

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

O-111/74

UTVIKLING AV ANALYSEMETODER FOR TO AKTIVE

SLIMBEKJEMPNINGSKOMPONENTER I VANN:

BIS-(1.4 BROMACETOXI)-2-BUTEN OG

3.5-DIMETYL-1,3,5,2H TETRAHYDROTIADIAZIN-2-TION

Prosjekt B 1404. 5128

Analyse av slimbekjempningsmidler

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

28. august 1976.

Saksbehandler: Lasse Berglind

Medarbeider: Rolf T. Arnesen

Instituttssjef Kjell Baalsrud

INNHALDSFORTEGNELSE:

	Side:
1. FORORD	3
2. INNLEDNING	3
3. BIS-(1.4 BROMACETOXI)-2-BUTEN	3
3.1 Generelt	3
3.2 Analysemetode for Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten	4
3.3 Analyse av Bis-1.4 bromacetoxi)-2-buten i avløpsvann fra papirfabrikk og i resipient	6
4. 3.5-DIMETYL-1,3,5,2H-TETRAHYDROTIADIAZIN-2-TION	7
4.1 Generelt	7
4.2 Analysemetode for "Mylone"	9
4.3 Analyse av "Mylone" i avløpsvann fra papirfabrikk og i resipient	10
5. DISKUSJON OG KONKLUSJON	11
6. HENVISNING	12

FIGURFORTEGNELSE

Fig. 1 Gasskromatogram av avløpsvann fra Follum Fabrikker A/S, Hønefoss, og av prøver fra Begna	14
Fig. 2 Apparat for bestemmelse av "Mylone" i vann	15
Fig. 3 Gasskromatogram for 0,1 og 1,0 ppm "Mylone"	16

## 1. FORORD

Denne rapport beskriver arbeidet med å utvikle analysemetoder for å bestemme de aktive slimbekjempningskomponentene Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten og 3.5 dimetyl-1,3,5,2H tetrahydrotiadiazin-2-tion i vann. Utprøving av metodikkene i to utvalgte resipienter er også omtalt.

## 2. INNLEDNING

Etter at treforedlingsindustrien i 1970 sluttet med å benytte kvikksølvpreparater for å bekjempe skadelige mikroorganismer under produksjon av masse og papir, var man henvist til å benytte andre slimbekjempningsmidler. Midlene som har erstattet kvikksølvpreparatene, består av forskjellige organiske baktericider. Giftigheten av disse stoffene overfor akvatiske organismer og deres nedbrytbarhet er undersøkt tidligere (1, 2), men det foreligger få gode metoder for bestemmelse av små mengder av disse stoffene i vann.

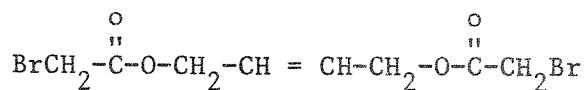
NIVA søkte NTNF i brev av 3/7-74 om midler til å utarbeide analysemetoder for to typiske aktive komponenter som inngår i slimbekjempningsmidler som benyttes i dag. I brev av 4/12-74 bevilget NTNF kr. 50.000,- til dette arbeidet.

Som nevnt er arbeidet med utviklingen av analysemetodikken konsentrert om de aktive komponentene. Handelsvaren inneholder også andre hjelpestoffer som f.eks. løsningsmidler og detergenter, som også kan ha en viss giftighet. Analysemetodene for disse stoffene er imidlertid kjent.

## 3. BIS-(1.4 BROMACETOXI)-2-BUTEN

### 3.1 Generelt

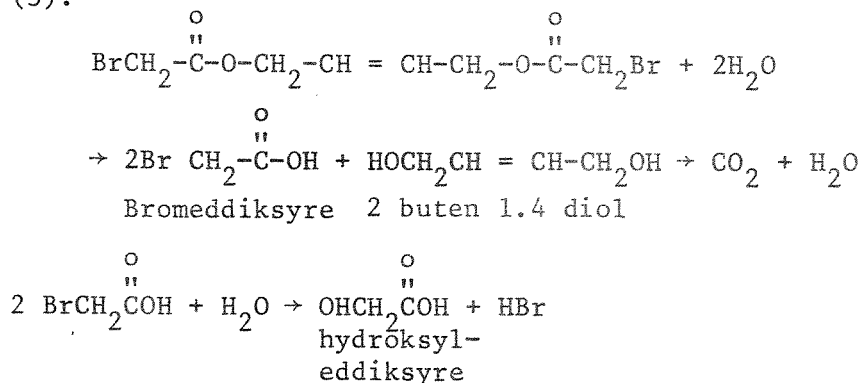
Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten ble introdusert av Vineland Chemical Company i USA. Den kjemiske formelen er følgende:



