



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

EDTAs öde i miljön:
interaktion med partikulärt
material och sedimenten

Mikael Remberger

B 1398

Stockholm, januari 2001



| | |
|--|--|
| Organisation/Organization IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. | RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary |
| Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm | Projekttitel/Project title Komplexbildares öde i miljön: (a) sedimentens och sedimentationens betydelse som fälla för EDTA (b) EDTAs förekomst och ursprung i Vättern Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor SSVL, Naturvårdsverket, SIVL |
| Telefonnr/Telephone 08-598 563 00 | |
| Rapportförfattare/author Mikael Remberger | |
| Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report EDTAs öde i miljön: interaktion med partikulärt material och sedimenten | |
| Sammanfattning/Summary <p>Denna undersökning beskriver betydelsen av partikelbunden transport av komplexbildarna EDTA i vattenmiljön. EDTA-halten i partiklar i vattenmassan, i sedimenterande material och i sediment har analyserats. Utifrån dessa data har en enkel massbalans gjorts för EDTA i Edeboviken. Sedimentens och den fotokemiska nedbrytningen betydelse som EDTA-fällor belyses. Vidare redovisas resultaten från en omfattande kartläggning av EDTAs-förekomst och ursprung i Vättern. En enkel budget och prognos för EDTA-omsättningen i sjön redovisas också.</p> | |
| Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords EDTA, DTPA, Vättern, Aspa Bruk, Edeboviken, Hallsta Bruk, Fotolys, TCF, Adsorption, Massbalans | |
| Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B 1398 | |
| Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-598 563 90, e-mail: publicationservice@ivl.se | |

Innehållsförteckning

| | |
|--|----|
| 1. Sammanfattning | 2 |
| 1.1 Inledning..... | 2 |
| 1.2 Målsättning..... | 3 |
| 1.3 Material och metod..... | 4 |
| 1.3.1 Edeboviken - provtagning | 4 |
| 1.3.2 Edeboviken - fri och partikelbunden EDTA i vattenfasen | 4 |
| 1.3.3 Edeboviken - sedimentation av EDTA..... | 5 |
| 1.3.4 Edeboviken - EDTA i sediment | 7 |
| 1.3.5 Edeboviken - fysiska data..... | 7 |
| 1.3.6 Edeboviken - EDTA i industriavloppsvatten | 8 |
| 1.3.7 Vättern - vattenprovtagning..... | 8 |
| 1.3.8 Vättern - källor för EDTA | 9 |
| 1.3.9 Analys..... | 9 |
| 1.3.10 Instrument..... | 11 |
| 1.4. Resultat | 11 |
| 1.4.1 Edeboviken - EDTA i industriavloppsvatten | 11 |
| 1.4.2 Edeboviken - fri och partikelbunden EDTA i vattenfasen | 13 |
| 1.4.3 Edeboviken - sedimentation av EDTA..... | 13 |
| 1.4.4 Edeboviken - sediment | 14 |
| 1.4.5 Vättern - Förekomst av EDTA | 15 |
| 1.4.6 Vättern - utsläpp av EDTA..... | 17 |
| 1.5 Diskussion | 20 |
| 1.5.1 Edeboviken..... | 20 |
| 1.5.1.1 Avloppsvatten | 20 |
| 1.5.1.2 Fri och partikulärt EDTA | 22 |
| 1.5.1.3 EDTA i sedimenterande material..... | 23 |
| 1.5.1.4 EDTA i sediment | 24 |
| 1.6 Vättern | 25 |
| 1.7 Slutsatser | 25 |
| 1.7.1 Edeboviken - sedimenten som fälla för EDTA | 25 |
| 1.7.2 Vättern - förekomst av EDTA | 26 |
| 1.8 Kvarstående frågeställning | 26 |
| 1.9 Tack..... | 26 |
| 1.10 Referenser | 27 |

Sammanfattning

Denna undersökning beskriver betydelsen av partikelbunden transport av komplexbildarna EDTA och DTPA i vattenmiljön. EDTA-halten i partiklar i vattenmassan, i sedimentande material och i sediment har analyserats. Utifrån dessa data har en enkel massbalans gjorts för EDTA i Edeboviken. Sedimentens och den fotokemiska nedbrytningen betydelse som EDTA-fällor belyses. Vidare redovisas resultaten från en omfattande kartläggning av EDTAs-förekomst och ursprung i Vättern. En enkel budget och prognos för EDTA-omsättningen i sjön redovisas också.

1.1 Inledning

I två tidigare projekt vid IVL har etylendiamintetraättiksyra (EDTA) och dietylentrifluoracetat (DTPA) öde i Edeboviken utanför Hallsta Pappersbruk studerats. I den första undersökningen [1] konstaterades att:

- i experiment genomförda i microcosmförsök kunde ingen signifikant mikrobiologisk nedbrytning påvisas av Fe(III)-EDTA och Fe(III)-DTPA komplexen
- komplexbildarna adsorberas i ringa grad till sediment.

I ett fortsättningsprojekt [2] studerades förekomsten av EDTA och DTPA utanför två pappersmassefabriker, Aspa Bruk och Hallsta Bruk, som använder DTPA respektive EDTA vid massatillverkningen (TCF-massa). De viktigaste resultaten från projektet var att:

- ljusintensiteten i vattenmassan under årets ljusaste period i Vättern och Edeboviken är tillräckligt goda för att medge en effektiv fotokemisk nedbrytning av fotolabil EDTA och DTPA (t ex. Fe(III)-EDTA och Fe(III)-DTPA)
- EDTA men inte DTPA kunde påvisas i ytvattenprover tagna på stort avstånd (≥ 45 km) från utsläppspunkterna. Detta kan tolkas som att EDTA är tillräckligt stabil i miljön för att kunna nå en stor spridning.

Man kan därför sammanfattningsvis konstatera:

- Komplexbildarna bör återfinnas i vattenfasen och inte signifikant adsorberas till sedimenten.
- Endast fotolys förefaller vara av kvantitativ betydelse för omvandling / nedbrytning av EDTA och DTPA men endast under sommaren i recipientens ytvatten.

- En fraktion av EDTA omvandlas ej fotokemiskt och är därför långlivad i miljön. EDTA kan alltså transporteras över stora områden i recipienten.

Det finns emellertid undersökningar som rapporterar förekomsten av komplexbildare i sediment t ex [3], [4], [5]. Undersökningarna ger dock ingen uppfattning om den kvantitativa betydelsen av sedimentationen.

En effektiv sedimentation förutsätter att bindningen sker till partiklar med tillräckligt hög sedimentationshastighet. Mekanismen bakom bindningen av EDTA är sannolikt anjonisk bindning till metalloxider och metallhydroxider, av järn [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13] eller aluminium [14], [15]. Processen är väl dokumenterad för EDTA men inga studier har hittills publicerats avseende DTPA.

I den undersökningen som låg till grund för denna studie påvisades EDTA i prover tagna långt från utsläppspunkten. Förekomsten av EDTA och DTPA i fjärr-recipienten påvisades i ett fåtal ytvattenprover från Ålands hav och Vättern [2]. Resultaten av den undersökningen gav dock ingen heltäckande bild av situationen i de undersökta vattensystemen utan bara en ögonblicksbild.

Förutom pappersbruket Aspa Bruk i norra delen av Vättern finns det runt Vättern ett flertal städer och industrier som kan bidra med EDTA till sjön. Omfattningen av dessa utsläpp är okänd och bör utredas för att bättre kunna värdera olika källors bidrag av EDTA till Vättern.

För att fylla de kunskapsluckor som påvisats ovan har föreliggande undersökning genomförts.

1.2 Målsättning

Projektet har genomförts med följande delmål:

- (a) undersöka förekomsten av partikelbunden EDTA och sedimentationens betydelse för EDTAs öde i miljön,
- (b) bestämma halten komplexbildare i sediment tagna i Edeboviken vilken under lång tid exponerats för avlopp innehållande komplexbildare,
- (c) undersöka förekomst och uppskatta mängden av EDTA i Vättern,
- (d) utreda ursprunget av EDTA i Vättern d.v.s. olika källors bidrag av EDTA.

1.3 Material och metod

1.3.1 Edeboviken - provtagning

Provtagningen utfördes i Edeboviken utanför Hallsta Bruk. Såväl fabriken som recipienten finns beskriven tidigare [2]. I figur 1 visas provtagningsstationernas läge. I tabell 1 anges också positionen för de olika stationerna för filtreringsförsök, sedimentfällor och sedimentprovtagning.

Tabell 1: Positionsangivelser för provtagningsstationerna i Edeboviken.

| Station | Aktivitet | Djup (m) | Latitud (N) | Longitud (E) |
|---------|----------------|----------|-------------|--------------|
| C | Sedimentprover | 8 | 60°04,06´ | 18°35,28´ |
| C | Sedimentfälla | | 60°04,06´ | 18°35,28´ |
| D | Sedimentprover | 7 | 60°04,59´ | 18°35,10´ |
| D | Sedimentfälla | | 60°04,56´ | 18°35,06´ |
| D | Filtrering | | 60°04,50´ | 18°35,21´ |
| E | Sedimentprover | 12,5 | 60°05,53´ | 18°35,06´ |
| F | Sedimentprov | 7,5 | 60°06,11´ | 18°34,80´ |
| F | Sedimentfälla | 5,5 | 60°06,10´ | 18°34,72´ |
| F | Filtrering | | 60°05,88´ | 18°34,98´ |
| G | Sedimentprover | 14,0 | 60°06,71´ | 18°34,59´ |
| H | Sedimentprover | 14,0 | 60°08,11´ | 18°34,22´ |
| H | Sedimentfälla | | 60°07,53´ | 18°34,22´ |
| H | Filtrering | | 60°07,48´ | 18°34,79´ |
| K | Sedimentprover | 30 | 60°08,32´ | 18°34,88´ |
| K | Sedimentfälla | | 60°09,88´ | 18°35,69´ |

Positionsangivelser från bärbar GPS med en precision på ± 50 m.

