 stoffer i helt overvejende grad vil være at finde i vandfasen efter udledningen til Grindsted å. Stoffernes videre skæbne er således bestemt af nedbrydningsforholdene i vandfasen samt af de hydrologiske forhold, som styrer stoffernes transport med vandfasen.

Sulfonamider kan hydrolyseres i vand, men det foreliggende materiale giver ikke tilstrækkeligt grundlag for vurdering af processens betydning for omdannelse af stofferne i Grindsted å. Generelt er typiske recipienttemperaturer og pH-værdier ikke specielt gunstige for hydrolysen, som foregår hurtigst ved ikke-neutrale pH-værdier og høje temperaturer.

Det kan ikke udelukkes, at fotokemisk nedbrydning kan have en vis betydning for omdannelsen af sulfonamiderne i recipienten. En forudsætning herfor er, at de kan optage tilstrækkelig energi ved bølgelængder over 290 nm (se afsnit 4.2). Dette opfyldes bl.a. af sulfanilamid, som har absorptionsmaksimum ved henholdsvis 257 nm og 313 nm, /4/. Der foreligger ikke tilstrækkeligt materiale til en vurdering af processens kvantitative betydning.

Som omtalt i afsnit 5.2.1 kræver biologisk nedbrydning af sulfonamiderne tilstedeværelse af en adapteret mikroorganismeflora. Adaptationsforholdene er sjældent gunstige i recipienter, undtagen på sedimentoverflader og fastsiddende biofilm, /49/. Det er dog vist, at også mikroorganismene i vandfasen i flodvand nedstrøms kommunale rensningsanlæg i nogle tilfælde er adapteret til hurtigt at nedbryde visse detergenter, /50/. Mens stof-

ferne i de koncentrationer, de tilledes Grindsted å, næppe vil hæmme mikroorganismernes bionedbrydelighedsevne, kan koncentrationerne samtidig være så lave, at der ikke foregår nogen adaptation, /51/. Der er således så mange uafklarede spørgsmål, at det ikke på grundlag af det foreliggende materiale er muligt at afgøre, om stofferne i sulfaspildevandet vil kunne nedbrydes i vandfasen i Grindsted å eller i Ho bugt, hvori åsystemet udløber.

6.4 STOFFERNES TOXISKE EFFEKTER

Som det fremgår af afsnit 5.4, foreligger der kun oplysning om toxiciteten af 3 ud af de 14 stoffer, som er omfattet af denne kemikalieinventering. Da såvel strukturen som de funktionelle grupper kan have stor og ofte uforudsigelig betydning for stoffers toksiske egenskaber, kan der i det følgende kun foretages en egentlig vurdering for de stoffer, for hvilke der foreligger oplysninger.

6.4.1 Enkeltstoffer

Sulfanilamid

Som det fremgår af tabel 6.1, vil der kunne forventes en koncentration på ca. 0,03 mg sulfanilamid/l i Grindsted å som følge af udledning fra GP's rensningsanlæg. Ingen af de i litteraturen beskrevne forsøg er gennemført ved så lave koncentrationer.

Ved koncentrationer i vandet på 400 mg/l er der registreret toksiske effekter på fisk, /31/, /37/. De aktuelle koncentrationer, der vil kunne forekomme i Grindsted å, er imidlertid ca. 10.000 gange mindre, hvorfor sulfanilamiden i vandet ikke skønnes at ville have nogen effekt på fisk i åen.

Da der ikke foreligger toksikologiske oplysninger om sulfanilamids effekt på ferskvandsplanter eller på nogle af de mindre dyr, der lever i åen (f.eks. alger, insekter, orme, snegle, muslinger), kan dette ikke vurderes nærmere.

I afsnit 5.4 blev det på baggrund af /34/ vurderet, at mikrobielle effekter af sulfanilamid ikke ville forekomme ved koncentrationen ≤ 1 mg/l. På baggrund af de ovenfor beregnede koncentrationer i Grindsted å på 0,03 mg/l er det ikke forventeligt, at den planlagte udledning af sulfanilamid vil have væsentlige effekter på mikroorganismer.

