

Miljötestmetod för skumvätskor



**RÄDDNINGSG
VERKET**

1999 Räddningsverket, Karlstad
Räddningstjänstavdelningen.

Beställningsnummer P21-270/99
ISBN 91-88891-92-5
1999 års utgåva

Miljötestmetod för skumvätskor

Författare: Peter Solyom,
Institutet för vatten- och luftvårdsforskning

Räddningsverkets kontaktperson: Sören Lundström,
enheten för metod och teknik, tfn 054-10 43 36

Innehållsförteckning

Sammanfattning	5
Summary	7
Inledning	9
Testade produkter och tillämpad testmetodik	10
Kemiska undersökningar	11
Biologiska undersökningar	12
Undersökningens resultat och kommentarer	15
Respirationshämning av bakterier i aktivt slam	15
Hämning av nitrifierande bakterier i aktivt slam	17
Akut toxicitet för vattenlevande organismer före nedbrytning	17
Växttest före nedbrytning	20
Biologisk nedbrytning av skumvätskornas organiska innehåll	20
Förändring av giftighet under nedbrytning	22
Sammanfattande värdering av resultaten och rekommendationer	27
Referenser	30

Sammanfattning

En testmetodik som utvecklades för att karakterisera miljöegenskaper hos avloppsvatten tillämpades för undersökning av tre olika typer av skumvätskor. Metodiken belyser den biologiska nedbrytningens inverkan på avloppsvattnets (skumvätskeblandningens) giftighet mot vattenlevande organismer och det organiska innehållets potentiella bioackumulerbarhet.

Syftet med undersökningen var att ta fram en testmetod som på ett relativt enkelt sätt kunde användas för jämförelse och miljömässigt urval av skumvätskor. Den viktigaste egenskapen för valet av en skumvätska kommer fortsättningsvis ändå att vara effektiviteten att släcka bränder. Finns det flera skumvätskor med likvärdig effektivitet, kan testmetoden bidra till att välja den miljömässigt mest gynnsamma skumvätskan.

Vid tillämpning av metodiken visade det sig att akut toxicitet för vattenlevande organismer (fisk, kräftdjur och alger) kunde bestämmas utan problem. Skumvätskor som har låg toxicitet för fisk och som testas vid hög koncentration gav problem på grund av skumning.

Bioluminescerande bakterier (Microtox) visade sig vara känsligast och kan rekommenderas ersätta de mer komplicerade akut toxicitetstesterna med vattenlevande organismer. På detta sätt erhålls siffervärden för akvatisk akut toxicitet relaterade till premixkoncentration som kan användas vid jämförelse av skumvätskor.

Nedbrytningen av skumvätskornas organiska innehåll skedde inte på förväntat sätt på grund av felaktiga toxicitetsvärden för nedbrytande bakterier. De felaktiga toxicitetsvärdena berodde på skumningsproblem vid test av bakterietoxicitet. Trots endast partiell omvandling av innehåll minskade skumvätskornas toxicitet avsevärt.

Utifrån undersökningarnas resultat kan följande förslag till värderingsunderlag ställas:

- Uppgift om giftighet för nedbrytande bakterier bestämd enligt en tysk metodik (TTC-test, Deutsche Einheitsverfahren, L3) uttryckt som 50 resp. 20% hämning av bakterieaktivitet. Metoden är allmänt använd.

- Uppgift om nitrifieringshämning av bakterier bestämd enligt screeningsmetod för bestämning av nitrifikationshämning vid drift av kommunala avloppsreningsverk. SKARV-projekt, Naturvårdsverket, RAPPORT 4424 (1995) eller fullständig metodik, t.ex. SS-EN ISO 9509 uttryckt som 50 resp 20% hämning av nitrifikation.

- Uppgift om giftighet för bioluminescerande bakterier (Microtox eller Lumistox) enligt t.ex. ISO-DIS/CEN 11348, part 3, eller motsvarande, uttryckt som 50 resp 20% hämning, 15 min värden.

Samtliga uppgifter relateras till premixkoncentration och anges som TU-värden (100/vol-%, dvs. spädningsgrad för ovan indikerade effekter).

Dokumentation av ingående komponenters biologiska nedbrytbarhet enligt OECD metoder 301 A-F, 302 A-C eller 303 A. Kravet på ytaktiva komponenter är lätt nedbrytbarhet enligt OECD definition, med undantag för fluortensider.

Dokumentation av skumvätskans innehåll av organiska föreningar, uttryckt som TOC.

Nyckelord: Skumvätskor, miljötestmetoder, värdering

Summary

An environmental test methodology, that was designed for characterisation of environmental properties of wastewater, was applied for investigation of 3 different types of fire extinguishing foams.

The aim of the investigation was to evaluate an environmental test methodology which in a relatively simple manner can be used for comparing and selecting fire-extinguishing foams.

The application of the methodology showed that acute toxicity toward aquatic organisms (fish, invertebrates and algae) could be determined successfully except toward fish with low-toxic fire extinguishing foam which is tested at high concentrations (excessive foaming during test). Bioluminescent bacterium is most sensitive and can be recommended to replace the more complicated acute toxicity tests with aquatic organisms. Acute toxicity values related to the premix concentrations are obtained and can be used in comparing various fire extinguishing foams.

The biodegradation of the organic content of the fire extinguishing foams did not proceed in the expected manner due to incorrect toxicity values toward degrading bacteria. In spite of inhibited and partial degradation, the aquatic toxicity of fire fighting foams was reduced considerably.

Based on the results of the investigation, the following environmental data is proposed for evaluation:

- Toxicity data for degrading bacteria determined according to TTC method (Deutsche Einheitsverfahren, L3), given as 50 and 20% inhibition of the activity of bacteria

- Data for inhibition of nitrifying bacteria according to screening method, "SKARV-projekt, Naturvårdsverket, Rapport 4424 (1995) or complete method, for example SS-EN ISO 9509, given as 50 and 20% inhibition

Data for toxicity toward bioluminescent bacteria (Microtox or Lumistox) according to for instance ISO-DIS/CEN 11348, part 3, or corresponding method, given as 50 and 20% inhibition, 15 min exposure

All toxicity data should be related to premix concentration and given as TU-values (dilution for indicated effects).

Documentation of biodegradability of components according to OECD methods 301 A-F, 302 A-C or 303A. The demand for surfactant active component is ready degradability according to OECD definitions, except for fluorine containing surface-active agents.

The organic content of fire extinguishing should be given as TOC:

Keywords: Fire extinguishing foams, environmental test methods

Inledning

I Räddningsverkets FOU rapport P21 - 101/95 "SKUMVÄTSKORS EFFEKTER PÅ MILJÖN" (Gisela Holm och Peter Solyom, IVL) konstaterades att bedömningsunderlag för miljöeffekter från skumvätskor var mycket varierande och i vissa fall knapphändig för de 25 skumvätskor som då fanns på den svenska marknaden. Tillgängliga miljödata tillåter inte jämförelse av skumvätskor från miljösynpunkt. Data är angivna på ett inhomogent sätt som gör jämförelsen svår.

I rapporten gavs förslag till framtida miljöprovning av skumvätskor, som omfattar ekotoxicitetstester på akutnivå för fisk och kräftdjur, tillväxthämning av grönalg, toxicitet mot nedbrytande bakterier, toxicitet mot nitrifierande bakterier, bionedbrytbarhet och bioackumulerbarhet. Dessa egenskaper av kemiska ämnen används allmänt vid värdering av miljöfarlighet och standardiserade metoder finns för framtagning av dessa egenskaper.

Den kommande EN-standard för skumvätskor ställer endast mycket allmänna miljökrav på dessa i form av att vätskorna efter utspädning med vatten vid normal användning inte skadar miljön. För att kunna värdera och jämföra skumvätskor måste sätten att ta fram egenskaperna vara standardiserade.