1.3.2 Edeboviken - fri och partikelbunden EDTA i vattenfasen

Vid ett provtagningstillfälle (980901) filtrerades vatten från Edeboviken *in situ* på stationerna D, F, H och K med hjälp av ett dränkbart pump / filtreringssystem (Milli-Q). Filtret (GF/C, 30 cm \varnothing) och stödfiltret (GF/F) var termiskt renade (400°C, 4 tim) före användning. Filtren förvarades inslagna i termiskt renad aluminiumfolie under transporten till och från provtagningen.

Filtreringen utfördes på tre meters djup och fluxet via filtret följdes med hjälp av flödesgivare och loggades med ett QuickBasic program. Pumpen gav ett flöde via filtret på ca. 1 l/min. Mellan 50 och 65 liter vatten filtrerades.

Det filtrerade vattnet togs tillvara och ett delprov per station togs ut i brun plastflaska för analys [2]. Stödfiltret avlägsnades och kastades, eftersom det inte avskiljde några partiklar. GF/C-filtren frystorkades och förvarades i plastburkar i kyl i väntan på analys.

På laboratoriet sköljdes filtreringsutrustningens olika komponenter med ultrarent vatten från en Milli-Q Plus anläggning (Millipore Corporation, Bedford Massachusetts). Utrustningen sattes därefter samman och ultrarent vatten pumpades (5 l) igenom filtreringssystemet. Efter detta moment ansågs utrustningen vara fri EDTA. Ett nytt GF/C och GF/F-filter installerades. Filtringen genomfördes med ultrarent vatten enligt samma protokoll som *in situ* proverna. Detta prov användes som blank vid analys av filterproverna.

Genom att väga filtren före och efter filtrering samt efter frystorkning var det möjligt att bestämma filtrerad mängd partikulärt material (PM) och restvatten i filtret. Mängden bunden EDTA kunde beräknas genom att halten EDTA i filtratet analyserades.

1.3.3 Edeboviken - sedimentation av EDTA

Sedimentfällorna bestod av två plexiglasrör (50 mm ID) som var monterade på flytbojar på ett sådant sätt att de hölls i lodrätt läge. Konstruktionen liksom uppankringen av hämtaren har beskrivits tidigare [16]. Fällorna (3 st.) sattes ut i Edeboviken i juni (980615) på provtagningsstationerna D, F, och H. Fällorna förankrades ca. 1 m över botten längs den västra sidan av viken. Det hade varit önskvärt att kunna placera fällorna längs med mittlinjen av Edeboviken men detta var inte möjligt på grund av den tunga och omfattande fartygstrafiken till och från Hallsta Bruk.

På grund av hårt väder kunde inte någon sedimentfälla sättas ut i provtagningspunkt K i juni utan först i augusti. Fällorna tömdes i augusti (980818) och togs slutligen upp i oktober (981027). En fälla (H) förlorades under perioden juni-augusti men ersattes med en ny vid provtagningen i augusti. Fällorna fick en mycket kraftig kiselalgpåväxt under exponeringstiden. På provtagningsplatsen sifonerades vattnet i fällorna över till mörka plastflaskor och förvarades frysta. Sedimentet, som var mycket vattenrikt, dekanterades över i plastflaskor för transport till laboratoriet. På laboratoriet centrifugerades (10 000 RPM, 13 600 G, 10°C i 30 min) för att minimera mängden vattenlöst EDTA i proverna. Sedimentet torkades vid 105°C för att "denaturera" de tensidiska föreningar som kan förekommer i prover med hög halt av mikroorganismer [17].



Figur 1. Provtagningsstationer i Edeboviken 1998. De horisontella linjerna anger de olika avsnitt som använts för massbalansberäkningar.

1.3.4 Edeboviken - EDTA i sediment

Sedimentprover från Edeboviken togs ut vid två tillfällen (juni och augusti 1998) i provtagningsstationerna D, F, G, H och K (figur 1). Proverna togs med en Ponarhämtare längs med vikens mittlinje på respektive provtagningsstation. Med hjälp av ett skärhuvud överfördes sedimentprov (0-2 cm) till förglödgade glasburkar. Några djupprofiler togs varvid 2 cm skikt togs ut ned till 14 cm djup. Mellan provtagningarna sköljdes utrustningen först i recipientvattnet och därefter med ultrarent vatten (Milli-Q plus).

Proverna centrifugerades (10 000 RPM, 13 600 G, 10°C i 30 min) för separation av interstitialvatten (porvatten). Sedimentproverna frystorkades. Porvattenproverna surgjordes med HCl och indunstades till torrhet vid 100°C samt förvarades vid 4°C fram till analys.

I sedimentet kan EDTA-komplexen förekomma som (a) lösta i porvattnet (b) bundna till den fasta sedimentfasen. Både porvattnet och det frystorkade sedimentproverna analyserades på EDTA. Restmängden av porvatten i sedimentet var känd genom torrviktsbestämningen. Den partikelbundna fraktionen EDTA kunde därför bestämmas [3].

1.3.5 Edeboviken - fysiska data

Edebovikens hydrologi har beskrivits tidigare [18]. För att kunna göra massbalansberäkningar krävs kännedom om den totala vattenvolymen i viken ($51 \times 10^6 \text{ m}^3$, [18]). Även vattenvolymer och sedimentytorna i de olika avsnitten av viken som representeras av de olika provtagningsstationerna måste vara kända. För att erhålla dessa data utnyttjades den karta över viken med djupkurvor som tagits fram av SMHI [18]. Viken delades in i zoner enligt figur 1. Erhållna data är sammanställda i tabell 2.

Tabell 2: Beräknade volymer och sedimentytor för olika avsnitt av Edeboviken.

| Station | Yta (m ²) | Yta (%) | Volym (m ³) | Volym (%) |
|---------|-----------------------|---------|-------------------------|-----------|
| B | 284000 | 3,8 | 130000 | 0,3 |
| C | 384000 | 5,1 | 1344000 | 2,8 |
| D | 577000 | 7,6 | 1989000 | 4,1 |
| E | 901000 | 12 | 4515000 | 9,3 |
| F | 1040000 | 14 | 6533000 | 13 |
| G | 1500000 | 20 | 11050000 | 23 |
| H | 2890000 | 38 | 22930000 | 47 |
| K | nd(*) | nd | nd | nd |

Totala volymen är $51 \times 10^6 \text{ m}^3$. Baserar sig på SMHIs karta över viken [18]. (*) bestämdes ej.

1.3.6 Edeboviken - EDTA i industriavloppsvatten

Utgående avloppsvatten från Hallsta Bruk, efter biologisk rening, provtogs som flödesproportionella dygnsprover under veckorna 25, 29, 34, 38 och 42, 1998. Proverna förvarades frysta i plastflaskor fram till analystillfället.

Proverna analyserades dels före och dels efter belysning med solljus. Syftet med detta var att bestämma andelen fotokemiskt labilt EDTA i avloppsvattnet [13], [17], [19], [20], [21]. Belysningen utfördes i slutna provrör (Pyrex) med solen som ljuskälla (990906 kl. 9.50 - 990907 kl. 8.30). Himlen var under detta dygn molnfri och den totala soltiden beräknades till 10 timmar. Kontroll av hur effektivt de fotolabila komplexen bröts ned gjordes genom att spika ultrarent vatten (Milli-Q Plus) med en känd mängd Fe(III)-EDTA. Prover av denna lösning togs ut för analys vid olika tidpunkter under solljusexponeringen.

Kännedom om EDTA-halten i avloppsvattnet och om flödet ger mängden EDTA som når Edeboviken under den tid som sedimentfällorna var utplacerade samt den mängd som potentiellt kan brytas ned fotolytiskt.

1.3.7 Vättern - vattenprovtagning

Vattenprovtagningen i Vättern genomfördes i november (981118-19) med hjälp av FMVs båt Taurus SFRT, Karlsborg. Provtagningsstationerna som valdes ut (7 st.) framgår av figur 2. En del av stationerna (A11-14) är de samma som SLU använder för sina årliga provtagningar i Vättern (tabell 3).

Tabell 3. Provtagningspunkterna i Vättern 981118-19.

| Station | Maxdjup | Longitud (N) | Latitud (E) | Datum |
|---------|---------|--------------|-------------|--------|
| A-11 | 119 | 57°54,45′ | 14°13,75 | 981118 |
| A-12 | 109 | 58°14,50′ | 14°33,50 | 981118 |
| A-13 | 96 | 58°44,55′ | 14°54,50 | 981119 |
| A-14 | 85 | 58°30,05′ | 14°40,70 | 981119 |
| A-15 | 98 | 58°38,80′ | 14°40,99 | 981119 |
| A-16 | 89 | 58°07,90′ | 14°30,00 | 981118 |
| A-17 | 66 | 58°04,50′ | 14°16,50 | 981118 |

Proverna A-11 till A-14 togs ut 981118: mulet väder, snöfall N-vind -3 till -6°C 11-16 m/s 1013 mbar. Övriga prover den 981119 Sol -10 till -12°C 4 m/s vindriktning 230°. Lufttryck 1017 mbar. Positionsangivelserna är tagna från GPS ombord på Taurus SFRT.

Prover togs med en Ruttnerhämtare på olika djup från botten till yta. Med några undantag innebar det att prover togs ut på bottenvatten, 90 m, 60 m, 40 m, 20 m och 0,5 m djup. Proverna förvarades surgjorda (HCl, pH 2-3) i bruna plastflaskor i kyl (4°C).

Mätningar på vattnets ljusgenomsläpplighet genomfördes i anslutning till provtagningen på samtliga stationers ytvatten (0,5 m) [2]. Dessa prover var inte syrafixerade.

1.3.8 Vättern - källor för EDTA

Genom kontakt med myndigheter har en sammanställning av befintliga och historiska EDTA-källor gjorts. Sammanställningen är troligen inte komplett men sannolikt har de största enskilda källorna spårats.

1.3.9 Analys

Analysmetodik för komplexbildare i vattenprover från Vättern och Edeboviken finns beskriven tidigare [2]. I detta arbete användes metoden för brackvatten för alla vattenprover.

Analys av EDTA i avloppsvatten från Hallsta Bruk och interstitialvatten från sedimentproverna genomfördes efter indunstning och n-propylförestring av proven. Validering av denna förenklade metodik har genomförts tidigare [17].