Som det fremgår af tabel 5.4 er den lavest registrerede effekt-koncentration i den gennemgåede litteratur fundet til 1 mg sulfanilamid/l. Der er i afsnit 6.1 refereret en sovjetisk grænseværdi på 0,5 mg/l med henvisning til /44/. Formentlig gælder denne værdi drikkevand. Effektkoncentrationen på 1 mg/l virker på denne baggrund rimelig.

Det vil på baggrund heraf og ud fra tabel 6.1 være tilstrækkeligt med en fortynding i Grindsted å af spildevandet på 1,2 gange for at komme under denne effektkoncentration.

Sulfamerazin

Af tabel 6.1 fremgår det, at der vil kunne forventes en koncentration på 0,04 mg sulfamerazin/l i Grindsted å som følge af udledningen fra GP's rensningsanlæg.

I de i afsnit 5.4 omtalte undersøgelser er der gennemført forsøg, hvor fisk er blevet udsat for sulfamerazin via foderet og ikke via vandet. De doser, der med foderet er blevet givet til fisk, må antages at være så store, at det har resulteret i blod- og vævskoncentrationer væsentlig højere end de koncentrationer, der vil kunne forventes i fisk, der udsættes for vand med 0,04 mg sulfamerazin/l.

Hvorvidt der vil kunne opstå langtidseffekter, kan ikke afgøres med sikkerhed, men det er ikke sandsynligt, at der vil kunne registreres akutte effekter på fisk i åen.

Effekter på planter og mindre dyr (invertebrater) i Grindsted å kan ikke vurderes på grund af manglende oplysninger.

Som angivet i afsnit 5.4 vil der ikke forventes effekter på mikroorganismer af sulfamerazin ved koncentrationer $\leq 0,5$ mg/l. De beregnede koncentrationer vil derfor ikke forventes at have betydning for den mikrobielle omsætning i Grindsted å.

Den lavest registrerede effektkoncentration i den gennemgåede litteratur er således 0,5 mg/l, jvf. tabel 5.4. Det vil på denne baggrund og ud fra koncentrationen i spildevandet angivet i tabel 6.1 være tilstrækkeligt at fortynde spildevandet 3,4 gange for at komme under denne effektkoncentration.

Sulfadimidin

Af tabel 6.1 fremgår det, at sulfadimidin vil forventes at forekomme i en koncentration på $< 0,002$ mg/l i Grindsted å som følge af udledningen fra GP's rensningsanlæg.

Som for de to ovenfor omtalte stoffer er der i den gennemgåede litteratur ikke beskrevet forsøgsresultater, der angiver effekten af sulfadimidin ved så lave koncentrationer. Ved vandkoncentrationer på 650 - 1000 mg/l forekom koncentrationer i blodet hos regnbueørred, som forårsagede væksthæmning og forhøjet dødsrate, /31/, /33/, /36/. Dette er mere end 1100 gange den koncentration, der kan forventes i Grindsted å. Endvidere fremgår det af afsnit 5.4, at en koncentration på > 10 mg/l ikke var dødelig for 50% af en forsøgspopulation (LC_{50}) af såvel en alge, et krebsdyr, et insekt, en snegl og en fisk. For bakterier blev de mindste effektkoncentrationer fundet til mellem 25 og 150 mg/l. På grundlag heraf vurderes det, at de aktuelle koncentrationer ikke vil have nogen akut dødelig effekt på livet i Grindsted å. Hvorvidt der imidlertid kan blive tale om langtidseffekter, er det ikke muligt at afgøre med sikkerhed på det eksisterende grundlag.

Den lavest registrerede effektkoncentration i den gennemgåede litteratur er således 25 mg/l. På grundlag af de beregnede koncentrationer i spildevandet angivet i tabel 6.1 ses det, at koncentrationen i spildevandet selv uden fortynding er mindre end den koncentration, der giver effekter. Det vil derfor ikke være nødvendig med yderligere fortynding for at komme under denne effektkoncentration.

6.4.2 Det samlede spildevand

Ved vurdering af en udledning af en gruppe beslægtede stoffer kan det være rimeligt at addere disse stoffers effekter. En nødvendig fortynding for at undgå effekter i recipienten vil kunne beregnes ved

$$\frac{C_1}{EC_1} + \frac{C_2}{EC_2} + \frac{C_3}{EC_3} + \dots + \frac{C_n}{EC_n} = \text{samlet fortynding}$$

hvor C er koncentration af stoffet i spildevandet og EC er mindste effektkoncentration for stoffer 1, 2, 3,, n.