I föreliggande undersökning utfördes ett antal miljöegenskapstester av ovannämnt slag på olika typer av skumvätskor vid premixkoncentration (3 eller 6%), med syftet att kunna ta fram en miljötestmetod som möjliggör enklare bedömning av skumvätskors miljöegenskaper och därmed miljömässigt lättare val av skumvätska.

Slutmålet är att utifrån dylika resultat och brandsläckningsegenskaper tillsammans med Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, SP, Brandteknik, komma fram till en miljöklassning och rekommendationer i samband med användning av skumvätskor (redovisas i separat rapport).

Testade produkter och tillämpad testmetodik

Skumvätskor är formulerade produkter och består av ett antal enskilda kemiska föreningar i blandning. Den dominerande komponenten är en (eller fler) ytspänningssänkande kemisk förening som bildar skum. Dessa kan vara protein- eller tensidbaserade (den senare även kallat för syntetbaserade eller detergentbaserade). De syntetiska ytaktiva ämnena kan också innehålla fluor (fluortensid) i så kallade filmbildande skumvätskor. Förutom ytaktiva komponenter kan det ingå någon typ av vattenlösligt lösningsmedel, skumstabilisator, konserveringsmedel, etc. Beståndsdelarna har naturligtvis varierande miljöegenskaper och det är i huvudsak skumvätskornas ytaktiva innehåll som bestämmer deras egenskaper.

Vid brandbekämpning används skumvätskor i form av premix, vilket betyder att man späder den koncentrerade handelsprodukten med vatten till 1, 3 eller 6%. Vid dränering och nedbrytning av skumtäcknet återbildas i princip premixen (med eventuella föroreningar från branden) och vissa av miljöegenskaperna bör testas på premixen som sådan.

Premixen betraktas från testsynpunkt som ett avloppsvatten med alla dess beståndsdelar och beståndsdelarnas samverkande egenskaper. Testning av miljöegenskaper hos avloppsvatten har praktiserats i såväl Sverige som i andra länder och brukar benämnas som karakterisering av avloppsvatten (Naturvårdsverket, 1989).

Tre skumvätskeprodukter valdes ut i samråd med SP, Brandteknik. Dessa tre var:

Produkt A är en skumvätska som används vid 3 resp 6% koncentration och innehåller en anjon- och en nonjontensid samt en polymer av polysackaridtyp. Test vid 6%.

Produkt B är en filmbildande alkoholresistent skumvätska som används vid 3 resp 6% och som innehåller ett proteinbaserat ytaktivt ämne, en anjonisk fluortensid, ett vattenlösligt lösningsmedel, en vattenlöslig polymer för skumstabilisering och ett konserveringsmedel. Test vid 6%.

Produkt C är en filmbildande skumvätska som används vid 3% och som innehåller en anjontensid, en anjonisk fluortensid, en amfotär fluortensid och ett vattenlösligt lösningsmedel. Test vid 3%.

Som det framgått är skumvätskor formulerade produkter, de består av ett antal kemiska föreningar i blandning. Blandningen kallas också för beredning. Enligt EUs förslag till klassning, förpackning och märkning av beredningar, det sk. "beredningsdirektivet", 96/C283/01, skall "utvärdering av farligheten av en beredning baseras på bestämning av fysikalisk-kemiska, hälso- och miljöegenskaper. I de fall laboratorietester utförs, måste dessa utföras på beredningen som marknadsförs".

Undersökningarna utfördes i möjligaste mån (se nedan) med premixkoncentration för att på detta sätt kunna jämföra skumvätskorna med varandra.

Kemiska undersökningar

Biokemisk syreförbrukning, BOD₇ enligt SS 028143-2

Biokemisk syreförbrukning av organiska föreningar eller avloppsvatten erhålls när bakterier oxiderar biologiskt lättnedbrytbara föreningar till koldioxid och vatten. BOD bestäms under standardiserade betingelser, vid 20°C, 7 dygn.

Kemisk syreförbrukning, COD_{Cr} enligt SS 028142

Kemisk syreförbrukning av kemiska föreningar eller avloppsvatten erhålls när man oxiderar alla organiska föreningar till koldioxid och vatten på kemisk väg under standardiserade betingelser. Förhållandet mellan BOD₇ (BOD₅ internationellt) och COD visar andelen lättnedbrytbara organiska föreningar.

Totalt och löst organiskt kol, TOC och DOC (0,4 µm filter) enligt SS 028199, Astro 2001

Alla organiska föreningar innehåller kol. Genom bestämning av organiskt bundet kol med kemisk oxidation till koldioxid under standardiserade betingelser erhålls mått på koncentrationen av organiska föreningar. I TOC ingår både suspenderade och lösta föreningar. DOC är mått på endast de lösta föreningarna. Bakterier avskiljs också genom filtreringen.

Undersökning av extraherbara, gaskromatograferbara organiska substanser, EGOM, enligt Adolfsson - Erics et al, ITM, 1995.

Anger den maximalt möjliga halten av potentiellt bioackumulerbart organiskt material. Resultaten uttrycks som n-C20-kolväte som innehåller 85,1 % organiskt kol.

De kemiska analyserna utfördes vid IVLs laboratorium i Stockholm.

Biologiska undersökningar

Samtliga biologiska tester utfördes med lösningar av produkterna i 3 resp. 6 vikts-% i ett spädvatten som används vid test av akut giftighet för fisk. Anledningen att detta spädvatten används är att kranvatten kan innehålla resthalter av klor som kan ge missvisande resultat. Spädvattnets sammansättning finns angiven i SS 028162.

Respirationshämmning av aktivt slam, dvs giftighet för nedbrytande bakterier. Bestämningen är utförd enligt SS-EN ISO 8192 med aktivt slam från Louddens kommunala avloppsreningsverk, uttaget 971120. Bestämningen utförs för att kunna utföra biologisk nedbrytningen vid en icke bakterietoxisk utspädning.

Bestämningen utförs genom att en serie utspädningar av premixen tillsätts en bestämd mängd aktivt slam och en bestämd mängd lättnedbrytbart ämne. Blandningarna luftas var för sig i 30 min och 3 h och syreförbrukningshastigheten (respirationen) uppmäts och jämförs med ett kontrollprov som är blandningen utan premixtillsats. Från sambandet mellan respirationshämmning och premixkoncentration erhålls den premixkoncentration som sänker respirationen med 50% i förhållande till kontroll (EC_{50}). Vid värdering använder man 3 h-värdet.

Undersökning av nitrifieringshämmning av aktivt slam enligt en screeningsmetod beskriven i Naturvårdsverkets SKARV-projekt (Naturvårdsverket, 1995). Undersökningen utförd med slam uttaget från Bromma kommunala reningsverk i Stockholm, 971125. Undersökningen utförd före nedbrytning, 1 h efter kontakt med bakterier och efter nedbrytning.

Vissa bakterier i aktivt slam från reningsverk är nitrifierande, dvs de har förmågan att oxidera ammoniumkväve (NH_4-N) till nitrit- och nitratkväve ($NO_{2+3}-N$). I den screeningsmetod som tillämpas blandas testvattnet (en spädning av premix) med lika delar buffert som innehåller NH_4-N och bestämd mängd slam och ett kontrollprov i vilket vatten ersätter premix. Därefter luftas blandningarna genom mild omskakning i 2 h. Före och efter luftning analyseras $NO_{2+3}-N$ och av skillnaden beräknas nitrifieringshastigheten i mg N/g slam och timme. Förhållandet mellan nitrifieringshastighet för prov och kontrollprov ger hämmningen.

Undersökning av akut toxicitet för bioluminescerande bakterier (Microtox eller Lumistox), enligt IVL B 1100. Metodiken är i stort identisk med ett ISO-förslag, ISO-DIS/CEN 11348, part 3. Undersökningen utförd före nedbrytningen och visar skumvätskans giftighet i ursprunglig form. Giftigheten bestäms också under nedbrytningsperioden och visar om det eventuellt bildas giftigare nedbrytningsprodukter. Giftighet efter avslutad nedbrytning av skumvätskor visar om ämnen som inte bryts ned fortfarande är giftiga.