Metodik för analys av komplexbildare i sedimentprover togs fram inom detta projekt och bygger på erfarenheter av EDTA-analys på slam [17]. Frystorkat sediment (0,5 g) spikades med surrogatstandard [2]. Zinksulfat (0,04 M, 200 µl) tillsattes därefter slam-mades provet i ultrarent vatten (Milli-Q plus, 3 ml) och behandlades i ultraljudbad i 15 min. Fosfatbuffert (1 M, pH 7, 0,3 ml) tillsattes och extraktionen fortsattes på skakbord i ytterligare 15 min. Därefter upprepades extraktionen två gånger med ultrarent vatten (2 x 3 ml) i vardera 15 min varav 5 min. i ultraljudbad. Mellan extraktionerna separerades buffertfasen genom centrifugering (1000 G, 5 min). Det kombinerade extraktet behandlade därefter som ett brackvattenprov [2]. För att optimera extraktionsmetoden undersöktes om högre fosfatbuffertkoncentration, olika pH och olika extraktionstid påverkade utbytet. Vidare gjordes försök med tillsatts av nitrilotriacetat (NTA), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ och ZnSO_4 för att eventuellt frisätta mer hårt bunden EDTA.

Resultaten visade att (a) koncentrationen på fosfatbufferten påverkade inte resultaten i intervallet 0,05-1 M [3], (b) tillsatts av Zn(II) ökade utbytet (c) extraktion vid högt (pH 9-10) och lågt pH (1-0) gav extrakt som försvårade den fortsatta upparbetningen av provet och undersöktes därför inte närmre. I tidigare publicerade arbeten tillsätts enbart en svag fosfatbuffert (0,002 M) vid extraktion av EDTA i sediment eller slam [3].



Figur 2. Provtagningsstationerna i Vättern 1998.

Blindprover, bestående av extraktionsmedel (fosfatbuffert och $ZnSO_4$) och surrogatstandard, analyserades vid varje analystillfälle.

Utbytet för beskriven analysmetod för sediment-, sedimentfäle- och filterprover var 75% (63-83). Detektionsgräns bestämdes till $7 \mu g$ EDTA / kg sediment (torrvikt) vid extraktion av 0,5 g (TS) sedimentprov. Lämpliga surrogatstandarder var 1,2-diaminpropan-N,N,N',N'-tetraättiksyra (1,2-PDTA) och 1,6-diaminhexan-N,N,N',N'-tetraättiksyra (HDTA).

Komplexbildaren 1,2-diamincyklohexan-N,N,N',N'-tetraättiksyra (CDTA) retinerades delvis (25%) på C18-kolonnen vid surt pH och var därför inte lämplig som surrogat-standard.

1.3.10 Instrument

Instrumentering för analys av naturvattenprover finns beskriven tidigare [2]. I denna undersökning användes dock en 15 m kapillärkolonn (CP-Sil8) med 0,25 mm ID och 0,1 µm fas. Förkolonnen var en 2,5 m 0,53 mm ID och metyldeaktiverad. Samma instrumentering utnyttjades även för analys av sediment, sediment från sedimentfällorna och filterproverna.

1.4. Resultat

1.4.1 Edeboviken - EDTA i industriavloppsvatten

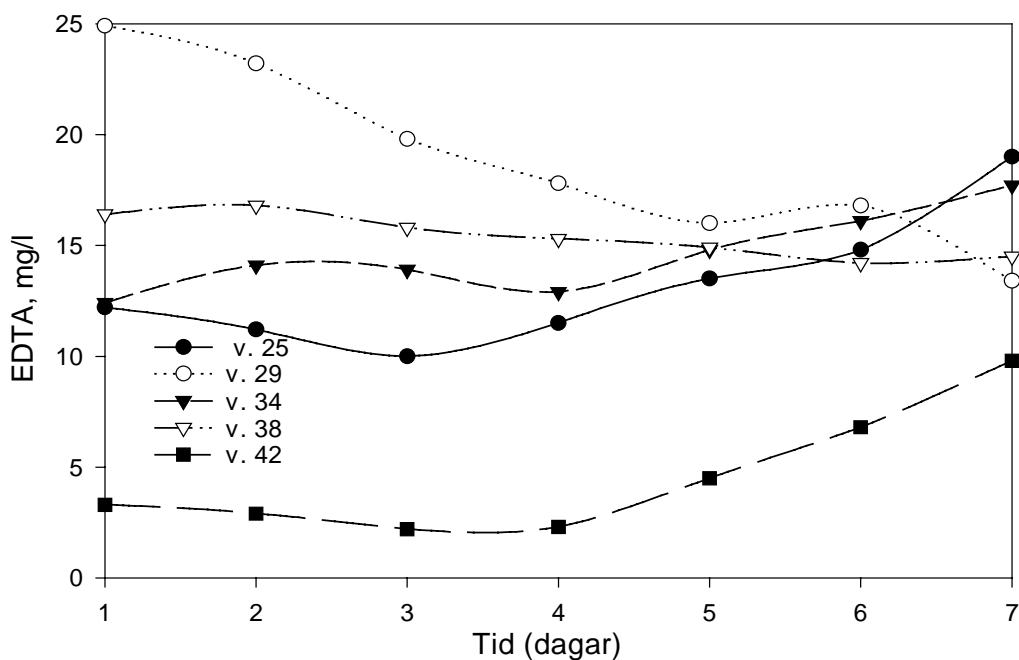
Halten EDTA i utgående avloppsvatten från Hallsta bruk redovisas i figur 3 och tabell 4. Halten EDTA var relativt konstant under vecka 25, 29, 34 och 38. Under vecka 42 var halten dock betydligt lägre jämfört med de tidigare veckorna. Mängden EDTA som når Edeboviken har beräknas utifrån analyserade halter och de flöden som fabriken uppgivit (Mattsson, Hallsta Bruk, tabell 4).

Efter exponering för solljus analyserades proven åter på innehåll av EDTA. Minskningen av EDTA-halten utgör ett mått på provets innehåll av fotolabila EDTA-komplex [20].

Tabell 4. Avloppsvattenflöde, EDTA-halt, EDTA-mängd, total resp. fotolabil EDTA (EDTA_f) ut från Hallsta Bruks biologiska rening under veckorna 25, 29, 34, 38 och 42.

| Vecka nr | Flöde m ³ /d | EDTA g/m ³ | EDTA kg/d | EDTA _f kg/d | EDTA _f % |
|----------|-------------------------|-----------------------|-----------|------------------------|---------------------|
| 25 | 25344 | 13,2 | 334 | 65 | 19 |
| 29 | 26784 | 18,8 | 504 | 0 | 0 |
| 34 | 26496 | 14,5 | 385 | 32 | 8 |
| 38 | 26496 | 15,4 | 408 | 0 | 0 |
| 42 | 26496 | 4,5 | 120 | 21 | 18 |

Halten fotolabila komplex varierade mellan 0 och 19% av totalhalten. Resultaten är jämförbara med tidigare undersökning vid Hallsta Bruk [2], [17]. I kontrollprovet, med tillsatt Fe(III)-EDTA, minskade halten EDTA med 98,5% inom en timme. I ett annat försök var minskningen 99,7% efter hela exponeringstiden (10 tim). Resultaten stämmer



Figur 3. EDTA-halten (mg/l) i utgående avloppsvatten från Hallsta Bruk veckorna 25-42.

väl överens med tidigare publicerade resultat [20]. Beräknade mängder fotolabilt EDTA för provtagningsveckorna 25-42 finns sammanställda i tabell 4.

Om man antar att EDTA endast elimineras från Edeboviken genom vattenomsättningen och genom fotokemisk nedbrytning blir den beräknade medelkoncentrationen i Edeboviken under veckorna 25-42 enligt tabell 5. Vid denna beräkning utnyttjades volymsdata och omsättningstider från Ambjörn, [18].

Tabell 5. Beräknade medelhalter av EDTA i Edeboviken veckorna 25-42 1998

| Vecka nr | EDTA | EDTA | EDTA |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | $\mu\text{g/l}$ (1) | $\mu\text{g/l}$ (2) | $\mu\text{g/l}$ (3) |
| 25 | 63 | 42 | 84 |
| 29 | 119 | 79 | 158 |
| 34 | 83 | 55 | 111 |
| 38 | 96 | 64 | 128 |
| 42 | 23 | 16 | 31 |
| Medelvärde | 77 | 51 | 102 |

Resultaten är baserade på analyserade halter i avloppsvattnet, fotolys och flux ut från reningsanläggningen enligt tabell 4. Tre alternativ visas som avser (1) medelvattenomsättning i Edeboviken som är 12 d, (2) snabb vattenomsättning 8 d och (3) vid minsta vattenomsättningen 16 d [18].

1.4.2 Edeboviken - fri och partikelbunden EDTA i vattenfasen

För att undersöka förekomsten av partikelbunden EDTA i vattenfasen genomfördes vid ett tillfälle "In situ" filtrering i Edeboviken. Resultatet av denna undersökning visas i tabell 6.

Tabell 6. Partikulärt material, partikelbunden respektive löst EDTA i Edeboviken

| Station | PM mg TS/l | EDTA-PM µg/kg TS | EDTA-PM µg/l | EDTA-löst µg/l |
|---------|---------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| D | 3,0 | 6500 | 0,019 | 209 |
| F | 3,9 | 3400 | 0,013 | 54 |
| H | 4,3 | 1400 | 0,006 | 61 |

PM: partikulärt material. EDTA-PM: partikulärt bunden EDTA. Löst EDTA analyserades på filtratet. In vitro-filtrering genomfördes i Edeboviken 980901. GF/C-filter användes.

Partikelhalten vid filtreringstillfället var relativt låg på de tre provtagningslokalerna. Halten ökar dock med ökat avstånd från fabriken vilket möjligen kan bero på ökad algförekomst längre ut i viken.

Koncentrationen EDTA i den partikulära fraktionen var mycket hög i jämförelse med materialet i sedimentfällorna och i själva sedimenten (tabell 6 och 8). Liknande resultat har rapporterats tidigare i sötvatten [3]. Andelen bunden EDTA per liter recipientvatten var dock låg (tabell 6), betydligt lägre än 1% som påvisades i sötvatten [3].