Handelsvaren består av en trans og en cis-isomer, hvorav cis-isomeren utgjør størsteparten. Stoffet er en mørk brun væske med høyt kokepunkt (Kokepunktet for cis-isomer 135-136 °C ved 0,005 mm Hg) og karakteristisk lukt. Det inngår i følgende produkter som benyttes av treforedlingsindustrien:

<u>Handelsnavn:</u>	<u>Innhold av Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten i %</u>
Fennosan F 50	48
Slimacide V-10	80
Germirex-831	30

I vann vil Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten nedbrytes etter følgende forløp (3):



De slimbekjempningsmidler som inneholder Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten, er registrert i klasse 2.

Metode for å analysere Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten i vann foreligger ikke, men derimot for papir (4). For papir er det beskrevet en metode (4) som er basert på nøytronaktivering. Den virker vanskelig og er ikke vurdert for vann.

Gasskromatografi benyttes ved kontrollanalyser under fremstilling av Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten (5,6), og denne metode er også brukt i denne

sammenheng. Stoffet er lite løselig i vann (800-1000 ppm), men løselig i organiske løsningsmidler. Isoleringen fra vann er basert på ekstraksjon med benzen. Det høye brominnholdet tyder på at electron-capture detektor burde være velegnet ved gasskromatografi. Detektorsystemet ga imidlertid ikke tilfredsstillende reproduserbarhet på grunn av avsetnings- og adsorpsjonsproblemer. Med flammeionisasjonsdetektor oppsto ikke disse vansker, og tilstrekkelig følsomhet kan oppnås ved passende reduksjon av ekstraktvolumet.

Ved gasskromatografi med en polar kolonne fylt med 10% Peg. 20 M på Celite 100-120 mesh ga injeksjon av Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten en stor og en mindre topp som må antas å bestå av henholdsvis cis- og trans-isomeren. Med en upolar kolonne fylt med 3% SE 30 på Supelcoport 80-100 mesh fremkom bare én topp ved den angitte temperatur, og denne kolonnen separerer altså ikke de to isomerene. Sistnevnte kolonne er imidlertid benyttet fordi adskillelse av cis- og transformen ikke er vesentlig.

Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten er en ustabil forbindelse i vann, og det ble derfor valgt å ekstrahere prøvene umiddelbart etter prøvetakingen og deretter tørke ekstraktet med  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  før transport til laboratoriet for analyse.

### 3.2 Analysemetoder for Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten

#### Utstyr:

Gasskromatograf utstyrt med flammeionisasjonsdetektor.

Kolonne - 5' x 2 mm glass fylt med 3% SE 30 på Supelcoport 100-120 M.

1000 ml skilletrakt utstyrt med hane og propp i teflon.

Benzen-nydestillert i glassapparat.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  - p.a. kvalitet.

Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten. Prøve av stoffet kan fåes fra  
f.eks. Kemira OY, Vasa, Finland.

Destillert vann - renses om nødvendig for organiske stoffer ved f.eks. tilsats av  $\text{H}_2\text{O}_2$  og u.v.-bestråling i kvartsglass eller ved annen egnet metodikk.

1000 ml prøve ekstraheres i felten med 2 x 50 ml nydestillert benzen. Ekstraksjonstid 2 minutter. Det samlede benzenekstraktet tørkes ved å passere gjennom en glasskolonne med indre diameter 12 mm fylt med ca. 3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ekstraktet bringes deretter til laboratoriet hvor det inn-dampes til ca. 0,5 ml i "Rotavapor" vakuuminddampner ved 10 mm Hg og  $25^\circ\text{C}$ . Volumet justeres deretter nøyaktig til 1 ml med benzen. 1  $\mu\text{l}$  av ekstraktet injiseres på gasskromatografen under følgende betingelser:

Injeksjonstemperatur	:	$250^\circ\text{C}$
Kolonnetemperatur	:	$165^\circ\text{C}$
Detektortemperatur	:	$250^\circ\text{C}$
Bæregass	:	25 ml Nitrogen/min.
Hydrogen	}	: Optimal flow
Luft		

Ca. 240 sekunder etter injeksjon fremkommer toppen for Bis-(1.4 brom-acetoxi)-2-buten. Konsentrasjonen finnes ved å sammenlikne topphøyden med en standardkurve. Standardene tillages i konsentrasjonsområdet 0.01 til 1.0 mg/l og standardene ekstraheres og behandles på samme måte som ovenfor. Standardene lages ved fortykning av 1000 ppm Bis-(1.4 brom-acetoxi)-2-buten i aceton med destillert vann. For kontroll av renheten til reagensene gies en prøve av destillert vann samme behandling.