Bestämningen utförs genom att bakterierna blandas med olika utspädningar av premix (minst 5 spädningar). Efter 5 resp 15 min mäts ljusutstrålningen som minskar till följd av giftighet. Ljusminskningen jämförs med kontrollbakterier och resultaten anges som den premixutspädning som minskar ljuset med 50 resp 20 % (TU_{50} resp TU_{20}). Vid värdering används 15 minutersvärden.

Undersökning av akut toxicitet för sebrafisk, Brachydanio rerio enligt SS 028162. Undersökningen utförd före nedbrytningen. Fisk är den sk. toppkonsumenten i vattenrecipient (bäckar, åar, älvar, sjöar och hav) och påverkas direkt av giftiga utsläpp. Sebrafisk är en tropisk fisk men har använts i undersökningssammanhang under många år. Dess känslighet är i samma storleksordning som regnbågslox.

Undersökningen utförs genom att 10 fiskar placeras i olika utspädningar av premix (minst 5) i 10 l akvarier. Blandningarna luftas svagt genom kapillär rör. Test blandningarna byts dagligen och fiskarnas reaktioner och dödstillfälle noteras. Undersökningen pågår under 96 h. Genom statistisk bearbetning av observationerna beräknas den utspädning vid vilken 5 fiskar (50%, TU₅₀) dör under 96 h. Även 10%-ig dödlighet beräknas (TU₁₀). Fiskarnas kondition testas med ett känt gift.

Undersökning av akut toxicitet för kräftdjuret Daphnia magna Strauss medelst Daphtoxkit F™ magna som utförs enligt OECD 202.

Undersökningen utförd före och efter nedbrytning.

Kräftdjur utgör föda till fisk i vattenrecipienter. De finns i såväl söt- som bräck- eller saltvatten. Den undersökta arten används allmänt för toxicitetstester.

Nykläckta kräftdjur (20 st) placeras i vardera teströr med olika utspädningar av premix (minst 5) som är syremättad. Efter 24 h avläses antalet döda djur, pH och syrehalt mäts. Efter 48 h upprepas proceduren och utspädningen vid vilken 10 djur (50%, TU₅₀) resp 2 djur (10%, TU₁₀) dör beräknas med ett statistikprogram.

Undersökning av tillväxthämning av grönalgen Raphidocelis subcapitata, (tidigare *Selenastrum capricornutum*) medelst Algaltoxkit F™, som utförs i enlighet med OECD 201. Undersökningen utförd före och efter nedbrytning. Alger är vattenlevande växter och producerar syre som är en följd av fotosyntesen. Alger utgör också föda för vattenlevande djur.

Grönalger odlas under ideala förhållanden. Vid en algtäthet av 10⁴ celler/ml, flyttas de till olika utspädningar av premix (minst 5). Tillväxten mäts efter 24, 48 och 72 timmar. Tillväxthastigheten jämförs med kontrollalger som växer utan premixtillsats. Med statistiskt bearbetningsprogram av mätresultat erhålls den premixspädning som minskar alg tillväxt med 50 resp 20% i förhållande till opåverkade alger (TU₅₀ resp TU₂₀)

Resultaten av akut toxicitetstesterna anges i Toxic Unit (TU) som anger spädningsgraden av premix för att komma till 50 resp 20% (ibland 10%) effekt för resp organism. TU beräknas som inverterade värdet av effektkoncentration (1/EC, vol-% premix*100). Ett högt TU-värde indikerar hög toxicitet.

Om t ex en skumvätska testad vid premixkoncentration ger 50% dödlighet av fisk vid 10% inblandning av premixen är dess TU-värde 10.

Undersökning av rottillväxt av engelskt rajgräs enligt Nyffeler, et al, 1982, Weed Research, 22, 213-222 före och efter nedbrytning.

Gräs är en indikator för växter som kan finnas där skumsläckning används.

Undersökningen utförs genom att 860 ml av premix blandas med 1 kg torr jord. Förgrödd rajgräsfrö sätts i jorden och tillväxten av rötter studeras. Tillväxten jämförs med gräs i kontrolljord. Testet utförs under 3 dygn.

Vidare ingick nedbrytbarhetstest av skumvätskorna enligt ISO 7827.

Metodiken har tillämpats vid avloppsvattentestning (Naturvårdsverket, 1996, Rapport 4621).

Undersökningen utfördes i 20 l skala, med försedimenterat avloppsvatten (ymp) från Louddens avloppsreningsverk i Stockholm. Vattnet innehöll initialt 10^7 bakterier per ml.

Premixen späddes med kranvatten utifrån resultaten av respirationstest för att eliminera toxicitet mot nedbrytande bakterier. Nedbrytningen skedde under omröring vid 20°C för A, B och C och också vid 4°C för produkt C. Nedbrytningen följdes genom regelbundna analyser av DOC, toxicitet för bioluminescerande bakterier och nitrifieringshämning.

Alla biologiska undersökningar utfördes vid IVL.

Undersökningens resultat och kommentarer

Respirationshämning av bakterier i aktivt slam

Det första testet som utfördes var undersökningen av toxicitet mot nedbrytande bakterier som utförs med aktivt slam som innehåller bakterier som svarar för nedbrytning av organiska ämnen i reningsverk. Slammets som användes togs vid Louddens kommunala avloppsreningsverk och innehöll efter i standarden föreskriven tvättning ca 13 g/l räknat som torrsubstans (TS).

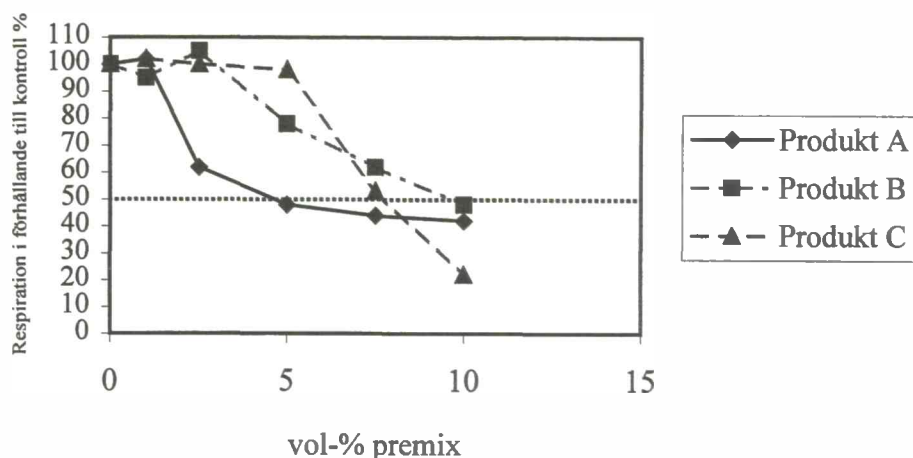
Undersökningen startades med 5 olika inblandningar av premix i en testblandning: 1, 2,5, 5,0, 7,5 och 10 vol-%. Det visade sig emellertid att skumningen var kraftig vilken medför att produktkoncentrationen sjunker i testblandningen under bestämningens gång. Tensiderna anrikas i skummet och avskiljs från vattenfasen. Slammets syreförbrukningshastighet bestäms efter 30 minuter och efter 3 h luftning. Vid test med lägre inblandning av skumvätskorna (lägre vol-%) kunde emellertid resultat erhållas, som sannolikt (med tanke på skumning) ger realistiska värden på respirationshämning. Följande resultat erhöles:

Tabell 1. Respirationshämning av aktivt slam av skumvätskor vid premixkoncentration:

Produkt A			Produkt B			Produkt C			Referens*	
vol-%	Resp.hast		vol-%	Resp.hast		vol-%	Resp.hast		mg/l	Resp.hast.
premix	i % av		premix	i % av		premix	i % av		i % av	kontroll
	kontroll			kontroll			kontroll			kontroll
	30 min	3 h		30 min	3h		30 min	3h		3 h
0	100	100	0	100	100	0	100	100	0	100
1,0	98	102	1,0	95	95	1,0	98	102	1	93
2,5	60	62	2,5	97	105	2,5	99	100	2	77
5,0	51	48	5,0	80	78	5,0	92	98	5	56
7,5	45	44	7,5	60	62	7,5	50	53	10	25
10	41	42	10	47	48	10	19	22		

*3,5-diklorfenol, EC_{50} ca 6 mg/l, som enligt standarden skall ligga inom intervallet 5 - 30 mg/l

Resultaten visas också i diagramform där respirationshämning efter 3 h luftning i förhållande till kontroll är avsatt mot vol-% inblandning av resp premix.