For de tre stoffer, der foreligger oplysninger om, giver en sådan beregning:

$$\frac{1,2}{1,0} + \frac{1,7}{0,5} + \frac{<0,1}{25} = 4,6 \text{ gange}$$

Der mangler imidlertid oplysninger vedrørende de fleste af de stoffer, som denne kemikalieinventering behandler. Fortyndingen på 4,6 gange må derfor betegnes som en absolut mindste fortynding, der må kræves, for at undgå effekter på miljøet i Grindsted å. For at tage højde for, at det måske ikke er de mest følsomme organismer, stofferne er testet overfor, bør der anvendes en sikkerhedsfaktor. Anvendes i dette tilfælde 10 som sikkerhedsfaktor, fås et fortyndingskrav på ca. 46 gange for at undgå effekter i Grindsted å. Ved opblanding med åens vand opnås en fortynding på ca. 43 gange (se afsnit 6.1).

Den toksikologiske virkning af de øvrige stoffer, af hvilke nogle forekommer i betydelig større koncentrationer end de 3 her medtagne, kan ikke umiddelbart beskrives ud fra litteraturoplysninger. For et enkelt af stofferne - sulfaguanidin - er tidligere refereret en sovjetisk grænseværdi på 0,01 mg/l, /44/. Formodentlig gælder denne værdi drikkevand og kan ikke direkte relateres til toxisk effektkoncentration. Skulle denne grænseværdi overholdes i Grindsted å, ville det kræve en fortynding på 190 gange.

I tidligere undersøgelser, /3/, /43/, er toxiciteten af spildevandsprøver fra GP undersøgt, jvf. afsnit 5.4.2. Disse prøver udviste akutte toksiske effekter, der kunne relateres til stoffer af samme type som de her behandlede ved fortyndinger på op til 10 gange. Tilsvarende blev der registreret kroniske toksiske effekter ved fortynding på op til 30 - 70 gange, afhængigt af pH.

Det foreliggende materiale tyder på, at der mindst kræves en fortynding på ca. 70 gange, for at der ikke skal kunne forekomme nogen væsentlige miljøeffekter. En sådan konklusion er dog behæftet med stor usikkerhed, idet der mangler et vurderingsgrundlag for de fleste af stofferne.

Såfremt vurderingsgrundlaget skal styrkes, vil yderligere analyser af afløbsvand fra pilotanlægget og tilhørende økotoxikologiske tests formentlig give det største udbytte. Også opblandingsforholdene i Grindsted å kunne eventuelt belyses bedre.

7. KONKLUSION

Litteraturundersøgelsen har kun tilvejebragt ret få konkrete oplysninger om de 14 stoffer, som er omfattet af kemikalieinventeringen. Om flere af stofferne er der praktisk taget ingen data fundet. De fleste af stofferne er imidlertid nært beslægtede, og med udgangspunkt i deres struktur har det derfor for de fleste enkeltstoffers vedkommende været muligt at foretage kvalitative og semikvantitative beregninger og vurderinger af nogle af deres miljømæssige egenskaber. I vurderingsgrundlaget indgår desuden resultater af GP's pilot- og laboratorierensningsforsøg med spildevand indeholdende bl.a. de 14 stoffer samt nogle økotoxikologiske screeningsundersøgelser af blandingsprøver, hvori ovennævnte spildevand har indgået.

Det antages, at sulfaspildevandet fra det fremtidige sulfarensningsanlæg udledes i en mængde på $1000 \text{ m}^3/\text{døgn}$ og inden udledningen til Grindsted å opblandes med en yderligere spildevands-

?

mængde på $1000 \text{ m}^3/\text{h}$. Herved vil den samlede udledning på $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ efter opblanding med åens vand blive fortyndet ca. 43 gange, forudsat at åens vandføring kan antages at være $1 \text{ m}^3/\text{s}$.