### 3.3 Analyse av Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten i avløpsvann fra papirfabrikk og i resipient.

Den 16. desember 1975 ble det tatt prøver av avløpsvann fra Follum Fabrikker A/S ved Hønefoss og i Begna nedenfor utslippet, og innholdet av Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten ble undersøkt etter ovennevnte metodikk. Det ble på dette tidspunkt periodevis dosert 13,9 kg Fennosan F 50 pr. døgn i papirmaskin nr. 2, og 7,4 kg Slimacide V-10 pr. døgn i papirmaskin nr. 7. Analysene ga følgende resultater:

<u>Prøve</u>	<u>Klokkeslett</u>	<u>µg Bis-(bromacetoxi)- 2-buten/l</u>
Bakvann maskin nr. 7	1130	100
Begna nedenfor Follums utslipp <sup>xx)</sup>	1200	8
Hovedavløp maskin nr. 7 <sup>x)</sup>	1330	4
Hovedavløp maskin nr. 7	1340	175
Begna nedenfor Follums utslipp	1345	< 1
Begna nednefor Follums utslipp	1450	2
Begna ved Hønefoss	1530	< 1

x) Umiddelbart etter Slimacide V-10 dosering (Dosert fra kl. 1300 - 1330).

xx) Ved elvebredden ca. 6 m nedenfor utslippet.

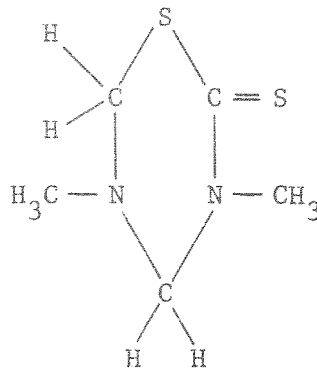
Det fremgår at konsentrasjonene av Bis-(1.4 bromacetoxi)-2-buten var lave. Det er bemerkelsesverdig at prøvene som ble tatt inne i bedriften, ikke viste høyere konsentrasjoner av slimbekjempningsmiddelet.

Figur 1 viser kromatogram av prøver fra hovedavløpet til maskin nr. 7, fra Begna umiddelbart nedenfor bedriftens utslipp og fra Begna ved Hønefoss ca. 2 km nedenfor utslippet. Kromatogrammene viser en rekke andre forbindelser i til dels høye konsentrasjoner som stammer fra utslippet. Disse kan også tydelig påvises i Begna ved Hønefoss, men er ikke identifisert.

#### 4. 3.5 DIMETYL 1,3,5,2H TETRAHYDROTIADIAZIN-2-TION

##### 4.1 Generelt

Formelen er



Empirisk formel er C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Stoffet ble introdusert av Union Carbide Chemicals Company som sopp-, nematode- og plantedrepende middel under handelsnavnet "Mylone". "Mylone" vil bli brukt som betegnelse i fortsettelsen i denne rapporten.

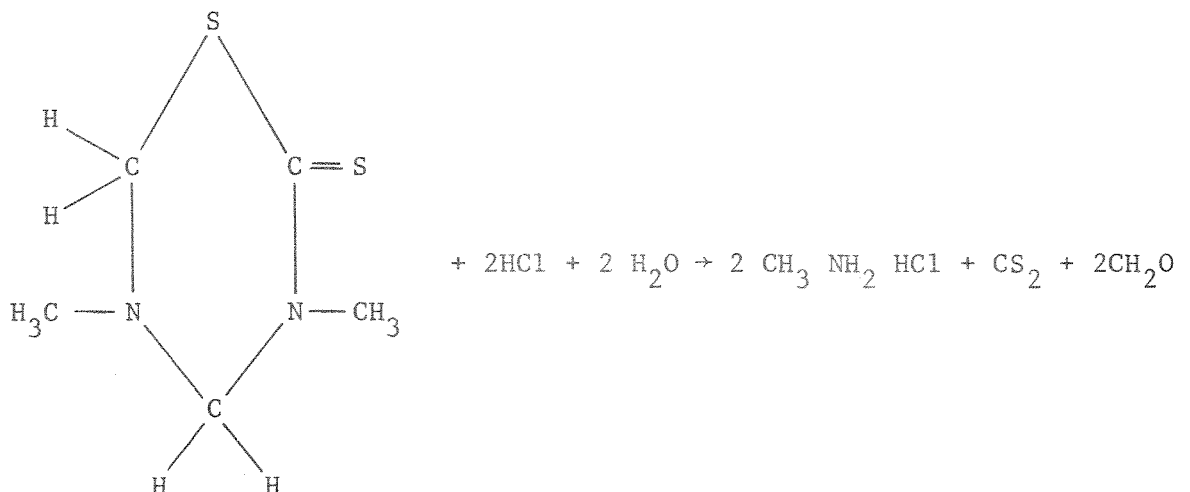
"Mylone" består av fargeløse, nesten luktfrie krystaller som smelter ved 99.5°C under dekomponering. Løseligheten i vann er 0.12%.

