

Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön?

Resultat från Miljöövervakningens Screeningprogram 2003 – 2004

RAPPORT 5524 • FEBRUARI 2006



Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön?

Resultat från Miljöövervakningens Screeningprogram
2003 - 2004

What concentrations of hazardous substances do we find in the environment?

Results from the Swedish Screening Programme
2003 – 2004

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: natur@cm.se

Postadress: CM-gruppen, Box 11093, 161 11 Bromma

Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Rapporten finns också som nedladdningsbar pdf.

Naturvårdsverket

Tel: 08-698 10 00. Fax: 08-20 29 25

E-post: natur@naturvardsverket.se

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN: 620-5524-0

ISSN: 0282-7298

© Naturvårdsverket 2006

Tryck: CM Digitaltryck AB Upplaga: 300 ex.

Redigering och layout: Maria Lewander/Grön idé

Foto: Stockbyte, Photodisc, Per Bengtson

Förord

Miljöövervakningen är sedan ett antal år kompletterad med ett screeningprogram. Syftet med screeningundersökningarna är att mäta halter i miljön och eventuell risk för human exponering av kemikalier som inte finns med i miljöövervakningens tidsserier. Då mäts ett eller flera utvalda ämnen vid ett eller ett par tillfällen under ett år på olika ställen i landet och i olika typer av material som t.ex. avloppsvatten, fisk eller luft.

Screeningen inleddes i liten skala 1996–97 och har sedan efter hand ökat i omfattning. Motivet till att inkludera ett ämne i screeningprogrammet är t.ex. att det används i stor omfattning, att det prioriterats i olika internationella sammanhang eller att det uppmärksammats av andra orsaker nationellt.

Syftet med den här rapporten är att sammanfatta resultat som kommit fram inom screeningprogrammet under 2003–2004. Rapporten innehåller en översikt av den kunskap som finns om de ämnesgrupper som studerats, var de finns och hur de används. Den ger också rekommendationer till om, och i så fall hur, dessa ämnen ska övervakas i framtiden. Det är viktigt att påpeka att val av prover, metoder, kvalitetskontroller, antal prover etc. naturligtvis alltid avgör hur långtgående slutsatser som går att dra.

Denna rapporten är ett led i att informera om resultaten av screeningen och att göra resultaten mer lättillgängliga. Data finns tillgängliga via Internet hos miljöövervakningens datavärd för screening.

Sammanställningen har tagits fram i samråd mellan Britta Hedlund, Miljöövervakningsenheten och berörda utförare av uppdragen. För mer information hänvisas till respektive screeningrapport.

De slutsatser som dras kommer från respektive projektrapport och kan inte ses som Naturvårdsverkets officiella ståndpunkt.

Preface

For the purpose of obtaining information regarding the concentrations of newly discovered persistent organic pollutants (POPs), as well as other potential problem substances used in society, the national environmental monitoring scheme was supplemented by a screening programme a few years ago. In this programme, one or more selected substances are measured on one or more occasions during a single year and in different media, such as sewage, fish or air.

Screening was initiated on a small scale in 1996-97 and has gradually increased in scope since then. The reason for including a substance in the screening programme may be that it is used on a large scale, that it has been prioritized in various international contexts, or that it has attracted national attention for other reasons.

The purpose of this report is to summarize results obtained in the screening programme during the period 2003-2004. The report contains a summary of existing knowledge concerning the studied substance groups, where they are used and where they can be found. It also provides recommendations as to whether these compounds should be monitored in the future, and if so how, and whether other actions should be taken. It is important to point out that such factors as the choice of samples, methods, quality controls, number of samples etc. always determine how far-reaching conclusions can be drawn.

This report represents an attempt to disseminate information regarding the results of the screening programme in order to make the results more widely available. Data are available on the Internet from the environmental monitoring scheme's data host for screening.

The summary has been prepared in consultation between Britta Hedlund of the Environmental Monitoring Section and the persons who carried out the assignments. For more information, see the relevant screening report.

The conclusions that are drawn come from the different project reports and are not necessarily the official standpoint of the Swedish EPA.

Innehållsförteckning/ Contents

FÖRORD	3
PREFACE	4
INNEHÅLLSFÖRTECKNING/ CONTENTS	5
SAMMANFATTNING	6
SUMMARY	9
INLEDNING	12
INTRODUCTION.....	17
ORGANOFOSFATER	22
BISFENOL A.....	39
ENDOSULFAN	50
SILOXANER	59
STYRENER	69
ADIPATER	79
KLORERADE PARAFFINER	89
LIMONEN	101
MIREX.....	111
ISOCYANATER	117

Sammanfattning

Syftet med screeningen är att få en uppfattning om vilka halter av ett antal kemiska ämnen som vi kan hitta i miljön, samt i vilken mån människor riskerar att exponeras för dessa ämnen.

Rapporten sammanfattar resultat som kommit fram inom miljöövervakningens screeningprogram under 2003–2004 och ger rekommendationer om eventuella framtida åtgärder för de kemiska ämnen som studerats. Här listas grupperna enligt den bedömning som gjorts gällande fortsatta studier.

Följande ämnesgrupper bör studeras vidare

Organofosfater används i stor utsträckning som flamskyddsmedel och mjukgörare i plaster. Belastningen på närrecipient¹ från reningsverken är högre än väntat. Även i slam är halterna relativt höga. De återfinns i nivåer jämförbara med andra kända slamföroreningar. Det behövs fler undersökningar för att kunna avgöra om organofosfater återfinns längre från källor och i biologiskt material i halter som generellt kan utgöra en risk. Detta behöver följas upp vidare.

Bisfenol-A påträffades i mer än hälften av proverna från slam och spill-/dagvatten, vilka innehåller mycket syre och näringsämnen. Slutsatsen är att de uppmätta utsläppsmängderna är för höga för att ämnet ska brytas ned snabbt och det finns därmed en risk för påverkan på miljön. Halterna i avloppsvattnet ligger i nivå med de fåtal kända toxiska nivåer som finns. Exponeringen för ämnen via förpackningsmaterial och i biologiskt material är också i de flesta fall okänd. Det är därför omöjligt att bedöma den totala hälsorisen utan fler undersökningar.

Såväl **α -** som **β -endosulfan** samt omvandlingsprodukten endosulfan-sulfat återfinns i luft och uppvisade en säsongsvariation både på västkusten och i norra Finland. Endosulfan uppvisar ett mönster som indikerar att den huvudsakligen transporteras till den svenska miljön på ett sätt som liknar det för hexaklorcyklohexaner, dvs. via långväga atmosfärisk transport följt av deposition. Det skulle därför vara värdefullt med en regelbunden övervakning av endosulfan i luft för att bevaka trenderna i den svenska atmosfären. Förekomsten av endosulfan-sulfat i lakvatten från kompost samt i högre halter i urbana sediment kan tyda på möjliga andra diffusa utsläpp via t.ex. reningsverk eller dagvattensystem. Fler analyser av t ex utgående avloppsvatten, slam och eventuellt även olika potentiellt kontaminerade livsmedel skulle kunna ge svar på denna fråga.

¹ Närrecipient – vatten eller luft nära en utsläppskälla.

Siloxaner är en stor grupp av ämnen som används inom ett antal olika områden. Ämnesgruppen sprids i miljön dels genom diffus spridning från konsumentprodukter (t.ex. kosmetika, hygienartiklar, mjukgörare), dels via punktkällor där ämnena tillverkas eller hanteras. Resultaten tyder på att nära en utsläppskälla kan man riskera att halterna av siloxaner kan komma upp i nivåer som är toxiska, men att halterna sedan minskar snabbt med ökande avstånd.

Man bör notera att vi än så länge vet väldigt litet om hur vi människor exponeras för siloxaner. Här behövs mer data. Därutöver är det viktigt att följa att utsläppen inte ökar. Det kan göras genom mätningar i slam från reningsverk under några år för att sedan fatta beslut om fortsatt övervakning.

Klorerade och bromerade styrener kan bildas vid förbränning i närvaro av klor och brom. Resultaten av mätningarna indikerar att oktaklorstyren finns i den svenska miljön, men i låga koncentrationer. Att den återfanns i luft från bakgrundsstationer tyder på att långväga transport förekommer, och förekomsten i strömming från bakgrundslokaler visar att oktaklorstyren är vitt spridd i miljön.

Ytterligare mätningar behövs dock för att avgöra om oktaklorstyren hittas allmänt i fisk och om det finns pågående utsläpp till luft.

Följande ämnesgrupper bör bli föremål för en ny screeningundersökning om några år igen

Adipater har stor användning inom plastindustrin, och förekommer även som t.ex. tillsats i färger och oljor. Spridning tros främst ske från punktkällor, men även diffus spridning kan förekomma via hushållen.

Resultaten från mätningar nära källor tyder dock på att det finns ett utsläpp av adipater i miljön, men att de inte har potential för långväga transport. Då det inte finns några restriktioner gällande användningen, är det inte sannolikt att utsläppen kommer att minska under den närmaste tiden. Det finns därför orsak att upprepa screeningundersökningen om några år för att se om halterna i miljön har ökat.

Följande ämnesgrupper behöver inte följas regelbundet

I det fall att **klorerade paraffiner** hittades i detekterbara halter i miljöproverna var det i mycket låga halter. Resultaten stämmer med tidigare undersökningar att utsläppen till den omgivande miljön, om de förekommer, är mycket små.

Det är uppenbart att det finns en liten påverkan på miljön från användning av produkter som innehåller **limonen** eller vid industriell användning av limonen. Halterna är dock så pass låga att det inte finns någon orsak att genomföra ytterligare mätningar.

Mirex hittades inte i något av de analyserade proverna. Resultaten tyder på att det inte finns några pågående mätbara utsläpp eller nedfall av mirex till den svenska miljön.

Enligt mätresultaten är det möjligt att vissa **isocyanater** ofta kan förekomma utanför anläggningar som använder dessa i sin produktion och i urban miljö. Det är dock tveksamt om det är miljöövervakningens ansvar att utreda detta vidare då de uppmätta halterna trots allt är långt under eventuella effektnivåer.

Summary

Extended conclusions can be found at the end of each chapter.

The purpose of screening is to get an idea of what concentrations of certain chemical substances we can find in the environment, and to assess the potential risk of human exposure to these substances.

This report summarizes results obtained in the national environmental monitoring scheme's screening programme during the period 2003-2004 and recommends possible future actions for the chemical substances studied.

Further studies should be made of the following substance groups

Organophosphates are used to a great extent as flame retardants and plasticizers in plastics. The load on the immediate recipient in the effluent from sewage treatment plants is higher than expected. The concentrations in sewage sludge are relatively high as well. They occur in levels comparable to other known sludge contaminants. More surveys are needed to determine whether organophosphates are found further from sources and in biological material in concentrations that can generally constitute a risk. This requires further follow-up.

Bisphenol A was detected in more than half the samples of sewage sludge, wastewater and stormwater, which contain a great deal of oxygen and nutrients. The interpretation of this is that the detected quantities are too high for a rapid degradation of the substances, which means there is a risk of environmental impact. The concentrations in sewage are on a par with the few known toxic levels that exist. Exposure to substances via packaging materials and in biological material is also unknown in most cases. It is therefore impossible to judge the total health risk without more studies.

Both *α - and β -endosulfan*, as well as the conversion product endosulfan sulphate, are found in air and exhibited seasonal variation both on the west coast and in northern Finland. Endosulfan exhibits a pattern that indicates that it is primarily transported to the Swedish environment in a manner similar to that for hexachlorocyclohexanes, i.e. via long-range atmospheric transport followed by deposition. Regular monitoring of airborne endosulfan would therefore be desirable in order to keep track of the trends in the Swedish atmosphere. The presence of endosulfan sulphate in leachate from compost and in higher concentrations in urban sediments may indicate other possible non-point source discharges, for example via sewage treatment plants or stormwater systems. More analyses of, for example, treated wastewater, sludge and possibly various potentially contaminated foods as well could provide answers to this question.

Siloxanes are a large group of substances that are used in a number of different applications. The substance group is spread in the environment via diffuse emissions from consumer products as well as via point sources where the substances are manufactured or handled. The results suggest that there is a risk that siloxane concentrations can get up to toxic levels near an emission source, but that the levels then decline rapidly with increasing distance.

It should, however, be noted that we still know very little about human exposure. More data are needed here. There is also good reason to keep track of emissions to make sure they don't increase. This can be done by measuring concentrations in sewage sludge for several years and then deciding whether continued monitoring is warranted.

Chloro- and bromostyrenes can be formed during combustion in the presence of chlorine and bromine. The results of the measurements indicate that octachlorostyrene is present in the Swedish environment, but in low concentrations. The fact that octachlorostyrene was found in air from background stations suggests that it is transported over long distances, and its presence in Baltic herring from background localities shows that it is widely spread in the Baltic Sea.

However, additional measurements are needed to determine whether octachlorostyrene is found generally in fish and whether there are ongoing emissions to air.

The following substance groups should be subjected to another screening study in a few years

Adipates are used widely in the plastics industry and also occur for example as additives in paints and oils. They are believed to be emitted primarily from point sources, but diffuse emissions may also occur via households.

The results of measurements near sources suggest that adipates are emitted into the environment, but that they do not have the potential for long-range transport. Since there are no restrictions on use, it is not likely that these emissions will decrease in the near future. There is therefore good reason to repeat the screening study in a few years to see whether the concentrations in the environment have increased.

The following substance groups do not have to be followed regularly

In the event that *chlorinated paraffins* were found in detectable concentrations in the environmental samples, the concentrations were very low. The results agree with the findings of previous surveys that environmental emissions are very small, if any.

There is clearly a small environmental impact from the use of products containing *limonene* or from the industrial use of limonene. But the concentrations are so low that there is no good reason to perform further measurements.

Mirex was not found in any of the analyzed samples. The results suggest that there are no ongoing measurable emissions or deposition of mirex to the Swedish environment.

According to the measurement results, it is possible that certain *isocyanates* may occur frequently outside of plants that use these substances in their production, as well as in the urban environment. However, it is doubtful whether it is the responsibility of the environmental monitoring scheme to carry out further studies, since the measured concentrations are far below possible effect levels.

Inledning

Vi har under lång tid haft en miljöövervakning av de nu klassiska miljögifterna som gett oss långa tidsserier över haltförändringarna. Det behövs dock också mätningar av halter av nya miljögifter i takt med att de upptäcks, samt andra möjliga problemämnen som används i samhället. Därför är övervakningen kompletterad med ett screeningprogram. Screeningprogrammet möjliggör att halter av dessa ämnen i utvalda medier kan redovisas vid ett eller ett par tillfällen, i en samlad kampanj.

Screeningen inleddes i liten skala 1996-97 och har sedan efter hand ökat i omfattning. Tabellen visar vilka ämnen och ämnesgrupper som varit föremål för screening.

ÄMNESGRUPP	ÅR
Klorerade lösningsmedel, pesticider, ett större antal metaller ¹	1996-1999
Hexabromocyklododekan (HBCD)	2000
Klorerade fenoler	2001
Organiska tennföreningar	2001
Oktylfenol	2001
Fosforbaserade flamskyddsmedel	2001-2002
Högfluorerade ämnen (PFAS)	2001-2003
Myskföreningar	2002
Triclosan	2002
TBBPA	2001, 2002
Antimonföreningar	2001
Ftalater	2002-2003
Vissa läkemedelsrester	2002
Hexaklorbutadien (HCBD) och klorerade bensener	2002
Klorerade paraffiner	2002-2003
Bisfenoler och bis(4-klorfenol)-sulfon	2003-2005
Antioxidanter, metylfenoler, alkylfenoler	2003-2004
Mätningar i slam av diverse ämnen och ämnesgrupper	2002-
Adipater, akrylnitril, oktaklorstyren, limonen, siloxaner, mirex, endosulfan, isocyanater	2004-
Mätningar av vattendirektivets prioriterade ämnen i fisk	2001-2005
Antibiotika, antiinflammatoriska ämnen, hormoner	2005-
Vissa PFAS-ämnen	2005-
Bronopol, resorcinol	2005-
Organiska tennföreningar	2005-
Bensotiazoler, 4-Klor-3-kresol, N-Didecyldimetyl ammoniumklorid, propikona-zol, parabener	2005-

Strategi för screening enligt DPSIR-modellen



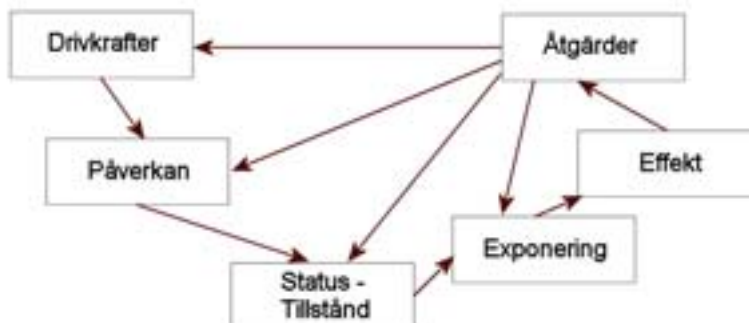
Strategi för screening enligt DPSIR-modellen

(Från föredrag av Henrick Blank, Länsstyrelsen i Jönköpings län, 2001)

Screeningundersökningarna har lagts upp efter DPSIR-strategin. Den analyserar miljöproblemen utifrån att **D**rivkrafter såsom industrin skapar **P**åverkan på miljön som t.ex. förorenande utsläpp som försämrar miljöns **S**tatus vilket i sin tur får en **I**nverkan för människors hälsa och miljö varvid vi försöker hitta **R**esponser eller åtgärder för problemen.

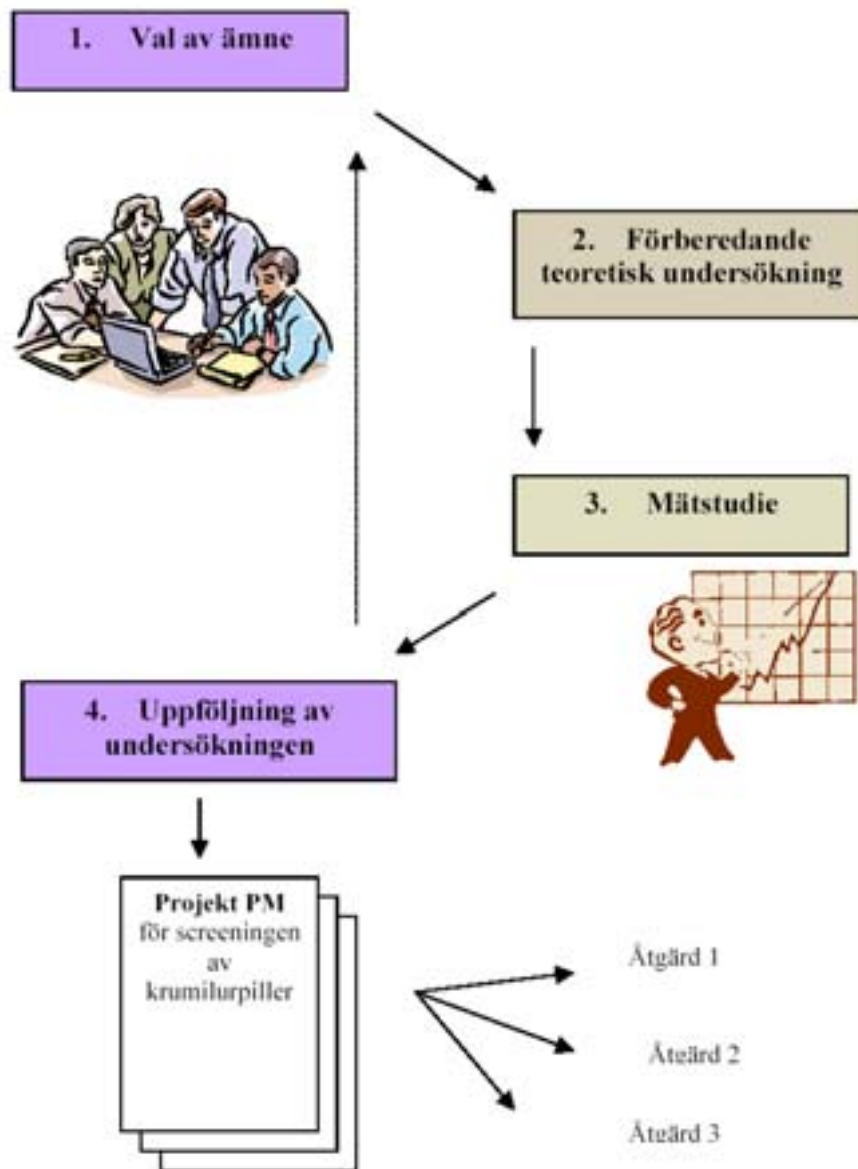
I många fall används även WHO:s DPSEEA-modell för att bättre beskriva human exponering.

DPSEEA-modellen



En screeningstudie består av flera delar

En screeningstudie består av olika delar som hänger intimt samman. De är: Val av ämne, Förberedande teoretisk undersökning, Mätstudie, och Uppföljning av undersökningen.



En screeningstudie kan delas in i flera delar, från det att man väljer ämne till att man vidtar åtgärder utifrån resultaten
(Från rapport 2003:37, Länsstyrelsen, Jönköpings län)

Steg 1: Val av ämnen

Redan i valet av ämne bör man ha med tankar om vad man vill använda resultaten till. Myndigheternas syfte med screeningen är inte i första hand att stötta forskning om nya miljögifter utan att leva upp till krav på rapportering av vissa substanser i olika EU direktiv och internationella konventioner. Många av dessa ämnen är inte relevanta för Sverige och screeningen skulle kunna hjälpa till att visa detta för att fortsättningsvis inte lägga resurser för mätning på dessa. Ett annat syfte är att följa upp arbetet i riktning mot en giftfri miljö, vilket omfattar även andra ämnen än ”klassiska miljögifter”. De ämnen som hittas i höga halter kan sedan följas upp under en längre tid i tidsserier. Ett syfte kan vara att hitta ämnen som påverkar människors hälsa och som kan ingå i en hälsorelaterad miljöövervakning vilket kräver ett annat sätt att välja ämnen. Ytterligare ett skäl till att välja ett visst ämne kan vara att man vill använda resultaten till att fylla i luckor i data för riskbedömning eller för att motivera en riskreducerande åtgärd.

Ett annan viktig aspekt är att göra nya miljöföreningar mer kända. Att informera allmänheten utan att skrämmas är viktigt, men en ännu viktigare aspekt är att leverera data till de som arbetar med riskreducerande kemikaliarbete d.v.s. myndigheter av olika slag. Ett syfte kan vara att fylla på de listor med möjliga miljöföreningar man går efter – typ svarta listor och listor för olika typer av rapportering.

Steg 2: Förberedande teoretisk undersökning

För att kunna lägga upp provtagning och analys inom mätstudien behövs viss information om ämnet. Det kan dessutom behövas andra teoretiska basfakta för att kunna svara på de frågeställningar som ligger till grund för valet av ämnet. Källorna till data som presenteras ska förstås anges så att det går att bedöma kvaliteten på den.

Den teoretiska undersökningen bör även samla data om olika typer av effekter för ämnet så att man i utvärderingens riskbedömning kan avgöra om de halter man uppmäter föranleder åtgärder eller inte.

Utifrån ämnens egenskaper bör man även t.ex. kunna jämföra med andra ämnen eller ämnesgrupper för att få ett ”uppskattat screeningriktvärde” som jämförelse för när en halt är hög.

Man får således genom screeningen en kunskapssammanställning om aktuella ämnen som innefattar hur och var ämnena används, dess egenskaper och något om möjliga effekter som kan vara användbar även för andra syften än för själva mätstudien.

Steg 3: Själva screeningundersökningen – mätstudien

Utifrån det som är känt om ämnens egenskaper samt den information som finns om spridningsförutsättningar och vägar bör man välja typ av matris² samt provtagnings-

² Matris – det som analyseras, t.ex. vatten, slam, luft, fisk.

strategi. Undersökningens syfte och varför man valt just detta ämne påverkar valet av plats och matris. I de flesta fall vill man dock spegla såväl källor, bakgrundshalter och eventuell human exponering, vilket tydligt bör framgå i studien.

Vid val av prover bör man hitta en avvägning mellan att kartlägga så många olika matriser som möjligt, dvs. få en geografisk spridning eller kunna upptäcka statistiska skillnader. Även här ger orsaken till valet av ämnet en ledning till vad som bör prioriteras i just denna studie.

Steg 4: Uppföljning av undersökningen

En viktig del av alla undersökningar, vilket även gäller för screeningundersökningar, är utvärderingen. Kan screeningen anses vara slutförd eller behövs andra data för att dra några slutsatser och svara på de frågor man ställde sig redan vid valet av ämnet? Det är också viktigt att resultaten sprids och att man funderar över om resultaten föranleder åtgärder av olika slag och vem som bör nås av de förslag som lämnas. Först och främst bör man bedöma om screeningens mätstudie har lyckats rent tekniskt d.v.s. om man har fått fram resultat av tillräcklig mängd och bra kvalitet.

Det finns också en mängd åtgärder som man kan göra för olika ämnen om dessa ämnen bara uppmärksammas på rätt ställe vid rätt tid. En åtgärd behöver inte vara ett förbud som tar åtskilliga år att få igenom. I myndigheternas arbete med tillsyn och prövning har man t.ex. chans att påverka företagens val av ämnen i både processer och produkter.

En åtgärd kan också vara att ta fram relevant effektdata för att man ska kunna göra en riskbedömning, speciellt om ämnen förekommer brett i flera matriser eller om halterna är höga i vissa matriser.

En annan åtgärd kan vara att besluta om att infoga ämnet i tidsserier, återupprepad screening om exempelvis 5 år eller att gå in i provbanken och analysera några år gammalt material för att kunna visa på en eventuell trend och inte vänta ytterligare fem år på detta. Det är svårt att uppskatta hur många av de screenade ämnena som kommer att kvalificera sig för övervakning och för vilka det behövs tätare mätintervall för att följa åtgärder. För vissa ämnen räcker det kanske med någon enstaka uppföljande mätning.

När en screeningundersökning är rapporterad dras slutsatser om den genomförda studien och informationen samlas i en slutligt PM. Slutsatserna dras av de ansvariga myndigheterna tillsammans med de konsulter/forskare som genomfört studien. Detta är ett led i att informera om resultaten av screeningen.

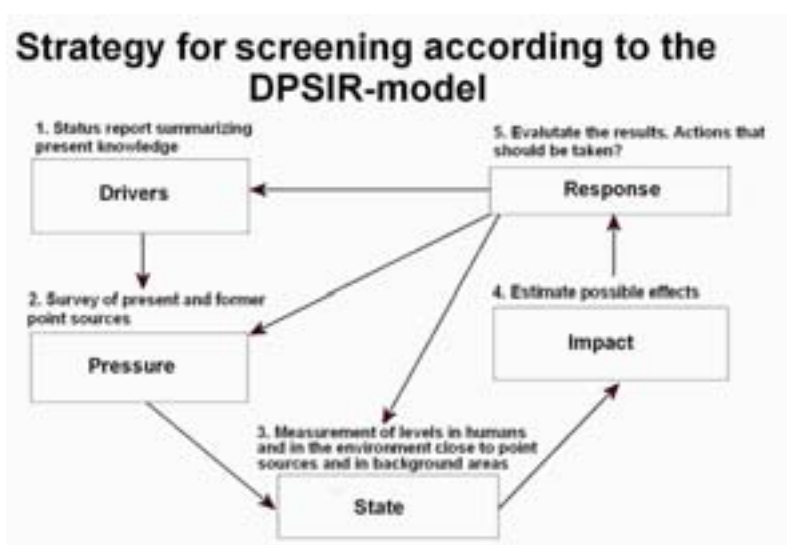
Introduction

Environmental monitoring of the classical persistent organic pollutants (POPs) has been going on for some time, yielding long time series of the concentration changes. For the purpose of obtaining information regarding the concentrations of newly discovered persistent organic pollutants (POPs), as well as other potential problem substances used in society, the national environmental monitoring scheme was supplemented by a screening programme that measures concentrations in a limited number of strategically selected media on one or several occasions in a coordinated campaign.