Av diagrammet avläses den vol-% inblandning av premix som hämmar slamrespirationen med 50% i förhållande till kontroll, EC_{50} . För att kunna jämföra produkterna med varandra kan man anges den 50% effekten EC_{50} , som sk toxic unit, $TU (100/EC_{50})$, relaterat till premixkoncentrationerna. På detta sätt erhålls att $TU_{50, 3 h}$ är

Produkt A	20
Produkt B	10
Produkt C	13

Detta betyder att den mest bakterietoxiska skumvätskan är produkt A (detergentskumvätska), följt av produkt C (fluortensid innehållande), medan produkt B (proteinbaserad med fluortensid) är minst bakterietoxisk. Produkt B och C är i stort sett lika.

Erfarenhetsmässigt får hämning av nedbrytande bakterier i förhållande till kontroll inte överstiga 20% vid anslutningspunkt till reningsverk. Det innebär att premix av produkt A måste spädas ca 30 ggr, produkt B ca 20 ggr och för produkt C ca 17 ggr för att inte störa reningsverkets funktion avseende nedbrytning av organiska ämnen.

Skumvätskor innehåller ytaktiva ämnen som skummar. Skumning uppträder naturligtvis under testet när man luftar blandningarna. Vid luftning kan förluster av den ytaktiva komponenten uppstå genom att de anrikas i skumtäckets och den nominella koncentrationen av skumvätska i vätskefasen blir lägre. Man kan därför ifrågasätta lämpligheten och tillförlitligheten av denna testmetodik vid undersökning av skumvätskornas bakterietoxicitet.

Andra typer av tester av bakterietoxicitet som kan komma ifråga är undersökning av dehydrogenasaktivitet med 2,3,5-trifenyltetrazoliumklorid (TTC) vid olika koncentrationer enligt Deutsche Einheitsverfahren, L3. Denna testning utförs utan luftning och ingen förlust av ytaktivt ämne sker.

Vissa varuinformationsblad anger bakteriehämningresultat bestämd enligt denna metodik.

Hämning av nitrifierande bakterier i aktivt slam

Undersökningen utfördes med aktivt slam (returslam) från Bromma kommunala avloppsreningsverk i Stockholm. Slammet innehöll efter förtjockning 7 g suspenderat material per liter (i testlösningar ca 1,6 g/l)

Litteraturvärden av nitrifieringshämningseffekt för skumvätskor (Holmström, H.,1996) har visat att hämningen är total vid premixkoncentrationer. Nitrifieringshämningen testades därför med spädda skumvätskelösningar, utifrån Holmströms resultat, vid 0,2 vol-% (0,1 vol-% av koncentrat vid test eftersom i metoden späds provvatten 1:1 med buffert, Se beskrivning).

Resultaten visas i tabell 2:

Tabell 2. Nitrifieringshämning av skumvätskor vid 0,2-vol-% skumvätska (0,1% vid test, se ovan. (NO_{2+3} -N som medelvärde av 3 prover)

Test	mg NO_{2+3} -N/l 0 h	mg NO_{2+3} -N/l 2 h	Nitrif. hastighet mg N/g slam, h	Hämning av kontroll %
Kontroll	0,97	14,2	4,13	0
Prov A	0	8,06	2,52	39
Prov B	0,25	11,4	3,47	16
Prov C	0,02	8,99	2,81	32

Vid utsläpp till kommunala reningsverk med kväverening får avloppsvatten med 5 ggr spädning inte ge mer än 20% hämning av nitrifikationen. Vid den testade koncentrationen av skumvätskor, dvs 0,1%, är det endast produkt B som ger lägre hämning. Rent siffermässigt innebär resultaten att prov B skulle kunna släppas till kommunalt reningsverk utan störning efter ca 60 ggr spädning av premixblandningen (6%/0,1%). För produkt A gäller att dess premix kräver ca 120 ggr spädning $\{(6\%/0,1\%)*2\}$ och för produkt C är motsvarande spädningsbehov ca 48 ggr $\{(3\%/0,1\%)*1,6\}$.

Vid utsläpp till kommunala reningsverk är rankingen utifrån premixkoncentration enligt ovan är att produkt A är sämst, följt av produkt C och därefter B som har lägst nitrifieringshämning.

Akut toxicitet för vattenlevande organismer före nedbrytning

Resultaten sammanfattas i tabell 3:

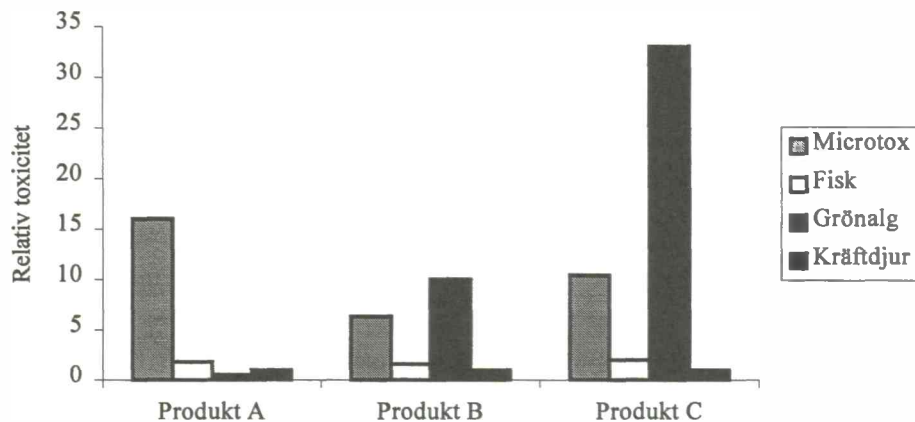
Tabell 3. Akut toxicitet för vattenlevande organismer av skumvätskor vid premixkoncentration

Skumvätska	Microtox		Fisk		Kräftdjur;		Grönalg,	
	TU ₅₀ 15 min	TU ₂₀ 15 min	TU ₅₀ 96 h	TU ₁₀ 96 h	TU ₅₀ 48 h	TU ₁₀ 48 h	TU ₅₀	TU ₂₀
Produkt A	3570	10300	400	400	222	714	111	250
Produkt B	126	455	32	59	20	37	200	>1000
Produkt C	83	232	8	10	4,0	6,9	133	400

Ju högre TU-värden desto högre toxicitet.

Baserat på tabellvärdena är resultaten av undersökningarna enligt Microtox, med fisk och med kräftdjur samstämmiga. Baserat på premixkoncentration är produkt A, dvs skumvätska utan fluortensid den mest toxiska (och mycket hög toxicitet enligt Microtox) och produkt C, dvs den syntetbaserade skumvätskan med fluortensid, minst toxisk. Tillväxthämningstest med grönalg visar, som oftast vid dylika undersökningar av blandningar (Naturvårdsverket, 1996, Rapport 4621) annorlunda resultat.

Resultaten visas även i diagramform vari kräftdjurstoxiciteten (TU_{50}), som är lägst för skumvätskorna, sätts som 1 och de andra värdena relateras till detta värde.



Utifrån att kräftdjur är minst känslig för skumvätskorna kan denna test uteslutas från värderingsunderlaget.