1.4.3 Edeboviken - sedimentation av EDTA

Sedimentationshastigheten i Edeboviken är hög. Tabell 7 visar exponeringstiden och mängden insamlat sediment (TS) per m² och månad. Fluxet av EDTA bunden till partikulärt material redovisas också. Beräkningarna är baserade på insamlat sediment från sedimentfällorna utsatta i Edeboviken under juni-oktober 1998.

Halten EDTA i sedimenterande material är dock mycket låg (tabell 7). Halten är mer än en tiopotens lägre än vad som återfinns i sedimenten på respektive station (tabell 8).

Tabell 7. Analys av EDTA i material från sedimentfällor

| Station | Datum | Exponeringstid Dagar | Sediment g (TS)/m ² /mån | EDTA µg/m ² /mån. | EDTA g/station/mån. |
|---------|-------------|-------------------------|--|---------------------------------|------------------------|
| D | 980615-0818 | 64 | 1030 | 1,1 | 1,1 |
| F | 980615-0818 | 64 | 569 | 5,1 | 9,9 |
| D | 980818-1015 | 58 | 1485 | < | < |
| F | 980818-1015 | 58 | 807 | < | < |
| H | 980901-1015 | 45 | 1897 | < | < |
| K | 980818-1015 | 58 | 896 | < | < |

1.4.4 Edeboviken - sediment

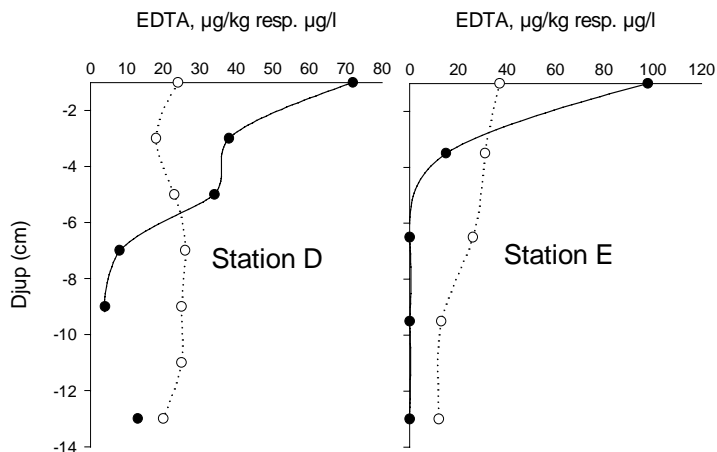
EDTA-halten i ytsedimenten var generellt sett låg. Halterna var i många fall under detektionsgränsen och den högsta uppmätta halten var 200 µg/kg TS (Station D, tabell 8).

Tabell 8. Halten EDTA på torrviktsbasis i ytsediment vid olika stationer i Edeboviken.

| Station | EDTA µg/kg (TS) | EDTA µg/m ² (0-2 cm) | EDTA g/Station |
|---------|--------------------|------------------------------------|-------------------|
| B | na | na | na |
| C | 83 | 488 | 190 |
| D | 72 | 434 | 250 |
| E | 99 | 570 | 510 |
| F | 153 | 840 | 870 |
| G | 22 | 131 | 200 |
| H | 15 | 90 | 260 |
| K | <7 | <7 | <7 |

Beräknade mängder EDTA per m² och lokal är beräknade utifrån koncentrationen och ytangivelserna i tabell 2.

Sedimentbunden EDTA detekterades vanligen ned till ca. 6 cm djup. I porvattnet detekterades EDTA genom hela sedimentprofilerna. En djupprofil som visar både porvattnets och sedimentfasens innehåll av EDTA från stationerna D och E redovisas i figur 4 a respektive 4 b. DTPA användes vid Hallsta Bruk fram till januari 1994 då den ersattes med EDTA. DTPA kunde inte påvisas i några sediment- eller porvattenprover i varken ytan eller djupare liggande lager.



Figur 4a. EDTA i sediment och porvatten, djupkurva på station D och E.

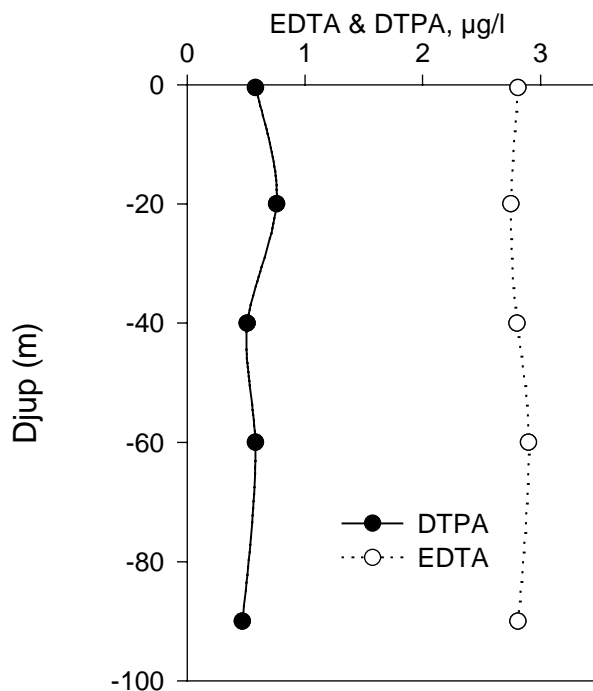
Genom att halten EDTA bestämdes i både porvatten och sedimentets fasta fas kunde ett *in situ* värde för fördelningskonstanten (K_p) beräknas. För ytsediment (0-2 cm) erhöles värdet, på torrviktsbasis, 2,6 l/kg (sd 1,3) men för djupare liggande sediment sjönk K_p -värdet till 0,2-0,8.

Beräkningar av sedimentens innehåll av partikelbunden EDTA är sammanställda i tabell 8. Beräkningarna baserar sig på analyserade mängder av EDTA i sedimenten och de sedimenttytor som redovisas i tabell 2. Tabellen ger en uppskattning av mängden EDTA som återfinns i de översta två cm av sedimenten dels per kvadratmeter och dels för olika avsnitt av vikens sediment (figur 1).

Sammanfattningsvis visar resultaten att sedimentation av EDTA sker i miljön men förefaller ha en liten betydelse som EDTA-fälla.

1.4.5 Vättern - Förekomst av EDTA

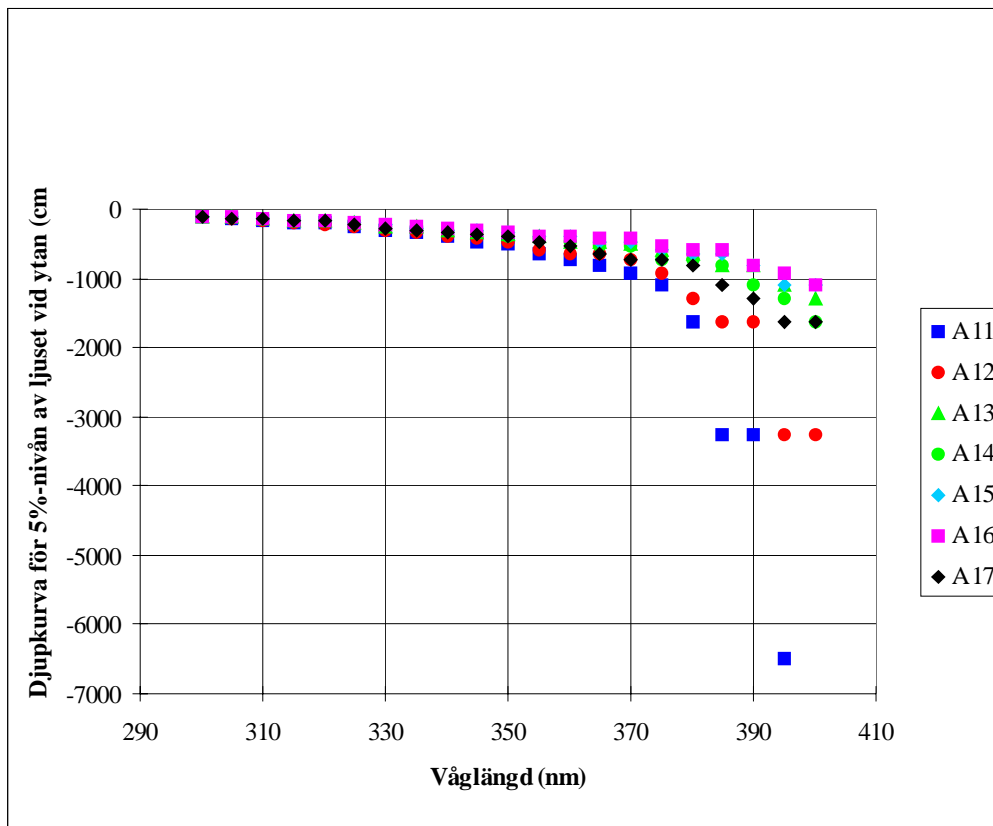
EDTA kunde återfinnas i samtliga vattenprover tagna från ytan till botten i de sju provtagningspunkterna (A11-A17, figur 2). Varken i vertikal eller horisontal led kunde någon koncentrationsgradient av EDTA påvisas. Halten låg i intervallet 2,7–3,4 $\mu\text{g/l}$ med ett medelvärde på 3,3 (sd 0,13). Analysmetodens detektionsgräns bestämdes till 0,06 $\mu\text{g/l}$ vilket medgav en god kvantifiering av den låga koncentrationen. Ett exempel på halten EDTA i en djupprofil finns för station A-13 i figur 5. Förklaringen till den jämna koncentrationen var att vattenmassan cirkulerade eftersom ingen temperatur- (6,5°C sd 0,2) eller pH-gradient (7,0 sd 0,1) kunde påvisas. Vätterns volym är $74 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ [22] och det totala innehållet av EDTA beräknades till 244 ton.



Figur 5: EDTA-halten ($\mu\text{g/l}$) i en djupgradient i station A13 i Vättern (1998-11-18).