SUBJECT GROUP	YEAR
Chlorinated solvents, pesticides, a large number of metals ¹	1996-1999
Hexabromocyclododecane (HBCD)	2000
Chlorinated phenols	2001
Organotin compounds	2001
Octylphenol	2001
Phosphorus-based flame retardants	2001-2002
Perfluorinated alkylated substances (PFASs)	2001-2003
Musk compounds	2002
Triclosan	2002
TBBPA	2001, 2002
Antimony compounds	2001
Phthalates	2002-2003
Certain drug residues	2002
Hexachlorobutadiene (HCB) and chlorobenzenes	2002
Chlorinated paraffins	2002-2003
Bisphenols and bis(4-chlorophenyl)sulfone	2003-2005
Antioxidants, methylphenols, alkylphenols	2003-2004
Measurements in sewage sludge of various substances and substance groups	2002-
Adipates, acrylonitrile, octachlorostyrene, limonene, siloxanes, mirex, endosulfane, isocyanates	2004-
Measurements of the Water Framework Directive's priority list substances in fish	2001-2005
Antibiotics, antiinflammatory substances, hormones	2005-
Certain PFASs	2005-
Bronopol, resorcinol	2005-
Organotin compounds	2005-
Benzothiazoles, 4-chloro-3-cresol, N-Didecyltrimethyl ammonium chloride, propiconazole, parabenes	2005-

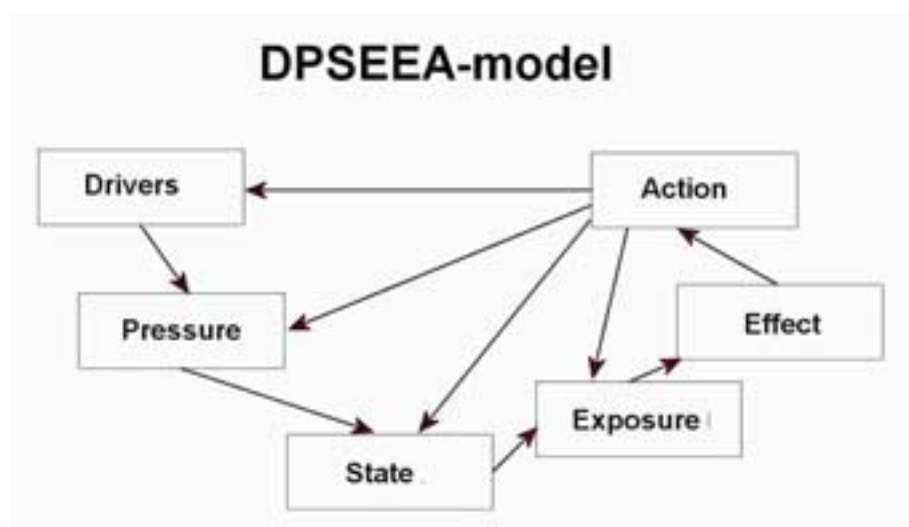
Screening was initiated on a small scale in 1996-97 and has gradually increased in scope since then. The following table shows which substances and substance groups have been subjected to screening.

The screening studies have been modelled on the DPSIR strategy. This strategy analyses environmental problems based on **D**rivers such as those created by industry, **P**ressures on the environment such as polluting discharges that harm the **S**tate of the environment, which in turn results in an **I**mpact on human health and the environment, whereby we try to find **R**esponses or actions to deal with the problems.



Strategy for screening according to the DPSIR model

(From a lecture by Hnrick Blank, Jököping County Administrative Board, 2001)



In many cases, the WHO's DPSEEA model is also used to describe human exposure.

A screening study consists of several parts

A screening study consists of several closely-connected parts. They are: Choice of substance, Preparatory theoretical study, Measurement study, and Evaluation.

Step 1: Choice of substance

The substance should be chosen with a view towards what the results will be used for. The primary purpose of the screening is not to support research on new POPs, but to comply with requirements on reporting of certain substances in various EU directives and international conventions. Many of these substances are of no relevance for Sweden, and the screening could help to show this so that resources do not have to be wasted on measurement of these substances. Another purpose is to follow up efforts towards achieving a non-toxic environment, which also includes other substances besides "the classic POPs". The substances that are found in high concentrations can then be followed up in time series over an extended period of time. Yet another purpose may be to find substances that affect human health and that can be included in health-related environmental monitoring, which requires another way of choosing substances. A further reason for choosing a given substance may be so that the results can be used to fill gaps in data for risk assessment or to justify a risk-reducing measure.

Another important aspect is to draw attention to new environmental pollutants. Informing the public without frightening them is important, but perhaps even more important is furnishing data to those who work with chemical risk reduction, i.e. various public authorities. Another purpose may be to add to the lists of potential pollutants that the authorities work with – for example black lists and lists for different types of reporting.

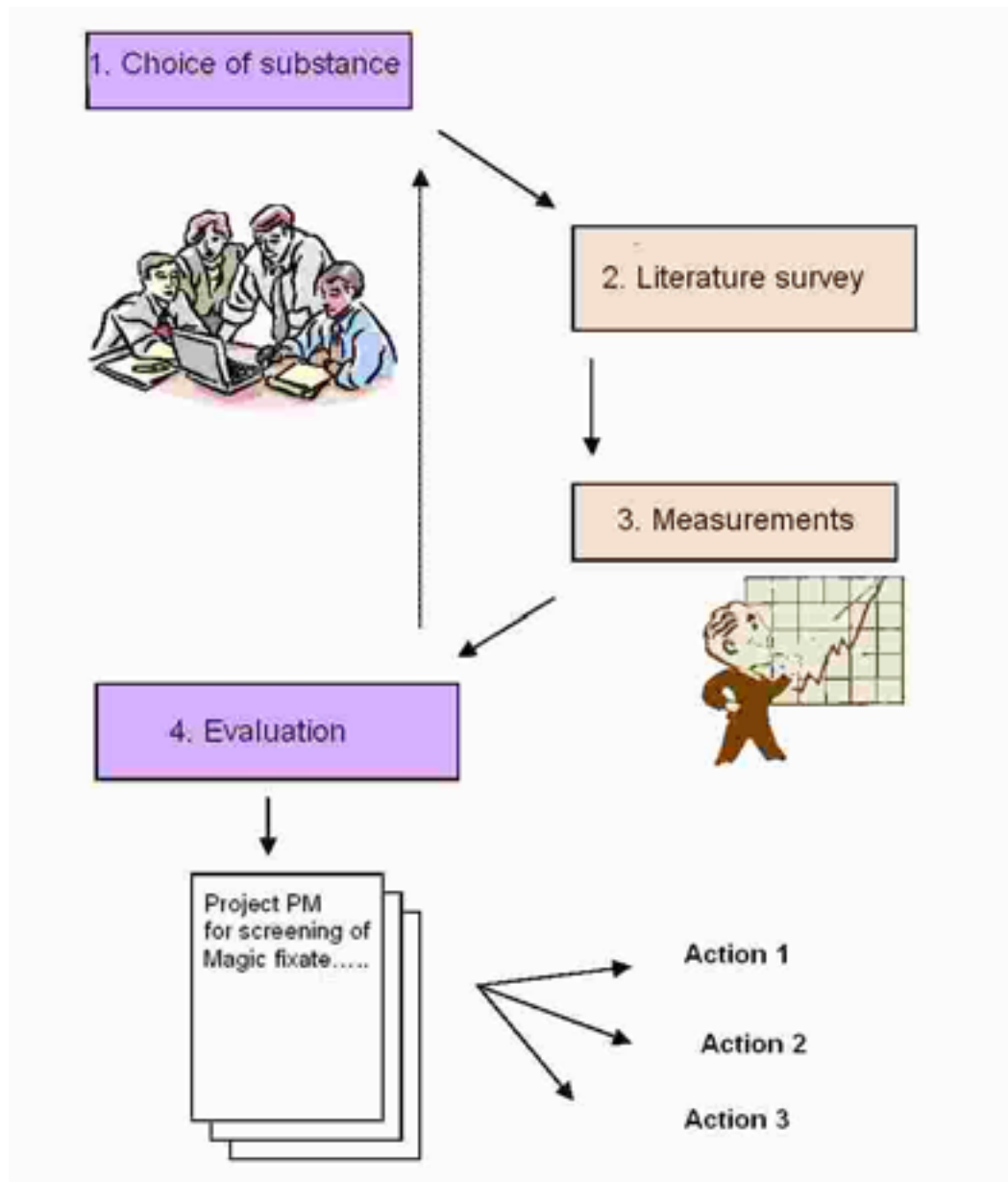
Step 2: Preparatory theoretical study

Some information on the substance is needed in order to plan sampling and analysis in the measurement study. Other basic theoretical facts may also be needed to answer the questions underlying the choice of the substance for the evaluation. The sources of the data that are presented should naturally be given so that their quality can be judged.

The theoretical study should also collect data on different types of effects of the substance so that it can be decided in the evaluation's risk assessment whether the measured concentrations warrant action or not.

Based on the properties of the substances, it should also be possible to make comparisons with other substances or substance groups in order to get an estimated guideline value to indicate when a concentration is high.

Thus, screening provides a body of knowledge concerning the substances in question that includes how and why the substances are used, their properties and something about possible effects that may also be useful for other purposes than the actual measurement study.



A screening study can be divided into several parts, from choice of substance to taking actions based on the results.

(From report 2003:37, Jönköping County Administrative Board)

Step 3: The actual screening – the measurement study

Based on what is known about the properties of the substances, their sources and where they occur, the type of matrix to be sampled and the sampling strategy should be chosen. The purpose of the study and why this particular substance has been chosen influence the choice of sampling site and matrix. In most cases, however, the aim is to determine the sources, the background concentration and possible human exposure, which should be clearly shown in the study.

In choosing how and where samples are to be taken, a balance should be struck between sampling as many different matrices as possible (geographical variation) and taking many samples in each matrix (statistical variation). Here as well, the reason for the choice of substance provides guidance on what should be prioritized in this particular study.

Step 4: Evaluation

An important part of all studies, including screening studies, is evaluation. Can the screening be considered to be finished or are other data needed to draw conclusions and answer the questions underlying the choice of substance? It is also important that the results are disseminated and that the need for actions of various kinds are considered, as well as who should be targeted by the proposals. First and foremost, it should be decided whether the screening's measurement study has been technically successful, i.e. whether results have been obtained in sufficient quantity and of good quality.

There is also much that can be done to control different substances just by drawing attention to them at the right place and at the right time. An effective action does not have to be a ban that takes many years to put in place. In their work with inspection, enforcement and licensing, for example, the regulatory authorities can influence companies' choice of substances in both processes and products.

Another action can be to gather relevant data on effects so that a risk assessment can be made, especially if the substances occur widely in several matrices or if the concentrations are high in certain matrices.

Another action can be to decide to include the substance in time series with repeated screening in, for example, 5 years, or to go into the sample bank and analyse material from several years back to show a possible trend, instead of waiting another five years for this. It is difficult to estimate how many of the screened substances will qualify for monitoring, and for which ones more frequent measurement intervals will be needed in order to follow up actions. One or two follow-up measurements may be sufficient for some substances.

When the results of a screening study are reported, conclusions are drawn concerning the study and the information is compiled in a final report. The conclusions are drawn by the responsible authorities together with the consultants and researchers who have conducted the study. This is part of the work of disseminating information on the results of the screening.

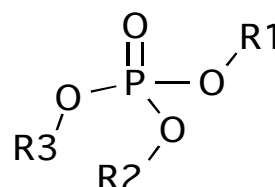


Organofosfater används bland annat som mjukgörare i plaster.

Organofosfater

Organophosphates

Namn/substance	CAS # ³
Tris(2-butoxyetyl) fosfat (TBEP)	78-51-3
Tris(2-kloroetyl) fosfat (TCEP)	115-96-8
Tris(kloropropyl) fosfat (TCPP)	13674-84-5
Tris(1,3-dikloro-2-propyl) fosfat (TDCPP)	13674-87-8
Trifenyl fosfat (TPP)	115-86-6
Tetraetyl etylen difosfonat (TEEdP)	995-32-4
Tris(2-ethylhexyl) fosfat (TEHP)	78-42-2
Tributyl fosfat (TBP)	126-73-8
Di-n-oktylfenyl fosfat (DOPP)	6161-81-5
Tris(2-kloroetyl) fosfit (CLP1)	140-08-9
Trimetyl fosfat (TMP)	512-56-1
Tripropyl fosfat (TPrP)	513-08-6
Trikresyl fosfat (TCP)	1330-78-5
Tri-iso-butyl fosfat (TiBP)	126-71-6
2-etylhexyl difenyl fosfat (EHDPP)	1241-94-7



Generell struktur för organofosfater.

General structure of organophosphate esters.

Screeningen utförd av Umeå Universitet, Institutionen för Miljökemi
År 2002-2004
Var finns rapporten? **Rapport till Miljöövervakningsenheten**
Dnr 721-911-01Mm

Fakta / Facts

Organofosfater används som flamskyddsmedel, mjukgörare i plaster, antiskummedel och som tillsatser i smörjmedel och hydraulvätskor. Vissa är starkt bioackumulerande.

Organophosphates are used as flame retardants, plasticizers in plastics, anti-foaming agents and additives in lubricants and hydraulic fluids. Some are highly bioaccumulative.

³ Ett CAS-nummer (Chemical Abstracts Service number) är ett registreringsnummer för kemikalier. Det fungerar som ett internationellt identifieringsnummer för kemiska ämnen.

Bakgrund

Organofosfater (OP) används i stor utsträckning som flamskyddsmedel och mjukgörare i plaster, men de används även som bl.a antiskummedel och som tillsatser i smörjmedel och hydraulvätskor. Under de senaste åren har den globala konsumtionen av OP ökat. Till exempel ökade den europeiska konsumtionen av OP från 58 000 ton till 83 000 ton mellan åren 1998 till 2001 (Westrop, 2004).

Under 1999 dominerade TCPP, TDCPP, TEHP, TPP, TBEP, TBP, EHDPP, TCEP och TCP den svenska importen av organofosfater (OP) med individuella importkvantiteter mellan 20-200 ton (KemI). Urvalet av de organofosfater som analyserats i denna studie har främst baserats utifrån importerad kvantitet till Sverige. TCEP omfattas dessutom av Europakommissionens andra prioritetslista (EC 2268/95, 1995) medan TCPP och TDCPP omfattas av den fjärde prioritetslistan (EC 2364/2000, 2000). Emellertid håller TCEP på att fasas ut och ersätts av andra flamskyddsmedel, främst av TCPP (Westrop, 2002). EHDPP, TBP, TiBP, TBEP, TCPP, TDCPP och TPP är även dokumenterade som "EU High Production Volume Chemicals" (HPV) (ECB, 2000). Inga uppgifter om import av de övriga föreningar som analyserats har påträffats, men de används (eller har använts) internationellt och kan ingå i importerade produkter.

Användningsområden för organofosfater. *Applications of organophosphorus compounds*

Namn/Substance	CAS #	Förkortning/ Abbreviation	Flame retardants	Plasticizers	Stabilizers	Hydraulic fluids	Floor finish, wax	Lacquer, paints, glue	Anti-foaming agents	Cosmetic products	Industrial processes	Fungus resistance
Tris(2-butoxyethyl) phosphate ^a	78-51-3	TBEP	X	X			X	X	X			
Tris(2-chloroethyl) phosphate ^b	115-96-8	TCEP	X	X				X			X	
Tris(chloropropyl) phosphate ^b	13674-84-5 ^c	TCPP	X	X								
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate ^b	13674-87-8	TDCPP	X	X				X				
Triphenyl phosphate ^d	115-86-6	TPP	X	X		X		X				
Tetraethyl ethylene diphosphonate ^e	995-32-4	TEEdP								X	X	
Tris(2-ethylhexyl) phosphate ^f	78-42-2	TEHP	X	X								X
Tributyl phosphate ^g	126-73-8	TBP		X		X	X	X	X		X	
Di-n-octylphenyl phosphate ^h	6161-81-5	DOPP		X							X	
Tris(2-chloroethyl) phosphite ⁱ	140-08-9	CLP1	X		X	X						
Trimethyl phosphate ^j	512-56-1	TMP									X	
Tripropyl phosphate	513-08-6	TPrP										
Tricresyl phosphate ^k	1330-78-5	TCP	X			X		X			X	
Tri-iso-butyl phosphate ^l	126-71-6	TiBP						X	X		X	
2-ethylhexyl diphenyl phosphate ^m	1241-94-7	EHDPP	X	X				X				

^a WHO, (2000).

^b WHO, (1998).

^c The commercial mixture of TCPP contains four isomers, in which tris(2-chloroisopropyl) phosphate is the most abundant.

^d WHO, (1991b).

^e Osberhaus and Blum, (1977).

^f NTP, (2002a).

^g WHO, (1991a).

^h Barashkov et al., 1987; Travkin et al., (1993).

ⁱ NTP, (2002b).

^j NTP, (2002c).

^k WHO, (1990).

^l Bayer, (2004).

^m NTP, (2002d).

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

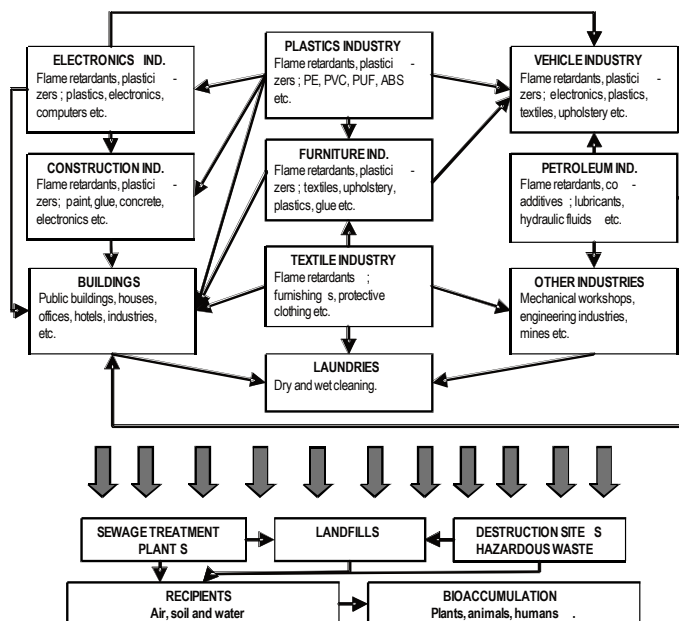
Den stora volymen producerade OP och det faktum att de främst används som tillsatser medför en risk att de kan avgå från de produkter de är tillsatta via urlakning, nötning eller avdunstning och vidare transporteras ut i miljön.

Tidigare publicerade undersökningar

Det finns några genomförda studier av organofosfater och deras eventuella spridning i den yttre miljön.

En del av dessa tyder på att det finns en långväga transport av organofosfater. TBP och andra alkylfosfater har hittats i luftprover från Antarktis (Ciccioli et al., 1994). TCEP, TCPP och TDCPP har hittats i prover som tagits på barr från träd i Sierra Nevada, långt från eventuella källor (Aston et al., 1996). Laniewski et al. hittade TCEP och TCPP i nederbördsprover från Irland och i snö från Polen och Sverige i halter som varierade mellan 1 och 21 ng/l.

I närheten av vissa punktkällor, t.ex. vissa militära anläggningar, har halter av TBP på mellan 2 och 6 µg/g kunnat uppmätas i jord (David och Seiber, 1999).



Flödesschema för organofosfater. Det breda användningsområdet av OP som flamskyddsmedel, mjukgörare mm innebär en risk för att dessa ämnen, via förångning, urlakning och nötning, kan hamna i olika miljöer (Marklund et al., 2003).

Flowchart of organophosphorus compounds. The diversity of applications of OPs as flame retardants, plasticizers etc. poses a risk that these compounds may end up in different environmental compartments via volatilization, leaching or abrasion (Marklund et al., 2003).

Syfte och metod

Screeningprojektets syfte var att undersöka om fosforbaserade flamskyddsmedel och mjukgörare utgör ett potentiellt miljöproblem.

Dammprover från 15 inomhusmiljöer, från såväl boende- som arbetsmiljöer, provtogs för analys av organofosfater (Marklund et al., 2003). Proven samlades in från vanliga dammsugarpåsar, förutom två av proven som handplockades.

Två parallella *luftprover* från vardera 17 inomhusmiljöer insamlades med stationär provtagning (Marklund et al., 2005a). Provtagarna placerades, beroende på typ av lokal, i höjd motsvarande en sittande eller stående person för att representera andningszonen.

Sex *snöprover* om vardera ca 10 kg insamlades, tre från Umeå flygplats och tre i närheten av en större vägkorsning (E4 och Kolbäcksvägen, 6 km N. om Umeå, trafikintensitet ca. 15.000 fordon per dygn) (Marklund et al., 2005b). Ett referensprov (Ref) togs i ett skogsparti 15 km V. om Umeå, ca. 3 km från närmsta väg.

Prover på *smörjmedel*, *hydraulvätska* och *avisningsprodukter* insamlades vid Umeå flygplats (Marklund et al., 2005b). Dessutom insamlades motorolja och spillolja från lokala verkstäder.

Under en vecka i juli 2004 (12-19/7) togs ett *luftprov* i Pallas, norra Finland med assistans av IVL, Göteborg (Marklund et al., 2005b). Parallellt insamlades torr- och våtdeposition.

Veckoprover av *in- och utgående vatten samt slam från 7 st reningsverk* (Bogryd, Bromma, Gässlösa, Henriksdal, Sorsele, Trelleborg och Ystad) insamlades (Marklund et al., 2005c). Från Bromma och Henriksdal analyserades prov från två provtagningsperioder. Från ytterligare 4 reningsverk (Alingsås, Floda, Ryaverken och Umeå) analyserades enbart slam.

Resultat

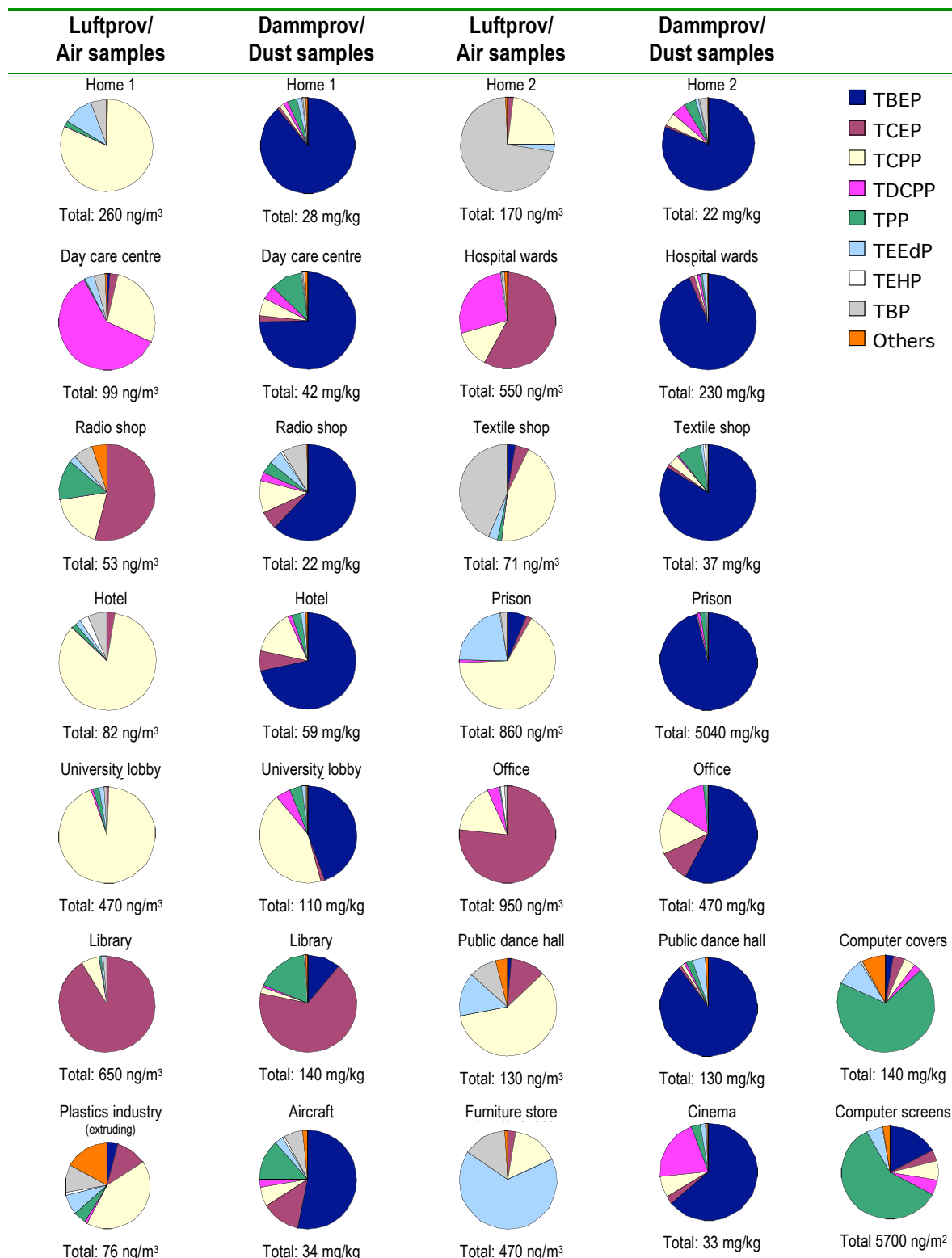
Inomhusmiljö: damm och luft

Organofosfater påträffades i samtliga prov. Totalhalterna i damm varierade mellan 22 och 5 500 mg/kg och totalhalterna i luft mellan 37 och 950 ng/m³. Elva av de analyserade ämnena påträffades i inomhusmiljöerna och åtta av dem förekom i samtliga dammprov och i de flesta av luftproven. Fördelningsmönstren visar att TBEP var den mest vanligt förekommande föreningen i nästan alla dammprov, följt av TCEP, TCPP och TDCPP medan de klorerade organofosfaterna, TCEP och TCPP, dominerade i luftproven. TMP kunde inte detekteras i något av proven. Detektionsgränsen i damm var 0,03 mg/kg och i luftproven 0,4 ng/m³.

Total koncentration av de analyserade organofosfaterna (OPs) i luft- och dammprov från inomhusmiljöer.

Total concentration of the analysed organophosphorus compounds (OPs) in samples from indoor environments.

Provtagnings- plats/Sample site	Medium/Observations	ΣOPs damm/dust (mg/kg)	ΣOPs luft/air (ng/m ³)
Home 1	PVC floor covering	28	260
Home 2	PVC floor covering	22	170
Day care centre	PVC floor covering	42	99
Hospital ward	PVC floor covering, bed	220	550
Hospital office ^a	Office and staff room, PVC floor covering	140	
Radio shop	Tiled floor, PVC floor covering	22	53
Textile shop	Tiled floor	37	71
Hotel	Wooden floor, linoleum and wall-to-wall carpet	59	82
Prison	Cells and corridors, linoleum floor	5500	860
University lobby	Corridors and sofas, linoleum floor	110	470
Office	Office building, linoleum floors	470	950
Library	Books and shelves	140	650
Aircraft ^a	Week sample from aircraft	34	
Cinema ^a	Cinema auditoriums, wall-to-wall carpet	33	
Public dance hall	Wooden floor, waxed four times a year	130	130
Plastics industry 1 ^b	Concrete floor, extruding plastics		76
Plastics industry 2 ^b	Concrete floor, extruding plastics		61
Bowling alley ^b	Wooden floor		570
Furniture store ^b	Wall-to-wall carpet, tiled floor		470
Laboratory ^b	Linoleum floor		37
Computer screens ^c	Approx. 1 m ²	5600	
Computer covers ^c	Approx. 1 m ²	5900	
All dust samples are from dust bags with the exceptions of the samples from the hospital ward and the textile shop which were handpicked			
^a Dust samples only		^c Wipe test samples levels in ng/m ² .	
^b Air samples only			



Relativa fördelningen av individuella organofosfater i prov från inomhusmiljöer.

Distribution of the different organophosphorus compounds in samples from indoor environments.