Resultaten av fisktesterna för produkterna B och C är sannolikt missvisande och de erhållna toxiciteterna är för låga pga att lägre utspädningar av skumvätskorna skummar kraftigt även vid den försiktiga syresättningen av testkärn som tillämpas. Genom skumningen kan ytaktiva ämnen från testlösningarna anrikas i skummet och den nominella koncentrationen i vattenfasen sjunka. Detta gör att dödlighet av fisk inträffar vid lägre halter än de nominella och de beräknade toxiciteterna blir för låga.

Algtestresultaten kan också vara behäftade med fel, speciellt för produkt B vars färg är ganska kraftig även vid de koncentrationer som används i testerna. Tillväxtmätningen utförs med hjälp av optisk mätning som påverkas av färg vilken skulle ge lägre tillväxthämning. Kompensation för färg utförs dock. Algtoxiciteten för produkt B som är färgad kan därför vara något för hög.

Bioluminescerande bakterier i Microtox test ger enligt ovan, värden som visar hög känslighet, förutom algerna i tillväxttestet. Testet och dess resultat bör därför kunna användas som ett surrogat för akut toxicitet för vattenlevande organismer. Metoden är enkel och snabb, och i testet bör såväl 50 som 20% nedsättning av bakteriernas bioluminescens, efter 15 min expo-nering, anges som TU_{50} resp. TU_{20} , räknat på premixkoncentration av skumvätska.

Värden på akut toxicitet för kemiska ämnen och blandningar (avloppsvatten enligt Natur-vårdsverket, Rapport 4621) kan användas för uppskattning av "säkra" effektnivåer vid direkt-utsläpp till recipient. Skattningen görs genom att dividera den akuta toxiciteten för den känsligaste organismen med 1000.

För produkt A är den känsligaste organismen fisk och den 50%-iga dödligheten erhöles vid 400 ggr spädning av premixkoncentrationen. Den "säkra" spädningen vid direktutsläpp är $400 * 1000$, dvs 400 000 ggr vid fullständig blandning med recipientvatten.

För produkt B är grönalgen känsligast och "säker" nivå vid direktutsläpp kräver en spädning av 200 000 ggr.

På motsvarande sätt kan denna nivå skattas till 133 000 ggr för produkt C.

Skattningen avser effekterna av kontinuerliga utsläpp.

Dessa spädningar kan sällan uppnås i normala recipienter och något direktutsläpp av skumvätskor vid premixkoncentration kan och bör inte förekomma utan föregående behandling.

Behandling är naturligtvis inte möjlig om skumvätskorna används vid släckning av bränder i närheten av vattenrecipienter. Direkt avrinning bör förhindras.

Vid användning av skumvätskor på övningsplatser skall "snälla" medel användas med låg akuttoxicitet (låga TU-värden) och utdränerad skumvätska förbehandlas genom oljeavskiljning och utspädning med vatten om detta släpps till kommunalt avloppsnät.

Växttest före nedbrytning

Vid undersökning av skumvätskor har också rottillväxt av engelskt rajgräs studerats. Tillväxthämningen relateras till kontroll och produkterna testades vid premixkoncentration.

Resultatet blev följande:

Produkt A	75% hämning av rottillväxt
Produkt B	95% hämning av rottillväxt
Produkt C	100% hämning av rottillväxt

Värdena visar att när skumvätskor hamnar på beväxt mark, kommer växtligheten i form av gräs, skadas i det närmaste fullständigt. Ytterligare tillkommande vatten, dvs spädning och infiltration, minskar skadorna, liksom biologisk nedbrytning av skumvätskan av markens mikroorganismer minskar effekterna. Här föreligger emellertid en bakterietoxicitet som enligt tidigare visade att spädningen bör vara minst mellan 12 och 20 ggr (respirationshämmning av aktivt slam) innan nedbrytning kan ske.

Biologisk nedbrytning av skumvätskornas organiska innehåll

Innan den biologiska nedbrytningen av skumvätskornas organiska innehåll påbörjades, bestämdes vätskornas koncentration av BOD₇, COD och TOC vid premixkoncentration:

	BOD ₇ , mg/l	COD, mg/l	TOC, mg/l	BOD ₇ /COD
Produkt A, 6%	5100	7200	1500	0,71
Produkt B, 6%	8500	21000	6900	0,40
Produkt C, 3%	21000	33000	10000	0,64

Av koncentrationerna framgår att produkt A innehåller minst organiskt material och produkt C mest vid premixkoncentrationen.

Förhållandet mellan BOD₇ och COD är en indikation av det organiska innehållets biologiska nedbrytbarhet och detta är 0,71 för produkt A, 0,40 för produkt B och 0,64 för produkt C, vilket innebär att innehållet i produkt A är mest nedbrytbart, följt av produkt C och produkt B är minst nedbrytbart, utifrån detta bedömnings sätt.

Enskilda kemiska ämnen betraktas som lättnedbrytbara om BOD₅/COD är större än 0,5, Detta går dock inte att tillämpa på formulerade produkter som skumvätskor är. Anledningen till detta kan exemplifieras på följande sätt: en produkt består t.ex. av 75 % socker som är biologiskt lättnedbrytbart, 5% PCB som inte bryts ned alls och 20% vatten. Bestämmer man förhållandet mellan BOD₅/COD, erhåller man utan vidare >0,5 av sockerkomponenten. Den svårnedbrytbara PCBn ser man inte från analyserna.

Baserat på hämning av bakterierespiration och akuttoxicitet enligt Microtox bestämdes koncentrationen vid nedbrytningsundersökningarna till 0,6 vol-% eller en tiondel av premixkoncentrationen för A och B och vid 0,3 vol-%, dvs också en tiondel för produkt C. Vid dessa spädningar uppvisar skumvätskorna viss hämningseffekt på bakterierespiration men det antogs att en nedbrytning ändå skulle komma igång. Toxiciteten enligt Microtox är också mätbar vid nedbrytningskoncentrationen vilket är en förutsättning till att kunna se förändringar i toxicitet under nedbrytning.

I tabell 4 är analysdata från nedbrytningstesterna angivna

Tabell 4. Nedbrytning av skumvätskor

Provtagningsstid	Produkt A, 0,6%			Produkt B, 0,6%			Produkt C, 0,3%		
	DOC mg/l	BOD ₇ mg/l	COD mg/l	DOC mg/l	BOD ₇ mg/l	COD mg/l	DOC mg/l	BOD ₇ mg/l	COD mg/l
0	150	510	720	690	850	2100	1000	2100	3300
1 h	150			690			970		
4 d	150			690			980 (20°C) 1000 (4°C)		
7 d	160			710			990 (20°C) 1000 (4°C)		
11 d	150			660			1000 (20°C) 990 (4°C)		
21 d	150			600			920 (20°C) 990 (4°C)		
26 d	145			565			935 (20°C) 950 (4°C)		
50 d Nedbrytning	130 15%	270 47%	450 38%	510 26%	500 35%	1500 27%	940 (20°C) ca 6%	2200 -	3100 ca 6%

Värdena i tabellen visar att nedbrytningen av lösta organiska substanser (DOC) inte kommer igång förrän efter 26 dygn. Även så är nedbrytningen låg. Detta beror med största sannolikhet på att skumvätskorna är bakterietoxiska, trots 10 ggr utspädning från premixkoncentration och trots att viss respiration enligt respirationstest förekom. Under kommentarerna till respirationstestets resultat nämndes också att metodiken för bestämning av respirationshämning av aktivt slam kan ge felaktiga, för låga resultat på grund av skumning. Vid 4°C skedde ingen nedbrytning av innehållet i produkt C. Riklig bakterieväxt i samtliga nedbrytningskärl konstaterades också, vilket innebär att bakterier måste kunna föröka sig på något organiskt material. Detta kan ha varit organiska föreningar som separerade från vattenfasen och inte visas av DOC analysen. Närvaron av bakterier kunde också konstateras vid upprepade plattodlingar som utfördes vid ett flertal tillfällen under nedbrytningens gång.