Stoffet inngår som aktiv komponent i følgende slimbekjempningsmidler:

<u>Handelsnavn:</u>	<u>Innhold av "Mylone" i %</u>
Fennosan B 25	20
Fennosan B 100	85
Germirex 824 Thione	20

De slimbekjempningsmidler hvor "Mylone" inngår er registrert i giftklasse 2.

Det foreligger analysemetoder for bestemmelse av "Mylone" i matvarer (7) og i papir (8). Begge metodene bygger på det prinsipp at ved koking med syre vil "Mylone" dekomponeres til bl.a. karbondisulfid (CS<sub>2</sub>) som kan bestemmes kolorimetrisk. Med HCl skjer dekomponeringen ved hydrolyse etter følgende formel:



CS<sub>2</sub> destilleres av fra løsningen og bringes til å reagere med kopperacetat-dietanolamin-reagens til det gulfargede kopper-N-N-bis-(2-hydroxyetyl)ditiokarbonat som bestemmes kolorimetrisk.



Ved de innledende forsøk for bestemmelse av "Mylone" i vann ble ovennevnte kolorimetrisk metode (7) benyttet direkte. Den kolorimetrisk metode ga imidlertid ikke tilfredsstillende reproduserbarhet, og det ble derfor arbeidet videre med å bestemme den utviklede  $CS_2$  ved hjelp av gasskromatografi med den såkalte PCC-teknikken (Pre-column-concentration). I stedet for å lede  $CS_2$  til fargereagenset, ble gassen adsorbent til aktivt kull i en liten stålkolonne som ble montert på utløpet av tilbakeløpskjøleren. (Se fig. 2.) Etter at all  $CS_2$  var adsorbent, ble kolonnen raskt koblet til gassventilen (5 ml volum), og den delen av kolonnen som inneholdt det aktive kullet, ble hurtig varmet opp av heteblokken til  $300^{\circ}C$ . (Se fig. 2.) 4 ml helium ble deretter sakte sprøytet gjennom kolonnen, og det desorbente  $CS_2$  ble overført til gassventilen og deretter bestemt gasskromatografisk. Med denne fremgangsmåte ble det oppnådd et relativt standard avvik på 13% med 6 stk. 1 ppm standarder. Figur 3 viser eksempler på kromatogram for bestemmelse av 0,1 og 1 ppm "Mylone" i vann.

Ifølge Stansbury (7) hydrolyserer "Mylone" ikke i basisk løsning. Lagringsforsøk over 4 døgn som ble utført under forsøkene, viser også at 1 ppm standarder som var tilsatt NaOH (pH 13), ikke tapte seg i konsentrasjon, mens derimot tilsvarende nøytral standard (pH 6,8) tydelig ble lavere ved 1 døgn lagring. Ved prøvetaking i felten ble prøvene derfor konserverte med NaOH før transport til laboratoriet.

#### 4.2 Analysemetode for "Mylone"

Nødvendig utstyr:

Gasskromatograf utstyrt med hetetråd-detektor, 5 ml gassventil og kolonne 4' x 1/4", fylt med Porapak Q 80-100 mesh. Bæregass helium.

Apparatur for  $CS_2$ -utvikling og for overføring av  $CS_2$  til gasskromatograf (Se fig. 2.)

PCC-kolonne 1/4" x 100 mm (standard G.C. kolonnerør) fylt med 0,5 g aktivt kull (Norit A) 140-200 mesh.

Flowmeter Fisher and Porter Flowmeter Tube No. 08 F - 1/16 - 08 - 4/36 eller tilsvarende.

1 liters prøveflasker i glass.

NaOH pellets (p.a.)

"Mylone", min. 99%. Kan fåes fra Union Carbide Europe, 5. Rue Pedro-Meylan, CH 1211 Geneve 17, Sveits.

Finrenset nitrogen.