Oljeprodukter

Mycket höga halter (mg/g) av organofosfater återfanns i oljor som används på flygplatsen. Högst var halten av TBP i en hydraulolja (Skydrol) med 190 mg/g (19 %) men halterna av trikresylfosfat (TCP) i olja för turbinmotorer var också höga (6-12 mg/g). I de sistnämnda återfanns även mindre mängder TPP (0,002 – 0,009 mg/g). TCP påträffades även i reglerolja från ett vattenkraftverk.

Lägre halter av organofosfater påträffades i spillolja från personbilar, lastbilar och vägmaskiner (0,8 – 1,9 µg/g). I spillolja från personbilar påträffades även TEHP.

Halter av organofosfater (OPs) (µg/g) i olika typer av produktprov.

Concentrations of organophosphates (OPs) (µg/g) in product samples.

Product sample	TPP	TEHP	TBP	TCP ^a
Waste oil from cars	1.0	4.2	<0.5	<0.3
Waste oil from lorries	0.8	<0.3	<0.5	<0.3
Waste oil from road-building machines	1.9	<0.3	<0.5	<0.3
Waste oil from tractors	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
TurboSuper 10W-30 (engine oil)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Agrol Mendo 46 Bio (hydraulic fluid)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
BP 2380 Turbo oil (airport)	6.1	<0.3	<0.5	12000
BP Turbo oil 2197 engine and accessory oil (airport)	8.9	<0.3	<0.5	6300
Mobile Jet Oil II Synthetic jet engine oil (airport)	1.9	<0.3	<0.5	6500
Kilfrosts DF PLUS (80) (de-icing fluid, airport)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Skydrol 500B4 (hydraulic fluid, airport)	<0.3	<0.3	190000	<0.3
Kilfrosts ABC-2000 (de-icing fluid, airport)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Binol Vegocool (hydro-electric power station)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Mobil DTE Heavy medium oil (hydro-electric power station)	<0.3	<0.3	<0.5	160

None of the other analysed OPs were detected in the oil samples (LOD 0.3-1.2 µg/g).

^a Tricresyl phosphate (TCP) was semi-quantitatively determined against triphenyl phosphate.

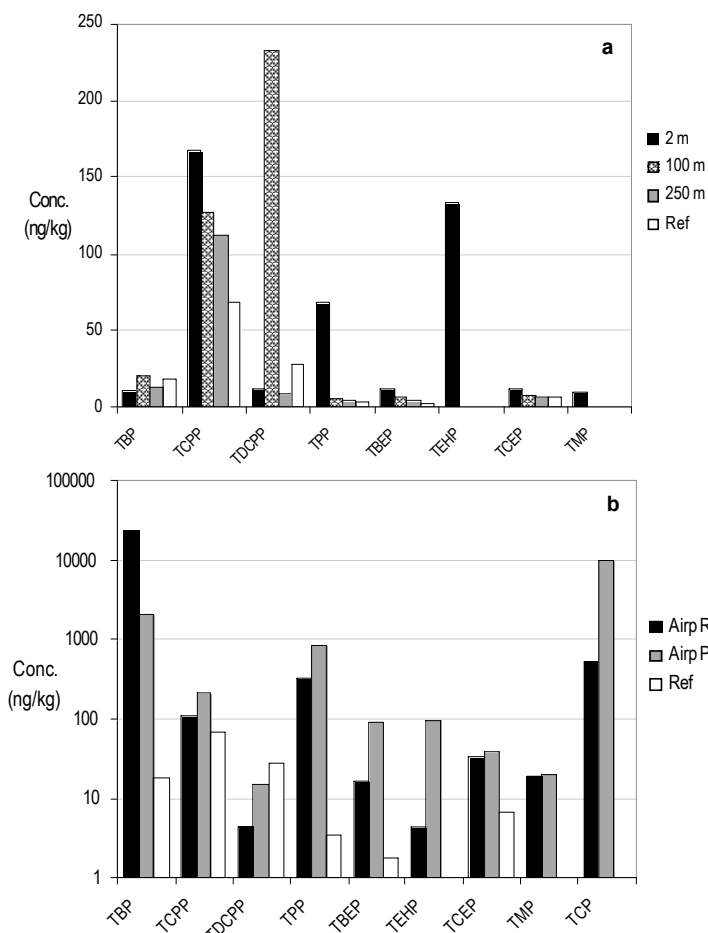
Snö

Åtta av de analyserade organofosfaterna påträffades i snöprov tagna på olika avstånd från vägkosningen Kolbäcksvägen/ E4. Totalhalterna avtar med ökande avstånd från korsningen: 430 ng/kg på 2 m, 400 ng/kg på 100 m samt 150 ng/kg på 250 m avstånd. Halten i referensprovet var 130 ng/kg. Det är dock inte alla föreningar som uppvisar detta mönster. Halterna av TBP och TDCPP minskar ej med ökande avstånd medan halterna av TCPP, TBEP, TPP, TCEP, TMP och TEHP gör det. Detta tyder på att de sistnämnda släpps ut från vägfordon.

TCPP och TCEP som påvisades i avstrykningsprov från nästan alla studerade biltyper skulle kunna emitteras från plastmaterial som används i bilinredning och sedan nå den yttre miljön via ventilationen. TPP och TEHP påvisades i oljeprov och skulle kunna belasta miljön via oljeläckage. Merparten av de studerade organofosfaterna återfanns även i snöprov från Umeå flygplats. Högst var halterna av TBP längs startbanan

(>20 µg/kg). Dessa halter var ca. 1 000 ggr högre än referenslokalens. Även halterna av TPP och TBEP var mycket högre på flygplatsen än i referenslokalen.

Den mest sannolika källan till TBP och TPP är hydraul- och turbinoljor vilka visats innehålla betydande mängder av dessa ämnen. Källan till TBEP är svårare att spåra och halten var högst på flygplansparkeringen närmast terminalbyggnaden. I och med att TBEP ingår i många rengörings- och golvvårdsprodukter kan man inte utesluta att personal och passagerare för med sig TBEP från terminalen.



Jämförelse mellan koncentrationer för individuella organofosfater (OP) från referenslokalen (Ref) samt i prov insamlade på följande avstånd från en vägskorsning: 2 m (E4-1), 100 m (E4-2) och 250 m (E4-3) (a) och i prov insamlade från en flygplats (b). Airp R är medelvärdet av två prov insamlade på sidan om startbanan. Airp P provtogs bredvid parkeringsplatsen för flygplan (Marklund et al., 2005b).

Comparison of concentrations of individual organophosphates (OPs) in snow from the reference site (Ref) and in samples collected at the following distances from a road intersection: 2 m (E4-1), 100 m (E4-2) and 250 m (E4-3) (a) and in samples collected at an airport (b). Airp R is the average of two samples collected on the side of the runway and Airp P was collected in the aircraft parking area (Marklund et al., 2005b).

Bakgrundsluft och deposition

Analyser av bakgrundsluft och depostionsprov från norra Finland bekräftade att långväga transporter förekommer för en del OP. I luftprovet dominerade TPP (12.000 pg/m³), TCPP (810 pg/m³) och TBP (280 pg/m³) medan de klorerade OP dominerade i depositionsprovet där TCEP och TCPP uppmättes till 550 respektive 510 ng/m²×dag. Luftmassorna hade transporterats över tätbebyggda och industrialiserade områden innan de nådde provtagningslokalen.



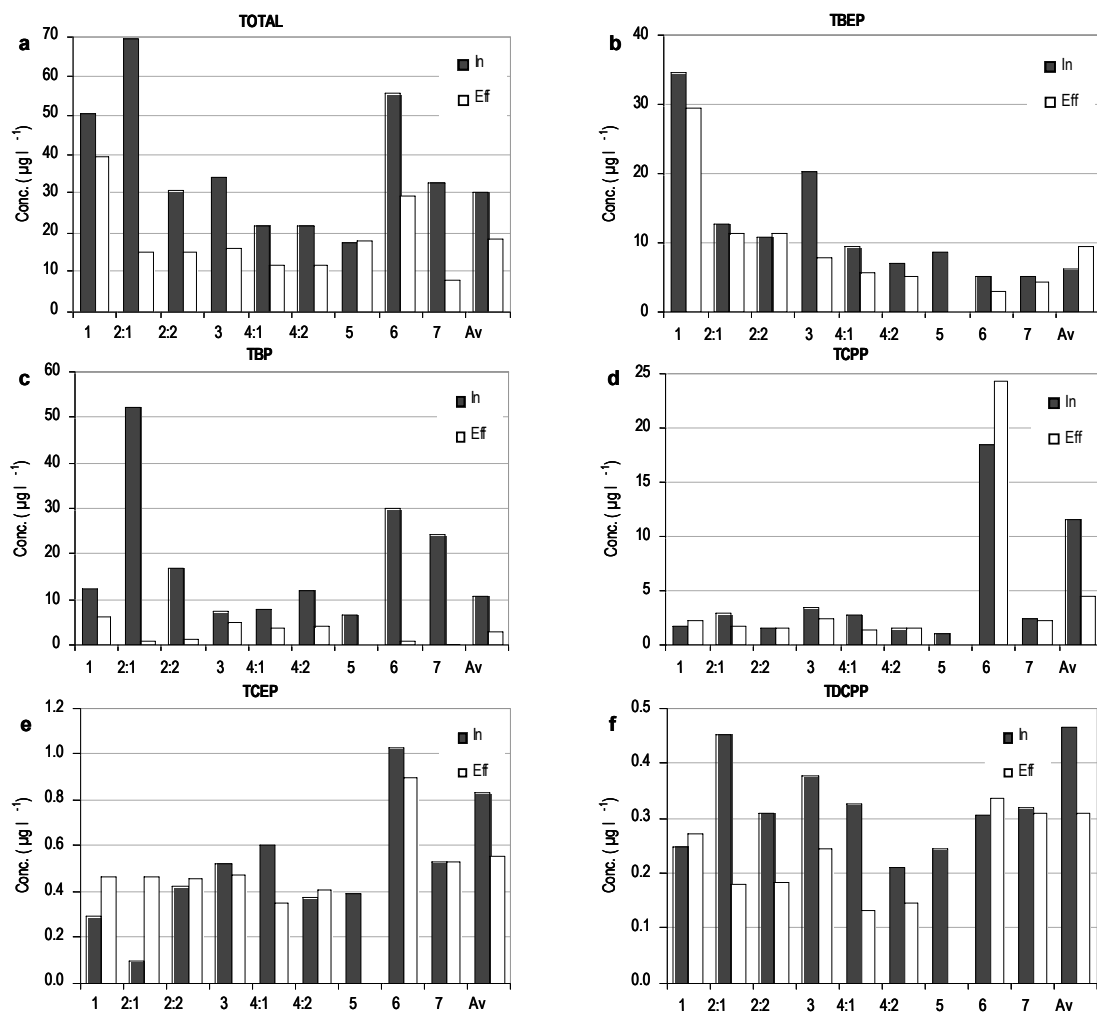
Beräkning av luftpaketens transportväg 168 timmar bakåt i tid på 500 m (a) respektive 50 m (b) höjd över marknivå. Under provtagningsperioden transporterades luftmassorna huvudsakligen över Atlanten och norra Europa samt över Norge och Sverige (Marklund et al., 2005b).

Air parcel back-trajectories calculated 168 h back in time at 500 m (a) and 50 m (b) above ground level. During the sampling period the air masses were mainly transported over the Atlantic and Northern Europe and over Norway and Sweden (Marklund et al., 2005b).

Reningsverk

Såväl de totala som relativa halterna av organofosfater var förvånansvärt lika mellan de olika reningsverken, vilket tyder på en generellt diffus användning och spridning av OP i samhället. TBP, TBEP och TCPP är de mest förekommande ämnena i både in- och utgående vatten.

Över lag är reningsresultaten dåliga för OP. Totalt avskiljs eller degraderas ungefär hälften av den totala mängden OP som når reningsverken. Generellt tycks klorerade OP lättare passera reningsverken. Halterna av dessa i det utgående vattnet är 70 till 100% av halten i det inkommande vatten. Endast TMP och TBP degraderades i någon större omfattning (~80%).

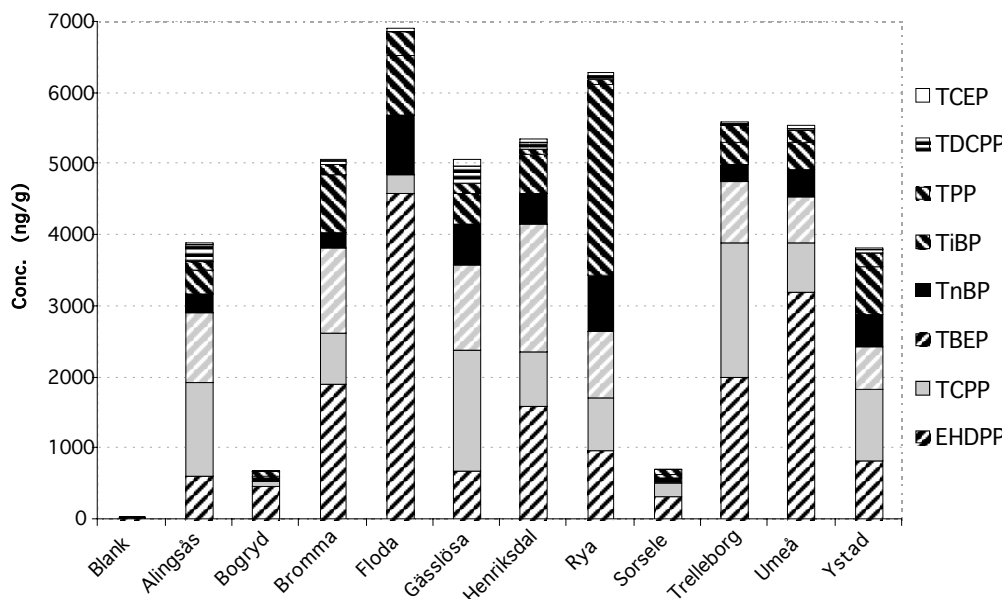


Jämförelse mellan koncentrationer av de mest förekommande organofosfaterna (OP) i ingående (In) och utgående vatten (Eff) från de olika reningsverken (Marklund et al., 2005c).

Comparison of concentrations of the most frequently occurring organophosphates (OPs) in influent and effluent (In, Eff) from various sewage treatment plants (STPs) (Marklund et al., 2005c).

Slam

Även i slamproven var de totala och relativa halterna av OP relativt lika i de olika reningsverken. De totala halterna varierade mellan 0,7 och 7 $\mu\text{g/g}$ slam. EHDPP, TBEP och TCP fanns generellt i högst halter, följt av TPP, TDCPP och tributylfosfaterna (TiBP och TBP). Detta förekomstmönster kan ha flera förklaringar; dels beror det på vilken relativ belastning respektive reningsverk har av de olika organofosfaterna, dels på hur dessa fördelas mellan slam och vatten och dels på hur motståndskraftiga de är mot biologisk nedbrytning.



Halter av olika organofosfater i reningsverksslam (Marklund et al., 2005c).

Concentrations of organophosphates in sewage sludge (Marklund et al., 2005c).

Slutsatser

Det råder stora variationer vad gäller individuella koncentrationer och totalkoncentrationer, av organofosfater i inomhusmiljö. Men sammanfattningsvis verkar förekomsten och fördelningen i de flesta fall avspegla de material och produkter som finns i lokalen.

Exempelvis verkar PVC-golv och bonvax utgöra den största källan till TBEP i inomhusmiljöer medan ljuddämpande takplattor och väggbeklädnad utgör källor för TCEP. De främsta källorna för TCPP och TDCPP synes vara möbelstoppning. Dessa föreningar kan nå utomhusmiljöer genom olika processer, t.ex ventilation, avloppsvatten vid våtskurning och deponering av använda dammsugarpåsar.

Organofosfater i svenska reningsverk

Uppskattad årlig andel organofosfater som bryts ned (Degr.) i svenska reningsverk beräknat på medelvärde och median för respektive ämnes individuella koncentration i ingående- och utgående vatten (In., Eff.) samt i slam (Sludge).

Organophosphates in sludge from Swedish municipal STPs

Estimated annual amounts and degradation (Degr.) of OPs, calculated from mean and median values of the individual concentrations of OPs in influent (In.), effluent (Eff.) and sludge from Swedish municipal STPs.

	mean				median			
	In. (tons)	Eff. (tons)	Sludge (tons)	Degr. (%) ^a	In. (tons)	Eff. (tons)	Sludge (tons)	Degr. (%) ^a
TBEP	19	15	0.18	-20	14	10	0.21	-27
TBP	28	4.2	0.09	-85	20	4.1	0.09	-79
TCPP	5.9	7.0	0.20	+21	3.8	3.0	0.18	-15
TCEP	0.70	0.76	0.01	+9	0.63	0.70	0.01	+12
TDCPP	0.47	0.34	0.02	-24	0.47	0.32	0.01	-30
TPP	0.27	0.11	0.03	-47	0.27	0.09	0.03	-56
Total	54	27	0.53	-49	39	18	0.53	-52

^a Formula used: 100%(Sludge+Eff.-In.)/In

Resultaten från denna studie är jämförbara med andra studier där organofosfater i luft och damm analyserats (Carlsson et al., 1997; Hansen et al., 2001; Ingerowski et al., 2001; Otake et al., 2001). Ingerowski uppmätte så höga halter av TCEP som 6.000 ng/m³ i en skolbyggnad. Generellt tenderar offentliga byggnader att ha högre koncentrationer av OP, både i luft och damm. Det kan bero på att en del av dessa lokaler har högre restriktioner vad gäller brandsäkerhet, detta syns allra tydligast i provet från fängelset.

Det är logiskt att tro att emissionen av OP skulle vara högre ju nyare materialet eller produkten är. Det har också bevisats i en studie av Carlsson et al. (2000), där emissionen av TPP från nya datorer mättes. Studien visade att emissionen minskade fort de första dagarna för att sedan plana ut. Efter 10 dagar hade emissionen minskat med 66 % . Variationen av halter mellan individuella OP i jämförbara miljöer är därför även beroende av åldern på fastigheten och inredningens standard. Ventilationen spelar förmodligen också en stor roll; ju fler luftbyten i timmen desto lägre halter OP i inomhusluften.

De höga halter som uppmäts i inomhusmiljö och som kan befaras förekomma i fordonskupéer väcker misstankar om att den humana exponeringen kan vara omfattande.

OP från inomhusmiljön når även reningsverken och påträffas i ingående vatten och slam. De halveringstider som påträffas i litteraturen för OPs är relativt korta (dagar till veckor), varför det är lite oväntat att andelen OP som återfinns i utgående vatten är så pass stor. Vidare innebär det att belastningen på närrecipient från reningsverken är högre än väntat. Studier av halter i och effekter på närrecipienten är önskvärda. Speciellt viktigt är detta för närrecipienter med lågt flöde och därmed låg utspädning. Även i slam är halterna av

OP relativt höga. De återfinns i nivåer jämförbara med andra kända slamföroreningar, t.ex. fenantren. De OP som finns i slammet sprids vidare till miljön i samband med att reningsverksslam används som jordförbättringsmedel. Av den anledningen är det aktuellt att studera effekter av OP på jordlevande organismer.

Även fordonstrafik verkar vara en betydande källa till OP i miljön. Speciellt alarmerande är de halter av TBP, TPP och TCP som uppmätts i snö från en flygplats. Under våren är det stor risk för att betydande mängder transporteras till närrecipienten via smältvatten. Halterna i smältvattnet (25 µg TBP/l) från de studerade proven var inte så långt under (ca. 100 ggr) rapporterade effektnivåer (10 mg TBP/l) (Sasaki et al., 1981). Den rapporterade effekten rörde akut toxicitet i fisk (LD₅₀). Det är inte otänkbart att andra (icke-letala) effekter kan uppstå vid lägre halter.

Data tyder också på att OP ackumuleras i fisk och att det finns en yrkesmässig exponering (Marklund et al., 2005d).

Rekommenderas fler analyser?

Resultaten visar att organofosfater kommer ut i den omgivande miljön och att det finns en långväga transport. Belastningen på närrecipienten för reningsverk är större än väntat. Vi vet inte heller mycket om vilka halter som återfinns i biologiskt material. Det behövs mer data för att kunna avgöra om organofosfater återfinns i halter som generellt kan utgöra en risk och som behöver följas upp vidare.

Det behövs därför fler mätningar i

- Recipienten i närheten av utsläppspunkter, t.ex. reningsverk.
- **Humanprover** med syfte att undersöka om det finns någon korrelation mellan halter av organofosfater i luft och eventuella halter i blod och urin.
- **Biologiska prover** med syfte att avgöra vilka halter som återfinns i t.ex. fisk på olika avstånd från källor.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Med utgångspunkt från de data som finns i nedanstående tabell går det att få en uppfattning om vilka halter som har effekter. I och med att vi ännu så länge vet litet om vilka halter som hittas i biologiskt material och på platser på olika avstånd från troliga punktkällor är det svårt att göra någon bedömning av risken.

Organofosfater sprids dock till miljön och vissa är starkt bioackumulerande. Det gör att det behövs mer mätningar, se ovan.

Observerade effektnivåer

Observed effect concentrations

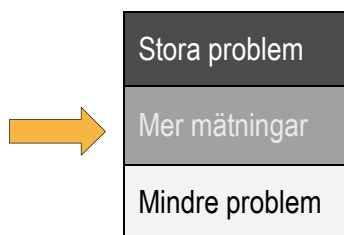
	CAS #	Förkortning/ Abbreviation	EC50 Daphnia 48h	LC50 Fish 96h	LD50 orally rat	LC50 Inhaled rat 4h	Log Pow	Bioconcentration Factor
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3	TBEP	75 mg/l	11.2 mg/l	3000 mg/kg	>6.4 mg/l	3.65-4.78	25.7
Tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	TCEP	1.1 mg/l ^a	6.3 mg/l	1230 mg/kg	>5 mg/l	1.44	2.2
Tris(chloropropyl) phosphate	13674-84-5	TCPP	63 mg/l	56.2 mg/l	1500 mg/kg	5 mg/l	2.59	2.8
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	13674-87-8	TDCPP	3.9 - 5.5 mg/l	0.94 - 1.3 mg/l	1850 mg/kg	>5.22 mg/l	3.76	113
Triphenyl phosphate	115-86-6	TPP	1 mg/l	0.36 mg/l	3500 mg/kg	>200 mg/l	4.61	144
Tetraethyl ethylene diphosphonate	995-32-4	TEEdP						
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	78-42-2	TEHP	>0.08 mg/l	>100 mg/l	37000 mg/kg	450 mg/kg* 30min ^b	9.49	2.4-22
Tributyl phosphate	126-73-8	TBP	3.65 mg/l	1 mg/l	1390 mg/kg	>4.2 mg/l	4.01	49
Di-n-octylphenyl phosphate	6161-81-5	DOPP						
Tris(2-chloroethyl) phosphite	140-08-9	CLP1			100 mg/kg		1.51	2.88
Trimethyl phosphate	512-56-1	TMP		7010 mg/l	840 mg/kg		-0.6	1.4
Tripropyl phosphate	513-08-6	TPrP						
Tricresyl phosphate	1330-78-5	TCP	1-10 mg/l	0.082 mg/l	>4600 mg/kg		5.11	589
Tri-iso-butyl phosphate	126-71-6	TiBP	11 mg/l	17.8-21.5 mg/l	>5000 mg/kg	>5.14 mg/l	3.6	19.5
2-ethylhexyl diphenyl phosphate	1241-94-7	EHDPP	0.15 mg/l	>0.38 mg/l	>24000 mg/kg	>4.8 mg/l	3.78	170

Data från Kemiska Ämnen 10.1 (Prevent, 2005)

^a IC50 Algae 72 h

^b guinea pig

Helhetsbedömning



Referenser

- Aston, L.S., Noda, J., Seiber, J.N. och Reece, C.A. (1996) Organophosphate flame retardants in needles of *Pinus ponderosa* in the Sierra Nevada foothills, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57:859-866.
- Barashkov, O.K., Barshtein, R.S., Bil, V.S., Kavun, M.S., Lykov, V.N. och Ryzhakova, L.V. (1987) Fire resistance and freeze resistance of PVC composites containing plasticizer mixtures [Abstract]. *Plast. Massy* 5:61-62.
- Bayer AG Phosphorus Chemicals. Produktdatablad Tri-isobutyl phosphate (TiBP) <http://phosphorchemikalien.de/P/download/Phosphorchemikalien_e/TiBP_e.pdf> [22 december 2004] Leverkusen, Tyskland.
- Carlsson, H., Nilsson, U., Becker, G. och Östman, C. (1997) Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers in the Indoor Environment: Analytical Methodology and Occurrence, *Environ. Sci. Technol.* 31:2931-2936.
- Carlsson, H., Nilsson, U. och Östman, C. (2000) An Emission Source of the Contact Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34:3885-3889.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Montagnoli, M. och Allegrini, I. (1994) Chemical Composition of Particulate Organic Matter (POM) Collected at Terra Nova Bay in Antarctica. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 55:47-59.
- David, M.D. och Seiber, J.N. (1999) Analysis of organophosphate hydraulic fluids in U.S. Air Force Base soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36:235-241.
- ECB, European Chemicals Bureau. IUCLID CD-ROM, International Uniform Chemical Information Database. 2nd ed. 2000. European Communities. Ispra, Italien.
- European Commission. Regulation (EC) No 2268/95 of 27 September 1995 concerning the second list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No 793/3. European Chemicals Bureau.
- European Commission. Regulation (EC) No 2364/2000 of 25 October 2000 concerning the fourth list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No 793/3. European Chemicals Bureau.
- Hansen, D., Volland, G., Krause, G. och Zoltzer, D. (2001) Determination and occurrence of phosphororganic compounds (POV) in dust and indoor air. *Gefahr. Reinhalt. Luft* 61:13-17.

- Hartmann P.C., Burgi D. och Giger W. (2004) Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere* 57:781-787.
- KemI. Kemikalieinspektionens produktregister. Personlig kommunikation, 2002.
- Kemiska ämnen 10.1. (2005) Prevent.
- Ingerowski, G, Friedle, A. och Thumulla, J. (2001) Chlorinated Ethyl and Isopropyl Phosphoric Acid Triesters in the Indoor Environment - An Inter-Laboratory Study. *Indoor Air* 11:145-149.
- Laniewski, K., Boren, H. och Grimvall, A. (1998) Identification of volatile and extractable chloroorganics in rain and snow. *Environ. Sci. Technol.* 32:3935-3940.
- Marklund, A., Andersson, B. och Haglund, P. (2003) Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere* 9:1137-1146.
- Marklund, A., Andersson, B. och Haglund, P. (2005a) Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments. *J. Environ. Monit.* 7:814-819.
- Marklund, A., Andersson, B. och Haglund, P. (2005b) Traffic as a Source of Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Snow. *Environ. Sci. Technol.*; 2005; 39(10):3555-3562.
- Marklund, A., Andersson, B. och Haglund, P. (2005c) Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Swedish Sewage Treatment Plants. Accepted in *Environ. Sci Technol.* 2005-07-28.
- Marklund, A. (2005d) Levels and Sources of Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Indoor and Outdoor Environments, Ph.D. Thesis. <http://www.diva-portal.org/umu/theses/abstract.xsql?dbid=640>
- National Toxicology Program. (2002a) Chemical Repository Database. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem7/Radian78-42-2.html> [11 April 2002]
- National Toxicology Program. (2002b) Chemical Repository Database. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem1/Radian140-08-9.html> [11 April 2002]
- National Toxicology Program. (2002c) Chemical Repository Database. < http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem5/Radian512-56-1.html> [11 April 2002]
- National Toxicology Program. (2002d) Chemical Repository Database. < http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem1/Radian1241-94-7.html> [11 April 2002]
- Otake, T., Yoshinaga, J. och Yanagisawa, Y. (2001) Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC- MS and GC-FPD. *Environ. Sci. Technol.* 35:3099-3102.
- Osberhaus, R. och Blum, H. (1977) Use of alkane diphosphonic acid esters as deodorants. Patent No. DE 2607225 1976-2607225. Tyskland.
- Sasaki, K., Takeda, M. och Uchiyama, M. (1981) Toxicity, Absorption and Elimination of Phosphoric Acid Triesters by Killifish and Goldfish *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 27:775-782.
- Westrop N. EFRA, the European Flame Retardant Association. Personlig kontakt. 2002 och 2004.
- WHO. (1990) Environmental Health Criteria 110. Tricresyl Phosphate, World Health Organization. Geneve
- WHO. (1991a) Environmental Health Criteria 112. Tributyl Phosphate, World Health Organization. Geneve.
- WHO. (1991b) Environmental Health Criteria 111. Triphenyl Phosphate, World Health Organization. Geneve.
- WHO. (1998) Environmental Health Criteria 209. Flame Retardants: Tris(chloropropyl) Phosphate and Tris(2-chloroethyl) Phosphate, World Health Organization. Geneve.