Nedgång i DOC, som utgör den lösta delen av blandningarnas innehåll av organiskt material, kan också bero på avskiljning av vissa komponenter genom t.ex. utfällning.

I tabellen indikeras också den procentuella nedbrytningen av såväl syreförbrukande innehåll, dvs BOD (se definition sid 9), som det totala innehållet av organiskt material, dvs COD (se definition sid 9), efter 50 dygns nedbrytning. Avseende COD i produkt A bryts ned med 38% och produkt B med 27% efter 50 dygn. Produkt C visade nästan ingen nedbrytning alls efter 50 dygn.

Den erhållna minskningen av blandningarnas organiska innehåll motsvarar inte BOD₇/COD-förhållandena före nedbrytning, som var ca 71% för produkt A, ca 40% för produkt B och ca 64% produkt C. Detta tyder på att toxicitet för nedbrytande bakterier förelåg vid den aktuella utspädningen.

Skillnaden i värderingssätt för biologisk nedbrytbarhet är att BOD₇ bestäms i sådana spädningar vid vilka ingen toxicitet mot nedbrytande bakterier föreligger.

Förändring av giftighet under nedbrytning

Det nämndes inledningsvis att skumvätskornas toxicitetsegenskaper bestäms av tensidinnehållet och dess ytaktivitet. I en undersökning av tvättmedel av bl a Stockholm Vatten (Wahlberg, C: Tvättmedel - effekter på reningsverk och miljö, VA-Forsk rapport nr 1995-09) kunde man konstatera att kortvarig kontakt med bakterier kunde minska eller eliminera toxicitet. Under denna korta kontakttid sker en sk primär nedbrytning, som inte visas av DOC eller andra samlingsparametrar som används i nedbrytbarhetsundersökningar. Toxicitetstester som t ex Microtoxtest kan däremot visa dessa kvalitativa förändringar i form av eliminering eller minskning av ytaktivitet.

Även i denna studie tillämpades detta angreppssätt.

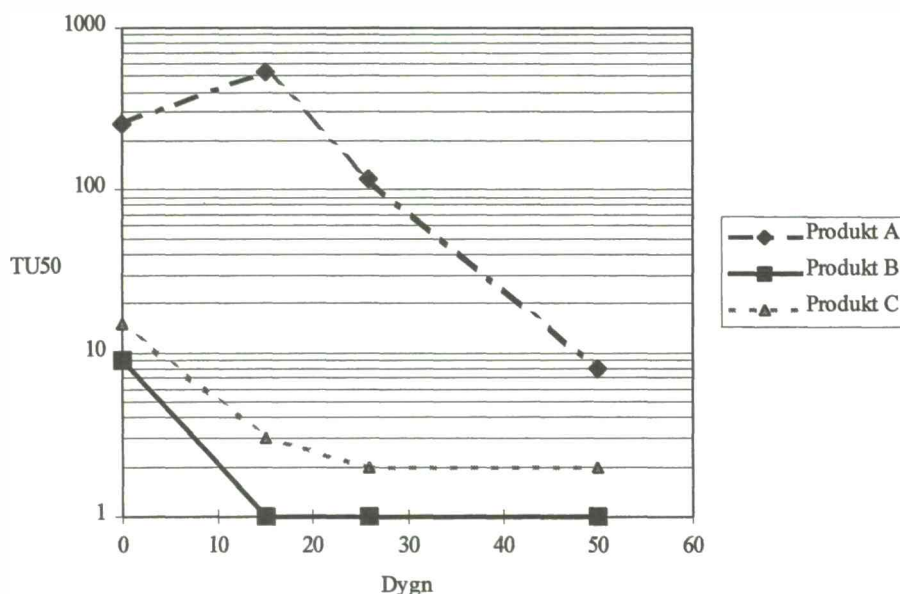
Microtox

I tabell 5 ges resultaten av Microtoxundersökningarna under nedbrytningstiden:

Tabell 5. Toxicitet enligt Microtox under nedbrytningsperiod, 15 min exponering

Tidpunkt	Produkt A		Produkt B		Produkt C	
	TU ₅₀	TU ₂₀	TU ₅₀	TU ₂₀	TU ₅₀	TU ₂₀
0	256	769	9	44	15	45
60 min	303	909	9	44	16	42
15 dygn	526	1590	<1	<1	3	15
26 dygn	118	357	<1	<1	2	14
50 dygn	8	30	<1	<1	2	16

Toxicitetsförändringen under nedbrytningen visas i följande figur:



Produkt A uppvisar redan efter 60 min kontakt med bakterier en toxicitetsökning och toxicitetsökningen fortsätter enligt ovan vid 15 dygn, varefter den sjunker till något under initialnivån vid mätningen efter 26 dygn. Efter 50 dygn har toxiciteten sjunkit med ca 97% av det ursprungliga värdet, trots att ca 62% av blandningens organiska innehåll är kvar (100 - 38% för COD i tabell 4 efter 50 dygn).

Det finns flera plausibla förklaringar till detta toxicitetsförlopp. En möjlig förklaring är att det initialt bildas omvandlingsprodukter som är mer toxiska än de ursprungliga beståndsdelarna i blandningen. En annan är att polymerkomponenten bryts ned till lågmolekylära beståndsdelar och "maskering" av toxiska komponenter upphör, dvs blandningen toxicitet ökar.

Produkten består ursprungligen av en anjon- och nonjontensid och en polymer av polysackaridtyp. Båda tensiderna är toxiska mot vattenlevande organismer men biologiskt lätt nedbrytbara. Polymeren är endast långsamt nedbrytbar och nedbrytningsprodukterna är kolhydrater som inte är toxiska.

Produkt B har tappat sin toxicitet vid mättillfället efter 15 dygn, vilket innebär en mer än 90% eliminering. Vid denna tidpunkt är nedbrytningen enligt analyserna i tabell 4 obetydlig, <10%. Toxicitetselimineringen beror på eliminering eller minskning av ytaktivitet.

Produkten innehåller ett proteinbaserad ytaktivt ämne, en fluortensid, ett vattenlösligt lösningsmedel, ett vattenlösligt polymer och ett konserveringsmedel. Förutom fluortensiden är de andra beståndsdelarna lätt nedbrytbara vid låga koncentrationer. Men även för fluortensider (sulfonerade fettsyra-derivat) finns undersökningar som visar att dess ytaktivitet kan elimineras till 95% på 24 dygn under liknande förhållanden som i denna undersökning (Swisher, Surfactant degradation).

Produkt C uppvisar en toxicitetseliminering på ca 80% efter 15 dygn, men därefter ändras inte toxiciteten. Produkten innehåller en anjontensid, 2 fluortensider och ett lösningsmedel. Anjontensiden är lätt nedbrytbar under icke bakterietoxiska förhållanden, den ena fluortensiden tappar sin syaktivitet till 95% på 24 dygn, medan egenskaperna för den andra fluortensiden är inte kända. Under dessa nedbrytningsförhållanden kvarstår viss toxicitet, sannolikt beroende på den svårnedbrytbara fluortensiden.

Toxicitet för kräftdjur och alger samt rottillväxt efter nedbrytning

Även de andra toxicitetstesterna upprepades efter 50 dygns nedbrytning. Resultaten av kräftdjurs- och algtesterna anges vid $t = 0$ och efter 50 dygn som TU-värden och var följande:

Tabell 7. Akut toxicitet för kräftdjur och grönalg före och efter nedbrytning

Skumvätska	Kräftdjur;		Grönalg,	
	TU ₅₀ 48 h	TU ₁₀ 48 h	TU ₅₀	TU ₂₀
Produkt A, $t = 0^*$ 0,6% 50 dygn	22	71	11,1	25
	<1	<1	2,3	6,3
Produkt B, $t = 0^*$ 0,6% 50 dygn	2	3,7	20	100
	1,2	1,5	5,6	17
Produkt C, $t = 0^*$ 0,3 % 50 dygn	<1	1,3	13	40
	<1	<1	2,1	8,3

*beräknade från värden vid premixkoncentration, tabell 3

Värdena i tabellen <1 betyder att den ospädda provet inte ger någon akut effekt.