På denne baggrund kan der drages følgende konklusioner:

- Ved GP's rensningsforsøg er der fundet rensningsgrader på 95 - 99% for methylurethan, aminopyrimidinsulfat og alle sulfonamiderne undtagen sulfanilylurinstof, acetylsulfaguanidin, 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin og disulfanilylguanidin. Sulfanilylurinstof nedbrydes 59 - 66%, mens nedbrydningsgraden for acetylsulfaguanidin og 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin ikke kan fastslås. På grundlag af en strukturanalyse vurderes de to sidstnævnte stoffer dog som værende nedbrydelige. Disulfanilylguanidin dannes i rensningsanlægget, hvorfor rensningsgraden af de andre sulfastoffer kan være overestimeret. Diallymal skønnes på grundlag af en strukturanalyse at være stabilt.
- Rensningen i rensningsanlægget skyldes primært biologisk nedbrydning af stofferne, idet kemisk hydrolyse dog også kan tænkes at indgå. Det formodes ikke, at stofferne vil opkoncentreres i slamfasen, ligesom de ikke forventes at blive strippet ud af vandfasen ved beluftningen.
- Efter udledning til Grindsted å forventes ingen af stofferne at ville opkoncentreres i sedimentet. Kun diallymal og 4,4'-sulfonyl-bis-benzamin har egenskaber, som muliggør en mindre opkoncentrering i lipid- og fedtvæv i akvatiske organismer. Sulfastofferne kan derimod bindes til proteiner, f.eks. i blod, men de kan igen afgives herfra, eventuelt dog hæmmet af acetylering.
- De 14 undersøgte stoffer vil efter udledningen til Grindsted å primært være at finde i vandfasen, og transportforholdene vil afhænge af vandmassernes bevægelse.
- Stoffernes biologiske omdannelse i Grindsted å og senere Ho bugt vil afhænge af muligheden for dannelse af en til-

vænnet mikroflora, hvilket alene kan vurderes efter udførelse af undersøgelser. Det er muligt, at hydrolyse og eventuelt også fotokemisk nedbrydning kan have mindre betydning for omdannelsen af stofferne i Grindsted å.

- Kun for 3 af de 14 stoffer er der fundet effektgrænser baseret på toxicitet over for mikroorganismer. For 2 stoffer er der fundet sovjetiske grænseværdier for koncentrationen i vand (drikkevand/recipientvand). De fundne værdier er følgende:

	Effektgrænse	Sovjetisk grænseværdi
Sulfanilamid	1 mg/l	0,5 mg/l
Sulfaguanidin	-	0,01 mg/l
Sulfamerazin	0,5 mg/l	-
Sulfadimidin	25 mg/l	-

- Koncentrationerne i det spildevand, som tænkes udledt til Grindsted å, er for sulfanilamid 1,2 gange større, for sulfamerazin 3,4 gange større og for sulfadimidin mere end 250 gange mindre end de fundne effektgrænser.
- Regnes stoffernes effekter additive, er minimumskravet til fortynding af spildevand med kun disse 3 stoffer i alt 4,6 gange. Effekten af de øvrige stoffer og stoffernes indbyrdes samspil er ukendt. Undersøgelser af spildevandsprøver fra pilot- og laboratorierensningsforsøg antyder, at størrelsesordenen af minimumskravet til fortynding af spildevandet med åvand er 10 gange for at undgå akutte toksiske effekter og 30 - 70 gange for at undgå kroniske effekter.