WHO (2000) Environmental Health Criteria 218. Flame Retardants: Tris(2-butoxyethyl) Phosphate, Tris(2-ethylhexyl) Phosphate and Tetrakis(hydroxymethyl) Phosphonium Salts, World Health Organization. Geneva.

Conclusions

Organophosphates (OPs) occur generally in the indoor environment, to a greater extent in public buildings than in private ones. Their occurrence and distribution appear in most cases to reflect the materials and products found on the premises. OPs from the indoor environment also reach sewage treatment plants, where they are found in sewage and sludge. From there they are spread to the external environment. There are both point sources, such as building materials and furnishings, and non-point sources such as motor vehicle traffic. There is also a long-range atmospheric transport of OPs.

The load on the immediate recipient in the effluent from sewage treatment plants is higher than expected. The concentrations of OPs are relatively high in sludge as well. They are found in levels comparable to other known sludge contaminants, such as phenanthrene.

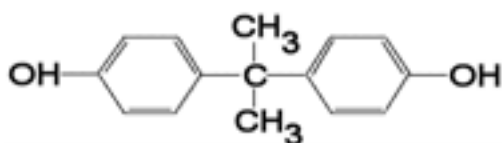
We don't know much about what concentrations are found in biological material at different distances from sources or if they are found generally in non-occupationally exposed people in high concentrations. Consequently, more surveys are needed to be able to determine whether OPs are found in concentrations that could generally pose a risk to man and the environment and that need to be followed up further.



Bisfenol A (BPA) är en av världens mest använda kemikalier och hittas i bland annat färg.

Bisfenol A

Bisphenol A



CAS nr: 80-05-7

Screeningen utförd av	WSP Environmental
År	2003, 2004, 2005
Var finns rapporten?	Rapport till Miljöövervakningsenheten Dnr 721-1173-03Mm, Dnr 721-1784-05Mm

Fakta / Facts

Bisfenol A (BPA) hittas i bland annat färg, plast, epoxylim, glas och keramik. Det är en beståndsdel i polycarbonatplast och finns därför i en mängd olika vardagsprodukter. En annan användning är som antioxidationsmedel. Olika studier tyder på att BPA har en östrogenlik effekt. Det är också klassificerat som irriterande och kan ge allergier.

Bisphenol A (BPA) is found in paints, plastics, epoxy adhesives, glass and ceramics. It is a constituent of polycarbonate plastic and is therefore found in many different everyday products. Another use is as an antioxidant. Various studies indicate that BPA has an estrogenic effect. It is also classified as irritating and can cause allergies.

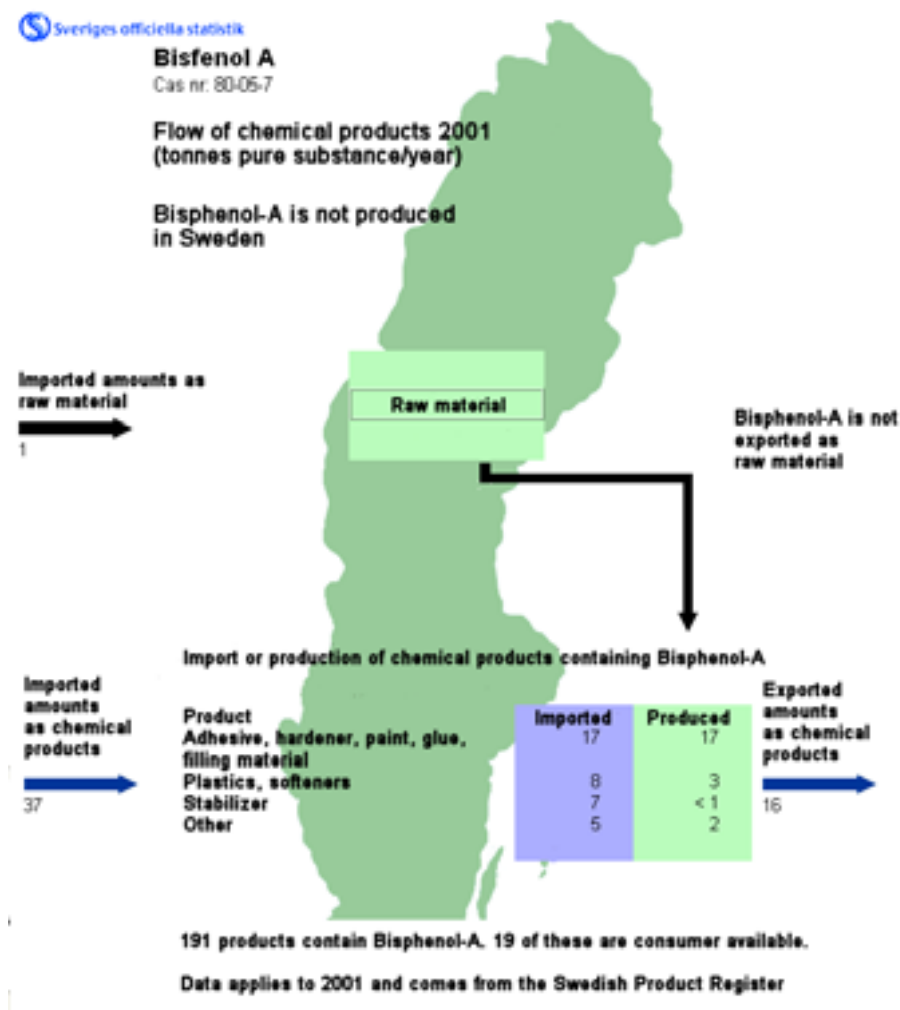
Bakgrund

Bisfenol A (BPA) är en av världens mest använda kemikalier. Cirka 700.000 ton BPA/år produceras inom EU (European Commission, 2003). Produktionen av BPA sker huvudsakligen i Tyskland (Bayer AG, Krefeld 140.000 m³ ton och Dow Germany Inc, Stade 113 000 m³ ton) och i Nederländerna (General Electric Pernis and Shell 89.000 m³ ton). Import och/eller tillverkning av BPA sker även i många andra Europeiska länder (European Commission, 2000).

Bisfenol A används tillsammans med epiklorhydrin för syntes av bisfenol-A-diglycidyleter (DGEBA), som är det vanligaste utgångsämnet för epoxiharts. Hartset utgörs av mer eller mindre långa molekyllängder, som tvärbinds till epoxiplast. Man kan göra flytande eller fast harts genom att variera förhållandet mellan bisfenol A och epiklorhydrin; flytande hartser har kortare kedjor och därmed lägre medelmolekylvikt medan hartser med längre kedjor och högre medelmolekylvikt är fasta (European Commission, 2003).

De lågmolekylära flytande hartserna används i produkter som lim och golvbeläggningssmaterial. De mer högmolekylära fasta används i färger och lacker. Bisfenol A används i t.ex. polykarbonat- och epoxiplast och kan därför finnas i vissa livsmedelsförpackningar. Ämnet används även i PVC-plast och värmekänsligt papper.

Bisfenol A är det vanligaste miljöfarliga ämnet inom byggbranschen. Det finns i bland annat färg, plast, epoxylim, glas och keramik. Bisfenol A är också en beståndsdel i polykarbonatplast och förekommer därför i en mängd olika vardagsprodukter. Grönsaks- och matkonserver samt vatten- och vinförpackningar där insidan av förpackningen är täckt av polykarbonatplast som kan läcka det hormonstörande ämnet. En annan användning för bisfenol A är som antioxidationsmedel i produkter som används i plast- och gummiindustrin. Radikaler kan verka på olika sätt: de kan starta polymerisering eller tillsammans med syre bilda peroxider som är ytterst reaktiva. Bisfenol A reagerar med radikaler och bildar stabila föreningar med dem. På så sätt skyddas plasten eller gummit mot oxidation (KEMI, 2005).



(KEMI, 2005)

Notera att Bisfenol A även finns i importerade varor.

Note that bisphenol A can also be found in imported goods.

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Vid utsläpp till miljön distribueras troligen BPA mellan luft, vatten, mark, sediment och biota. Ämnet är måttligt vattenlösligt, har ett lågt ångtryck samt ett lågt värde på Henrys konstant⁴ vilket gör att det har en tendens lösas i vatten och att förångningshastigheten mellan jord och vatten är låg (European Commission, 2000). Nedfall av BPA från atmosfären förväntas vara litet på grund av de förhållandevis låga utsläppen till luft och ämnets relativt korta livstid i atmosfären (European Commission, 2003). BPA förväntas transporteras <100 km i luft (Cousins et al., 2002). I vatten kan BPA transporteras nedströms några hundra kilometer från en punktutsläppskälla medan nedbrytning sker (Cousins et al., 2002).

⁴ Henrys konstant – anger ett ämnets fördelning mellan luft och vatten.

Det finns inga kända biotiska eller abiotiska effekter av BPA i atmosfären. Inga särskilda effekter på växter genom atmosfärisk exponering har heller rapporterats. Baserat på dess struktur är det osannolikt att BPA är en ozonnedbrytare eller växthusgas, det är inte heller troligt att den bidrar till bildandet av marknära ozon (European Commission, 2003).

Tidigare publicerade undersökningar

De högst uppmätta halterna av bisfenol A har visat sig härröra från pappersproduktions-industri samt trä-, metall- och kemikalieindustrin (European Commission, 2002). BPA förväntas ha en kort nedbrytningstid i de flesta matriser under aeroba förhållanden och så länge utsläppen sker på en konstant, förhållandevis låg nivå borde ämnet inte transporteras några längre sträckor eller bli kvar i miljön någon längre tid. Vid höga belastningar finns det däremot risk för att BPA ackumuleras i naturen lokalt, vilket leder till ökad risk för exponering för djur och människor (European Commission, 2002). Generellt sett förekommer Bisfenol A i låga halter runtom i Sverige. Trenden är att industristäder har en högre halt i luft än andra städer. Allmänt sett är halterna dock låga, även om de är detekterbara (Arnér, 2003).

Redan på 1970-talet rapporterades halter av BPA i luft och vatten i Japan där de uppmätta halterna i två floder låg mellan 0,01 och 1,9 µg/l (Staples et al., 1998 och Howard, 1989). I en undersökning av Staples et al. (1999) nära fem amerikanska produktionsanläggningar samt två processanläggningar påträffades BPA endast vid en produktionsanläggning med halter på 2-8 µg/l uppströms och 7-8 µg/l nedströms. Stachel et al. (2002) rapporterade halter mellan 4-66 ng/l i floden Elbe och dess tillflöden samt halter på 10-379 ng/l i dess sediment. Dessutom detekterades en extremt hög halt av metaboliten 4-hydroxybensoesyra på flera tusen µg/kg torrsubbstans (TS) i tre sedimentprover. Detta antogs huvudsakligen inte bero på nedbrytningen av BPA utan kom troligen från konserveringsmedel som använts i livsmedelsproduktionen och släppts ut till avloppsreningsverk (Stachel et al., 2002).

Vid provtagning i avloppsvatten från industrier som använder BPA samt avloppsvatten från hushåll hittade Fürhacker et al. (1999) BPA-koncentrationer upp till 72 µg/l. År 1996 uppmätte Japanska Naturvårdsverket BPA-koncentrationer i fisk på 15-287 µg/kg VV (våtvikt) (European Commission, 2003) och Belfroid et al. (2002) uppmätte halter i sötvattenfisk och marin fisk, fångade i Nederländerna, mellan 2-75 ng/g torrsubbstans (lever) och 1-11 ng/g torrsubbstans (muskel). 14 mg BPA/kg uppmättes i nappflaskor tillverkade av polykarbonat från Toys R Us (Peters, 2003).

I en norsk undersökning 2004 fann man BPA ibland annat sediment i halter 1-22 400 ng/g TS och i fisk 15 -1 390 ng/g fett. Halterna var högre i hamnar, nära deponier och industrier samt i marina sediment (Fjeld et al., 2004).

Syfte och metod

Syftet med undersökningen var att följa upp den tidigare screeningundersökningen med att se hur stor andel av BPA som fångas upp i vattenverk och reningsverk.

På uppdrag av Naturvårdsverket undersöktes förekomsten av bisfenol A (BPA) i slam, spill-vatten/dagvatten, råvatten, luft, fisk (abborre) och sediment i den tidigare screeningundersökningen. Provtagningarna utfördes i tolv län i Sverige. Denna screeningundersökning visade att BPA förekom väl utspritt i samtliga provtagna matriser och provpunkter i låga halter. Det var dock relativt stora variationer i halter inom samtliga matriser (Arnér et al., 2003).

Resultat

Högsta uppmätta halter av bisfenol A i olika matriser

Highest levels of bisphenol A observed in different compartments

Matris/ compartment	Enhet/ unit	Antal prover/ number of samples	Uppskattad halt/ est. conc. *)
Fisk (abborre)/fish (perch)	µg/g fett	49	35
Sediment/sediment	mg/kg TS	49	0.3
Luft/air	ng/m ³	21	7
Råvatten/raw water	µg/l	34	9
Slam/sewage sludge	mg/kg TS	79	7
Ink. spillvatten/STP influent	µg/l	55	24
Utg. spillvatten/STP effluent	µg/l	2	0.2
Grundvatten/groundwater	µg/l	1	0.8
Lakvatten/leachate	µg/l	2	0.1

*) Medelvärde/Mean value

De förhöjda halterna i vissa prov speglar troligen lokal påverkan, till exempel utsläpp från tillverkningsindustri. Halterna bedöms dock inte avvika från tidigare studier.

I fisk påträffades BPA endast i fåtal exemplar. Det går inte att fastställa något samband mellan halter i fisk och sediment. I ett flertal prov från råvattentäkter har BPA påvisats i låga nivåer. Någon signifikant skillnad har inte kunnat påvisas mellan olika områden, platser eller matriser.

Under sommaren 2004 togs prover på inkommande och utgående avloppsvatten vid två reningsverk samt på inkommande och utgående råvatten vid två vattenverk vid tre tillfällen (Forsgren och Arnér, 2005). För ingående avloppsvatten var medelvärdet för koncentrationen av BPA 1,2 µg/l och för utgående avloppsvatten 0,2 µg/l. Högsta uppmätta värde i ingående avloppsvatten var 2,30 µg/l och i utgående 0,38 µg/l. Halterna i samtliga råvatten hos reningsverken var under rapporteringsgränsen; <0,1 µg/l.

Halter av bisfenol A i vatten från reningsverk och vattenverk
*Concentrations of Bisphenol A in water from Sewage Treatment Plants
and Water Purification Plants*

Reningsverk Sewage Treatment Plant	Datum Date	Avloppsvatten in (µg/l) Influent wastewater (µg/l)	Avloppsvatten ut (µg/l) Effluent wastewater (µg/l)
Sjölunda ARV (Skåne län)	2004-06-14	1.10	0.15
	2004-06-23	2.30	0.34
	2004-06-28	0.82	0.10
Sjöstadsverket (Värmlands län)	2004-06-14	1.20	0.17
	2004-06-21	1.10	0.38
	2004-06-28	0.87	0.10
Medel/Mean Sjölunda		1.41	0.20
Medel/Mean Sjöstad		1.06	0.22

Vattenverk Water Purification Plant	Datum Date	Råvatten in Water, in (µg/l)	Råvatten ut Water, out (µg/l)
Toarps vattenverk (Skåne län)	2004-06-14	<0.10	<0.10
	2004-06-21	<0.10	<0.10
	2004-06-28	<0.10	<0.10
Alelyckans vattenverk (Västra Götalands län)	2004-06-14	<0.10	<0.10
	2004-06-30	<0.20	<0.20
	2004-06-28	<0.20	<0.10

Slutsatser

Då BPA förväntas ha en kort nedbrytningstid i de flesta matriser under aeroba förhållanden kan slutsatsen dras att så länge utsläppen sker på en konstant låg nivå borde ämnet inte transporteras några längre sträckor eller bli kvar i miljön någon längre tid. Vid höga belastningar finns det däremot risk att BPA ackumuleras i naturen lokalt, vilket leder till ökad risk för exponering för djur och människor.

BPA påträffades i mer än hälften av proverna från slam och spill-/dagvatten, vilka innehåller mycket syre och näringsämnen. Enligt tidigare nämnda slutsats bör tolkningen bli att de uppmätta utsläppsmängderna i denna studie är för höga för att få en snabb nedbrytning av ämnet och det finns därmed en risk för påverkan på miljön. Halterna i avloppsvattnet ligger i nivå med de fåtal kända toxiska nivåer som finns. BPA är dock sannolikt inte biotillgängligt i alla former, utan binds till partiklar och andra matriser, vilket leder till minskad nedbrytning.

En av de frågor man ville få svar på var om det finns BPA i råvatten⁵ och i så fall även i det vatten som når konsument. Resultaten visar att halterna på de undersökta platserna är låga: < 0,1 µg/l. Konstateras kan dock att de observerade halterna är under beräknad halt för toxisk effekt. PNEC (Predicted No Effect Concentration) i ytvatten är 0,1 –1,6 µg/l

⁵ Råvatten – Råvaran till dricksvattnet kallas råvatten och kommer ursprungligen från ytvatten eller grundvatten.

(European Commission, 2003). Andra, hälsobaserade gränsvärden saknas. Om skillnader före och efter behandling i vattenverken kan alltså inga slutsatser dras.

Exponeringen för ämnen via förpackningsmaterial är också i de flesta fall okänd. Det är därför omöjligt att bedöma den totala hälsorisk (Livsmedelsverket, 2005).

Rekommenderas fler analyser?

Ja,

* Mätningar i livsmedel för att bedöma human exponering.

* Mätningar i biologiskt material nära källor samt från referensområden.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Art/Species	Namn/name	Tid/ interval	Studie/ type of study	Halt/level	Enhet/unit
Fisk/fish	<i>Pimephales promelas</i>	96-h	LC ₅₀	4.6	µg/l
		164 dagar	NOEC (reproduktion)	0.016	µg/l
Ryggradslösa vattendjur/ invertebrates	<i>Daphnia magna</i>	48-h	EC ₅₀ (orörlig)	10.2	µg/l
		21 dagar	NOEC (reproduktion)	>3.146	µg/l
Vattenalger/ algae	<i>Selenastrum capricornutum</i> (Färskvattenarter)	96-h	EC ₅₀ (beräkning av celler)	2.73	µg/l
		96-h	EC ₅₀ (beräkning av celler)	1.1	µg/l
		96-h	EC10 (beräkning av celler)	0.4	µg/l
Bakterier/ bacteria	<i>Pseudomonas putida</i>	18 h	EC50	>320 000	µg/l

Data från Europeiska Kommissionen (2003). *Data from European Commission (2003)*

Ett stort antal studier har gjorts gällande BPA:s toxicitet, eventuella hormonella effekter samt effekter av reproduktionsstörningar. Större studier, utförda av industrier och myndigheter, påvisar en låg östrogenlik effekt på däggdjur medan andra forskarstudier tyder på att nästan försumbara halter av BPA kan vara östrogena i försöksdjur som mus och råtta (KEMI, 2005).

BPA är klassificerat som irriterande. Ämnet irriterar ögon, andningsorgan och hud och kan ge allergi vid hudkontakt (KEMI, 2005). The Scientific Committee on Food, en oberoende rådgivare till European Commission gällande säkerhetsfrågor inom livsmedel, har uppskattat ett tolerabelt dagligt intag (TDI) av BPA i livsmedel med förpackningar av polykarbonat och epoxiharts till 0,01 mg/kg kroppsvikt och dag. Då det finns kännedom om att bisfenol kan vandra från förpackningsmaterial till mat har en gräns på 3 mg

bisfenol A per kg mat (3ppm) tagits fram för att skydda konsumenterna i EU (European Commission, 2003).

BPA absorberas oralt men har en begränsad upptagningsförmåga på hud. Ämnet avlägsnas snabbt från blodet och distribueras sedan till lever, benmärg, testiklar och foster.

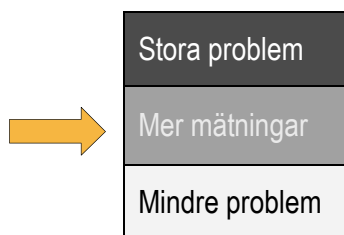
Upprepade studier på råttor vid inhalering av BPA tyder på svagt inflammatoriska egenskaper på de övre luftvägarnas epitel. Under en 13 veckors studie beträffande inhalering av BPA på råttor uppskattades NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) till 10 mg/m³ och under en 2-årsstudie på råttor exponerade av BPA via maten uppskattades NOAEL till 74 mg/kg/dag. På råttor är målorganet levern där LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) uppskattats till 120 mg/kg/dag på hanar och en NOAEL uppskattats till 650 mg/kg/dag på honor under en 2-årsstudie (European Commission, 2003). Exponering av BPA på snigel (prosobranchia) visade LOEC, NOEC och EC₁₀ värden på 48,3, 7,9 respektive 13,9 ng/l (Stachel et al, 2002).

Ett fåtal studier har undersökt på hanrättors och hanmöss utveckling av reproduktionsorganen. Motstridiga resultat har rapporterats i dessa studier gällande effekter av doser i µg/kg området. Oenigheterna rör osäkerheterna om man kan visa att BPA påverkar fortplantningsförmågan och dess eventuella biologiska betydelse för mänsklig hälsa (European Commission, 2003). Studier på fisk exponerade av 10 µg/l har visat sig orsaka feminisering av testiklarna i Japansk medaka (*Oryzias latipes*) (Markey et al., 2003). En negativ effekt på fertiliteten har påträffats i både råttor och möss vid en koncentration på 50 mg/kg och en försenad utveckling har observerats på råttor efter BPA-exponering. Vid exponering av 50 mg BPA/kg/dag på råttor syntes inga effekter på vare sig moder eller foster (European Commission, 2003). I en annan studie har BPA visat sig med lätthet passera moderkakan på gravida gnagare (Markey et al, 2003). Det finns vissa bevis från studier på djur som antyder att låga nivåer av BPA kan utsöndras i bröstmjölk (European Commission, 2003). På några fiskarter har effekter observerats på vitellogenin syntesen, de sekundära sexuella egenskaperna och spermiebildningen. Den lägsta koncentrationen där effekter har rapporterats är 1 µg/l. Bland ryggradslösa djur verkar det som om sniglar är känsliga för BPA där effekter som ökad äggproduktion har observerats under 1 µg/l. (European Commission, 2003).

No-Observed-Effect-Concentration (NOEC) för BPA uppskattades i en 21 dagars kronisk reproduktionsstudie på *Daphnia* till 3.160 µg/l (Caspers, 1998). Den koncentration som gav 10% effekt (EC10) bestämdes för såväl sötvattens- som marina alger. Den uppskattades till 1.360-1.680 µg/l respektive 400-690 µg/l (Alexander et al., 1988).

Fram till december 2004, fanns det 115 publicerade studier rörande låg-doseffekter av BPA. 94 av dessa visade på signifikanta effekter. I 31 publikationer uppmättes signifikant effekter under referensdosen på 50 µg/kg/dag BPA. En östrogenlik effekt av BPA bekräftades i in vivo experiment som beskrev påverkan på cellfunktioner vid 10⁻¹² M koncentrationer av BPA (von Saal och Huges, 2005).

Helhetsbedömning



Referenser

- Alexander, H. C., Dill, D.C. Smith, L.W., Guiney, P.D. och Dorn, P.D. (1988) "Bisphenol A: Acute Aquatic Toxicity", Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 7, pages 19-26.
- Arnér M., Forsberg J., Taaler M. och Forsgren A. (2003). Screeninguppdrag inom nationell miljöövervakning. Screening av Bisfenol A, 2,2-6,6-tetra-butyl-4,4-metendifenol och Bis(4-klorfenyl)sulfon. WSP Environmental, 10033045.
- Arnér, M. och Forsgren, A (2005) Screening av Bisfenol A i vatten- och avloppsreningsverk. WSP Environmental, 10033045-6
- Bisphenol A (2005) <http://www.bisphenol-a.org>
- Caspers. N. (1998) "No Estrogenic Effects of Bisphenol A in Daphnia magna STRAUS", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 61, pages 143-148.
- Caunter, J. E. (2000) Bisphenol A: Multigeneration Study with Fathead Minnow (Pimephales promelas), Study No. BL6878/B. 91 pp.
- Chemfinder (2005) <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>
- Cousins, I.T., Staples, C.A., Klecka, G.M. och Mackay, D. (2002) "A Multimedia Assessment of the Environmental Fate of Bisphenol A", Human and Ecological Risk Assessment, vol. 8, pages 1107-1135.
- European Commission (2000) DG ENV, Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. Annex 14, Summary profiles of chemicals with information on use, production, emission, monitoring and legal status, 2000, http://europa.eu.int/comm/environment/docum/bkh_annex_14.pdf
- European commission, Scientific committee on Food, PM 3936 (2002) Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol A. Brussel.
- European Commission, Joint research centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, (2003) European Union Risk Assessment Report4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol-A). http://ecb.jrc.it/DOKUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/bisphenolareport325.pdf
- Fjeld, E., Schlabach, M. Och Berge J.A. (2004) Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter –bromerte flammehemmere, klorerte parafiner, bisfenol A og triclosan, Norsk institutt for vannforskning

- Gu, M.B., Min, J. och Kim, E.J. (2002) Toxicity monitoring and classification of endocrine disrupting chemicals (EDCs) using recombinant bioluminescent bacteria. *Chemosphere* 46, 289-294.
- Heinonen, J., Honkanen, J., Kukkonen, J.V.K. och Holopainen, I.J. (2002) "Bisphenol A Accumulation in the Freshwater Clam *Pisidium amnicum* at Low Temperatures", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 43, pages 50-55.
- Hilliard C.A., Armstrong M.J., Bradt C.I., Hill R.B., Greenwood, S.K. och Galloway, S.M. (1998) Chromosome aberrations in vitro related to cytotoxicity of nonmutagenic chemicals and metabolic poisons. *Env. Mol. Mutag.* 316-326.
- Howard, P.H. (1989) *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data*. Vol.1. Lewis Publishers, Chelsea, MI
- Ike, M., Chen, M-Y., Jin, C-S., och Fujita, M. (2002) Acute Toxicity, Mutagenicity, and Estrogenicity of Biodegradation Products of Bisphenol-A. *Wiley Periodicals, Inc. Environ Toxicol* 17: 457-461, 2000
- Japan Environment Agency, October (2001) "Survey of Endocrine Disrupting Substances (Environmental Hormones) in the Aquatic Environment (FY2000)," available on the Internet at http://www.nies.go.jp/edc/edcdb/HomePage_e/medb/MEDB.html.
- KEMI (2004) KIFS 2001:3
<http://www.kemi.se/Kemi/Kategorier/Databaser/Klassificeringslistan/default.html> 2004-05-19
- KEMI (2005) Kemikalieinspektionens webbplats <http://www.kemi.se>
- Klecka, G.M., Gonsior, S.J., West, R.J., Goodwin, P.A. och Markham, D.A. (2001) "Biodegradation of Bisphenol A in Aquatic Environments: River Die-Away," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 20, pages 2725-2735.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. och Buxton, H.T. (2002) "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance," *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pages 1202-1211. Full report with individual stream data is available on the Internet at http://toxics.usgs.gov/regional/emc_surfacewater.html.
- Livsmedelsverket (2005) http://www.slv.se/templates/SLV_Page___8093.aspx#Bisfenol
- Markey C., Rubin B., Soto A. och Sonnenschein C. (2003) Endocrine disruptors: from Wingspread to environmental developmental biology. *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology* 83, 235-244
- Moriyama, K., Tagami, T., Kanamoto, N., Saijo, M., Hattori, Y., Usui, T., Akamizu, T. och Nakao, K. (2001) Bisphenol A inhibits transcriptional activity mediated by the thyroid hormone receptors. *Teratology* 63(4), 38A.
- Peters R. (2003) Determination of hazardous chemicals in consumer products. TNO Nederland's Organization for Applied Scientific Research.
- Screening i Jönköpings län 2002-2003 (2004) *Meddelande* 2004:47
<http://www.f.lst.se/download/18.e1f305101ccfeb330800090/2004-47.pdf>
- Shaw, I. och Chadwick, J. (1998). *Principles of Environmental Toxicology*. London, UK: Taylor & Francis Ltd.
- Sohoni P., Tyler, C.R., Hurd, K., Caunter, J., Hethridge, M., Williams, T., Woods, C., Evans, M., Toy, R., Gargas, M. och Sumpter, J.P. (2001) "Reproductive effects of long-term exposure to bisphenol A in the fathead minnow (*Pimephales promelas*)", *Environmental Science and Technology*, vol. 35, pages 2917-2925.