Vätterns vatten är mycket klart vilket gör att ljuset når djupt ned i vattenmassan. Beräkningar visar, baserade på mätningar av ytvattnets ljustransmission i prover tagna 981118, att i vissa delar av sjön når 5% av ljuset vid ytan ned till drygt 60 m djup (figur 6). Under den ljusare delen av året är vattnet inte lika klart på grund av alg tillväxt. Femprocentnivån vid sommarprovtagningen 1995 återfanns på ca 7-10 meter [2]. Det är därför rimligt att dra slutsatsen att i Vättern utgör inte ljuset en begränsande faktor för fotolys av fotolabilt EDTA. Eftersom mikrobiologisk nedbrytning av EDTA sannolikt är av ringa betydelse kan EDTAs stabilitet i Vättern bara förklaras med dessa komplexformerna.

Genom förbättringar av analysmetoden var det möjligt att för första gången detektera spår mängder av DTPA i Vättern. Detta visar att även en fraktion av DTPA kan vara långlivad i miljön. Halten DTPA var högst i provtagningsstation A-13 ($0,6 \mu\text{g/l}$). Medelvärde för hela sjön var $0,2 \mu\text{g DTPA/l}$ ($0,1-0,6 \mu\text{g/l}$). Halten var nära analysmetodens detektionsgräns ($0,1 \mu\text{g/l}$) varför kvantifieringen är osäker ($\pm 50\%$). Resultaten skall betraktas som preliminära eftersom ingen identifiering av DTPA kunde göras med hjälp av GC-MS på grund av de låga halterna. Den enda kända källan för DTPA är Aspa Bruk.



Figur 6. Ljusabsorptionskurva för ytvatten från Vättern, provtagningsstationerna A11-A17 1998. Figuren visar på vilket djup 5% av ljusstyrkan vid ytan återfinns.

1.4.6 Vättern - utsläpp av EDTA

Omfattningen av EDTA-emissionen från kommunala reningsverk i Sverige är okänd. För att kunna göra en uppskattning av EDTA-bidragen från orterna runt Vättern har data från Olshammar och Hallstahammar utnyttjats [2]. För samhällen med fler än 3000 innevånare valdes Hallstahammars värde (13,6 mg/capita/dygn) och för mindre samhällen Olshammars utsläppsvärde (7,6 mg/capita/dygn). Resultaten på årsbasis finns summerade i tabell 9.

Tabell 9 Invånarantal i tätorter och uppskattad EDTA-emission till Vättern

| Ort | Invånarantal | EDTA (kg/år) |
|-------------------|--------------|--------------|
| Motala, kommun | 42 444 | 15 |
| Vadstena | 7 686 | 39 |
| Hjo | 8 800 | 44 |
| Ödeshög | ca: 5 900 | 29 |
| Karlsborg, kommun | 7 460 | 19 |
| Jönköping | 52 135 | 259 |
| Huskvarna | 21 007 | 104 |
| Gränna | 3 871 | 19 |
| Visingsö | 819 | 2 |
| Skärstad | 4 338 | 22 |
| Lekeryd | 2 622 | 13 |
| Tenhult | 7 889 | 39 |
| Norrahammar | 8 696 | 43 |
| Månsarp | 4 385 | 22 |
| Bankeryd | 8 159 | 41 |
| Norra Mo | 2 062 | 10 |
| Norra Unnaryd | 361 | 1 |
| Summa: | 188 630 | Summa 720 |

Invånarantal hämtade från kommunernas hemsidor på Internet (2000-06-20). Folkmängden gäller för 1999. Mängden EDTA från orter <3000 inv. var 7,6 mg/capita/dygn och 13,6 mg EDTA/capita/dygn för övriga orter.

Om man antar ett konstant flöde av EDTA från samhällena i tabell 9 under perioden 1990-1995 blir summan 4300 kg vilket skall jämföras med tillskottet från Aspa Bruk under samma period (tabell 10).

Väteperoxidblekningen vid Aspa Bruk genomförs vid pH 5-7 vilket knappast gynnar nedbrytning av EDTA varför man kan anse att huvuddelen av den EDTA som redovisas i tabell 10 har nått recipienten (pers komm. Jonas P. Hagel & Dan Björk, Aspa Bruk, Olshammar maj 1999). DTPA däremot, bryts delvis ned i blekningsprocessen [23]. I vilken utsträckning detta sker är inte känt vilket gör att det svårt att utifrån data på tillsatt mängd DTPA avgör hur mycket som slutligen hamnar i recipienten.

Övergång från EDTA till DTPA vid blekning av pappersmassa genomfördes vid Aspa Bruk våren 1995. Detta skifte innebär inte att EDTA-utsläppen upphörde. Relativt höga halter av EDTA och NTA kunde påvisas i avlopp från brukets blekeriavloppsvatten ett halvt år efter det att EDTA slutat användas vid bruket [2]. I totalavloppet utgjorde EDTA 2,1 % och NTA 10,7% av det totala komplexbildarinnehållet. Detta motsvarar ca. 12 kg EDTA /d (4,4 ton/år, tabell 10). Denna mängd överstiger det kommunala bidraget med en faktor 6 (ca. 2 kg/d, tabell 9). Liknande resultat har erhållits vid under-

sökningar vid två andra pappersbruk som använder DTPA i blekprocessen. I de fallen utgjorde EDTA 1-3,5% av totalhalten komplexbildare (data ej redovisade).

Tabell 10. Förbrukningen av komplexbildare vid Aspa Bruk.

| År | EDTA kg/år | DTPA kg/år | Σ EDTA |
|-------|------------|------------|--------|
| 1990 | 6444 | | 6444 |
| 1991 | 152680 | 0 | 152680 |
| 1992 | 146416 | 0 | 146416 |
| 1993 | 127520 | 0 | 127520 |
| 1994 | 181110 | 25500 | 181646 |
| 1995 | 34358 | 205700 | 38678 |
| 1996 | 0 | 193600 | 4066 |
| 1997 | 0 | 280300 | 5886 |
| 1998 | 0 | 162400 | 3410 |
| 1999 | 0 | 189000 | 6969 |
| 2000 | 0 | 244800 | 5141 |
| Summa | 648528 | 1301300 | |

EDTA ersattes med DTPA våren 1995. Summan (Σ) EDTA består av dels den EDTA som förbrukades mellan åren 1990-1995 och den mängd EDTA som bildas ur DTPA genom kemisk omvandling. Här har antagits att 2,1% av satsad DTPA bildar EDTA.

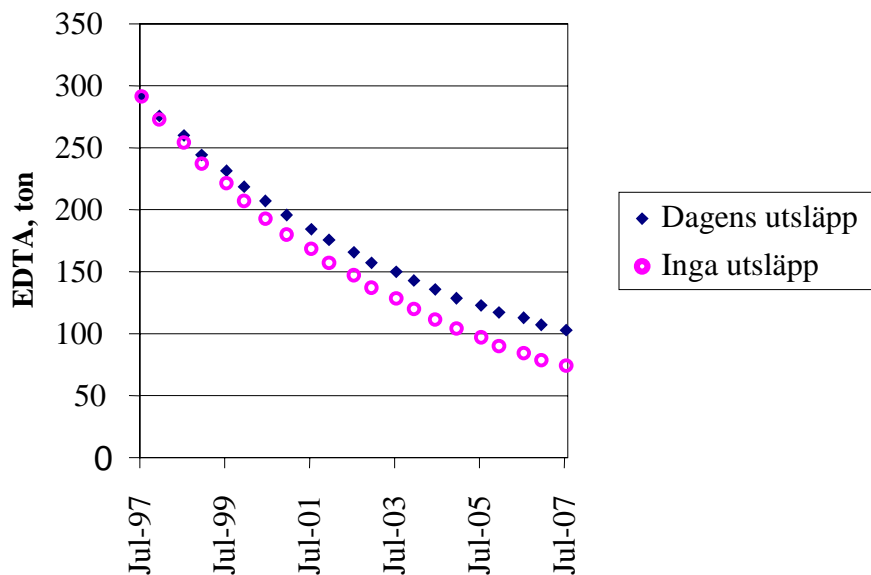
DTPA-lösning som används vid Aspa Bruk innehåller, som förväntat, ingen EDTA eller NTA. EDTA och även NTA kan sannolikt bildas från DTPA genom kemisk nedbrytning under blekprocessen (Arne Olofson, Hampshire Chemical Ltd Hälsingborg, pers komm. 6 Februari 1997), [4], [24].

Slutsatsen blir att utsläpp av EDTA från de kommunala verken i jämförelse med Aspa Bruks är blygsamma men inte obetydliga.

Det totala utsläppen av EDTA till Vättern har beräknats till 673 ton under perioden 1990-1998. Bidragen kommer från Aspa Bruk som under åren 1990-1995 förbrukade 648,5 ton (tabell 10) och från nedbrytning av DTPA 18,2 ton under åren 1995-1998 (tabell 10). Vidare beräknas de kommunala reningsverken under perioden 1990-1998 (9 år) bidra med 6,5 ton (tabell 9). Beräknad mängd från analyserade halter 1996 var 340 ton [2]. och i november 1998 244 ton.

Linjär interpolation ger ett medelvärde för mängden i juli 1997 på 292 ton och en minskningshastighet på 35 ton/år. Vid samma tid tillfördes Vättern 5,3 ton EDTA per år. Det måste då finnas en mekanism som undanröjer 40 ton EDTA per år. Om denna reaktion antas vara av första ordningen m a p EDTA, dvs hastigheten är proportionell mot koncentrationen ($k = 40 / 292 = 0,14 \text{ år}^{-1}$), kommer koncentrationen att avklinga

exponentiellt med en halveringstid om ca 5 år om inga nya utsläpp sker. Om utsläppen om 5,3 ton/år fortsätter blir halveringstiden istället ca 6 år. De båda fallen illustreras i figur 7.



Figur 7. Prognos över Vätterns innehåll av EDTA. Beräkningarna bygger på data från 1995/96 och 1998. Två fall redovisas (a) nuvarande situation med utsläpp från Aspa Bruk och från samhällena runt Vättern (♦) och om (b) alla EDTA-utsläpp stoppats i juli 1997(O).