Toxicitetsförändringarna för båda testorganismerna under nedbrytningsperioden liknar dem som erhöles för Microtox: giftigheten sjunker, mest för kräftdjur, även om produkt B uppvisar en viss kvarvarande effekt.

Grönalgstesten var svår att utföra på grund av riklig bakterietillväxt under testet. Detta förhållande tyder på att bakterieinnehållet i nedbrytningsblandningen ökade under nedbrytningen trots att de lösta organiska ämnena (DOC) minskade marginellt (se tabell 4).

Tillväxthämningen av grönalgen kvarstår efter 50 dygn, men minskningen är relativt stor med tanke på den låga nedbrytningen som erhöles för produkterna. För produkt A reducerades tillväxthämningen med 80% (38% nedbrytning totalt, COD), för produkt B med 72% (27% nedbrytning totalt, COD) och för med 84% (6% nedbrytning totalt, COD).

Vid en ohindrad nedbrytning, dvs frånvaro av bakterietoxicitet, skulle eliminering av tillväxthämning vara ännu högre.

Även effekten på rottillväxt av gräs upprepades efter nedbrytning med 0,6%-vol-% blandning (ej premixkoncentration) med följande tillväxthämning i förhållande till kontrollgräs:

Produkt A	0 %
Produkt B	21 %
Produkt C	46 %

Huruvida de erhållna resultaten beror på en spädningseffekt eller en förändring av blandningens rottillväxthämning, är svårt att värdera. Den inbördes ordningen mellan produkterna med ökande tillväxthämning, dvs C>B>A är densamma som vid premixkoncentrationen.

Nitrifieringshämning under och efter nedbrytning

Nitrifieringshämningen undersöktes också på prover uttagna 1 h efter start av nedbrytningstest. För att kunna jämföra nitrifieringshämningen före nedbrytningen, utfördes testen på dessa prover efter 3 ggr spädning (0,6/3 = 0,2 %) samt efter avslutad nedbrytning, dvs efter 50 dygn också vid 0,2%. Undersökningen utfördes med slam från Bromma kommunala reningsverk som uttogs 980120. Slammet innehöll efter tvättning och förtjockning 9g TS/l. I proverna vid testerna var slamhalten 1,8 gTS/l. Vid varje ny undersökning används ett nytt slam vars nitrifieringshastighet bestäms. Resultaten ges i nästa tabell där också hämningvärdena från t = 0, dvs före nedbrytning, anges (från tabell 2):

Tabell 6. Nitrifieringshämning av skumvätskor vid 0,2-vol-% (0,1% vid test), under och efter nedbrytning. ($\text{NO}_{2+3}\text{-N}$ som medelvärde av 3 prover)

Prov	mg $\text{NO}_{2+3}\text{-N/l}$ 0 h	mg $\text{NO}_{2+3}\text{-N/l}$ 2 h	Nitrif. hastighet mg N/g slam, h	Hämning av kontroll %
Kontroll (utan skumvätska)	0,85	16,3	4,30	0
Prov A, 0 h				39
1 h	0,12	9,26	2,54	41
50 dygn	0,17	11,0	3,01	30
Prov B, 0 h				16
1 h	0,25	15,0	4,10	ca 5
50 dygn	2,60	17,4	4,12	ca 5
Prov C, 0 h				32
1 h	0,07	9,83	2,71	37
50 dygn	0,10	9,54	2,63	39

Vid jämförelse av nitrifieringshämning i tabellen ovan med värdena före nedbrytning framgår att det är endast produkt B som visar en viss sänkning av den redan låga nitrifieringshämningen vid den undersökta koncentrationen. Produkt B är en proteinbaserade skumvätska med fluortensid. Att en viss oxidation av proteinet förekom under nedbrytningen framgår av ökningen av $\text{NO}_{2+3}\text{-N}$ i blandningen i förhållande till utgångsvärdet som var 0,25 mg/l. $\text{NO}_{2+3}\text{-N}$ bildas vid bakteriell oxidation av aminogrupeer (NH_2 -) i proteinet.

Nedbrytningen minskar nitrifieringshämningen något i förhållande till startvärdet för produkt A och B, medan produkt C, vars biologiska nedbrytning var lägst, ändrades inte nitrifieringshämningen.

Undersökning av kvarvarande eller bildade fettlösliga föreningar efter nedbrytning

Till sist ges resultaten av EGOM-analysen som utfördes efter nedbrytningsperioden.

Den ursprungliga anledningen till analysen var att visa om det fanns svårnedbrytbara, potentiellt bioackumulerbara substanser kvar efter nedbrytning. Eftersom nedbrytningen var ofullständig ger analysen annorlunda informationer. Resultaten ges i tabell 8:

Tabell 8. EGOM-innehåll av skumvätskor efter nedbrytningsperiod

	EGOM, mg OC/l	Huvudkomponent i EGOM
Produkt A	2,89 (ca 2% av TOC)	dekanol dodekanol hexadekanol ytterligare alkohol, ej identifierbar dekandisyra didecylester (spår av di(etylglykol)butyleter)
Produkt B	1,92 (ca 0,4% av TOC)	hexylenglykol
Produkt C	19 (ca 2% av TOC)	di(etylglykol)butyleter alkohol, ej identifierbar, samma som i A

Resultaten visar att den extraherbara andelen av blandningarnas organiska innehåll är lågt.

Vidare framgår att produkt A innehåller en rad alkoholer och en fettsyradiester. Dessa beståndsdelar finns inte i den ursprungliga produkten som består av en anjontensid, en nonjontensid och en polysackaridpolymer. Såväl anjontensiden som nonjontensiden ger vid biologisk omvandling de olika alkoholerna eftersom tensidernas hydrofoba del baseras på kolväten eller fettsyror av 10 (deka-), 12 (dodeka-) och 16 (hexadeka-) kolatomer. Eftersom det är alkoholer som förekommer i blandningen, kan man konstatera att den biologiska nedbrytningen var endast partiell. Vid en normal nedbrytning skulle dessa alkoholer inte förekomma eftersom de bryts ned.

De vattenlösliga lösningsmedlen som identifierades i produkt B och C ingår i produkterna som fryspunktneröjande medel. Den bristfälliga nedbrytningen är anledningen att dessa finns kvar i blandningarna. Dessa lösningsmedel är långsamt nedbrytbara och är lågttoxiska mot vattenlevande organismer. Deras vattenlöslighet är så pass hög att de är inte bioackumulerbara.

Sammanfattande värdering av resultaten och rekommendationer

Tre skumvätsketyper testades avseende miljöegenskaper enligt en metodik som under lång tid har tillämpats för avloppsvatten med många okända och kända beståndsdelar.

Skumvätskor kan från testsynpunkt betraktas som avloppsvatten och innehåller syntetiska eller naturliga ytaktiva ämnen, fluorerade syntetiska ytaktiva ämnen, filmbildande polymerer, konserveringsmedel samt i vissa fall fryspunktsnedsättande i form av vattenlösliga glykoler. Samtliga ämnen är organiska. Skumvätskor används vid brandbekämpning vid 3 eller 6% koncentration, sk premixkoncentration.

Testerna omfattade undersökning av nedbrytbarhetsegenskaper, toxicitet för nedbrytande och nitrifierande bakterier, för vattenlevande organismer före och efter nedbrytning samt förekomst av ämnen som på grund av sin fettlöslighet kan vara bioackumulerbara.

Testerna med vattenlevande organismer, dvs fisk och kräftdjur och även med de bioluminescerande bakterierna (Microtox) visade samma inbördes toxicitet mellan produkterna och att bioluminescerande bakterier var mest känsliga för de testade skumvätskorna. Algtestet visar en annan inbördes ordning, men ungefär samma känslighet som bioluminescerande bakterier.