- Staples, C. A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., Branson, D.R., O'Block, S.T. och Harris, L.R. (1998) "A Review of the Environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol A," *Chemosphere*, vol. 36, pages 2149-2173.
- Staples, C. A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T., Branson, D.R. och Harris, L.R. (2000) Bisphenol A Concentrations in Receiving Waters Near U.S. Manufacturing and Processing Facilities. *Chemosphere*, vol. 40, pages 521-525.
- Staples, C. A., Woodburn, K., Caspers, N., Hall, A.T. och Klecka, G.M. (2002) "A Weight of Evidence Approach to the Aquatic Hazard Assessment of Bisphenol A," *Human and Ecological Risk Assessment*, vol. 8, pages 1083-1105.
- vom Saal, F.S. och Hughes, C. (2005) An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment,
<http://ehp.niehs.nih.gov/docs/2005/7713/abstract.pdf>
- Vår Bostad (2005) http://www.varbostad.se/ArticlePages/200207/22/20020722163915_-Alla_anvandare-182/20020722163915_-Alla_anvandare-182.dbp.asp
- West, R. J., Goodwin, P.A. och Klecka, G.M. (2001) "Assessment of the ready biodegradability of Bisphenol A," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 67, pages 106-112.

Conclusions

Bisphenol A was detected in more than half the samples from sewage sludge, wastewater and stormwater, which contain a great deal of oxygen and nutrients. The interpretation of this is that the detected quantities are too high for a rapid degradation of the substances, which means there is a risk of environmental impact. The concentrations in sewage are on a par with the few known toxic levels that exist. BPA is probably bound to particles and other matrices, which makes it less bioavailable and leads to reduced degradation.

One of the questions the study aimed at answering was whether BPA is present in raw water and if so in the water that reaches consumers as well. The results show that the concentrations at the investigated sites are low: < 0.1 µg/l. However, it can be noted that the observed concentrations are below the estimated level for toxic effects. Other, health-based limit values are lacking. In other words, no conclusions can be drawn regarding differences before and after treatment.

Exposure to substances via packaging materials is unknown in most cases, and we know little about what concentrations are found in fish near sources and in reference areas. This must be further investigated. It is therefore impossible to judge the total health risk.

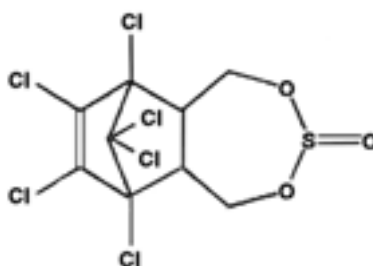


Endosulfan är ett insekts- och kvalsterdödande medel som används inom jordbruk, bland annat vid odling av kaffebönor.

Endosulfan

Endosulfan

CAS nr: 115-29-7



Screeningen utförd av	IVL, Svenska Miljöinstitutet AB
År	2004
Var finns rapporten?	IVL Rapport B 1641

Fakta / Facts

Endosulfan är en insekticid och kvalsterdödande medel. Föreningen används även som träimpregneringsmedel. Det har eller kan ha hormonstörande verkan, har potential för långväga atmosfärisk transport, och kan vara potentiellt "PBT-ämne" (Persistent, Bioackumulerande, Toxiskt). Det förbjöds i Sverige 1995, men är ett prioriterat ämne inom EU:s ramdirektiv för vatten.

Endosulfan is an insecticide and a miticide. The compound is also used as a wood preservative. It has, or can have, an endocrine-disrupting effect, has a potential for long-range atmospheric transport and can potentially be a PBT (Persistent, Bioaccumulative, Toxic) substance. It was banned in Sweden in 1995, but is a priority substance in the EU's Water Framework Directive.

Bakgrund

Endosulfan är en insekticid och acaricid (kvalsterdödande medel) som används som bekämpningsmedel inom jordbruk vid en mängd olika odlingstyper, såsom kaffe, te, frukt, grönsaker, ris, majs med mera. Endosulfan används även som träimpregneringsmedel.

I Sverige har ämnet varit förbjudet sedan 1995. Endosulfan är ett klorerat kolväte som hör till gruppen cyklodiener. Den saluförda varan består oftast av en blandning mellan de två isomererna alfa- och beta-endosulfan i förhållandet 7:3.

I Europaparlamentets och Rådets Beslut nr 2455/2001/EG är endosulfan med på listan över prioriterade ämnen som skall undvikas att finnas i vattenmiljöer.

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

I många länder förekommer endosulfan fortfarande såsom insekticid /acaricid inom jordbruket. Därigenom förs det till Sverige bland annat genom importerade livsmedel och genom långväga atmosfärisk transport. Ämnet har påträffats i Arktis, vilket stärker misstankar om att ämnet transporteras långväga.

Den senaste tillåtna användningen av endosulfan i Sverige var i 1995. Enligt SPIN-databasen⁶ användes endosulfan fortfarande i Danmark under 2002 (SPIN, 2005).

Tidigare produktion och användning har lett till att endosulfan spritts i miljön. Huvudsakliga spridningsvägen till Sverige idag lär vara via atmosfärisk deposition och långdistans-transport. En annan möjlig spridningsväg är via import av livsmedel som kan innehålla endosulfan.

Tidigare publicerade undersökningar

Endosulfan har påträffats i en mängd prover av ytvatten, framförallt vid undersökningar gjorda på 70-talet. Halterna varierar stort, förmodligen beroende på vattnets närhet till besprutad mark (HSDB).

I en sammanställning över provtagning av bekämpningsmedel i svenska vatten har alfa-endosulfan hittats i ett av 1.510 prov med koncentrationen 0,19 µg/l, beta-endosulfan i ett av 1 492 prov till en koncentration av 0,08 µg/l och metaboliten endosulfansulfat i fyra av 1 492 prov till en koncentration av 0,27 µg/l. (Ulén och Kreuger, 2000). Provtagningarna med uppmätta halter utfördes i vattendraget Tygelsjöbäcken i Malmö kommun under 1991. Under 2001 har mätningar gjorts i flera svenska vattendrag av SLU. I samtliga fall har koncentrationerna varit under detektionsgränsen, som är 0,02 µg/liter (Esbjörnsson, 2002).

⁶ SPIN-databasen innehåller öppen information om vilka kemiska ämnen som finns på marknaden. Vidare finns i basen data om ämnesmängder och i vilka typer av produkter och branscher som ämnet används

Mätningar i sediment har utförts av SLU under 2001. Vid en av provtagningsplatserna, Marstadsbäcken i södra Skåne, uppmättes metaboliten endosulfansulfat i upp till koncentrationen 0,01 µg/gram torrsubstans (Esbjörnsson, 2002).

Endosulfan har även påträffats, men inte kvantifierats, i is och snö från Arktis, enligt en studie från 1998 (HSDB).

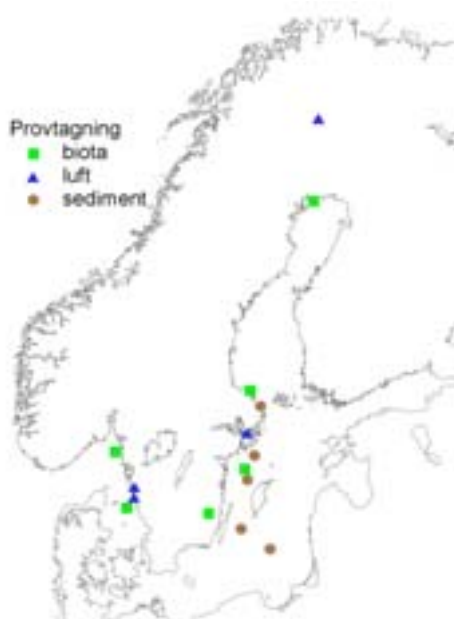
Uppmätta halter av endosulfan i miljöprover.

Measured concentrations of endosulfan and endosulfan sulphate in various matrices in the environment.

Typ av prov/Type of sample	Plats/Site	Uppmätt halt/ Measured concentration	Referens/ Reference
Luft/Air (pg/m ³)	Central Pyrenees	1.0 – 6.6 (α-), 0.5 – 1.6 (β-)	van Drooge et al., 2004
	High Tatra	1.4 – 42.8 (α-), 0.7 – 7.5 (β-)	van Drooge et al., 2004
	Langley, Aug 2001	3.5 – 154 (α-), 12 – 107 (β-)	Harner et al., 2005
	Slocan, Aug 2001	3.0 – 39 (α-), 2.3 – 51.5 (β-)	Harner et al., 2005
Deposition (ng/m ² month)	Estany Redó, Pyrenees	340 (α-,β-sulphate)	Carrera et al., 2002
	Gossenkölsee, the Alps	190 (α-,β-sulphate)	Carrera et al., 2002
	Øvre Neadalsvatn,	0.2 (α-,β-sulphate))	Carrera et al., 2002
	Caledonian mountains		
Biota Various aquatic species	Gulf of Gdansk	<3 ng/g (α- and β-)	Falandysz et al., 2001

Syfte och metod

Syftet med undersökningen var att avgöra vilka halter av endosulfan som kan återfinnas i den svenska miljön och om det finns någon långväga transport av endosulfan till Sverige.



Provtagning för bakgrundsprover.
Background sampling stations.

Inga direkta punktkällor för utsläpp av endosulfan har hittats i Sverige. Strategin för provtagningen var därför att se om det finns några diffusa utsläpp och om det finns någon mätbar långdistanstransport av ämnet. För att mäta eventuell diffus spridning togs prover från tre reningsverk i Stockholm samt ett sedimentprov. Dessutom togs tre prover på lakvatten.

Resultat

Luft och deposition

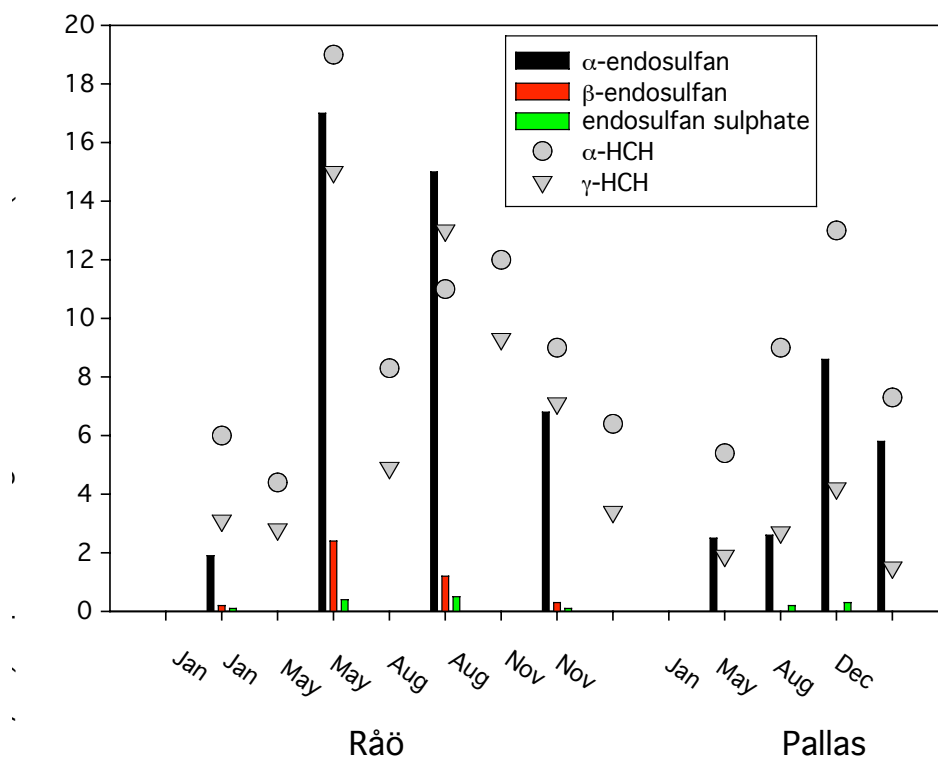
Detektionsgränsen för luftprover var 10 pg/m^3 och för depositionsprover från bakgrundsstationer 1 ng/m^2 .

α -Endosulfan hittades i alla luftprover. Koncentrationerna vid Råö på Västkusten var högre än i Pallas i norra Finland, 1,9-17 pg/m^3 vid Råö resp. 2,5-8,6 pg/m^3 vid Pallas. Koncentrationerna är jämförbara med uppmätta halter av α -HCH and β -HCH. Detta tyder på att det finns en lufttransport av endosulfan.

β -endosulfan hittades bara vid Råö (0,2–2,4 pg/m^3).

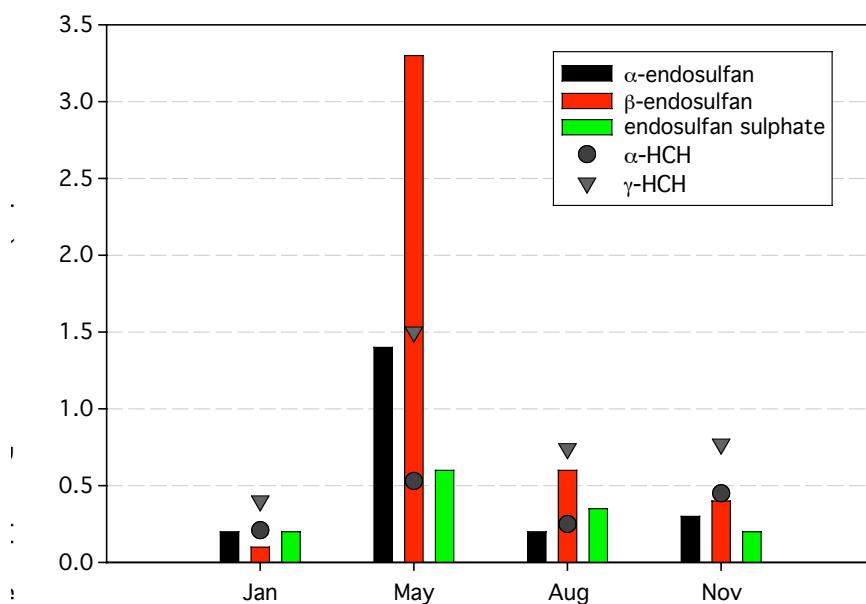
Den mer stabila omvandlingsprodukten endosulfan sulfat hittades i alla prover från Råö (0,1–0,5 pg/m^3), och under sommarmånaderna även i Pallas (0,2–0,3 pg/m^3 , detektionsgräns: 0,2 pg/m^3).

Endosulfan hittades i alla depositionsprover från Råö (α -endosulfan 0,2 – 1,4 ng/m^2 dag, β -endosulfan 0,1 – 3,3 ng/m^2 dag, endosulfansulfat 0,2 – 0,6 ng/m^2 dag). Inga detekterbara halter hittades vid Pallas. Halterna av endosulfan vid Råö är i samma nivå som de som uppmätts av HCH.



Koncentrationer av α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfan sulfat, jämfört med HCH-nivåerna vid Råö och Pallas. Vid Råö togs proverna under en hel månad, medan HCH-proverna togs varannan vecka. Figuren visar därför två HCH-värden för varje månad men bara ett värde för endosulfan.

Concentration of α -endosulfan, β -endosulfan and endosulfan sulphate, as compared to the HCH levels at Råö and Pallas. At Råö, the endosulfan samples were taken over a whole month, whereas the HCH samples are two-week samples. The graph therefore shows two values for HCHs each month, but only one value for endosulfan.



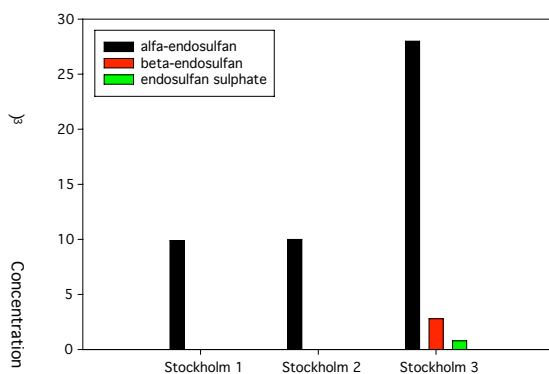
Halter av endosulfan i depositionsprover från Råö jämfört med uppmätta halter av HCH i prover tagna samtidigt.

Deposition flux of endosulfan at Råö as compared with fluxes of HCH measured at the same time.

Sediment

α- och β-endosulfan hittades inte i prover från bakgrundsområden. Däremot hittades omvandlingsprodukten endosulfan sulfat i halter på 0,09 – 0,15 ng/g dw.

Halterna av endosulfansulfat är jämförbara med de som uppmäts för andra persistenta organiska föreningar där långväga transport är en viktig transportväg (Sternbeck et al.,



2003).

Halter av endosulfan i luftprover från Stockholm.

Concentrations of endosulfan in urban air

Biota

Endosulfan kunde inte uppmätas i något av de fiskprover som analyserades. Däremot hittades endosulfansulfat i prover från en lokal, Ängskärsklubb i Gävlebukten (7,7 ng/g lw).

Urban miljö

Halter av endosulfan i luft i urban miljö var i samma nivå som i bakgrundsområden.

Slam

För slam låg detektionsgränsen på 7 ng/g dw. Inga prover uppvisade detekterbara halter av endosulfan.

Uppmätta halter av endosulfan i denna undersökning.

Measured concentrations of endosulfan in environmental samples in this study.

Plats/Location	Medium	Datum/Date	Uppskattad halt/Estimated conc.
Råö	Luft/Air	Jan- Nov 2004	1.9-17 pg/m ³
Pallas	Luft/Air	Jan- Nov 2004	2.5-8.6 pg/m ³
Råö	Deposition	Jan- Nov 2004	0.1 – 3.3 ng/m ² day
Östersjön	Sill/Herring	Höst/Autumn 2003	<2-6 ng/g lw
Bottenviken	Sill/Herring	Höst/Autumn 2003	<2-6 ng/g lw
Henriksdal	Slam/Sludge	Nov 2004	<7 ng/g dw
Eslöv	Slam/Sludge	Dec 2004	<7 ng/g dw
Stockholm/Urban	Luft/Air	Nov 2004	0.8 - 28 pg/m ³
Stockholm/city	Sediment	Vår/Spring 2002	<0.3 and 0.45 ng/g dw
Tipp/Landfill	Lakvatten/ Leachate	Höst/Autumn 2003	0.2 – 1.6 ng/L
Kompost/Compost	Lakvatten/ Leachate	Höst/Autumn 2003	<0.2 ng/L

Slutsatser

Endosulfan och dess omvandlingsprodukt endosulfansulfat hittas i luft och deposition i jämförbara nivåer med HCH. Även säsongsvariationen i halterna är liknande.

Halterna av endosulfan i vattenmiljön (fisk och sediment) var däremot generellt under detektionsnivån. Det som kunde hittas, främst i sediment men även i lakvatten och ett fiskprov, var den stabila omvandlingsprodukten endosulfansulfat.

Resultaten tyder på att endosulfan främst transporteras till Sverige via lufttransport. Spridningsmönstret är också jämförbart med ämnen som HCH som vi vet sprids i miljön på detta sätt. Det finns därför orsak att fortsätta följa endosulfan i luft och deposition i alla fall under en viss tid för att sedan utvärdera resultaten.

Endosulfansulfat hittades även i lakvatten och halterna i sediment från urbana områden var högre än de från bakgrundsområden. Detta tyder på en pågående diffus påverkan via reningsverken. Källan kan vara t.ex. importerade matvaror som innehåller endosulfan och

där detta sedan bryts ned till endosulfansulfat. För att utreda detta vidare krävs analyser av livsmedelsprover och i utgående vatten från reningsverk.

Rekommenderas fler analyser?

Ja.

- Ytterligare mätningar av transport via luft för att avgöra om det behövs en mer kontinuerlig övervakning.
- Mätningar i livsmedelsprover och i anslutning till reningsverk.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Data från Kemiska Ämnen 11.0:

LD₅₀ Oralt råtta: 10 mg/kg kroppsvikt

LC₅₀ Inhalerat råtta 4h: 0,013 mg/l

LC₅₀ Fisk 96h: 0,0014 mg/l Art: *Oncorhynchus mykiss*

EC₅₀ Daphnia 48h: 0,0003 mg/l Art: *D. longispina*

BCF: 2755

Log P_{ow}: 4,8

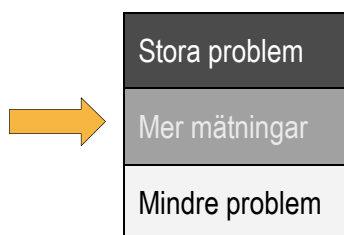
Bi LD₅₀ 24h 2,6 mikrogram/bi

Ämnet har eller kan ha hormonstörande verkan.

In vitro test baserat på MCF-7 celler tyder på att ämnet ger en östrogen effekt.

Endosulfan är inte carcinogent, men har visat sig kunna ge vissa andra effekter som huvudvärk, yrsel, illamående, skakningar och medvetlöshet.

Helhetsbedömning



Referenser

Carrera, G., Fernández, P., Grimalt, O., Ventura, J.O., Camarero, M., Catalan, L., Nickus, J., Thies, U., och Psenner, R. (2002) Atmospheric Deposition of Organochlorine Compounds to Remote High Mountain Lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.* **36**(12): 2581-2588.

- Esbjörnsson, C. (2002) Endosulfan, examensarbete av Christina Esbjörnsson. Institutet för miljömedicin, toxikologiutbildningen, 2002.
- Fandalysz Strandberg, L. Puzyn, T and Gucia, M. (2001) Chlorinated Cyclodiene Pesticide Residues in Blue Mussel, Crab, and Fish in the Gulf of Gdask, Baltic Sea., Environ. Sci. Technol. 32(21), 4163-4169.
- Harner, T., Shoeib, M., Kozma, M., Gobas, F. A. P. C., Li, S. M. (2005) Hexachlorocyclohexanes and Endosulfans in Urban, Rural, and High Altitude Air Samples in the Fraser Valley, British Columbia: Evidence for Trans-Pacific Transport. Environ. Sci. Technol.; 39(3); 724-731.
- Hazardous Substances Data Base, HSDB. Sökningar gjorda på HSDB
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
under tiden juli till oktober 2003.
- Kemiska Ämnen 11.0 (2005) Prevent
- Ulén, B. och Kreuger, J. (2000). Bekämpningsmedelsrester i svenska vatten 1985 – 1999. Riktade provtagningar och monitoring samlade i en databas. Ekohydrologi nr 52, Institutionen för markvetenskap, avdelningen för vattenvårdslära. Barbro Ulén och Jenny Kreuger år 2000.
- van Drooge, B. L., Grimalt, J.O., Camarero, M., Catalan, J. Stuchlík, E. och García, C. J. T., (2004) Atmospheric Semivolatile Organochlorine Compounds in European High-Mountain Areas (Central Pyrenees and High Tatras). Environ. Sci. Technol. 38(13): 3525 - 3532.

Conclusions

Endosulfan and its conversion product endosulfan sulphate are found in air and in atmospheric deposition in levels comparable to HCH. The seasonal variation in concentrations is also similar.

The concentrations of endosulfan in the aquatic environment (fish and sediments) were, however, generally below the detection level. What could be found, mainly in sediments but also in leachate and one fish sample, was the stable conversion product endosulfan sulphate.

The results suggest that endosulfan is mainly brought into Sweden via atmospheric transport. The distribution pattern is also comparable to that of substances such as HCH, which we know are spread in the environment in this manner. There is therefore good reason to continue monitoring endosulfan in the air and in atmospheric deposition for some time at least and then evaluate the results.

Endosulfan sulphate was also found in leachate, and the concentrations in sediments from urban areas were higher than those from background areas. This indicates an ongoing diffuse impact via sewage treatment plants. The source may for example be imported food products containing endosulfan, which is subsequently broken down to endosulfan sulphate. Analyses of food samples and effluent from sewage treatment plants are required to study this further.



Siloxaner är klassat som bioackumulerande och ingår bland annat i råvara till plaster och gummi.

Siloxaner

Siloxanes

Förkortning/ Abbreviated name	Namn/substance	CAS #	Struktur/Structure
D4	Octametylcyclotetrasiloxan	556-67-2	
D5	Decametylcyklopentasiloxan	541-02-6	
D6	Dodecametylcyklohexasiloxan	540-97-6	
MM	Hexametyldisiloxan	107-46-0	
MDM	Octametyltrisiloxan	107-51-7	
MD2M	Decametyltetrasiloxan	141-62-8	
MD3M	Dodecametylpentasiloxan	141-63-9	
Screeningen utförd av År Var finns rapporten?	IVL, Svenska Miljöinstitutet AB 2004 IVL rapport B1643		

Fakta / Facts

Siloxaner ingår i skumdämpningsmedel, tätningsmedel, råvara till gummi, smörjmedel, tensider, bilvårdsprodukter, släppmedel, vattenavvisande medel, antifrostmedel, isoleringsmaterial (elektricitet), råvara till plast, mjukgörningsmedel, metallputsmedel och lim samt används som syntesråvara. Hexametylsiloxan finns med på OSPAR:s kandidatlista för farliga ämnen. Oktametylcyclotetrasiloxan klassificeras som PBT/vPvB⁷ och ska därför fasas ut.

Siloxanes are ingredients in anti-foaming agents, sealants, raw materials for rubber, lubricants, surfactants, car care products, release agents, water repellents, antifreeze, electrical insulation, raw materials for plastics, plasticizers, metal polish and adhesives, and are used as a synthesis intermediate. Hexamethylsiloxane is on OSPAR's candidate list for hazardous substances. Octamethylcyclotetrasiloxane is classified as a PBT/vPvB substance and is therefore supposed to be phased out.

Bakgrund

Siloxaner är en stor grupp av ämnen med vidsträckt industriell användning. Vid sökning i den nordiska SPIN-databasen erhöles 227 träffar på olika tillämpningar.

Användningsområden för siloxaner i de nordiska länderna.

Areas of application of siloxanes in the Nordic countries (SPIN, 2005).

Användningsområde/ Area of application	
D4	Fuel additives, cleaners, detergents, impregnation materials, adhesives, binders, surface treatment, construction materials, paints, laquers, varnishes, fillers, reprographic agents, process regulators, anti-set-off, anti-adhesive agents
D5	fuel additives, surface treatment, cleaners, detergents, fillers, impregnation materials, adhesives, binders, paints, laquers, varnishes, reprographic agents, softeners, surfactants, process regulators
D6	Surface treatment, paints, laquers, varnishes
MDM MD2M	Paints, laquers and varnishes

Den absolut vanligaste siloxanen i Sverige är polydimetylsiloxan (KEMI Produktregistret, 2003). Detta ämne tillverkas inte i Sverige. Ren råvara används som smörjmedel, släppmedel och som råvara till plasttillverkning. Dimetylsiloxan ingår i bl.a. skumdämpningsmedel, tätningsmedel, råvara till gummi, smörjmedel, tensider, bilvårdsprodukter, släppmedel, vattenavvisande medel, antifrostmedel, isoleringsmaterial (elektricitet), plastråvara, mjukgörningsmedel, metallputsmedel, lim, syntesråvara. Dessa typer av produkter importeras såväl som tillverkas i Sverige. D4, D5 och MM är högvolymskemikalier inom EU. Det som används främst i Sverige är D4, D5 och D6.