1.5 Diskussion

1.5.1 Edeboviken

1.5.1.1 Avloppsvatten

Hallsta Bruk har under perioden 1995-1998 haft en kontinuerlig och jämn förbrukning av EDTA vilket avspeglar sig i relativt lika utsläppsmängder vid undersökningarna 1995-96 och 1998 [2]. Detta och vikens snabba vattenomsättning gör det möjligt att antaga att: (a) nöjaktig jämvikt råder mellan tillförd och avlägsnad EDTA i viken (b) mängden EDTA som tillförs viken är ungefär densamma 1998 som 1995-96.

Med hjälp av data från undersökningen 1995-96 har beräkningar av medelkoncentrationen av EDTA sammanställts i tabell 11. Provtagningarna representerar sommar och högt vattenflöde respektive vinter och lågt vattenflöde [2].

Beräkningen av halten EDTA vid olika vattenflöden i Edeboviken (tabell 5) bygger på en förenkling av verkligheten. Flödet i Edeboviken är en "estuarisk cirkulation" och inte en homogen vattenström. Estuarisk cirkulation innebär att utsötat ytvatten strömmar ut ur viken med hög EDTA-halt och ersätts med saltare bottenvatten från fjärden utanför som ofta innehåller lägre halter EDTA. Men eftersom analys utfördes på prov tagna i både utflödande och inflödande vatten är det möjligt att göra en uppskattning av mängden EDTA i viken.

Tabell 11. Medelhalter av EDTA i Edeboviken 1995-96.

| Station | EDTA µg/l sommar | EDTA µg/l vinter |
|---------|---------------------|---------------------|
| C | 144 | 196 |
| D | 124 | 439 |
| E | 104 | 180 |
| F | 70 | 132 |
| G | 35 | 82 |
| H | 23 | 93 |
| Medelv. | 47 | 121 |

Vid lågt vattenflöde ökar halten EDTA i vattenmassan på grund av minskad utspädning [25]. Detta observerades i Edeboviken vintern 1996 (tabell 11). Den beräknade medelhalten baserad på 1998 års utsläpp och lågt vattenflöde ger en jämförbar halt EDTA (tabell 5 alt. 3). Ekvivalent beräkning vid högt vattenflöde (vår, sommar och höst) ger 1995 47 µg EDTA/l och år 1998 51 µg EDTA/l (tabell 5 alt. 2). För alternativet "medelvattenföring" för respektive år erhålls en halt på ca. 80 µg/l. Det vill säga beräkningar av medel-EDTA-halten i viken baserade på analyserade halterna i Edeboviken 1995-96 respektive baserade på analyserade utsläppsmängder från Hallsta Bruk 1998 ger jämförbara resultat.

I prover från Edeboviken sommaren 1995 detekterades ingen fotolabil EDTA [2]. Detta visar att den fotokemiska nedbrytningen av Fe(III)-EDTA var effektiv i denna recipient. Under vintern däremot utgjorde halten fotolabilt EDTA-komplex ca. 50% av totalhalten vilket är 2,5 gånger högre andel jämfört med vad som påvisades i avloppsvattnet i föreliggande undersökning (19%).

Resultaten kan tolkas som att fotokemisk nedbrytning av EDTA sker och motsvarar den mängd fotokemiskt aktiv EDTA som finns i avloppsvattnet från fabriken. EDTA förefaller således inte i någon stor utsträckning transformeras till fotokemiskt aktiva komplex i Edeboviken. Tillgången på järn utgör ingen begränsande faktor [2] men den höga jonstyrkan, pH och höga halten Ca- och Mg-joner talar för att EDTA-komplexen inte genomgår någon omlagring till Fe(III)-EDTA [25], [26], [27], [28]. I själva verket kan

man förvänta sig att Fe(III)-EDTA-komplexet genomgår utbytesreaktioner i miljön med jonerna Ca(II), Mg(II) eller Zn(II), [29] eftersom Fe(III) hydrolyserar vid pH 8 (Edeboviken har ett pH på ca. 8) [30]. Reaktionen är emellertid långsam (timmar-dagar) vilket gör att Fe(III)-EDTA hellre kommer att bryts ned fotokemiskt än att transformeras till fotostabil komplex [21], [26].

Langi et al. [20], har verifierat detta experimentellt genom att visa att fotostabila EDTA-komplex i havsvatten inte transformeras till fotokemiskt aktiva komplex och att Fe(III)-EDTA bröts ned fotokemiskt innan de transformerades till fotostabila komplex.

1.5.1.2 Fri och partikulärt EDTA

För komplexbildare torde metalloxider och metallhydroxider utgöra den viktigaste länken till sedimenten. Detta påstående baserar sig på den omfattande litteratur som beskriver EDTAs bindning till metalloxider: fri EDTA (syran, Na-, Ca-, Mg-saltet) kan bindas till olika former av järn och aluminiumoxider/hydroxider [6], [7], [8], [9], [11], [13], [12], [14], [15].

Att Ca- och Mg-komplexen binds är viktigt eftersom dessa metalljoner är de dominerande katjonerna och den stabila formen av EDTA-komplex i naturvatten [21], [29], [31]. Detta gäller i naturvatten med pH > 6, vid lägre pH tenderar dessa komplex att dissociera.

Bindningen är beroende av pH, metalljonen i EDTA-komplexet, jonstyrkan och typ av metalloxid / metallhydroxid till vilket bindningen sker. Bindningseffektiviteten ökar i allmänhet vid sjunkande pH ned till 2-3 [7], [10], [11]. Komplexet Fe(III)-EDTA binds svagare än de divalenta metallkomplexen (Co(II), Ni) vid pH < 6,5. Men i motsats till andra komplex ökar adsorptionen av Fe(III)-EDTA-komplexet vid högre pH än 7 till ett optimum vid c:a. 8, [8], [13], [32]. vilket är en viktig egenskap vid bedömningen av EDTAs öde i miljön.

Jonstyrkan i mediet har en liten inverkan på bindningen till metallytorna i intervallet 0,001-0,01 M NaNO₃ vilket motsvarar sötvatten. Men vid högre jonstyrka motsvarande brackvatten (5 ‰, 0,1 M som NaCl) och pH > 7, minskar bindningskapaciteten [13], [15]. Detta kan förklara den lilla andelen partikelbunden EDTA som påvisades i denna undersökning.

Vid neutralt pH binds fosfat-, sulfat-, selenit-, arsenatjonerna liksom polymera föreningar (humus) också snabbt till metalloxider och metallhydroxyderna och konkurrerar därmed med EDTA [10], [33], [34], [35], [36]. Enkla organiska syror som citronsyra och bensoesyra kan också konkurrera om bindningsytorna [10]. De i naturvatten viktiga

jonparet $\text{HCO}_3^{-1} / \text{CO}_3^{2-}$ kan binda till oxidytorna men detta har inte undersökts systematisk. Betydelsen av denna konkurrens är dock sannolikt liten [13].

För att EDTA-komplexen skall binda till metallhydroxid / oxidytorna är det nödvändigt att bindningsytorna inte är ockuperade av ovan nämnda anjoner och polymera föreningar. Det är sannolikt att de järnoxider och hydroxider som finns i sediment har samtliga bindningsytor ockuperade av organiska föreningar. Detta kan förklara varför EDTA-komplexen uppvisar en svag växelverkan med sedimenten trots den ofta höga halten av järn [1].

FeOOH nybildas kontinuerligt i naturvatten genom förekomst av Fe(II) i tillrinnande mark- och grundvatten. Ferrusjoner (FeII) kan också bildas i vattenmassan genom foto-lytisk reduktion av humus [29] [37]. I det syrerika ytvattnet oxideras Fe(II) till Fe(III) snabbt [37]. Oxiden har en mycket låg löslighet och fälls därför ut till kolloidalt FeOOH. Den nybildade järnhydroxiden har en hög förmåga att binda EDTA. Nybildad amorf järnhydroxid åldras emellertid varvid bindningsförmågan gradvis avtar [38]. Med tiden aggregerar kolloiden till större partiklar som kan sedimentera [39]. Järn tillförs också vattenmiljön, om än i begränsad omfattning, via luften (3,3-16,2 mg/m²/år) [40].

Det är rimligt att anta att ovan diskuterade mekanism är ansvarig för transporten av komplexbildare till sedimenten [3]. De höga halterna EDTA i filtrerat material styrker detta men motsägs av resultaten från sedimenten och sedimentfällorna som var fattiga på EDTA-

1.5.1.3 EDTA i sedimenterande material

Det är inte självklart hur den låga halten EDTA i det sedimenterande materialet skall tolkas. Det uppsamlade material i sedimentfällorna var svart vilket tyder på anaeroba förhållandena i uppsamlingsrören vilket kan ha påverkat resultaten. Vidare kan en mikrobiologisk nedbrytning av EDTA ha skett under tiden sedimentfällorna exponerades i recipienten.

Materialet i sedimentfällorna är också i mindre grad nedbrutet jämfört med sedimenten vilket ger en utspädningseffekt. Vidare, den höga halten fosfat i avloppsvattnet (tillstånd tillåter 0,3 mg/l) torde framgångsrikt kunna konkurrera ut EDTA från bindningsytor eftersom redan en svag fosfatbuffert (0,002 M, pH 5-8) desorberar både divalenta- och trivalenta komplex fullständigt [3].

Genom konkurrens från både oorganiska- och organiska föreningar och åldringsprocesser i metalloxid/hydroxiderna är det möjligt att det sker en gradvis utarmning av EDTA.

Utbytesreaktioner kan ske på järnhydroxiden (amorf eller kristallin) varvid Fe(III)-EDTA bildas. Reaktionen sker i två steg, Me-EDTA (Me = Ca²⁺ eller Mg²⁺) binds till

metalloxid/hydroxiderna [13]. Därefter sker en utbytesreaktion där Fe(III) på metall-oxiden byter plats med metalljonen i Me-EDTA vilket leder till att Fe(III)-EDTA går i lösning [12], [26]. Denna utbytesreaktion går snabbt vid $\text{pH} < 6$ i närvaro av amorfa järnoxider. Vid $\text{pH} 7$ och däröver går reaktionen mycket långsamt men är signifikant vid långa exponeringstider (dagar), [26] [41].