Förutom känsligheten, förefaller Microtox metoden kunna klart visa skillnader mellan olika produkter. Fluortensid innehållande skumvätskor visar inte högre toxicitet.

Toxicitetbestämning med bioluminescerande bakterier (t.ex. Microtox metoden), kan därför rekommenderas att tillämpas som screeningsmetod för skumvätskor i stället för de andra metoderna med vattenlevande organismer. Testet skall utföras med skumvätskeprodukter vid premixkoncentration. Toxiciteten anges i toxic unit, TU₅₀ och TU₂₀ efter 15 minuters exponering.

Den akuta giftigheten av skumvätskeprodukterna vid premixkoncentrationer visar att det skulle krävas mycket stora utspädningar för att uppnå koncentrationer som inte ger effekter i recipienten ("säkra" effektnivåer) Skumvätskorna måste behandlas före utsläpp såväl till recipient som till reningsverk. Vid en akut situation bör man späda kollapsat skum så att man vid utsläpp till recipient underskrider det lägsta akuttoxicitetsvärdet (högst TU-värde) minst 100 ggr.

De kemiska analyser som utfördes på de olika produkterna, främst DOC, men även BOD₇ och COD, visade att den mest toxiska produkten innehöll minst organiskt material. Detta antyder att de komponenter som ingår i den mest giftiga produkten i förhållandevis lägre koncentrationer måste i sig vara giftiga eller att de samverkar och ger den högsta toxiciteten.

I miljömärkningsssammanhang av tvättmedel och andra produkter som innehåller ytaktiva ämnen ("Svan"-märkning), begränsas såväl mängd produkt som dess organiska innehåll per tvätt, mätt som organiskt kol, TOC (DOC), under förutsättning att produkter uppnår samma effektivitet enligt standardiserad funktionstestning.

Under förutsättning att skumvätskors effektivitet testas enligt en enhetlig metod, skulle samma betraktelsesätt kunna användas även vid miljövärdering av dessa.

Toxicitet för nedbrytande bakterier (aktivt slam, respirationshämning enligt internationellt vedertaget sätt) visade lägre värden än för vattenlevande organismer. Den efterföljande nedbrytningsundersökningen som koncentrationmässigt anpassades till resultaten av respirationshämningstest, tyder på att resultaten av bakterietoxicitetstestet var för låga. Anledningen till de felaktiga värdena var att testmetoden inkluderar en 3 timmar lång luftning med skumning som följd, varigenom koncentrationen av ytaktiva ämnen minskar och därmed deras giftighet. Vid värderingen av resultaten räknar man med startkoncentrationer som i verkligheten är betydligt lägre.

Att känna till denna egenskap hos en skumvätska är viktig vid bedömning av dess biologiska behandlingsbarhet. *I stället för den använda respirationshämningssmetoden kan dehydrogenasaktivitetsmätning med TTC enligt en välbeprövad tysk metodik användas.* Effektvärden för dehydrogenasaktivitetsminskning används på samma sätt som effekt på respiration av aktivt slam. Metoden har använts för skumvätskor.

Under förutsättning att riktiga värden för toxicitet för nedbrytande bakterier kan bestämmas enligt den rekommenderade TTC-metoden och att nedbrytningen av skumvätskornas organiska innehåll utförs vid icke bakterietoxisk koncentration, kan den tillämpade nedbrytningsmetodiken genomföras. Vid tillräcklig utspädning för bakterietoxicitet skulle man emellertid "späda bort" giftigheten för produkt B och C och inte kunna särskilja toxicitetsminskning genom utspädning och genom nedbrytning, dvs avgöra om det eventuellt bildas giftiga nedbrytningsprodukter av skumvätskornas ursprungliga komponenter.

Lika viktigt är att känna till skumvätskornas nitrifieringshämningsegenskaper. Denna undersökning visar att premixkoncentrationen måste spädas 45 - 100 ggr för att skumvätskorna kan släppas till biologisk rening med kvävereduktion.

Testerna med rottillväxt av gräs är svårvärderat, men visar att skumvätskor vid premixkoncentration hämmar eller stoppar rottillväxten effektivt.

Beträffande biologisk nedbrytbarhet av skumvätskornas organiska innehåll rekommenderas att nedbrytbarheten testas för beståndsdelarna i skumvätskorna var för sig och anges i varuinformationsbladen. En blandning som t ex består av 80% socker och 20% PCB kan mycket väl ge över 80% nedbrytbarhet utan att blandningens farliga beståndsdel påverkas.

De flesta av de syntetiska tensider som numera används, förutom fluortensider, är biologiskt lätt nedbrytbara.

Den biologiska nedbrytningen ledde endast till bildning av omvandlingsprodukter av skumvätskornas organiska komponenter, vilket resulterade i antingen minskning av skumvätskornas akuta toxicitet eller till elimineringen av densamma. Samma förhållande antyds av identifiering av extraherbara föreningar som inte fanns med i skumvätskorna före nedbrytning. Vid en nedbrytning skulle blandningarnas toxiciteten elimineras även om en typ av fluortensid är svårnedbrytbar. Dess andel i blandningen är av den storleksordningen att toxiciteten skulle spädas bort.

Utifrån undersökningarnas resultat kan följande förslag till värderingsunderlag ställas:

- Uppgift om giftighet för nedbrytande bakterier bestämd enligt TTC-metodik uttryckt som 50 resp. 20% hämning av bakterieaktivitet.

- Uppgift om nitrifieringshämning av bakterier bestämd enligt screeningsmetod för bestämning av nitrifikationshämning vid drift av kommunala avloppsreningsverk. SKARV-projekt, Naturvårdsverket, RAPPORT 4424 (1995) eller fullständig metodik, t.ex. SS-EN ISO 9509 uttryckt som 50 resp 20% hämning av nitrifikation.

- Uppgift om giftighet för bioluminescerande bakterier (Microtox eller Lumistox) enligt t.ex. ISO-DIS/CEN 11348, part 3, eller motsvarande, uttryckt som 50 resp 20% hämning, 15 min värden.

Samtliga uppgifter relateras till premixkoncentration och anges som TU-värden (spädningsgrad för ovan indikerade effekter).

Dokumentation av ingående komponenters biologiska nedbrytbarhet enligt OECD metoder 301 A-F, 302 A-C eller 303 A. Kravet på ytaktiva komponenter är lätt nedbrytbarhet enligt OECD definition, med undantag för fluortensider.

Dokumentation av skumvätskans innehåll av organiska föreningar, uttryckt som TOC.

Referenser

Skumvätskors effekter på miljön. Räddningsverket, FOU rapport P21-101/95.

Naturvårdsverket: Biologisk-kemisk karakterisering av industriavloppsvatten. Allmänna råd 89:5, 1989.

EU-förslag 96/C281/01.

Naturvårdsverket: Karakterisering av utsläpp från kemiindustrin. RAPPORT 4621, 1996.

Naturvårdsverket: Screeningsmetod för bestämning av nitrifikationshämmning vid drift av kommunala avloppsreningsverk. SKARV-projekt, RAPPORT 4424 (1995).

Holmström, H: Nitrifikationshämmning hos skumvätskor. Vatten, 3, 1996.

Wahlberg, C.: Tvättmedel - effekter på reningsverk och miljö, VA-Forsk rapport, 1995-09.

Swisher, R.D: Surfactant biodegradation. Marcel Dekker, ISBN 0-8247-6938-4.

Räddningsverkets bibliotek
Karlstad



26152004364



PLB 11465
**RÄDDNINGSV
VERKET**

Ps # da

Miljö festmetod

Räddningsverket, 651 80 Karlstad
Telefon 054-10 40 00, telefax 054-10 28 89. Internet <http://www.srs.se>
Beställningsnummer P21-270/99. Telefon 054-10 42 86, telefax 054-10 42 10
ISBN 91-88891-92-5