Hvis prøven ikke kan analyseres umiddelbart etter prøvetaking, må NaOH pellets tilsettes og løses ved risting, slik at pH blir ca. 13. I laboratoriet overføres 400 ml av prøven til CS<sub>2</sub>-utviklingsapparatet. PCC-kolonnen, som på forhånd er kondisjonert med 20 ml finrenset N<sub>2</sub> pr. min. ved 150°C i ovn i 15 minutter, monteres på utløpet av tilbakeløpskjøleren. Prøven tilsettes 15 ml konsentrert H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> og apparatet lukkes raskt; bare gjennom PCC-kolonnen er det åpning. Prøven kokes med tilbakeløpskjøling i 25 minutter. Under fortsatt koking i 15 minutter ledes 20 ml nitrogen pr. minutt gjennom væsken og ut via PCC-kolonnen. Gasstrømmen kontrolleres med flowmeter som er tilkoblet utløpet av PCC-kolonnen. Etter endt koking tas PCC-kolonnen av og en 5 ml gassprøyte inneholdende 4 ml helium kobles på den ene enden, som vist i figur 2. PCC-kolonnen stikkes deretter raskt inn i heteblokken som på forhånd holder 300°C, slik at det tynne røret på enden av PCC-kolonnen straks går inn i den trangborede åpningen i teflonstykket som er tilkoblet innløpsrøret til gassventilen. (Se fig. 2.) Gassventilen må under denne operasjon være i mottakstilling. I løpet av 2 min. oppvarmingstid desorberes bundet CS<sub>2</sub> som deretter overføres med heliumet til gassventilen. Deretter legges gassventilkranen over og prøven er injisert. De gaskromatografiske betingelsene er følgende:

Bæregassflow - 60 ml helium pr. min.

Kolonnetemperatur - 185°C

Detektortemperatur - 110°C.

Retensjonstiden for CS<sub>2</sub> kan lett finnes ved injeksjon av litt head-space-gass fra en CS<sub>2</sub>-flaske. Konsentrasjonen av "Mylone" kan bestemmes ut fra en standardkurve som dekker området 0,01 til 1,0 mg/l. Standardene lages ut fra 1000 ppm "Mylone" i aceton eller metylalkohol ved fortykning med destillert vann, og analyseres etter ovennevnte metode.

#### 4.3 Analyse av "Mylone" i avløpsvann fra papirfabrikk og i resipient

Den 13. februar 1976 ble det tatt prøver av avløpsvannet fra Saugbrugsforeningen i Halden og i Tista som er resipient for bedriften. Bedriften

tilsatte på dette tidspunkt periodisk Germirex 824 Thione i bakvannet til maskin 1 og 2 som fremstiller finpapir. Det ble dosert 3 ganger i døgnet i perioder á 45 minutter, samlet mengde slimbekjempningsmiddel var 4,6 kg pr. maskin i døgnet. Følgende konsentrasjoner av "Mylone" ble funnet:

<u>Prøve</u>	<u>Klokkeslett</u>	<u>"Mylone" mg/l</u>
Brettvann maskin 1 <sup>x)</sup>	1115	0,22
Hovedavløp maskin 1 og 2	1120	< 0,01
Utløp i Tista	1130	0,03
Tista ved bru ca. 500 m nedenfor utløp	1230	< 0,01
Hovedavløp maskin 1 og 2	1315	< 0,01

x) Målt umiddelbart etter doseringsperiode (30 min.) for Germirex 824 Thione.

Tabellen ovenfor viser at det bare var i prøven av brettvann konsentrasjonen av "Mylone" var nevneverdig. Brettvannet er det vann som passerer gjennom viren etter at massen er påført, og her tilsettes slimbekjempningsmidlet.

## 5. DISKUSJON OG KONKLUSJON

Det ble funnet forholdsvis lave konsentrasjoner av slimbekjempningsmiddel i prøvene av brettvann og avløpsvann fra papirmaskinene, selv umiddelbart etter en doseringsperiode for slimbekjempningsmiddel. Dette har antakelig flere årsaker. For det første skjer det en sterk fortykning av slimbekjempningsmiddelet i vannmassen i den korte sirkulasjonen. I til eksempel maskin 1 til Saugbrugsforeningen er denne vannmasse anslått til ialt ca.  $100 \text{ m}^3$ , og oppholdstiden for vannet er ca. 50 min. (Tilsats/avløp  $2 \text{ m}^3$  vann/min.) I løpet av en doseringsperiode tilsettes ca. 308 g "Mylone", og dette skulle da gi en teoretisk maksimal konsentrasjon av "Mylone" på ca. 1,5 mg pr. liter vann i den korte sirkulasjonen. Man må også kunne anta at slimbekjempningsmiddel bindes til papirfibrene som går ut av systemet. Endelig må man anta at en viss nedbrytning av slimbekjempningsmiddel finner sted i bakvannet hvor pH er ca. 4 og temperaturen ca.  $40^\circ\text{C}$ , og ved disse forhold hydrolyserer slimbekjempningsmidlet antakelig forholdsvis raskt.