⁷ PBT/vPvB (Persistent, Bioaccumulative, Toxic/very Persistent, very Bioaccumulative).

MM finns på OSPAR:s kandidatlista för farliga ämnen. Ämnet används som tillsats i impregneringsmaterial, färg och lacker (SPIN), i kosmetika och hygienprodukter samt vid tillverkning av oktametylcyclotetrasiloxan (HSDB).

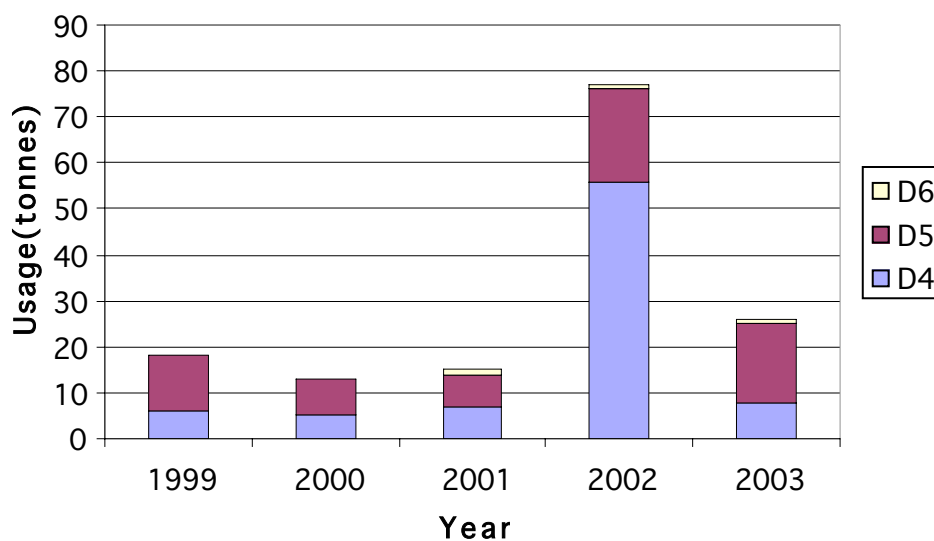
Oktametylcyclotetrasiloxan klassificeras som PBT/vPvB (Persistent, Bioaccumulative, Toxic/very Persistent, very Bioaccumulative) och ska därför fasas ut. Ämnet har ett brett användningsområde – tillsats i bränsle, bilvax, rengöringsmedel, färger och lacker, skrivarbläck, kosmetika, hygienprodukter, mjukgörande ämne, antiskummedel med mera (SPIN).

Siloxaner och silikonprodukter är generellt inte tillåtna inom bilindustrin, eftersom de påverkar ytbehandling och lackering.

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Siloxaner som grupp bedöms kunna spridas i miljön dels genom diffus spridning från konsumentprodukter, dels via punktkällor där ämnena tillverkas eller hanteras.

Långväga global spridning är inte trolig, då nedbrytning av siloxaner i gasfas sker genom en reaktion med radikaler inom ett fåtal dagar eller veckor.



Svensk användning av D4, D5 och D6.

Swedish use of D4, D5 och D6 (SPIN, 2005)

Allmänheten kan exponeras genom intag av läsk och andra drycker som kan innehålla ämnet. Andra exponeringsvägar är genom inandning eller hudkontakt med kosmetika och andra konsumentprodukter som innehåller ämnet. Yrkesexponering sker genom inandning och hudkontakt vid tillverkning och hantering av ämnet.

Under 1999 – 2001 användes hexametyldisiloxan till en mängd av 0,3 ton i Sverige, Danmark och Norge. Trots den ringa mängden var antalet beredningar över 70, vilket tyder på en liten mängd per produkt (SPIN).

Under 1998 importerades 169 ton polydimetylsiloxan som rent ämne och 918 ton i produkter. Under 1998 exporterades produkter, som innehöll dimetylsiloxan till en mängd av 273 ton. (KEMI Produktregistret 2003).

Under 1999 – 2001 användes oktametylcyclotetrasiloxan i Danmark, Finland, Sverige och Norge till en mängd av 129 ton (SPIN).

Med hjälp av EQC modellering gjordes en bedömning av hur siloxaner sprids i miljön (Mackay et al., 1996). D5 och M3DM valdes som modellsubstanser. Resultaten understryker att siloxaner är lättflyktiga och hittas i luft oavsett var de släpps ut. I de fall de släpps ut till vatten antas dock en stor andel hamna i sedimenten.

EQC modellering av spridning av D5 och MD3M - antagen spridning av 1000 kg/h.
Results from EQC modelling of D5 and MD3M, using emission rates of 1000 kg/h

Emission medium	Percentage in air		Percentage in water		Percentage in soil		Percentage in sediment		Persistence (h)	
	D5	MD3M	D5	MD3M	D5	MD3M	D5	MD3M	D5	MD3M
Air	99.9	100	<0.001	<0.001	0.1	<0.1	<0.01	<0.001	71	71
Water	4	1	26	8	<0.01	<0.001	70	91	778	2271
Soil	50	81	<0.01	<0.001	50	19	<0.01	<0.01	138	87
All three	17	6.5	21	8	7	0.5	55	85	329	810

Tidigare publicerade undersökningar

Oktametylcyclotetrasiloxan detekterades i en studie från 1980 i ytvatten i ett av tre prover i USA till en halt av 0,03 µg/l (HSDB).

Polydimetylsiloxaner har uppmätts i ytvatten i Australien, Japan och USA. Halterna har varit vid eller nära detektionsgränsen, som varierat mellan 0,8-5 µg/l. I förorenat ytvatten i Niagara River i Japan har halter uppmätts som varierat mellan 2,8 – 54 µg/l. Koncentrationer i renat vatten från vattenreningsverk har uppmätts till 13 µg/l, och i många fall var halterna under detektionsgränsen (HSDB).

Halter som uppmätts i slam från reningsverk i Australien, Kanada, Tyskland, Japan och USA har visat på halter av polydimetylsiloxaner som varierat mellan 20 och 5 100 mg/kg torrsvikt (HSDB).

Polydimetylsiloxaner har påträffats i sediment, nära utsläpp vid vattenreningsverk, där halterna varierat från under detektionsgränsen upp till 314 mg/kg torrsvikt. I de flesta fall var halterna under 10 mg/kg (HSDB).

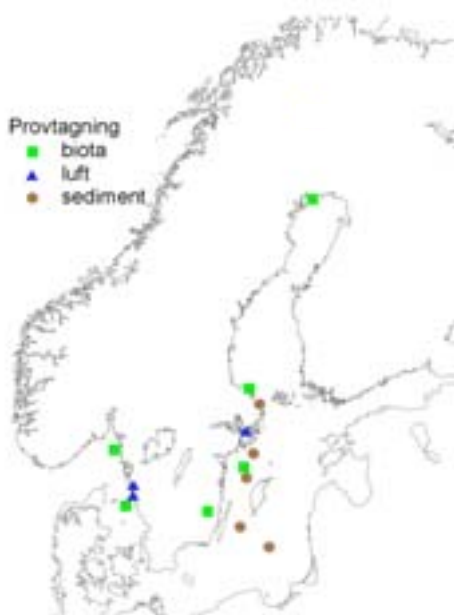
Flera forskare har undersökt jordprover som varierat i halt av polydimetylsiloxaner mellan under detektionsgränsen till 100 mg/kg. I jordprover från skogsmark i Tyskland varierade koncentrationen mellan 0,5-1,5 mg/kg (HSDB).

Polydimetylsiloxaner har även detekterats i inomhusluft i en amerikansk undersökning till medelvärde av 10 ng/m³ och i ätbara delar av fisk, i en japansk undersökning, till en nivå av 0,6-0,7 mg/kg (HSDB).

Uppmätta halter av siloxaner i olika matriser.

Measured concentrations of siloxanes in different matrices.

Land/ Country	Plats/ Location	Matris/ Matrix	Halt MM	Halt D4	Referens/ Reference
Sweden	Landfill	Percolate water (µg/l)	2-106	1-2	Paxéus, 2000
Germany	Landfill 1	Biogas (mg/m ³)	1.04-1.31	7.97-8.84	Schweigkopfler och Niessner, 1999
Germany	Landfill 2	Biogas (mg/m ³)	0.38-0.77	4.24-5.03	Schweigkopfler och Niessner, 1999
Germany	STP 1	Biogas (mg/m ³)	0.05	6.40-6.98	Schweigkopfler och Niessner, 1999
Germany	STP 2	Biogas (mg/m ³)	0.01	2.87-3.02	Schweigkopfler och Niessner 1999



Provtagning för bakgrundsprover.
Background sampling stations.

Syfte och metod

Syftet med undersökningen var att avgöra i vilken omfattning siloxaner sprids till miljön och i vilken mån människor riskerar att exponeras. Provtagningen genomfördes i närheten av tänkbara punktkällor, samt i bakgrundsområden för att få en referens. För att få en uppfattning om utsläpp från urbana områden gjordes mätningar i slam i reningsverk. Industriella anläggningar valdes som tänkbara punktkällor.

Resultat

Luft

Mätbara halter av D4, D5, D6 och MM hittades i prover från bakgrundsstationer såväl som från prover tagna i urban miljö. Halterna av MDM, MD2M och MD3M var i samtliga fall under detektionsgränsen.

Halter av siloxaner i luftprover.

Concentrations of siloxanes in air samples.

Plats/ Location	Matris/ Matrix	Enhet/ Unit	D4	D5	D6	MM	MDM	MD2M	MD3M
Råö (bakgrund/ background)	Luft/ air	ng/m ³	78	9	<12	<20	<5	<5	<5
Råö (bakgrund/ background)	Luft/ air	ng/m ³	35	30	11	<26	<5	<5	<5
Råö (bakgrund/ background)	Luft/ air	ng/m ³	300	170	77	73	<6	<6	<6
Stenungsund	Luft/ air	ng/m ³	51- 230	37- 140	13- 42	37- 79	<6	<6	<6
Stockvik	Luft/ air	ng/m ³	18- 71	19- 40	<12- 38	<19	<3	<3	<3
Stockholm	Luft/ air	ng/m ³	<23- 97	<13- 54	<12- 21	<26	<3	<3	<3

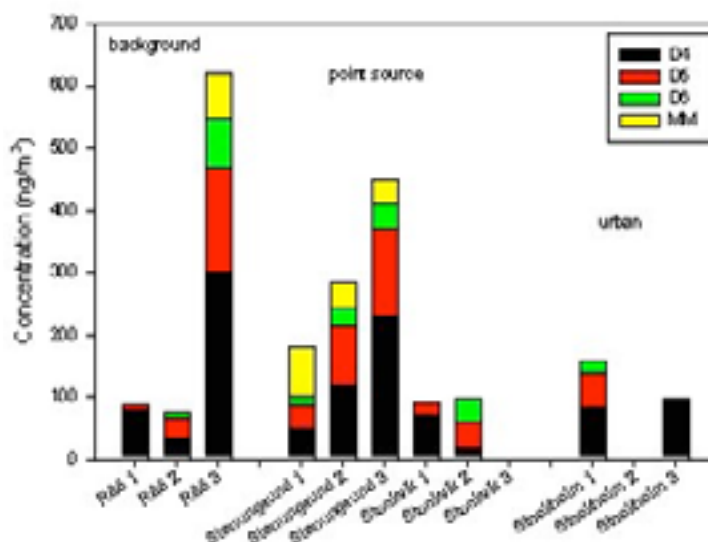
Slam

Slam från 54 kommunala reningsverk analyserades. D5 dominerade i samtliga prov. Medelkoncentrationen av D5 var 11 000 ng/g TS, den högst uppmätta koncentrationen 54000 ng/g TS. Medelkoncentrationen av D6 och D4 var 1500 resp. 390 ng/g TS. Halterna av de linjära metylsiloxanerna var betydligt lägre. De högst uppmätta halterna för MM, MDM, MD2M och MD3M var 8, 37, 37 resp. 160 ng/g TS.

Halter av siloxaner i slam från 54 kommunala reningsverk.

Siloxane concentrations found in sludge from 54 municipal STPs.

Siloxane	Detected in number of samples	Median conc. ng/g DW	Average conc. ng/g DW	Maximum conc. ng/g DW
D4	37	310	390	2300
D5	54	9500	11000	54000
D6	54	1300	1500	8400
MM	3	5	5	8
MDM	12	5	7	37
MD2M	46	7	9	37
MD3M	44	15	24	160



Resultat från mätningar i luft vid bakgrundsstationer, nära punktkällor samt i urban miljö.
Results from measurements in air in background areas, close to point sources and in urban areas.

Sediment

Högsta koncentrationerna av cykliska siloxaner uppmättes i sediment från urbana områden. D5 var, precis som i slam, den förening som återfanns i högst halter.

Även koncentrationerna av linjära siloxaner var högst i sediment från urbana områden samt i sedimentprover som tagits nära punktkällor. Det var ofta samma prover som hade höga halter av såväl cykliska som linjära siloxaner.

Biologiskt material

Inga detekterbara halter kunde upptäckas i biologiska prover från fisk.

Vatten

Prover togs på ingående och utgående vatten från reningsverk. Ingående vatten uppvisade högre halter än det utgående vilket tyder på att en stor del av siloxanerna försvinner i reningsverket. Prover togs även nära en deponi (Högbytorp).

Uppmätta halter av siloxaner i olika medier i denna undersökning

Measured concentrations of siloxanes in different media in this investigation.

Medium	Enhet/ unit	D4	D5	D6	MM	MDM	MD2M	MD3M
Bakgrundslokal/ Background measurements								
Luft/Air	ng/m ³	35-300	9-170	<12-77	<20-73	<6	<6	<6
Sediment	ng/g dw	<44	<11	<6	<1	<1	<1	<1
Biota	ng/g ww	<5	<5	<5	<0.4	<0.3	<0.4	<0.5
Påverkade områden/close to presumed sources								
Luft/air	ng/m ³	18-230	<13-140	<12-42	<19-79	<6	<6	<6
Sediment	ng/g dw	<22	<11	<10	<0.3	<0.3	<0.2-0.9	<0.3-1.7
Vatten/water	ng/l	<0.06	<0.03	<0.06	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Slam/sludge	ng/g dw	310- 430	10000- 22000	2400- 3100	<2	<2	8-16	24-46
Biota	ng/g ww	<5	<5	<5	<0.3	<0.3	<0.4	<0.5

Slutsatser

Resultaten stämmer väl överens med den inledande modelleringen. Siloxanerna är lättflyktiga och man får en diffus spridning till luft samt till vattenmiljön via reningsverk och utsläpp från olika typer av punktkällor (deponier t.ex.).

NOEC (No Observed Effect Concentration) för t.ex. siloxan D4 överskreds bara i prover på inkommande vatten till reningsverken. Halterna i utgående vatten var betydligt lägre, cirka en tiopotens under NOEC. Dessutom kunde inga detekterbara halter av siloxaner hittas i biota.

Det ska också noteras att inga siloxaner kunde hittas på längre avstånd från utsläppskällorna.

Resultaten tyder alltså på att nära en utsläppskälla kan man riskera att halterna av siloxaner kan komma upp i nivåer som är toxiska, men att halterna sedan minskar snabbt med ökande avstånd från källan.

Man ska dock notera att vi ännu så länge vet litet om den humana exponeringen. Här behövs mer data. Det är angeläget att följa att utsläppen av siloxaner till miljön inte ökar. Det kan göras genom mätningar i slam från reningsverk under några år för att sedan fatta beslut om fortsatt övervakning.

Rekommenderas fler analyser?

Ja,

Upprepade mätning i slam under några år för ett senare beslut om fortsatt övervakning.

Mätningar i modersmjölk och livsmedel för att få en uppfattning om eventuell human exponering.

En specialstudie inom ett visst begränsat område där halter kartläggs och jämförs med halter av kända miljöföroreningar, t.ex. nonylfenol.

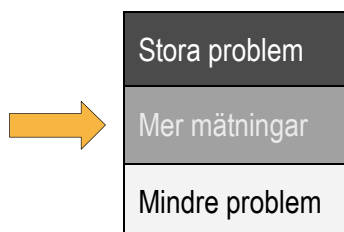
Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Data från Kemiska Ämnen 11.0

Data from Kemiska Ämnen 11.0

Ämne/ Substance	LC ₅₀ Fisk/ fish 96h	LD ₅₀ Oralt råtta/ rat orally	Rapporterade effekter/ Known effekts	BCF	Log P _{ow}
Hexametyldisiloxan	3.02 mg/l Art: <i>Oncorhynchus mykiss</i>	>5000 mg/kg kroppsvikt	-	1300	4.2
Polydimetylsiloxan	>10000 mg/l	>5000 mg/kg kroppsvikt	Reproduktionsstörande hos råtta/ genotoxic for rat Rapporterats cancerframkallande hos råtta/cancerogenic for rat	-	10.23
Dekametylcyklopenta- siloxan	-	>24134 mg/kg kroppsvikt	-	5011.87	5.20
Oktametyltrisiloxan	-	-	Förgiftning vid förtäring: marsvin LDLo 50000 mg/kg	1000	5.35
Oktametylcyklotetra- siloxan	>500 mg/l Art: <i>Brachydanio rerio</i>	1540 mg/kg kroppsvikt	Reproduktionsstörande. EG-kategori 3/ genotoxic EG category 3	1698.24	5.09

Helhetsbedömning



Referenser

- Hazardous Substances Data Base, HSDB. Sökningar gjorda på HSDB
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
under tiden juli till oktober 2003.
- Kemi Produktregistret 2003. Uppgifter hämtade från Kemikalieinspektionens hemsida statistik från Produktregistret. Oktober 2003.
- Kemiska Ämnen 11.0 (2005) Prevent
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson S. och Cowan, C.E. (1996). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. Environ. Toxicol. Chem. Vol. 15 pp 1627-1637.
- Paxeus, N. (2000) Organic Compounds in Municipal Landfill Leachates. Water Science and Technology 42: 323-333.
- Schweigkopfler, M. och Niessner, R. (1999) Determination of Siloxanes and VOC In Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis. Environ. Science and Technology. 33:3680-3685.
- SPIN. Nordiska rådets databas över förbrukning av kemiska produkter och ämnen
<http://www.spin2000.net>. Sökningar genomförda under juli till oktober 2003.

Conclusions

Siloxanes are spread in the environment via diffuse emissions from consumer products as well as via point sources where the substances are manufactured or handled. Non-occupational exposure can occur via for example soft drinks and other beverages that may contain the substance. Other exposure pathways are through inhalation or skin contact with cosmetics and other consumer products that contain siloxanes.

The NOEC (No Observed Effect Concentration) for siloxane was only exceeded in samples of influent to sewage treatment plants. The concentrations in the treated effluent were considerably lower, about a power of ten below the NOEC. Furthermore, no detectable concentrations of siloxanes could be found in biota.

The results suggest that there is a risk that siloxane concentrations can get up to toxic levels near an emission source, but that the levels then decline rapidly with increasing distance.

It should, however, be noted that we still know very little about human exposure. More data are needed here. There is also reason to keep track of emissions to make sure they don't increase. This can be done by measuring concentrations in sewage sludge for several years and then deciding whether continued monitoring is warranted.

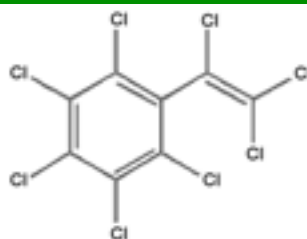


Styrener kan bildas vid förbränning i närvaro av klor och brom. Oktaklorstyren påträffades i denna studie hos strömming i Östersjön, men däremot inte hos sill på Västkusten.

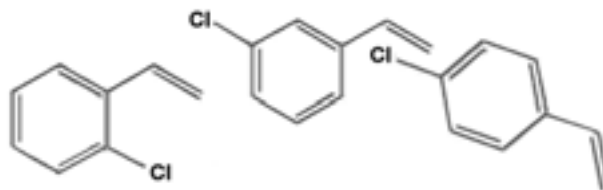
Styrener

Styrenes

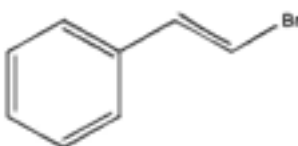
Oktaklorstyren
CAS nr 29082-74-4



o- m- p- klorostyren
CAS nr 2039-87-4 / 2039-85-2 /
1073-67-2



Beta-bromostyren
CAS nr 103-64-0



Screeningen utförd av IVL, Svenska Miljöinstitutet AB
År 2004
Var finns rapporten? IVL rapport B1646

Fakta / Facts

Klorerade och bromerade styrener kan bildas vid förbränning i närvaro av klor och brom. Föreningarna har använts inom plastindustrin och som tillsatser i olika konsumentprodukter. De är svårnedbrytbara ämnen som kemiskt kan antas bete sig som övriga långlivade organiska föroreningar så kallade POP:s.

Chloro- and bromostyrenes can be formed during combustion in the presence of chlorine and bromine. The compounds have been used in the plastics industry and as additives in various consumer products. They are poorly degradable substances that can be assumed to behave chemically like other persistent organic compounds (POPs).

Bakgrund

Klorerade och bromerade styrener är en omfattande ämnesgrupp. De kan bildas vid förbränning i närvaro av klor och brom och är svårnedbrytbara ämnen som binds till partiklar i såväl vatten som luft, varför det även är möjligt att det finns en långväga transport av styrener.

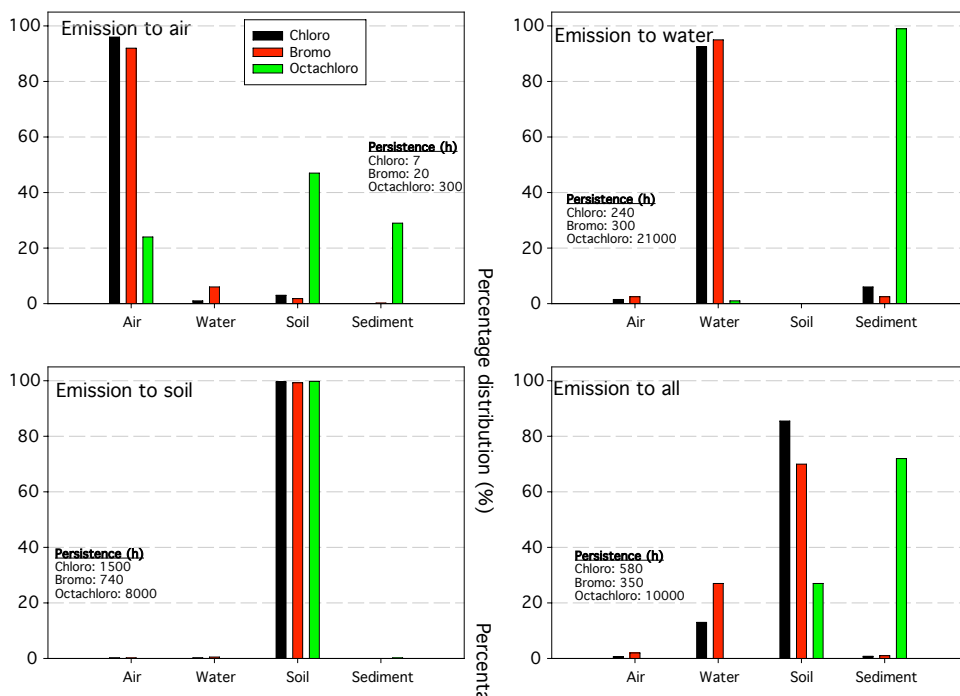
Klorerade styrener är en grupp ämnen som kemiskt kan antas bete sig som övriga långlivade organiska föroreningar så kallade POP:s, (Persistent Organic Pollutants), där man kan göra jämförelser med ämnen såsom PCB och DDT.

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Klorerade och bromerade styrener kan bildas vid förbränning i närvaro av klor och brom. Punktkällor kan därmed vara utsläpp från sopförbränningsanläggningar, smältverk och gjuterier.

De finns ingen registrerad användning av klorerade styrener i Sverige och ingen formell reglering. De har använts internationellt i plastindustrin för tillverkning av polyklorostyren och polyester. Betabromostyren används internationellt som en tillsats i livsmedel, tvål, tvättmedel och parfymer (Loh et al., 2003).

Via EQC modellen studerades hur man kan förvänta sig att styrener sprids i miljön (Mackay et al., 1996). Resultaten tyder på att monoklorerade och bromerade styrener verkar ansamlas i matrisen de frisätts till. Oktaklorstyren verkar bindas till jord och sediment. Främsta utsläppsvägen är troligen via luft.



Resultat från EQC modellering av spridningsvägar för klorerade och bromerade styrener. En frisättning av 1000 kg/h har antagits.

Results from EQC modelling of spreading of chloro- and bromostyrenes, using emission rates of 1000 kg/h

Tidigare publicerade undersökningar

I en studie, där sediment från två platser i Göta älv har undersökts, har klorerade styrener minskat vid jämförelse över tid. (SGU, 1997).

Oktaklorstyren har även kvantifierats i ytvatten vid ett flertal studier, i databasen HSDB presenteras studier från de stora sjöarna i USA, från Frierfjord i Norge och från St Clare River i USA. Undersökningen i Norge är från 1985, och ingen uppgift finns om kvantifierad halt utan endast detektering. Övriga halter varierar mellan 0,011 – 7,20 ng/l (HSDB).

Mätningar av oktaklorstyren utförda i olika matriser i Europa

Measurements of octachlorostyrene in different matrices in Europe

Matris/ Matrix	Halt/ Level	Enhet/ Unit	Plats/ Location	Referens/ Reference
Sediment from polluted areas	5.41	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Fresh water clams (and fresh water fish)	< 0.01 -0.18	ng/g wet weight	Belgium and Romania	Shaogang et al., (2003)
Fresh water fish	10-45	ng/g wet weight	Elbe, Germany	Bester et al. (1998)
Shrimps	0.08	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Marine fish	0.02-0.01	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Marine fish	0.4-40	ng/g lipid	Atlantic ocean (North Cape and North Sea)	Coelhan et al., (2000)
Harbour porpoise (<i>Phocoena phocoena</i>) liver	1.90	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Blue tits (<i>Parus caeruleus</i>) egg	1.24	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Great tits (<i>Parus major</i>) lipid	3.24	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Hedgehog (<i>Erinaceus europeus</i>) lipid	0.34	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)
Human lipid	0.38	ng/g wet weight	Belgium, Romania and Great Britain	Shaogang et al., (2003)

Oktaklorostyren har kvantifierats i storleksordningen hundratals µg/liter i avloppsvatten från smältverk där klor ingår i processen (HSDB).

Flertalet undersökningar av oktaklorstyren i sediment har utförts i sjöar och floder. De flesta undersökningar som presenteras i databasen HSDB härrör från studier i USA, med halter som varierar från ej detekterbart till nivåer upp till 80 µg/kg torrsvikt (HSDB).

Vid de stora sjöarna har förekomst av oktaklorstyren påvisats framförallt i fisk och sediment. Låga halter i Lake Superior och Lake Michigan förklaras med att denna förorening beror på atmosfärisk långsdistanstransport snarare än lokala utsläpp/kontaminering (EPA, 1999).