8. REFERENCER

- /1/ Grindsted Products A/S:
Oversigt over screeningsanalyser, GPG's spildevandssystem.
Oktober 1983.
- /2/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV:
Oplæg til Grindsted Products A/S vedrørende
kemikalieinventering af indholdsstoffer i spildevandsstrøm-
me og rensset spildevand.
Hørsholm, 25. april 1984.
- /3/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV:
Spildevandskarakterisering. Økotoksikologisk screenings-
undersøgelse af to spildevandsprøver.
Rapport til Grindsted Products A/S.
Hørsholm, 30. november 1983.
- /4/ Windholz, M. (Ed.):
The Merck Index. 10th Edition.
Merck & Co. Inc., Rahway, N.J., USA, 1983.
- /5/ Roberts, J.R. et al:
A Screen for the Relative Persistence of Lipophilic Organic
Chemicals in Aquatic Ecosystems. - An Analysis of the Role
of a Simple Computer Model in Screening.
National Research Council of Canada, pp. 157-171, 1981.
- /6/ Karickhoff, S.W., D.S. Brown & T.A. Scott:
Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments.
Water Res. 13, pp. 241-248, 1979.
- /7/ Lyman, W.J., W.F. Reehl & D.H. Rosenblatt (Eds.):
Handbook of Chemical Property Estimation Methods.
Environmental Behaviour of Organic Compounds.
McGraw-Hill, 1982.
- /8/ Kenaga, E.E.:
Predicted Bioconcentration Factors and Soil Sorption Co-
efficients of Pesticides and other Chemicals.
Ecotox. Environm. Safety 4, 26, 1980.
- /9/ Chiou, C.T., V.H. Freed, D.W. Schmedding & R.L. Kohnert:
Partition Coefficients and Bioaccumulation of Selected
Organic Chemicals.
Environm. Sci. Technol. 11, pp. 475-478, 1977.
- /10/ Veith, G.D., D.L. DeFoe & B.V. Bergstedt:
Measuring and Estimating the Bioconcentration Factor of
Chemicals in Fish.
J. Fish. Res. Board Can. 36, pp. 1040-1048, 1979.

- /11/ Geyer, H., P. Scheehan, D. Kotzias, D. Freitag & F. Korte:
Prediction of Ecotoxicological Behaviour of Chemicals:
Relationships Between Physico-Chemical Properties and
Bioaccumulation of Organic Chemicals in the Mussel,
Mytilus edulis.
Chemosphere 11, pp. 1121-1134, 1982.
- /12/ Burns & Roe Industrial Services Corporation:
Fate of Priority Toxic Pollutants in Publicly Owned Treat-
ment Works.
Final Report. Vol. 1, EPA-440/1-82/303, September 1982.
- /13/ Strier, M.P. & J.D. Gallup:
Removal Pathways and Fate of Organic Priority Pollutants
in Treatment Systems - Chemical Considerations.
Proc. 37th Ind. Waste Conf., West Lafayette, Indiana,
1982.
- /14/ Kincamon, D.F. et al.:
Removal Mechanisms for Biodegradable and Non-Biodegradable
Toxic Priority Pollutants in Industrial Wastewaters.
Proc. Ind. Wastes Symposia, 54th Annual WPCF Conf.,
Detroit, Mich., October 1981.
- /15/ Matter-Müller, C.W., W. Gujer, W. Giger & W. Stum:
Non-Biological Elimination Mechanisms in a Biological
Sewage Treatment Plant.
Prog. Wat. Tech. 12, pp. 299-314, 1980.
- /16/ Verschueren, K.:
Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd Ed.
Van Nostrand Reinhold Company, 1977.
- /17/ Cutmore, E.A. & H.E. Hallam:
Molecular Configuration and Interactions of the Amide
Group - I. Solvent Effects on Vibrational Frequencies.
Spectrochim. Acta 25A, pp. 1767-1784, 1969.
- /18/ Mizukami, S. & E. Hirai:
Relationship between $pK_a(H_2O)$ of 5-Substituted-4-amino-
methylpyrimidines and Half Neutralization Potential and
the Behaviour of the Compounds in Nonaqueous Solvents.
Chem. Pharm. Bull. 14 (12), pp. 1321-1332, 1966.
- /19/ Personlig kommunikation med Olaf Thomsen, Grindsted
Products A/S. Juni/juli 1984.
- /20/ Leo, A., C. Hansch & D. Elkins:
Partition Coefficients and their Uses.
Chemical Reviews 71 (6), pp. 525-616, December 1971.