De konsentrasjoner av slimbekjempningsmidler som ble funnet i resipientene, selv i umiddelbar nærhet av utslippene, var så lave at de med hensyn til giftvirkning neppe var av noen betydning.

Prøvene fra utslippet til Follum Fabrikker A/S og fra Begna viste innhold av ekstraherbare organiske stoffer fra produksjonen. Konsentrasjonen av disse lå langt over det nivå som ble funnet for slimbekjempningsmidlet (se fig. 1.).

Betydningen av disse stoffene er ikke kjent, men en del stoffer i avløpsvann fra treforedlingsindustri har i andre land fått stor oppmerksomhet. (9). Det vil ha stor interesse med videre undersøkelser for å klarlegge hvilke stoffer det er tale om, og eventuelt hvor skadelige de kan være overfor akvatiske organismer.

## 6. HENVISNINGER

- 1) L. Landner, A.-L. Martin, P.-O. Skoglund.  
Jämförande undersökning av i pappersindustrin använda slimbekämpningsmedel. Delrapport 1. Akut toxicitet gentemot vattenlevande organismer. IVL. B 178. Nov. 1973.
- 2) E. Ahling, L. Karlson, L. Landner og L. Sparell.  
Jämförande undersökning av i pappersindustrin använda slimbekämpningsmedel. Delrapport 2. Preparatens persistens i bakvattenmiljö og i eutroft sjövatten. IVL. B179. Nov. 1973.
- 3) Produktinformasjon om Slimacide V-10 fra Gullviks Fabriks AB, Malmø.
- 4) Monica Johanson and B.C. Fogelberg.  
"Application of Neutron Activation Analysis for the Determination of Trace Amounts of Bromine in Pulp." The Finnish Pulp and Paper Research Institute 1971. Paper and Timber 53 (1971):5, 315-317, 321-322.
- 5) Personlig kommunikasjon med lab.sjef von Magius, Rexoline Chemicals AB, Helsingborg.

- 6) Personlig kommunikasjon med siv.ing. O. Lindvall, Kemira OY, Wasa.
- 7) "Mylone" H.A. Stansbury.  
G. Zweig. "Analytical Methods for Pesticides. Plant Growth Regulators and Food Additions". Vol III. Academica Press, New York 1964.
- 8) Mitteilung mit dem 5. Teil der Papieranalytik: Bundesgesundhbl. 11 (1968) 19/20. S. 293.
- 9) CPAR project report 245-2. IDENTIFICATION OF THE TOXIC CONSTITUENTS IN KRAFT MILL BLEACH PLANT EFFLUENTS.  
B.C. Research. Progress Report to May 31, 1975. A research program sponsored by the Department of the Environment in cooperation with the Canadian Pulp and Paper Industry.  
Distributed by CPAR Secretariat, Canadian Forestry Service, Department of the Environment, Ottawa, Ontario. K1A 0H3.

BRG/IBO

16.8.76

Fig.1 Gasskromatogram av avløpsvann fra Follum Fabrikker A/S, Hønefoss, og av prøver fra Begna. Prøvetakingsdato 16/12 1975