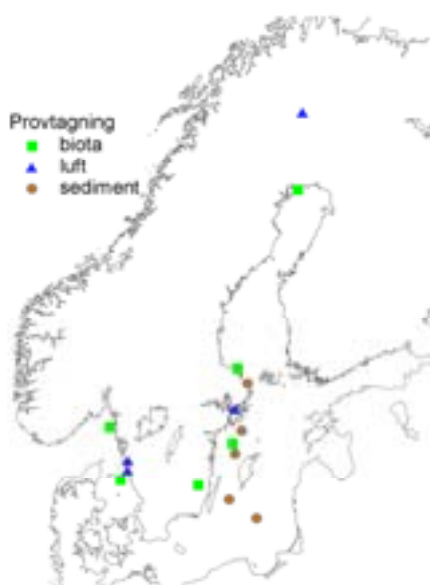
I en studie har oktaklorstyren kvantifierats i olika sorters fisk från Nordsjön. Halterna varierade mellan 20 – 3.700 ng/g fisklipid. Jämförelse med studier gjorda 1972 och 1983 gav ingen större skillnad i resultat. Oktaklorstyren kvantifierades även i sediment och vatten från Nordsjön. I jämförande prov av fisk från Medelhavet, Norra Atlanten och Röda havet kunde inte oktaklorstyren detekteras (Ernst et al., 1984). Oktaklorstyren har även påträffats i fisk från Antarktis, och kvantifierats i storleksordningen 10 µg/kg lipidvikt, eller 1 µg/kg våtvikt (Zimmermann, 1997).

I en kanadensisk studie av 412 kvinnor, där identifierades oktaklorstyren i 29 fall till ett medelvärde av 0,05 ng/g modersmjölk (Newsome et al., 1995).

Syfte

Klorerade och bromerade styrener är en typ av oavsiktligt bildade persistenta organiska föreningar. Internationellt har dock klorstyrener använts inom platsindustrin och betabromstyren som tillsats i olika hushållsprodukter. Oktaklorstyren har föreslagits som en ny kandidat till Stockholmskonventionen och klassas som utfasningsämne. Det är därför av intresse att avgöra i vilken omfattning styrener sprids till den omgivande miljön i Sverige.

Resultat



Provtagningsstationer för att bestämma bakgrundsbelastning och diffus spridning.

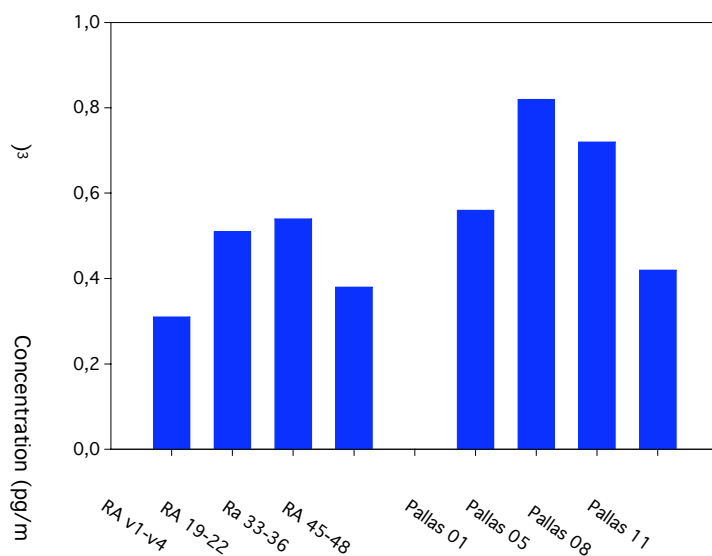
Sampling stations for estimation of background concentrations in biota, air ("luft"), and sediment.

Luft

Det enda som hittades i luftprover från bakgrundsstationer var oktaklorostyren. Proverna representerar månadsmedelvärden.

Koncentrationen av oktaklorostyren i luft var $0,3 - 0,5 \text{ pg/m}^3$ vid Råö och $0,4 - 0,8 \text{ pg/m}^3$ vid Pallas. Det fanns en säsongsvariation med högst uppmätta halter på sommaren. Motsvarande beteende hittas för PBDE.

Koncentrationerna av oktaklorstyren var i samma nivå som PBDE 47, men något lägre än de av PCB 153 som uppmättes under samma period.



Halter av oktaklorstyren i luft vid Råö och Pallas (RA = Råö).

Concentrations of octachlorostyrene in air at Råö and Pallas (pg/m³) (RA = Råö)

Deposition

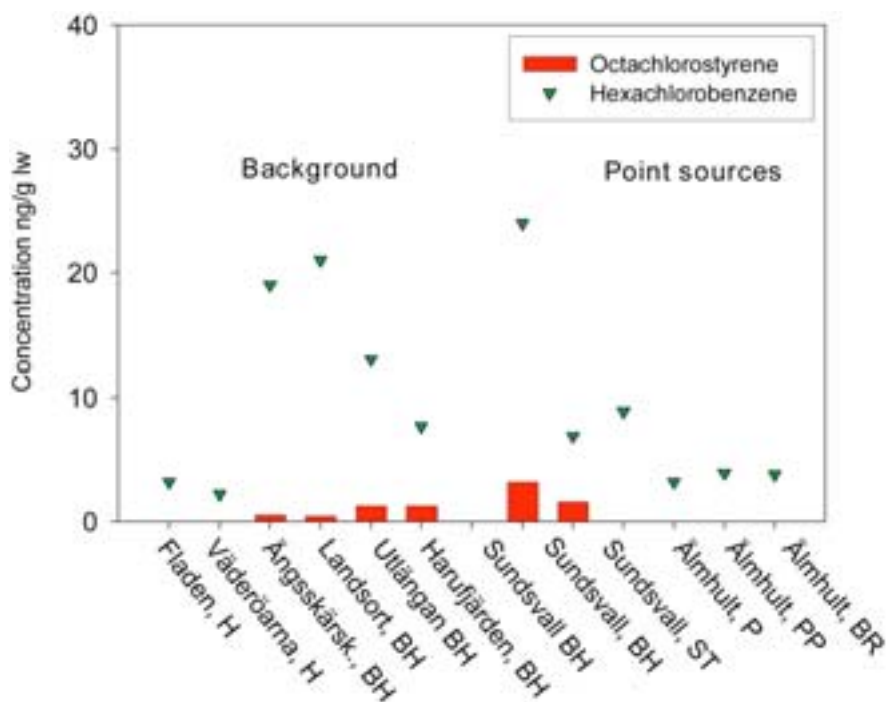
Inga halter av klorerade eller bromerade styrener över detektionsgränserna i deposition kunde återfinnas vid vare sig Råö eller Pallas.

Sediment

Inga mätbara halter av klorerade eller bromerade styrener hittades i sediment.

Biota

Oktaklorstyren hittades i sill/strömning från fyra bakgrundslokaler i Östersjön (0,45 – 1,3 ng/g lw), samt i strömning nära en potentiell punktkälla i Sundsvall (1,6-3,2 ng/g lw). Det kunde inte detekteras i sill från Västkusten eller nära en annan potentiell källa i Älmhult. Oktaklorstyren och hexaklorbensen har liknande förmåga till biokoncentration och därför jämfördes de uppmätta halterna av dessa ämnen i fisk (se figuren).



Halter av oktaklorstyren och hexaklorbensen i fisk. H & BH= sill/strömming, ST= laxöring, P=abborre, PP=gädda, BR= braxen.

Concentrations of octachlorostyrene and hexachlorobenzene in biota. H = herring, BH = Baltic herring, ST = Sea trout, P = perch, PP = pike-perch, BR = bream

Slam

Inga detekterbara halter av klorerade eller bromerade styrener hittades i slam, vare sig nära eventuella punktkällor eller som utflöde från den urbana miljön i allmänhet.

Slutsatser

Resultaten av mätningarna visar att oktaklorstyren finns i den svenska miljön, men i låga koncentrationer. Ämnet kunde endast detekteras i två matriser, luft från bakgrundsstationer samt fisk. Att den återfanns i luft från bakgrundsstationer tyder på att långväga transport förekommer, och förekomsten i strömming från bakgrundslokaler visar att oktaklorstyren är vitt spridd i Östersjön.

De högsta halterna hittades i fisk från två potentiella punktkällor, vilket indikerar möjliga pågående utsläpp av oktaklorstyren till vatten. Koncentrationerna i luft låg vid dessa provplatser under detektionsgränsen, men en generell förekomst i luft kan inte uteslutas helt, då detektionsgränserna vid dessa platser var högre än de koncentrationer som uppmättes vid bakgrundsstationerna. Diffusa emissioner av oktaklorstyren via reningsverk tycks vara begränsade i Sverige, då oktaklorstyren ej kunde hittas i vare sig slam eller in- och utgående avloppsvatten. Monoklorstyrener samt β -bromstyren har hittills inte kunnat hittas i något av de prover som analyserats.

Eftersom oktaklorstyren är bioackumulerande, med en BCF på 100 000, kan biota anses vara en mer lämplig matris för att mäta pågående miljöbelastning av substansen än övriga matriser.

Med hänsyn taget till ämnets svårnedbrytbarhet samt dess giftighet, liksom indikationerna om giftighet hos dess nedbrytningsprodukter, kan ytterligare mätningar i biota i Östersjön samt i närheten av stora industriområden ge värdefull information om huruvida oktaklorstyren i fisk är ett allmänt problem. Mätningar i luft skulle även kunna ge information om trender kopplade till långväga transport, och möjligen om pågående utsläpp till luft. Sådana mätningar kräver dock låga detektionsgränser, varför det vore nödvändigt att använda s k högvolymsprovtagare.

Rekommenderas fler analyser?

Ytterligare mätningar föreslås i biota för att avgöra om förekomst av oktaklorstyren i fisk är ett problem och huruvida det finns pågående utsläpp till luft.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Kemisk-fysikaliska egenskaper för klorerade och bromerade styrener

Physical-chemical properties of chloro- and bromostyrenes

	MW (g/mol)	W _{sol} (mg/L, 24°)	V _p (mm Hg, 25°)	H(Atm m ³ /mol)	Log K _{ow}	BCF	BAF	K _{oc} (L/kg)
o-Chloro-	138.60	Insol.a, 80.5b	0.96	2.1×10 ⁻³	3.54	100		860
m-Chloro-	138.60	Insol.a, 80.5b	0.98	2.1×10 ⁻³	3.54	100		840
p-Chloro-	138.60	Insol.a, 80.5b	0.82	2.1×10 ⁻³	3.54	100		840
β-Bromo-	183.05	Insol.a, 108b	0.12	5.5×10 ⁻⁴	3.15	3		960
Octachloro-	379.71	Insol.a 0,00174b	1.3×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁴	7.46b	1×10 ⁵	1.2×10 ⁸	2×10 ⁵ -1×10 ⁷

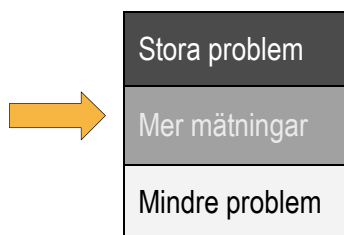
a=Data from HSDB, 2005; b=Data from SRC, 2005

Data från Kemiska Ämnen 11.0

Data from Kemiska Ämnen 11.0

Ämne/ Substance	LC ₅₀ Fisk/ fish 96h	LD ₅₀ Oralt råtta/ rat orally	Rapporterade effekter/ Known effects	BCF	Log P _{ow}
Oktaklorstyren	-	>3710 mg/kg kroppsvikt	Otillräckliga uppgifter finns om ämnets hormonstörande verkan/not enough data on possible estrogenic effects	1400000	7,68
o- m- p- klorostyren	-	5200 mg/kg (o-, p-) resp. 4200 mg/kg kroppsvikt		107,15	3,54

Helhetsbedömning



Referenser

- Bester, K., S. Biselli, T. Ellerichmann, H. Hühnerfuss, K. Möller, G. Rimkus, M. Wolf (1998) Chlorostyrenes in fish- and sediment samples from the river Elbe. *Chemosphere*, 37, 2459 – 2471.
- Coelhan M., Reil I., Rimkus G., Parlar H. (2000) Peak Patterns of Chlorostyrenes In Fish and Fish Oils from the North Atlantic. *Environmental Science and Technology* 34: 4695-4700.
- EPA (1999) Draft Report and Findings on United States Challenges, Preliminary Findings with Respect to the OCS Challenge, 1998 och Great Lakes Binational Toxics Strategy Octachlorostyrene (OCS) Report: A Review of Potential Sources. United States Environmental Protection Agency, EPA, Websida www.epa.gov/glnpo/bnsdocs/98summ/ocsresp.html, 2003-07-08.
- Ernst, W., Weighelt, V., och Weber, K. (1984) Octachlorostyrene. A permanent micropollutant in North. Sea. *Chemosphere* 13:161-168.
- U.S Environmental Protection Agency (2000) PBT National Action Plan for Octachlorostyrene(OCS) DRAFT . Finns att hämtas på www.epa.gov/pbt/pubs/ocstyrene.pdf
- HSDB. Hazard Substance Data Base. U.S. National Library of Medicine <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- Loh C., Johansson V., Ivarsson P. (2003) Utredning av ämnen inför screening 2004. *EnviroPlan-ning Rapport* 1003-01/10/01/rap001.
- Mackay D., Paterson, S., Di Guardo, A.. och Cowan, C.E. (1996) Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the EQC Mode. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 No.9, 1627- 1637.
- Newsome, W.H., Davies, D., och Doucet, J. (1995) PCB and organochlorine pesticides in Canadian human milk. *Chemosphere*, 30, 2143-2153.
- Shaogang, C., Covaci, C., Voorspoels, S., och Schepens, P. (2003) The Distribution Of Octachlorostyrene in Environmental Samples from Europe. *The Journal of Environmental Monitoring* 2003:5 s 619-625
- SRC, 2005. Syracuse Research Corporation's Interactive PhysProp Database Demo. Available at <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>, 30 June, 2005
- Sveriges Geologiska Undersökning (1997) *Rapporter och meddelanden* nr 95.

U.S Environmental Protection Agency (2000. PBT National Action Plan for Octachlorostyrene(OCS) DRAFT . Finns att hämtas på www.epa.gov/pbt/pubs/ocstyrene.pdf
Zimmermann, M. (1997) Persistent organochlorines in high-Antarctic fish. Zimmermann, Berichte zur polarforschung; 0 (232).1997. 1-82.

Conclusions

The results of the measurements indicate that octachlorostyrene is present in the Swedish environment, but in low concentrations. The substance could only be detected in two matrices: air from background stations and fish. The fact that octachlorostyrene was found in air from background stations suggests that it is transported over long distances, and its presence in Baltic herring from background localities shows that it is widely spread in the Baltic Sea. Since octachlorostyrene is bioaccumulative, with a BCF (bioconcentration factor) of 100,000, biota can be regarded as a more suitable matrix for detecting ongoing environment loading of the substance than other matrices.

The highest concentrations were found in fish from two potential point sources, which indicates possible ongoing discharges of octachlorostyrene to water. The concentrations in the air at these sampling sites lay below the detection limit, but a general atmospheric presence cannot be completely ruled out since the detection limits at these locations were higher than the concentrations measured at the background stations. Diffuse emissions of octachlorostyrene via sewage treatment plants appear to be limited in Sweden, since octachlorostyrene could not be found in either sludge or in sewage treatment plant influent or effluent.

Further measurements are proposed in biota in order to determine whether the presence of octachlorostyrene in fish is a general problem and whether there are ongoing emissions to air.

Adipater är en stor grupp ämnen. De fanns bland andra under 2001 som tillsats i 21 rengöringsprodukter i Sverige



Adipater

Adipates

Ämne/ Substance	Formell/ Formula
Diisodecyladipat, CAS nr 27178-16-1	
Didecyladipat, CAS nr 105-97-5	
Dioktyladipat, CAS nr 123-79-5	
Di-2-etylhexyladipat, (DEHA) CAS nr 103-23-1	
Diisooktyladipat, CAS nr 1330-86-5	
Diisobutyladipat, CAS nr 141-04-8	
Dibutyladipat, CAS nr 105-99-7	
Dietyladipat, CAS nr 141-28-6	

Screeningen utförd av IVL, Svenska Miljöinstitutet AB
År 2004
Var finns rapporten? IVL rapport B1645

Fakta / Facts

Adipater har stor användning inom plastindustrin, som tillsats till bindemedel och smörjmedel, tillsats i färger, limmer, skrivarbläck, lacker, fyllmedel, bindemedel samt som byggmaterial till produkter för väggar och golv. Vissa data tyder på att adipater kan vara toxiska för miljön.

Adipates find wide usage in the plastics industry, as additives to binders, lubricants, paints, adhesives, printing inks, lacquers and fillers, and as building materials in products for walls and floors. Some data indicate that adipates can be toxic to the environment.

Bakgrund

Adipater är en grupp ämnen som bildas genom förestring av adipinsyra med alkoholer, en reaktion som katalyseras genom närvaro av syra. Adipaterna är av en stor grupp ämnen som förenas av att de är uppbyggda av adipinsyra som reagerat med alkoholer. Ämnena har dock varierande kemiska och fysikaliska egenskaper.

Fysikalisk-kemiska egenskaper för adipater

Physical-chemical properties of adipates (HSDB 2004, Chemfinder 2004).

Ämne/Substance	MW	Wsol mg/L (°C)	V _p (mm Hg)	H (atm m ³ /mol)	Log K _{ow}	BCF L/kg	K _{oc}
Diethyladipate	202.25	4230 (20°)	0.058 (25°)	3.6×10 ⁻⁶	-	6	45
Diisobutyladipate	258.36	-	-	-	-	-	-
Dibutyladipate	258.36	-	-	-	-	-	-
Di-n-octyladipate	370.57	0.78 (22°)	8.5×10 ⁻⁷ (20°)	-	-	27	5×10 ⁵
Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)	370.57	Insoluble. 0.78 (22°)	8.5×10 ⁻⁷ (20°)	4.34×10 ⁻⁷	>6.11	27	5.7×10 ⁴
Didecyladipate	426.68	-	-	-	-	-	-
Diisooctyladipate	370.57	-	2.6×10 ⁻⁵ (20°)	5.2×10 ⁻⁵	8.1	60	-
Diiodecyladipate	426.68	-	-	-	-	-	-

I varken svensk lagstiftning eller lagstiftning från t.ex. USA och Kanada finns adipater upptagna under begränsningar, riktvärden eller förbud. Ingen tillverkning av adipater har identifierats i Sverige. Däremot förekommer adipater i ett stort antal produkter.

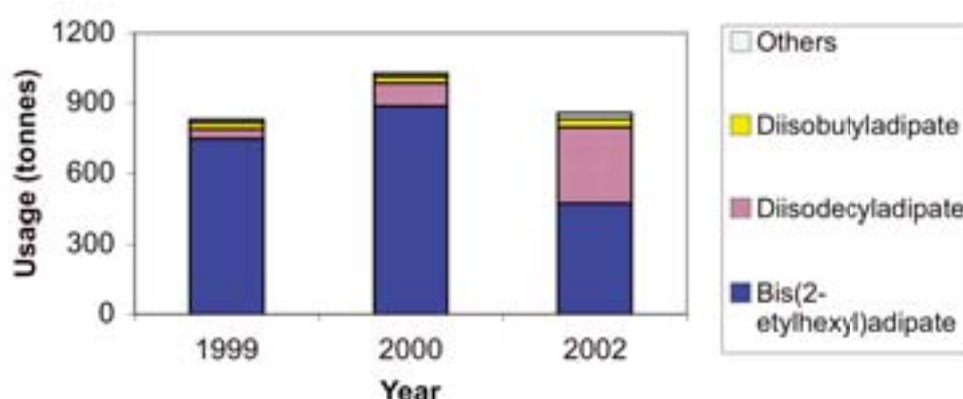
Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Adipater har stor användning inom plastindustrin, och förekommer även som tillsats i färger och oljor som används inom bilindustrin. Spridning tros främst ske från punktkällor, men eftersom adipaterna också används i konsumentprodukter kan även diffus spridning förekomma via hushållen.

I produktregistrets tillgängliga statistik finns få uppgifter om adipater. Redovisningen omfattar endast ämnen som förekommer i minst tio olika produkter per bransch eller

produkttyp. Den adipat som förekommer oftast är dimetyladiopat (CAS-nr 627-93-0) som under 2001 fanns som tillsats i 21 rengöringsprodukter i Sverige (KEMI Produktregistret 2004). Under 2000 användes drygt 13 ton av dimetyladiopat i Sverige i färger, lösningsmedel och rengöringsmedel (SPIN, 2004).

Diisodecyladiopat och didecyladiopat används som tillsats till bindemedel och smörjmedel. Dioktyladiopat, etylhexyladiopat och diisooktyladiopat används vid plasttillverkning, tillsats i färger, limmer, golvmaterial, skrivarbläck, smörjmedel samt i plastmaterial. Diisobutyladiopat användes i färger, lacker, fyllmedel, bindemedel samt som byggmaterial tillprodukter för väggar och golv. Dietyladiopat användes inom plastindustrin (SPIN).



Användning av adipater i Sverige.
Usage of adipates in Sweden (SPIN, 2004; Kemi 2004).

Antal kemiska produkter i Sverige som innehåller adipater

Number of chemical products containing adipates in Sweden (Nordic Council of Ministers, 2004)

År/ Year	Dibutyl Adipate	Diisobutyl Adipate	Diisooctyl Adipate	Di(2-etyl Hexyl)adipate	Dioktyl Adipate	Diisodecyl Adipate	Total
1999	7	14	6	128	3	19	177
2000	9	13	6	115	4	20	167

Med hjälp av EQC modellen studerades hur adipater kan tänkas fördelas i miljön (Mackay et al., 1996). Modelleringen baserades på kända konsumtionsdata och di-2-etylhexyladiopat (DEHA) användes som modellsubstans.

DEHA har låg persistens (<30 dagar). Den hittas huvudsakligen i jord och sediment, med viss övervikt dock för matrisen där den frisätts. DEHA och andra adipater finns i ett stort antal produkter och kan antas frisättas från olika typer av källor. Det finns i och med det också en kontinuerlig tillförsel av adipater till miljön.

Resultat från EQC modellering av di-2-etylhexyladipat (DEHA). Antagen utsläppsmängd av 1000 kg/h.

Results from EQC modelling of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), using emission rates of 1000 kg/h

Emission medium	Percentage in air	Percentage in water	Percentage in soil	Percentage in sediment	Persistence (h)
Air	6	2	83	9	224
Water	<0.001	17	<0.01	83	811
Soil	<0.01	<0.01	100	<0.01	794
All three	<1	8	54	38	609

Tidigare publicerade undersökningar

Vid en specialstudie vid Gässlösa reningsverk 1984 påträffades adipater i avloppsvatten (Sundström och Nylund, 1984). GRYAB påvisade också diisobutyladipat i avloppsvatten från reningsverk i halter om 0,5-50 µg/l (GRYAB, 1996). En annan svensk undersökning från 1998 visar nivåer av etylhexyladipat till en medelkoncentration av drygt 3 µg/l i prover från soptipp vid Hyllstofta (nära Perstorp i Skåne) (HSDB).

Vid en amerikansk undersökning av dricksvatten har halter av dioktyladipat identifierats, och i ett fall kvantifierats, till 20 µg/l, i undersökningar utförda under 1994 respektive 1975. Tidigare studier har påvisat förekomst av di-2-etylhexyladipat i dricksvatten av storleksordningen 77 µg/l (Japan 1981), 0,002 µg/l (USA 1979) resp. 0,1 µg/l (USA 1974) (HSDB).

Dioktyladipat har detekterats till en nivå av 2 – 86 µg/l i starkt förorenat industriellt ytvatten i USA under 1975 och 1976. Tidigare undersökningar har påvisat etylhexyladipat i ytvatten, koncentrationer mellan 0,02 och 30 µg/l (undersökningar gjorda i USA 1976, 1977, 1973). Nivåer av 130 ng/l och 35 ng/l har påvisats i Mississippi River 1984. Dioktyladipat har påträffats i avloppsvatten vid pappersmassefabriker, läckage från avfallsdeponier med mera. Undersökningar är genomförda 1975, 1982 och 1993. En norsk undersökning från 1985 har påvisat etylhexyladipat i förorenade fjordar och avlopp från industri, med en koncentration över 1 µg/l (HSDB).

Undersökningens huvudsakliga syfte

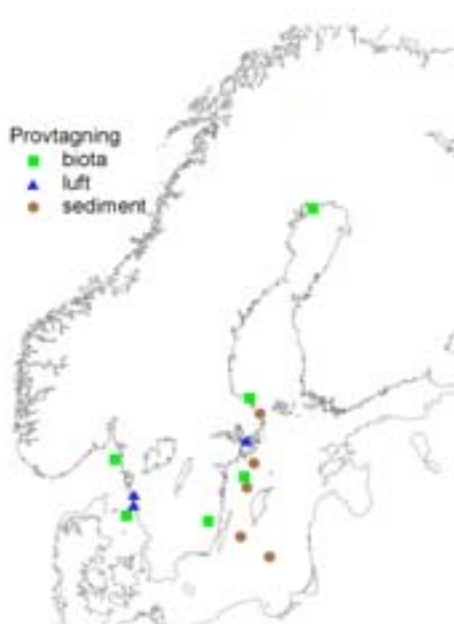
Undersökningens syfte var att avgöra om adipater kan återfinnas i den svenska miljön, om det finns orsak att tro att det finns pågående utsläpp till miljön, om föreningarna tas upp i levande organismer samt om det finns orsak att tro att människor exponeras i någon betydande omfattning.

Syfte och metod

Syftet med provtagningen var att mäta i närheten av tänkbara punktkällor, samt i bakgrundsområden för att få en referens. För att få en uppfattning om utsläpp från urbana områden gjordes mätningar i slam i reningsverk.

Två industriella anläggningar valdes som tänkbara punktkällor, en med plast och gummiproduktion samt en med olika typer av industrier som kemi- och plastindustri.

Tre prover togs på lakvatten, två i Upplands Bro (behandlat resp. obehandlat) samt ett i Borlänge. Prover för att uppskatta diffus spridning togs i Stockholm.



Provtagning för bakgrundsprover.
Background sampling stations.

Resultat

Luft och vatten

Inga adipater hittades vare sig i luft eller vatten. Undantaget var mätningar i obehandlat lakvatten där 370 µg/l DEHA uppmättes. I behandlat lakvatten från samma plats hittades inga detekterbara halter.

Slam

DEHA hittades i alla slamprover. Halterna varierade mellan 10 och 2600 ng/g dw. DEHA fanns i slam från reningsverket i Gislaved i en concentration av 300 µg/kg dw. I prover tagna av länsstyrelserna hittades di-iso-butyladipat i Malmö och Finspång i koncentrationer på 11 till 13 µg/kg dw och didecyladipat i prover från Krokom, Kristianstad, Landskrona and Vara i halter på 61, 190, 93 resp. 54 µg/kg dw.

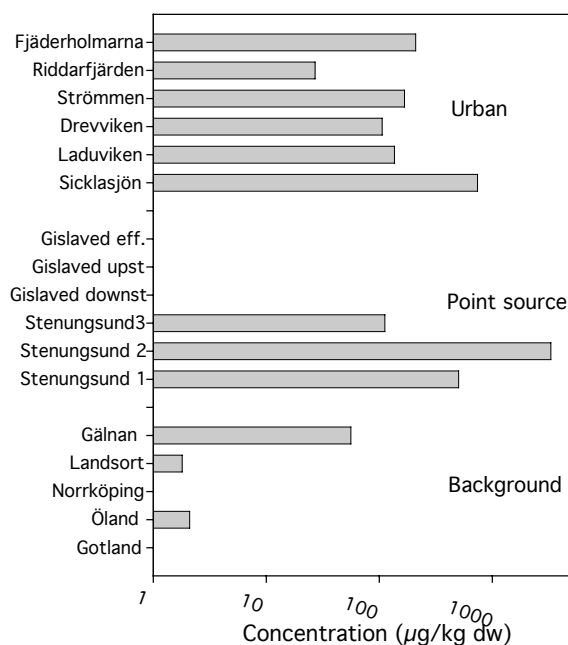
Sediment

DEHA hittades mest frekvent. Det var en stor variation i uppmätta halter, med högst nära industriella anläggningar. Di-iso-butyl adipat, hittades i vissa sedimentprover, t.ex. vid en bakgrundsstation Stockholm Gälnan (1 µg/kg dw) samt nedströms Gislaved (1 µg/kg dw). Di-decyl-adipat påträffades i tre prover från länsstyrelserna; St Envättern (42 ng/g dw), Östby landfill (1 ng/g dw) och Skuten (8 ng/g dw).