1.5.1.4 EDTA i sediment

Rapporterade EDTA-halter i sediment [3], [4], [5], [42], är genomgående låga och ligger i samma intervall som här redovisade resultat. Sillanpää [4], fann halter på 80-310 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (TS) nedströms en massafabrik i ett limniskt system. Nowack [3] rapporterade halter på c:a. 600 μg EDTA/ kg (TS) i ytprover från sjösediment påverkade av kommunalt avlopp. Djupare ned i sedimenten ($>20\text{cm}$) var halterna under detektionsgränsen. Nishikawa [42], påvisade förekomsten av låga halter EDTA i sedimentprover men rapporterar inte några halter. Puustinen [5], rapporterade mycket höga halter EDTA (650 mg/kg , TS.) i sedimentprover. Dessa resultat är förbryllande mot bakgrund av EDTAs svaga interaktion med sediment [1]. Puustinen [5], använde GC-MS vid kvantifieringen av EDTA varför tvivel på analytens identitet kan uteslutas.

Kp-värde för komplexet Fe(III)-EDTA har tidigare bestämt till 0,43 L/Kg(TS). Värdet gäller för sediment och vatten från Edeboviken (brackvatten) [1]. I föreliggande undersökning har ett *in situ* värde för Kp framtagits för Edeboviken. Det funna värdet (2,6 L/kg, ytsediment) är högre än det experimentella. En möjlig förklaring till denna diskrepans kan vara att det experimentella värdet är framtaget för Fe(III)-EDTA komplexet men i recipienten är det sannolikt andra EDTA-komplex som binds till sedimenten t ex Ca(II) och Mg(II)-EDTA. Ca-EDTA har t ex. ett adsorptionsmaximum vid $\text{pH} 6,5-7$ medan Fe(III)-EDTA har ett minimum vid detta pH -intervall och ett maximum vid c:a. $\text{pH} 8$ [32]. Vidare är det sannolikt att de flesta bindningsytorna på de järnoxid/hydroxider som återfinns i sedimenten redan är blockerade av organiska föreningar vilket starkt minskar deras affinitet till EDTA-komplexen [34], [35]. Aktivast är nybildad amorf järnhydroxid [43].

Ur data från Virtapohja and Alén [44] och Sillanpää et al. [4], har Kp-värden beräknas för EDTA. I det förra fallet tillsattes Fe(III)-EDTA till ett mikrokosm innehållande brackvatten och opåverkat sediment. Det beräknade Kp-värdet var c:a. 7 L/Kg. Kp-värden härledda ur Sillanpää et al. [4] baserar sig på naturligt förorenade limniska sediment och var 7-60 L/Kg. Skillnaden mellan Kp-värden i brack- och sötvattensediment beror sannolikt på skillnaden i jonstyrka och pH [13]. Som jämförelse kan också nämnas att NTAs Kp är bestämd till 34 L/kg i sötvattensediment [45].

Det lägre Kp-värdet för de djupare liggande sedimenten som påvisades i Edeboviksedimenten kan förklaras med att här råder anaerobi. Under dessa betingelser reduceras

Fe(III) till Fe(II). Många föreningar, däribland EDTA som binds till Fe(III)-oxid/hydroxider under oxiderande förhållanden (aeroba), frisätts när järnet reduceras [7], [8], [13]. De låga K_p -värdet kan också vara ett resultat av mikrobiologisk omvandling av EDTA [44].

1.6 Vättern

Halten EDTA som påvisades vid provtagning 1998 var c:a. 30% lägre än 1995-96. Främsta orsaken till detta är att Aspa Bruk ersatte EDTA med DTPA i sin process 1995. Vätterns vattenomsättning är långsam (56 år). Om tillförsel av EDTA stoppades fullständigt skulle det ta c:a. 120 år innan vattenutbytet avlägsnat 95% av sjöns innehåll av EDTA [46]. Av det följer att vattenomsättningen bara kan förklara c:a. 1-5% av den observerade koncentrationsminskning. Detta antyder att det existerar en signifikant nedbrytningsmekanism för EDTA i det limniska systemet. Halveringstiden beräknades till ca. 6 år. Resultat ger ingen ledning om mekanismen är av biologisk eller kemisk natur men åtminstone tre olika mekanismer kan tänkas vara involverade:

- Kemisk nedbrytning kan ske vid utbytesreaktioner där Mn(III)-EDTA bildas. Komplexet är inte stabilt utan en redoxreaktion sker där Mn(III) reduceras till Mn(II) och EDTA oxideras [36], [47], [48]. Reaktionen kräver inte ljusenergi [36].
- Väteperoxid bildas vid fotokemisk omvandling av humus (ref 8 i [43], [49] eller när alger fotorespirerar t ex vid algblooming [50]. Väteperoxid kan spjälkas av UV-ljus till den mycket reaktiva hydroxylradikalen. Hydroxylradikalen kan direkt attackera och bryta ned Me-EDTA komplexen [25]. EDTA, fotokemiskt aktivt eller ej, kan brytas ned denna väg [51], [52]. Höga halter av humus och kloridjoner (10 mM) samt högt pH hämmar reaktionen [25], [28], [36], [51], [53].
- Nybildning av fotolabilt EDTA kan ske genom utbytesreaktioner på järnhydroxid varvid löst Fe(III)-EDTA bildas som kan brytas ned fotokemiskt [9], [12], [26]. Vid det pH som råder i Vätterns går denna utbytesreaktionen långsamt. Eftersom reaktionen är långsam blir EDTA långlivad i miljön och kan migrerar över stora avstånd.

1.7 Slutsatser

1.7.1 Edeboviken - sedimenten som fälla för EDTA

EDTA binds till partiklar i vattenmassan. Mängden bunden EDTA är dock liten i partikulärt material, sedimentande material och sedimenten. Detta tyder på att bindning och sedimentation av EDTA i brackvatten spelar en liten roll för EDTAs öde.

Fotolys utgör därför den viktigaste kända EDTA-fällan i denna miljön. Endast en mindre del av den EDTA som släpps ut i Edeboviken är fotolabil. Transformation av fotostabila komplex till labila kan inte uteslutas men förefaller, baserad på denna undersökning, inte ske i någon stor utsträckning vilket stämmer bra överens med teorin.

1.7.2 Vättern - förekomst av EDTA

Resultaten visar att EDTA finns i hela Vätterns vattenmassa vilket bekräftar tidigare resultat och visar att EDTA är långlivad i den akvatiska miljön. Halten EDTA i 1998 års prover från Vättern är lägre än vad som uppmättes 1995-96 vilket tyder på att EDTA bryts ned i sjön med en halveringstid på c:a. 6 år. Minskningen av EDTA-halten visar att processomläggningen i Aspa Bruk har haft en positiv effekt.

Historiskt sett har Aspa Bruk varit den dominerande källan för EDTA. Aspa Bruks utgör trots byte till DTPA som komplexbildare fortfarande den största EDTA-källan för Vättern.

Andra enskilda stora utsläpp förefaller inte finnas i dag: inga områden med förhöjda halter EDTA kunde påvisas i Vättern.

Genom förbättringar av analysmetoden kunde DTPA detekteras i Vätterns huvudbassäng. Det är därför möjligt att vissa DTPA-komplex är långlivade i den akvatiska miljön.

1.8 Kvarstående frågeställning

Vi vet att EDTA kan bryts ned effektivt fotokemiskt i miljön under den ljusa årstiden. Den begränsande faktorn under dessa betingelser är tillgången på fotokemiskt aktiva EDTA-komplex. Omvandlingskinetiken mellan dessa former är därför nyckeln till att förstå EDTAs uppträdande i miljön. För att fastställa EDTAs omsättning i vattenmiljön är det därför viktigt att närmare undersöka dessa utbytesreaktionerna och deras kinetik.

1.9 Tack

Projektet är finansierats av Naturvårdsverket, SSVL och IVLs stiftelse.

Vid genomförandet av projektet har Bengt Mattsson, Hallsta Bruk, varit till stor hjälp genom att tillhandahållit båt vid fältprovtagningarna och avloppsvattenprover från fabriken. Vidare har Tomas Viktor och Johanna Remberger assisterat mig såväl i fält som på laboratoriet.

Ett tack till Anders Svenson för de ljusabsorptionskurvor han upprättade åt mig på prover från Vättern.

Ett tack till Kapten Lars Gustavsson och Lars Erik Linden på FMVs båt Taurus SFRT för professionella hjälp vid vattenprovtagningen i Vättern.

Vidare vill jag tacka Eva Brorström-Lundén, Lennart Kaj, båda IVL, Lars Strömberg (SSVL) och Dan Björk (Aspa Bruk) för värdefulla kommentarer på manuskriptet. Till slut vill jag också tacka John Sternbeck för hjälp med att leta EDTA-konsumenter runt Vättern.

1.10 Referenser

1. Allard, A.-S., L. Renberg, and A.H. Neilson, *Absence of (CO₂)-C-14 evolution from C-14-labelled EDTA and DTPA and the sediment/water partition*. Chemosphere, 1996. **33**: p. 577-583.
2. Remberger, J.M. and A. Svenson, *The fate of EDTA and DTPA in aquatic environments receiving waste waters from two pulp and paper mills*, . 1997, IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd: Stockholm.
3. Nowack, B., *et al.*, *Determination of dissolved and adsorbed EDTA species in water and sediments by HPLC*. Anal. Chem., 1996a. **68**: p. 561-566.
4. Sillanpää, M., *et al.*, *Distribution and transportation of ethylenediaminetetraacetic acid and diethylenetriaminepentaacetic acid in lake water and sediment*. Chemosphere, 1997. **35**: p. 2797-2805.
5. Puustinen, J. and J. Uotila, *Miljökonsekvenser vid blekning av massa med syrekemikalier. Del IV Komplexbildare i recipienten*, . 1994, Vatten och miljöstyrelsen PB 250, 00101: Helsingfors. p. 155-168.
6. Rubio, J. and E.J. Matijevic, *Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents I. γ -FeOOH-EDTA*. J. Colloid Interface Sci., 1979. **68**: p. 408.
7. Chang, H.-C., W.T. Healy, and E. and Matijevic, *Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents*,. J. Colloid Interface Sci., 1983. **92**: p. 469-478.
8. Blesa, A.M., *et al.*, *Adsorption of EDTA and iron-EDTA complexes on magnetite and the mechanism of dissolution of magnetite by EDTA*. J. Colloid interface Sci., 1984. **98**: p. 295-305.
9. Litter, I.M. and A.M. Blesa, *Photodissolution of iron oxide I. Maghemite in EDTA solutions*. J. Colloid Interface Sci., 1988. **125**(679-687).
10. Bondietti, G., J. Sinniger, and W. Stumm, *The reactivity of Fe(III) (hydr)oxides: effects of ligands in inhibiting the dissolution*. Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **79**: p. 157-167.
11. Bruce, L.A., A.W. Kornicker, and W.A. Elzerman, *Nickel adsorption to hydrous ferric oxide in the presence of EDTA: effects of addition sequence*. Environ. Sci. Technol., 1994. **28**: p. 2353-2359.