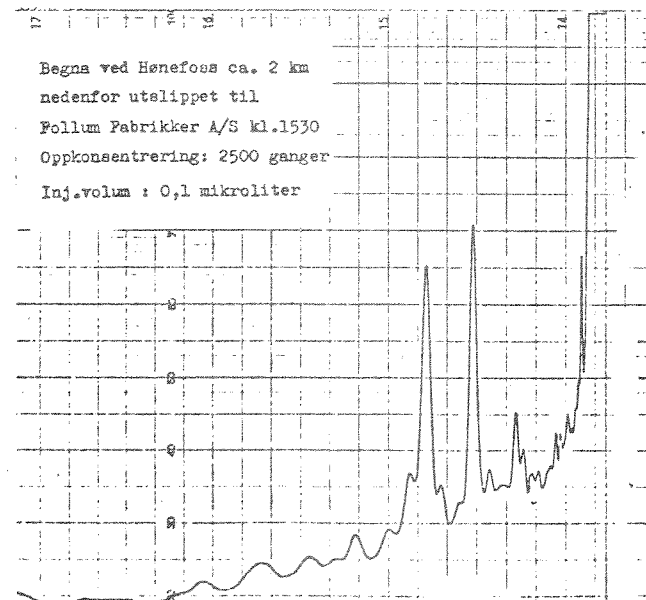
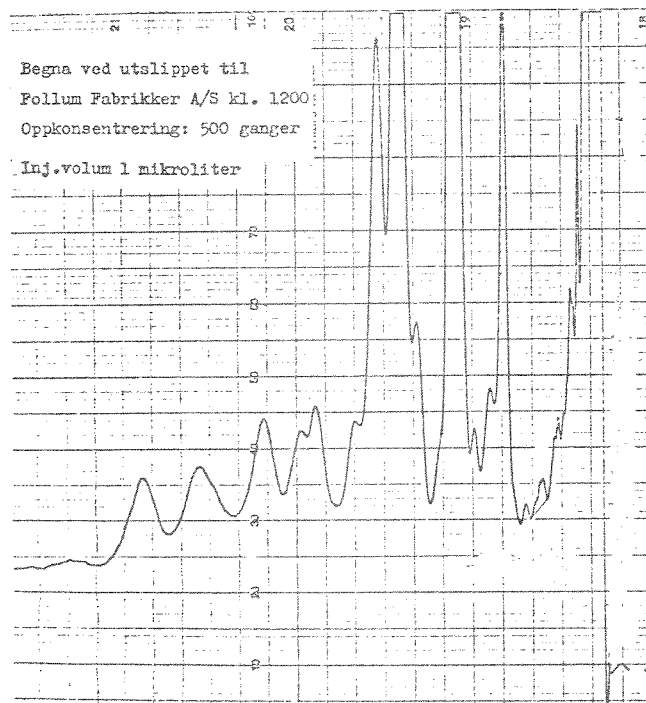
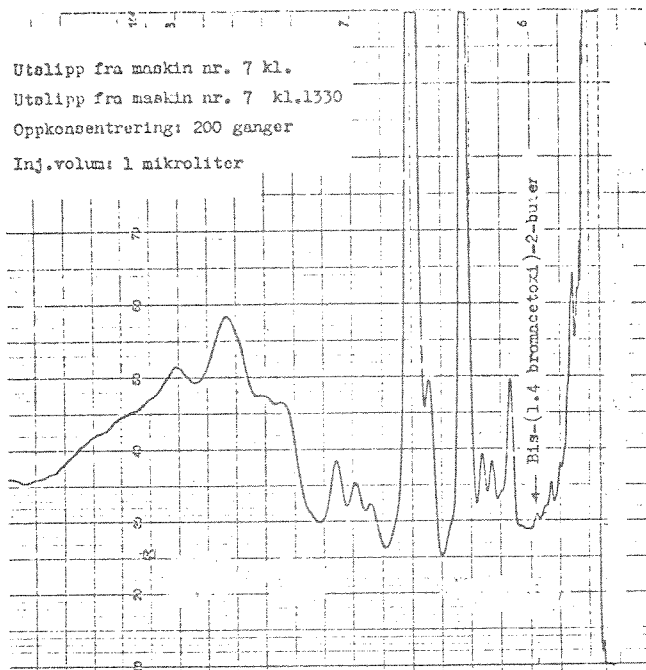
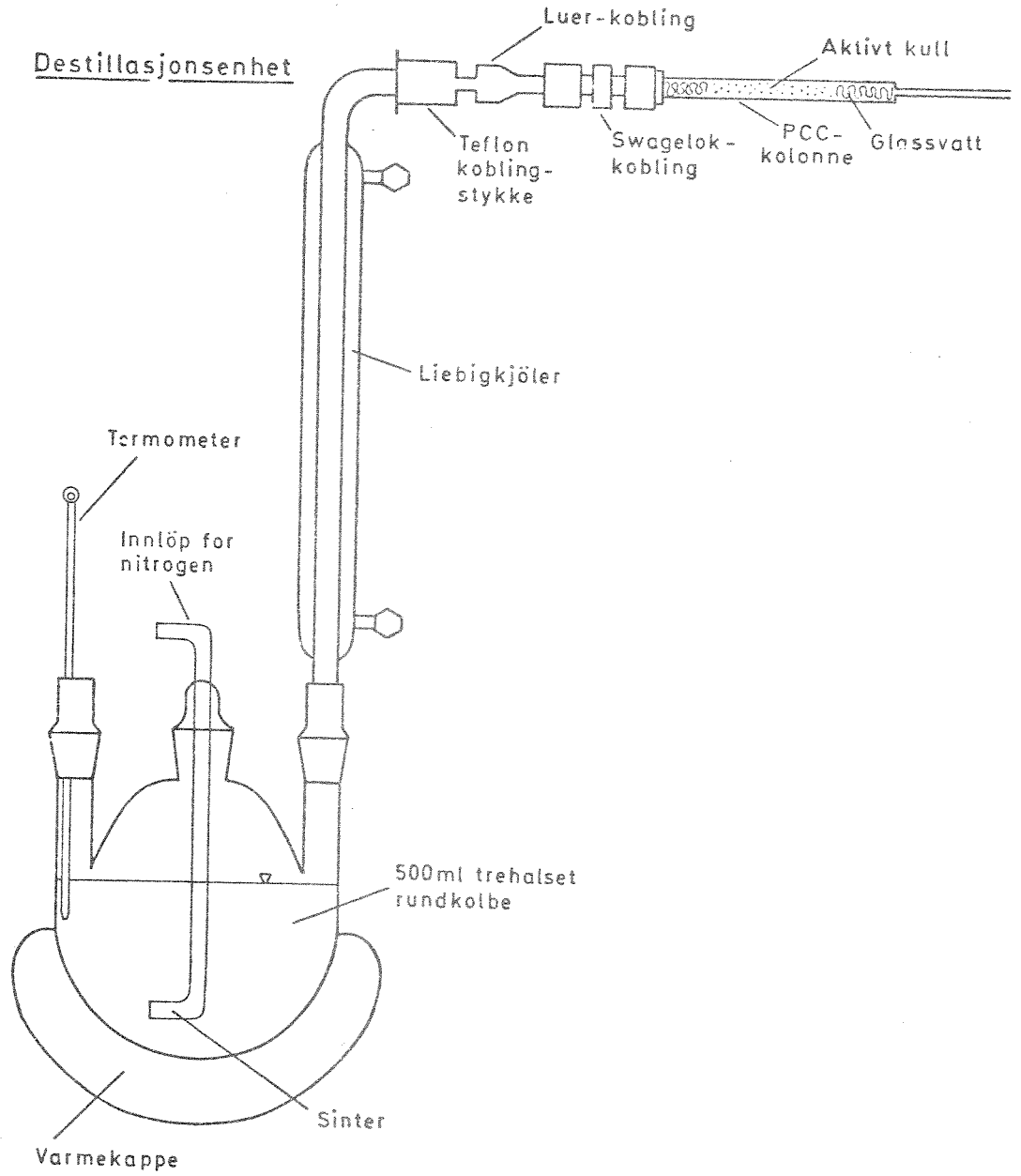