- /21/ Thomsen, O.:
Notat vedrørende fastlæggelse af BCF for sulfonamider
på grundlag af fordelingsforholdet oktanol/vand.
Grindsted Products A/S, 18. juni 1984.
- /22/ Grindsted Products A/S:
Screeningsanalyser fra forsøg med pilotrensingsanlæg
med sulfaspildevand og laboratorierensningsanlæg med lav
sulfafødning.
6. juli 1984.
- /23/ Alexander, M. & B.K. Lustigman:
Effect of Chemical Structure on Microbial Degradation
of Substituted Benzenes.
J. Agric. Food. Chem. 14 (4), p. 410, 1966.
- /24/ Gerike, P. & W. Fischer:
A Correlation Study of Biodegradability Determinations
with Various Chemicals in Various Tests.
Ecotoxicology and Environmental Safety 5, pp. 45-55, 1981.
- /25/ Pitter, P.:
Determination of Biological Degradability of Organic
Substances.
Water Research 10, pp. 231-235, 1976.
- /26/ Painter, H. & King, E.:
Assessment of Biodegradability of Chemicals in Water by
Manometric Respirometry.
Commission of the European Communities
Degradation/Accumulation sub-group, doc. XI/450/83, 1982.
- /27/ Swisher, R.D.:
Surfactant Biodegradation.
Marcel Dekker Inc., New York, 1970.
- /28/ Zajac, M.:
Kinetics and Mechanism of Degradation of Some 2-sulfani-
lamidopyridin Derivatives.
Pol. J. Pharmacol. Pharm. 28, pp. 495-503, 1976.
- /29/ Freese, E. et al.:
Correlation Between the Growth Inhibitory Effects,
Partition Coefficients and Teratogenic Effects of
Lipophilic Acids.
Teratology 20, pp. 413-440, 1979.
- /30/ Neely, W.B., D.R. Bramson & G.E. Blau:
Partition Constants to Measure Bioconcentration Potential
of Organic Chemicals in Fish.
Environ. Sci. Technol. 8, pp. 1113-1115, 1974.

- /31/ Bergsjø, T. & T.H. Bergsjø:
Absorption from Water as an Alternative Method for the Administration of Sulphonamides to Rainbow Trout, *Salmo gairdneri*.
Acta. Vet. Scand. 19, pp. 102-109, 1979.
- /32/ Coats, J.R. et al.:
Model Ecosystem Evaluation of the Environmental Impacts of the Veterinary Drugs Phenothiazine, Sulfamethazine, Clopidal, and Diethylstilbestrol
Environ. Health Perspect. 18, pp. 167-179, 1976.
- /33/ Borgan, A., S. Ødegaard & T. Bergsjø:
Temperature Related Absorption and Excretion of Sulpho-dimidine in Rainbow Trout, *Salmo gairdneri*.
Acta. Vet. Scand. 22, pp. 211-217, 1981.
- /34/ McCarthy, D.H., J.P. Stevenson & A.W. Salsbury:
Combines In-Vitro Activity of Trimethoprim and Sulfonamides on Fish-Pathogenic Bacteria.
Aquaculture 3, pp. 87-91, 1974.
- /35/ Bergsjø, T. & T.H. Bergsjø:
Bruk av Antibiotika og Kjemoterapeutika i Fiskeoppdrett.
Norsk Veterinærtidsskrift 91 (II), pp. 655-659, 1979.
- /36/ Amend, D.F. & J.L. Fryer:
Studies of Certain Sulfonamide Drugs for Use in Juvenile Chinook Salmon.
Progressive Fish-Culturist 81 (4), pp. 202-206, 1969.
- /37/ McCarthy, D.H., J.P. Stevenson & A.W. Salsbury:
A Comparative Pharmaco-Kinetic Study of Seven Sulfonamides and a Sulfonamide Potentiator, Trimethoprim, in Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*, Richardson).
Aquaculture 4, pp. 299-303, 1974.
- /38/ Anhalt, G.:
Residues of Antibiotics in Fresh Water Fish.
Ber. Landwirtsch. 55 (4), pp. 848-854, 1977.
- /39/ Snieszko, S.F. & S.B. Friddle:
Further Studies on Factors Determining Tissue Levels of Sulfamerazine in Trout.
Transactions Amer. Fisheries Soc. 81, pp. 101-110, 1951.
- /40/ Meyer, F.P., R.A. Schnick, K.B. Cumming & B.L. Berger:
Registration Status of Fishery Chemicals, February 1976.
Prog. Fish-Cult. 38 (I), pp. 3-7, 1976.