12. Karametaxas, G., J.S. Hug, and Sulzberger, *Photodegradation of EDTA in the presense of Lepidocroite*,. Environ. Sci. Technol., 1995. **29**: p. 2992-3000.
13. Nowack, B. and L. Sigg, *Adsorption of EDTA and Metal-EDTA Complexes onto Goethite*. J. Colloid Interface Sci., 1996b. **117**: p. 106-121.
14. Bowers, A.R. and C.P. Huang, *Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes onto hydrous oxides*. J. Colloid Interface Sci., 1986. **110**: p. 575.
15. Girvin, C.D., L.P. Gassmann, and J.H. Bolton, *Adsorption of aqueous Cobalt ethylenediaminetetraacetat by δ -Al₂O₃*. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993. **57**: p. 47-57.
16. Larsson, U., S. Blomqvist, and B. Abrahamsson, *A new sediment trap system*. Mar. Ecol. Prog. Ser., 1986. **31**: p. 205-207.
17. Ek, M., A.-S. Allard, and J.M. Remberger, *Biological degradation of EDTA in pulping effluent at higher pH - a laboratory stydy*, . 1999, IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd: Stockholm.
18. Ambjörn, C. and G. Westin, *Vattenutbytet i Edebviken*, . 1994, SMHI miljö: Norrköping. p. 18.
19. Kari, F.G. and W. Giger, *Modeling the photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetic acid in the river Glatt*. Environ. Sci. Technol., 1995. **29**: p. 2814-2827.
20. Langi, A., M. Priha, and T. Tapanila. *Environmentalfate of complexing agents in pulp and paper mill effluents*. in *3rd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents*,. 1997. Rotoru, New Zeland.
21. Xue, H., L. Sigg, and G.F. Kari, *Speciation of EDTA in natural waters: Exchange kinetics of Fe-EDTA in river water*. Environ. Sci. Technol., 1995. **29**: p. 59-68.
22. Persson, G., *Vätterns Limnologiska status i ett 20-årsperspektiv*, . 1987, Kommittén för Vätterns vattenvård: Uppsala. p. 7.
23. Richarson, E.D., H.G. Ash, and E.P. Harden, *Determination of diethylenetriaminepentaacetic acid in pulp mill effluent by ion-interaction reversed-phase liquid chromatography*. J. Chromatogr. A, 1994. **688**: p. 47-53.
24. Ternes, T.A., K. Stolte, and K. Haberer, *Abbau von DTPA in der trinkwasseraufbereitung durch UV/H₂O₂*. Vom Wasser, 1997. **88**: p. 243-256.
25. Frank, R. and H. Rau, *Photochemical transformation in aquatic solution and possible environmental fate of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)*. Ecotoxicol. Environ. Safe., 1990. **19**: p. 55-63.
26. Nowack, B. and L. Sigg, *Dissolution of Fe(III) (hydr) oxides by metal-EDTA complexes*. Geochim. Cosmochimica Acta, 1997. **61**(5): p. 951-963.
27. Hering, J.G. and M.M.F. Morel, *Kinetics of trace metal complexation: rol of alkaline -earth metals*. Environ. Sci. Technol., 1988. **22**(12): p. 1469-1478.
28. Lockhart, B.H.J. and V.R. Blakeley, *Aerobic photodegradation of Fe(III)-(ethylenedinitrilo)tetraacetate (Ferric EDTA) Implications for natural waters*. Environ. Sci. Technol., 1975. **9**(12): p. 1035-1038.

29. Hudson, R.J.M., D.T. Covault, and F.M.M. Morel, *Investigations of iron coordination and redox reactions in seawater using ^{59}Fe radiometry and ion-pair solvent extraction of amphiphilic iron complexes*. *Marin. Chem.*, 1992. **38**: p. 209-235.
30. Deacon, M., R.M. Smyth, and Journal of chromatography A, 349-357, *Chromatographic separation of metal chelates present in commercial fertilisers. II. Development of an ion-pair chromatographic separation for the simultaneous determination of the Fe(III) chelates of EDTA, DTPA, HEEDTA, EDDHA and EDDHMA and the Cu(II), Zn(II) and Mn(II) chelates of EDTA*, *J. Chromatog. A*, 1994. **659**: p. 349-357.
31. Szecsody, E.J., M.J. Zachara, and L.P. Bruckhart, *Adsorption-dissolution reactions affecting the distribution and stability of $\text{Co}^{\text{II}}\text{EDTA}$ in iron oxide-coated sand*. *Environ. Sci. Technol.*, 1994. **28**: p. 1706-1716.
32. Nowack, B., *et al.*, *Modeling the Adsorption of Metal- EDTA Complexes onto Oxides*, *Environ. Sci. Technol.*, 1996c. **30**: p. 2397-2405.
33. Gu, B., *et al.*, *Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models*. *Environ. Sci. Technol.*, 1994. **28**: p. 38-46.
34. McKnight, M.D., *et al.*, *Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminium and iron oxides occurring at the confluence of Deep Creek with Snake river, Summit County, Colorado*. *Environ. Sci. Technol.*, 1992. **26**: p. 1388-1396.
35. Davis, A.J. and R. Gloor, *Adsorption of Dissolved Organics in Lake Water by Alumina Oxide. Effect of Molecular Weight*. *Environ. Sci. Technol.*, 1981. **15**: p. 1223-1229.
36. Klewicki, K.J. and J.J. Morgan, *Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphat, EDTA and citrat*. *Environ. Sci. Technol.*, 1998. **32**(19): p. 2916-2922.
37. Emmenegger, L., *et al.*, *Oxidation kinetics of Fe(II) in a eutrophic lake*. *Environ. Sci. Technol.*, 1998. **32**(19): p. 2990-2996.
38. Taillefert, M., B.A. Bono, and W.G. Luther, *Reactivity of freshly formed Fe(III) in synthetic solution and (por)waters: voltametric evidence of an aging process*. *Environ. Sci. Technol.*, 2000(34): p. 2169-2177.
39. Buffle, J. and G.G. Leppard, *Characterization of aquatic colloids and macromolecules. I. Structure and behavior of colloidal material*. *Environ. Sci. Technol.*, 1995. **29**: p. 2169-2175.
40. Kindblom, K., *et al.*, *Nationell miljöövervakning av luft- och nederbörds kemi*, . 1997, IVL Institutet för vatten och luftvårdsforskning: Göteborg.
41. Nowack, H., H. Xue, and L. Sigg, *Influence of natural and anthropogenic ligands and metal transport during infiltration of river water to groundwater*. *Environ. Sci. Technol.*, 1997. **31**(3): p. 866-872.
42. Nishikawa, Y. and T. Okumura, *Determination of nitrilotriacetic acid and ethylenediaminetetraacetic acid in environmental samples as their methyl ester derivatives by gas chromatography-mass spectrometry*. *J. Chromatogr., A.*, 1995. **690**: p. 109-118.
43. Hrncir, D.C. and D. McKnight, *Variation in photoreactivity of iron hydroxides taken from an acidic mountain stream*. *Environ. Sci. Technol.*, 1998. **32**(14): p. 2137-2141.
44. Virtapohja, J. and E. Ale'n, *Behaviour of EDTA in marine microcosms*. *Chemosphere*, 1999. **38**(1): p. 143-154.

45. Fischer, K., *Sorption of chelating agents (HEDP and NTA) onto mineral phases and sediments in aquatic model systems*. Chemosphere, 1992. **24**(1): p. 51-62.
46. Sprague, J.B., *Measurements of pollutant toxicity to fish I.* Bioassay methods for acute toxicity*. Wat. Res., 1969. **3**: p. 793-821.
47. McArdell, S.C., T.A. Stone, and J. Tian, *Reaction of EDTA and related aminocarboxylate chelating agents with CoIII₂O₃ (heterogenite) and MnIII₂O₃ (Manganit)*. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**(19): p. 2923-2930.
48. Stone, T.A., *Reductive dissolution of Manganese(III/IV) oxides by substituted phenols*. Environ. Sci. Technol., 1987. **21**(10): p. 972-988.
49. Cooper, J.W., et al., *Photochemical formation of H₂O₂ in natural water exposed to sunlight*. Environ. Sci. Technol., 1988. **22**(10): p. 1156-1160.
50. Neilson, H.A. and A.R. Lewin, *The uptake and utilization of organic carbon by algae: an essay in comparative biochemistry*. Physocology, 1974. **13**(3): p. 227-264.
51. Sörensen, M., et al., *Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂-process. Influence of humic matter on the degradation rate of 2-amino-1-naphthalenesulfonate and ethylenediaminetetraacetic acid*. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 1996. **24**: p. 132-136.
52. Sörensen, M., et al., *Degradation pathway of the photochemical oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in the UV/H₂O₂-process*. Acta Hydrochim. Hydrobiol., 1998. **26**: p. 109-111.
53. Kiwi, J., A. Lopez, and V. Nadtochenko, *Mechanism and kinetics of the OH-radikal intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger*. Environ. Sci Technol., 2000. **34**: p. 2162-2168.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

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

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

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

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

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

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

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

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

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

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

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