Fig.2 Apparat for bestemmelse av "Mylone" i vann



Strip-enhet

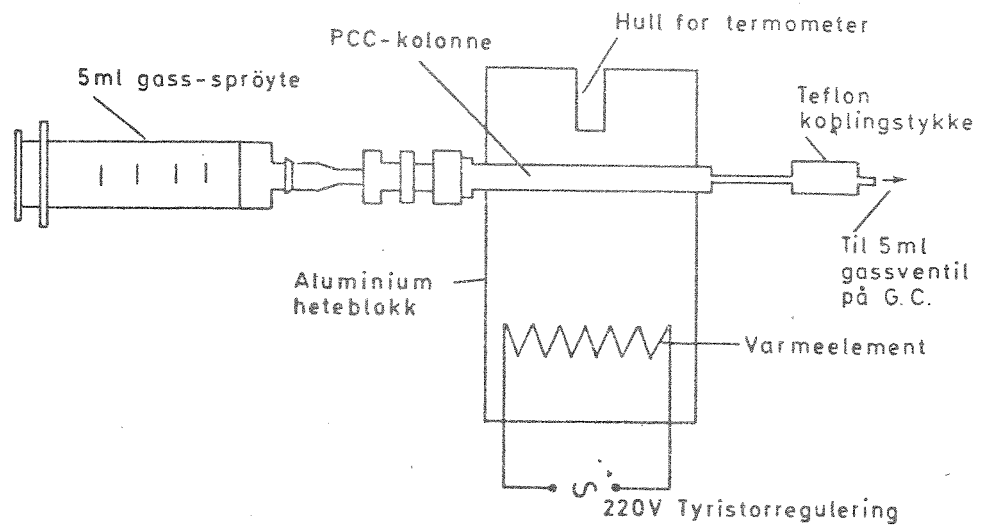


Fig.3 Gasskromatogram for 0,1 og 1,0 ppm "Mylone"