- /41/ Smith, C.E. et al.:
Sulfamerazine Toxicity in Cut-Throat Trout Broodfish,
Salmo clarki (Richardson).
J. Fish. Biol. 5, pp. 97-101, 1973.
- /42/ Collins, M.T., J.B. Grakek, D.L. Dawe & T.G. Nemetz:
Effects of Anti Bacterial Agents on Nitrification in an
Aquatic Recirculating System.
J. Fish. Res. Board Con. 33 (2), pp. 215-218, 1976.
- /43/ Vandkvalitetsinstituttet, ATV:
Spildevandskarakterisering. Økotoxikologisk screenings-
undersøgelse af fire spildevandsprøver.
Rapport til Grindsted Products A/S,
Hørsholm, 4. maj 1984.
- /44/ Zurn. Anal. Chim. 35 (6), pp. 1224-1234, 1980.
- /45/ Kincannon, D.F. & E.L. Stover:
Stripping Characteristics of Priority Pollutants During
Biological Treatment.
Paper presented at the Secondary Emissions Session of
the 74th Annual AIChE Meeting, New Orleans, La., 1981.
- /46/ Thibodeaux, L.J. & J.D. Millican:
Quantity and Relative Desorption Rates of Air-Strippable
Organics in Industrial Wastewater.
Environ. Sci. Technol. 11 (9), pp. 879-883, 1977.
- /47/ Roberts, P.V. et al.:
Volatilization of Organic Pollutants in Wastewater Treat-
ment - Model Studies.
Draft final Report, EPA-R-806631, MERL, Cincinnati, Ohio,
1982.
- /48/ Thibodeaux, L.J.:
Air Stripping of Organics from Wastewater. A Compendium.
Proc. of the Second Natl. Con. on Complete Water Reuse,
AIChE, pp. 358-378, Chicago, Ill., 1975.
- /49/ Radding, S.B. et al.:
The Environmental Fate of Selected Polynuclear Aromatic
Hydrocarbons.
Final Report Contract No. 68-01-2681, U.S. EPA,
Washington, D.C., 1975.
- /50/ Larson, R.J.:
Comparison of Biodegradation Rates in Laboratory Screening
Studies with Rates in Natural Waters.
Residue Reviews 85, pp. 159-171, 1983.

- /51/ Spain, J.C. & P.A. Van Veld:
Adaptation of Natural Populations to Degrade Xenobiotic
Compounds: Effects of Concentration, Exposure Time,
Inoculum, and Chemical Structure.
Appl. Environ. Microbiol., February 1983.

RAPPORTDATABLAD

<p>1. Sag nr: 97.935/600</p> <p>Dato: 1984-07-26</p>	<p>6. Titel</p> <p>KEMIKALIEINVENTERING AF UDVALGTE INDHOLDS- I SPILDEVANDSSTRØMME OG RENSET SPILDEVAND.</p> <p>Antal sider: 51</p>
<p>2. Sagsbeh. - Sekr. - Afd.</p> <p>K. Ole Kusk, ØA Jørgen Krogsgaard Jensen, ØA Palle Lindgaard-Jørgensen, ØA Ole Hjelmær, TA Winni Falk, TA</p>	<p>7. Nøgleord på dansk:</p> <p>Litteraturunders. Spildevand Skæbne Effekt Sulfonamider</p> <p>Keywords in English:</p> <p>Literature study Waste water Fate Effect Sulfonamides</p>
<p>3. Rekvirent:</p> <p>Grindsted Products A/S Edwin Rahrs Vej 38 8220 Brabrand</p>	<p>Abstract in English:</p> <p>A literature study of fate and effect of 14 selected organic substances (mostly sulfonamides) occurring in the effluent from a planned wastewater treatment system at a pharmaceutical plant has been performed.</p>
<p>4. Evt. geografisk område:</p> <p>DK-7200 Grindsted</p>	<p>The study has included collection and processing of physico-chemical, biochemical, biological, and ecotoxicological data pertaining to the fate and effect of the compounds within the wastewater treatment plant and following discharge of the effluent into a small river system.</p>
<p>5. Rekvireret rapport: Forskningsrapport: X</p> <p>Rapporten forhandles af:</p> <p>Pris: _____</p>	

YOU MAY REACH US BY FONOTELEX. CALL TELEX 16600. FOTEX DK, ATTN: WATERQUALITY HØRSHOLM