Uppmätta halter av di-2-etylhexyladipat (DEHA) i olika matriser

*Observed concentrations of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)
in different compartments*

Matris/ compartment	Enhet/ unit	Uppmätt halt/ measured level
Luft/air	ng/m ³	<23
Sediment bakgrund/background	ng/g dw	n.d. - 100
Sediment urbant/urban	ng/g dw	50 - 1000
Slam/sewage sludge	ng/g dw	10 - 2600
Fisk/fish	ng/g lw	<10 - 33
Vatten/Recipient water	µg/l	< 0,2
Modersmjölk/mother's milk	ng/g lw	n.d.



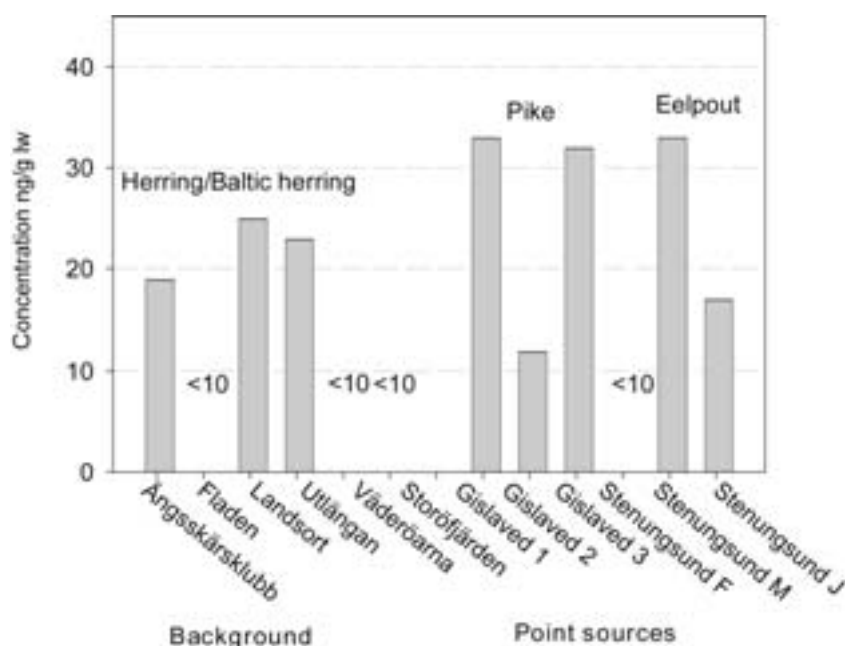
Uppmätta koncentrationer av di-2-etylhexyladipat (DEHA) i sediment inom det nationella screeningprogrammet

Concentrations of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in sediments within the national sampling programme

Biologiskt material

DEHA hittades i fisk såväl nära källan som i bakgrundsområden. Halterna var dock generellt högre nära källorna.

Inga adipater kunde uppmätas i modersmjölk.



Uppmätta halter av di-2-etylhexyladipat (DEHA) i fisk.

Measured concentrations of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in fish.

F=females, M= males, J=juveniles Herring=sill/strömming, pike=gädda, eelpout=tånglake

Slutsatser

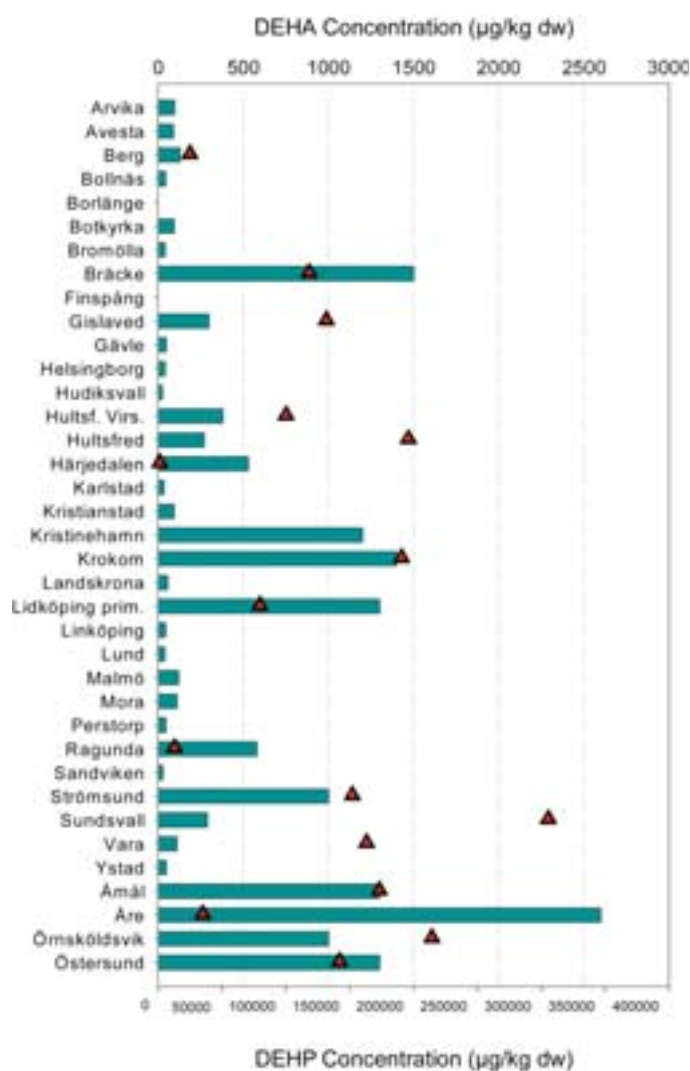
DEHA var den enda adipaten som kunde detekteras frekvent i den svenska miljön. Detta överensstämmer väl med data över konsumtion inom Sverige, där den registrerade konsumtionen av DEHA utgör 50-90% av den totala adipatanvändningen. DEHA hittades i slam, sediment och fisk samt i enstaka vattenprover.

Inga adipater hittades i luft och endast ett vattenprov (ett obehandlat lakvatten från en deponi) uppvisade koncentrationer av DEHA som var över detektionsgränsen. Inga adipater påträffades i modersmjölk.

Resultaten från mätningar nära källor tyder på att det finns ett utsläpp av adipater i miljön. Den generella frånvaron av adipater i luft bekräftar dock att dessa ämnen snabbt avlägsnas från atmosfären genom att de binds till partiklar följt av deposition eller via atmosfärisk nedbrytning. Adipater har därför inte potential för långväga transport.

De uppmätta koncentrationerna i fisk från bakgrundsstationer tyder på att DEHA borde finnas i den lösta vattenfasen i halter i samma storleksordning som detektionsgränsen, varför det är möjligt att DEHA förekommer här, om än i icke detekterbara halter. Dessutom ger den generella förekomsten i både fisk och sediment en tydlig indikation om att DEHA faktiskt emitteras till den akvatiska miljön.

Trots att adipater inte är särskilt persistenta, kan den omfattande användningen och förekomsten i sediment och fisk innebära att de lokalt kan uppnå höga koncentrationer. Då det inte finns några restriktioner gällande användningen, är det inte sannolikt att utsläppen kommer att minska under den närmaste tiden. Det finns därför orsak att upprepa screeningundersökningen om några år för att se om halterna i miljön har ökat.



Halter av di-2-etylhexyladipat (DEHA) (staplar) och dietylhexylftalat (DEHP) (trianglar) i slam från olika reningsverk. *Concentrations of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) (bars) and diethylhexyl phtalate (DEHP) (triangles) in sludge from the regional sampling programme. Note the different scales on the x-axes.*

Rekommenderas fler analyser?

Nej, inte för närvarande. Däremot bör undersökningen upprepas om ett antal år för att se om halterna i miljön och utsläppen till miljön ökat.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Data från Kemiska Ämnen 11.0

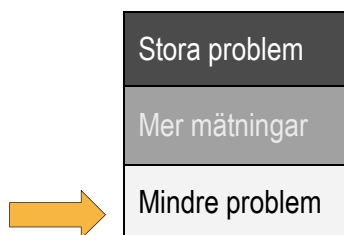
Data from Kemiska Ämnen 11.0

Ämne/ Substance	LC ₅₀ Fisk/ fish 96h	LD ₅₀ Oralt råtta/ rat orally	LD ₅₀ Oralt andra arter/ other species orally	BCF	Log P _{ow}	Nedbrytbarhet/ degradation
Diisodecyladipat	-	20500 mg/kg kroppsvikt	-	3.89	10.08	-
Didecyladipat	-	-	-	-	10.23	-
Dioktyladipat	-	9110 mg/kg kroppsvikt	-	27	8.26	-
Di-2- ethylhexyladipat	0,074 mg/l Art: Regnbågsforell	9100 mg/kg kroppsvikt	-	27	8.1	98% bryts ned på 28 dygn
Diisooktyladipat	-	-	-	-	-	-
Diisobutyladipat	-	-	Marsvin/ guinea pig 12300 µl/kg	331.13	4.19	-
Dibutyladipat	3,64 mg/l Art: <i>Pimephales promelas</i>	12900 mg/kg kroppsvikt	-	43.65	4.33	96% bryts ned på 28 dygn
Dietyladiapat	16,8 mg/l Art: <i>Pimephales promelas</i>	>1600 mg/kg kroppsvikt	Mus/ mice 8100 mg/kg	-	-	-

Ekotoxikologisk data. *Ecotoxicology data (US EPA, 2004),*

Adipate	Endpoint	Scientific name	Duration	Conc (µg/l)
diethyl-	EC50 Behaviour	<i>Pimephalis promelas</i>	48 h	16900
dibutyl-	LC50	<i>Pimephalis promelas</i>	96 h	3640
DEHA	LC50	<i>Daphnia magna</i>	48 h	660
DEHA	LC50	<i>Pimephalis promelas</i>	96 h	780
DEHA	LC50	<i>Selenastrum capricornutum</i> , (green Algae)	96 h	780
DEHA	Reproduction	<i>Daphnia magna</i> (zooplankton)	21 d	24-52
DEHA	Growth	<i>Daphnia magna</i>	21 d	24-52

Helhetsbedömning



Referenser

- Kemiska ämnen 11.0 (2005) Prevent.
- HSDB (2004) Hazardous Substance Data Base. U.S. National Library of Medicine
<http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> .2004-02-10 till 2004-04-20
- GRYAB (1996) Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. Water Research 30 (5), 1115-1122.
- KemI (2004) Produktregistret.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson S. och Cowan, C.E. (1996) Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. Environ. Toxicol. Chem. Vol. 15 pp 1627-1637
- SPIN (2004) Nordiska rådets databas över förbrukning av kemiska produkter och ämnen
<http://www.spin2000.net>. Sökningar genomförda under juli till oktober 2003.
- Sundström, G. och Nylund, K. (1984) Organisk-kemiska undersökningar av avloppsvatten från Landskrona och Borås reningsverk, SWEP, Dokument 36, SNV PM 1753.
- US EPA, (2004) Ecotox, 2005 <http://www.epa.gov/ecotox/>

Conclusions

Adipates are believed to be emitted primarily from point sources, but since they have uses in consumer products, diffuse emissions may also take place via households.

Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) was the only adipate that could be detected frequently in the Swedish environment, which agrees well with data on consumption in Sweden. No adipates could be detected in air and only in one aquatic sample. No adipates could be detected in breast milk.

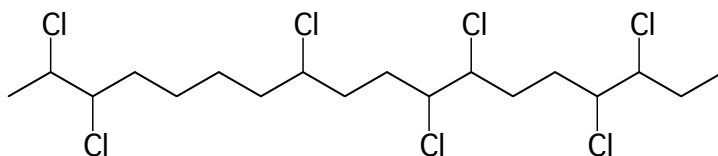
The results of measurements near sources suggest that adipates are emitted into the environment, but that they do not have the potential for long-range transport. Despite the fact that adipates are not particularly persistent, they can reach high concentrations locally due to their widespread use and their occurrence in sediments and in fish. Since there are no restrictions on use, it is not likely that these emissions will decrease in the near future. There is therefore reason to repeat the screening study in a few years to see whether the concentrations in the environment have increased.



Klorerade paraffiner

Chlorinated paraffins

CAS nr: 85535-84-8, 85535-85-9



Exempel på strukturformel för en långkedjig klorparaffin, $C_{18}H_{31}Cl_7$

Klorparaffiner, även kallade polyklorerade alkaner (PCA) indelas i tre olika grupper beroende på kolkedjelängd:

Kortkedjiga (short chain chlorinated paraffins, SCCP) $C_{10-13}H_xCl_y$

Mellankedjiga (medium chain chlorinated paraffins, MCCP) $C_{14-17}H_xCl_y$

Långkedjiga (long chain chlorinated paraffins, LCCP) $C_{18-30}H_xCl_y$

Dessa kan i sin tur delas in i lågklorerade (<50% Cl) och högklorerade (>50% Cl) kedjor.

Screeningen utförd av	ITM, Stockholms Universitet
År	2003-2004
Var finns rapporten?	Rapport till Miljöövervakningsenheten
	Dnr 721-2744-02Mm

Fakta / Facts

Den största användningen av klorparaffinprodukter idag är i smörjmedel. En viss användning förekommer också i färgprodukter för speciella ändamål. De kortkedjiga klorparaffinerna klassas som miljöfarliga och hälsoskadliga. Klorparaffiner finns med på listan över prioriterade ämnen inom EU:s vattendirektiv.

The biggest use of chlorinated paraffin products today is in lubricants. There is also some use in paint products for special purposes. The short chain chlorinated paraffins (SCCPs) are classified as hazardous to the environment and harmful to health. Chlorinated paraffins are included on the Water Framework Directive's priority substances list.

Bakgrund

De flesta klorparaffinprodukter är viskösa, färglösa eller lätt gulaktiga oljor, men de med lång kolkedja (>20 kol) är fasta. Ångtryck för klorparaffiner varierar över ett större intervall än t. Ex. PCB (från 500×10^{-4} Pa för $C_{10}H_{20}Cl_2$ till $1.3-2.7 \times 10^{-4}$ Pa för C_{14-17} , 52% Cl) [Campbell och McConnell, 1980]. Även lipofiliteten varierar över ett större intervall än för PCB ($\log K_{ow} = 4,39-12,38$ vs 4-9 för PCB).

De kortkedjiga klassas som miljöfarliga och hälsoskadliga. Övriga klorparaffiner saknar klassning. Inom ramen för det gemensamma EU-arbetet pågår en utredning om eventuell klassning av mellankedjiga klorparaffiner. Utredningen föreslår i sitt senaste förslag att även mellankedjiga klorparaffiner bör klassas som miljöfarliga men inte som hälsoskadliga.

En stor tidigare användning av kortkedjiga klorparaffiner var som tillsats i vals- och skäroljor, i PVC för golv- och väggbeklädnad och kabel samt i färg och tätningsmassor. Användningen av klorparaffiner i plastgolv upphörde 1996. Klorparaffininnehållande plastgolv och plastbelagda tapeter importerades dock ännu 2002.

Den industriella användningen av klorparaffiner har minskat kraftigt i Sverige sedan mitten av 1980-talet då användningen var som störst (4800 ton/år) till strax över 100 ton/år 2002. Det har även skett en växling av produkter så att användningen av kortkedjiga klorparaffiner i stort sett upphört och ersatts med mediumkedjiga och långkedjiga.

Den största användningen av klorparaffinprodukter idag är i smörjmedel, s.k. extended pressure (EP) – tillsats vid rörvalsning, samt i smörjmedel specialapplikationer (högpresionsmekanik). En viss användning förekommer också i färgprodukter för speciella ändamål (takfärg, murfärg, plåtfärg för fartyg).

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Den huvudsakliga spridningen sker idag vid det direkta bruket av produkter som innehåller klorparaffiner samt vid den industriella användningen.

I det senare fallet är det troligt att huvuddelen av klorparaffinerna avskiljs i reningsverket, vilket då innebär att föroreningarna binds i det slam som senare deponeras i tipp. Den oljedimma som bildas vid svarvning och pressning kan innehålla klorparaffiner och eventuellt sugas direkt ut i miljön.

Tidigare publicerade undersökningar

Det finns ett relativt begränsat antal undersökningar gjorda på klorparaffiner i miljöprover. Följande data är ett utdrag av litteraturvärden från rapporter och artiklar.

Uppskattade halter av klorparaffiner i miljöprover.

Estimated concentrations of chlorparaffins in environmental samples.

Matris/ Media	Plats/ Location	Uppskattad halt/ Estimated level	Referens/ Reference
Sediment	Bodensjön	SCCP 6-10ng/gTS MCCP 70 ng/g TS	Ballschmiter (1994)
	Rheinfelden	SCCP 26-60 ng/g MCCP 60-200 ng/g TS	Ballschmiter (1994)
	Rhen	SCCP 60-83 ng/g TS MCCP 145-280 ng/g TS	Ballschmiter (1994)
	Main	SCCP 24-55 ng/g TS MCCP 160-315	Ballschmiter (1994)
	Hamburg	SCCP 16-36 ng/g TS MCCP 130-405 ng/g TS	Ballschmiter (1994)
	L.Ontario	medelvärde SCCP 49 ng/g TS (<7-410)	Marwin et al. (2003)
	L. Hazen	SCCP 4.5 ng/g TS	Tomy et al. (1999)
	L. Ya Ya	SCCP 1.62 ng/g TS	Tomy et al. (1999)
	L.Winnipeg	SCCP 8.04 ng/g TS MCCP 135 ng/g TS	Tomy et al. (1999)
	Fox L.	SCCP 257 ng/g TS	Tomy et al. (1999)
	L. Nipigon	SCCP 18 ng/g TS	Tomy et al. (1999)
	L. Zürich	MCCP 5 ng/g TS	Schmid och Müller (1985)
	Mälaren	Urban bakgrund SCCP 8-63 ng/g TS Urban recipient SCCP 170- 3300 ng/g TS	IVL (2003)
Sediment	Europeiska flodmynningar	<0.5 ng/g – 10.5 ng/g TS	van Zeil (1997)
Biota	Sverige	130 – 4400 ng/g lw	Jansson et al. (1993)
Älg/Moose	Finland, Norge och Sverige	< 20 ng/g ww	Fridén et al. (2004)
Torsklever/ Cod liver	?	SSCP 23-25 ng/g vv MCCP 370-750 ng/g vv	Schlabach et al. (2002)
Luft/ air	Ontario	543 pg/m ³ 1:1 förhållande 5:6 klor	Stern and Tomy (2000)
	Alert	20 pg/m ³ 1:5 förhållande 5:6 klor	
	Lancaster	medelvärde: 319 pg/m ³ , max 1085pg/m ³	Peters et al. (2000)
	Bear Island 2000	1.8-10.6 ng/m ³	Borgen et al. (2002)

Syfte och metod

Syftet med undersökningen var att se om det finns orsak att tro att klorparaffiner kan hittas i den svenska miljön då klorparaffiner är en av de ämnesgrupper som prioriterats inom ramen för vattendirektivet. Studier har bl.a. gjorts vid en tänkbar punktkälla.

Fisk

Prover på fiskmuskel togs av Miljögiftsgruppen vid Naturhistoriska Riksmuseet (NRM). Abborre provtogs vid insjö-, kust och havslokaler som ingår i det Svenska miljöövervakningsprogrammet. Lokala fiskare från Sandviken levererade också abborre från tre lokaler, varav en referensstation med enbart luftpåverkan och två i recipienten till Sandviken.

Luft

Högvolymsprover av gasfas (adsorbent av polyuretanskum, PUF) och partikelfas (glasfiberfilter) provtogs med ITM:s utrustning på en urban station i samarbete med Stockholms Miljöförvaltning (Rosenlundsgatan) och en urban bakgrundsstation (Aspvreten, Nyköping). Prover togs samtidigt på båda platserna under fyra-fem dagar varje månad under ett år. De flesta gasfas- och partikelfasextrakt slogs ihop till ett extrakt, men några analyserades separat för att erhålla uppgift på fördelningen.

Slam

Slamprover på rötat blandslam erhöles från Stockholm Vatten AB från tre reningsverk, Bromma, Loudden och Henriksdal samt från Sandviks eget reningsverk och Sandvikens kommuns reningsverk Hedåsen. Sammanlagt analyserades 7 prover från dessa verk.

Sediment

Samlingsprover av ytsediment (0-2 cm) togs med rörprovtagare (propp-provtagare) i en gradient från Sandvik AB:s industriområde (3 platser), från Gävle hamn och från en referenslokal (samma som Abborre) norr om Sandviken. Samlingsprov från Prästfjärden, Mälaren togs med bottenhuggare. Varje prov utgjordes av samlingsprov av ytsediment från tre punkter, utom för Prästfjärden där endast ett prov togs.

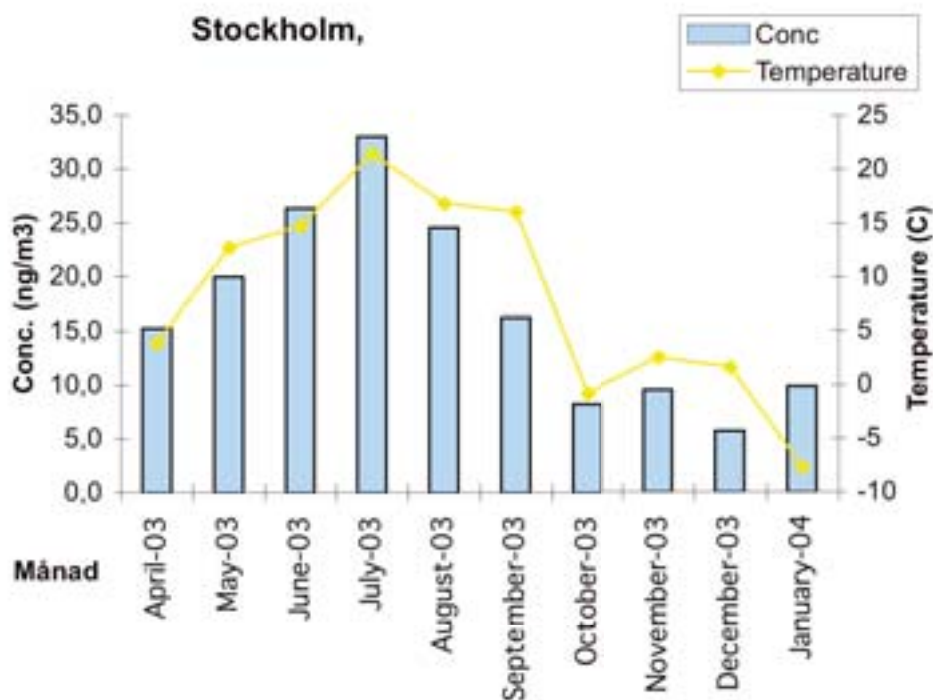
Tallbarr

Ett- och två-årsbarr togs från kanten av tallbestånd på fyra olika avstånd i den huvudsakliga vindriktningen från Sandvik AB.

Resultat

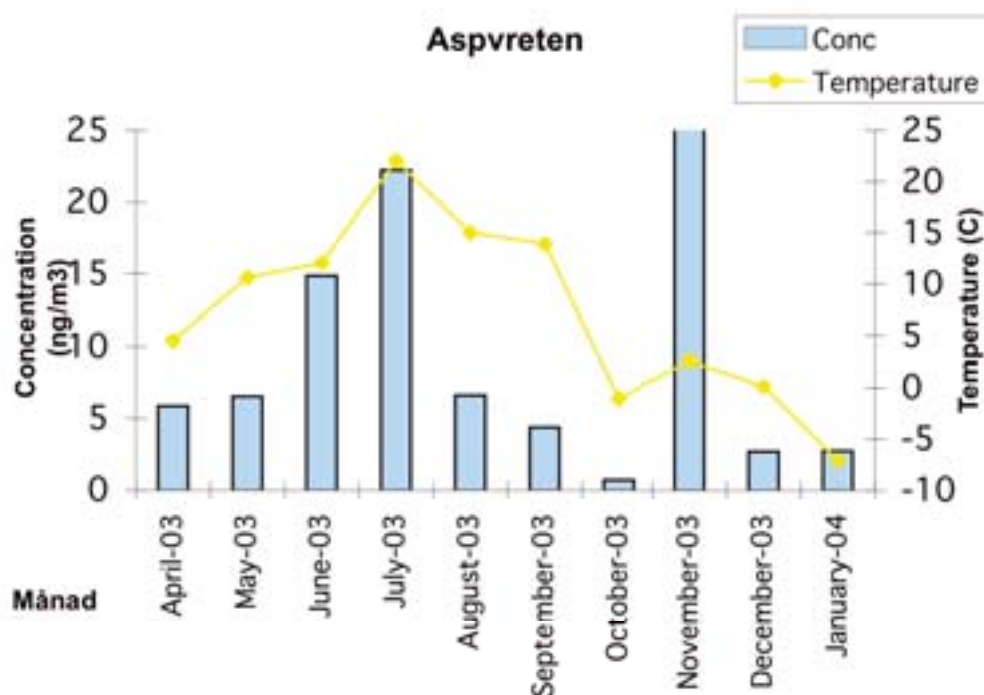
Luft

Luftproverna från urban miljö (Rosenlundsgatan) och urban bakgrundsmiljö (Aspvreten) visade en tydlig årstidsvariation i halten med ett uttalat maximum i halt under tidiga sommarmånaderna. Halten i luftproven från Aspvreten var i allmänhet betydligt lägre än halten i luftproven från Rosenlundsgatan, men klorparaffinprofilen var mer förskjuten mot klorparaffiner med högre kloreringsgrad/längre kolkedjor i än motsvarande prover från Rosenlundsgatan. Halterna i proverna från både Aspvreten och Rosenlundsgatan var betydligt högre än de lufthalter som tidigare rapporterats. Det är f.n. oklart om detta beror på skillnader i beräkningsförfarandet (detektionsmetod och vilken teknisk produkt som använts som referens) eller om det faktiskt är högre halter i luft från de lokaler som ingick i denna studie. Halterna av klorparaffiner i de svenska luftproverna är ca 100 gånger högre jämfört med PCB i luft.



Klorparaffinhalter i luftprover från Stockholm – Rosenlundsgatan.

*Concentrations of chlorinated paraffins in air samples from central Stockholm
– Rosenlundsgatan.*



Klorparaffinhalter i luftprover från Stockholm –Aspvreten (MÖ-station).

Concentrations of chlorinated paraffins in air samples from a background station (Aspvreten).

Fisk

Uppskattade halter av klorparaffiner i fiskprover.

Estimated concentrations of chlorparaffins in fish samples

Plats/ Location	Art/ Species	Uppmätt halt/ Est. conc.	Datum för provtagning/ sampling date
Väderöarna	Sill/ herring	< 2ng/g våtvikt*)	20020905
Utlängan	strömming/ herring	< 2ng/g våtvikt	20021120
Fladen	sill/ herring	< 2ng/g våtvikt	20021111
Harufjärden	strömming/ herring	< 2ng/g våtvikt	20021007
Bysjön, Värmland	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20020903
Kväddfjärden	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20021104
Holmöarna	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20021016
Stensjön, Hälsingland	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20021021
Prästfjärden, Mälaren	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20021002
Hjärtsjön, Småland	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20020829
Sandvik, Sandviken	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20030615
Öjaren, Sandviken	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20030624
Forsbacka, Sandviken	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20030615
Inre fjärden, Gävle	Abborre/ perch	< 2ng/g våtvikt	20030605

*)våtvikt = wet weight

Sediment

Uppskattade halter av klorparaffiner i sedimentprover.

Estimated concentrations of chlorparaffins in sediment samples

Plats/ Location	Uppmätt halt/ Est. conc.	Datum för provtagning/ sampling date
Öjaren, Digerön, Sandviken, bakgrundssjö/ <i>background lake</i>	<8 ng/g TS	200306
Inre fjärden, Gävle	<8 ng/g TS	200306
Storsjön1, Råholmen, Sandviken	<8 ng/g TS	200306
Storsjön2, Råholmen, Sandviken	<8 ng/g TS	200306
Undersediment ca 20 cm ned. /sample at a depth of 20 cm		
Storsjön3, Björnön, Sandviken	<8 ng/g TS	200306
Storsjön4, Sandviksfjärden	Spår <8 ng/g TS	200306
Mälaren 1+2, Prästfjärden	<8 ng/g TS	200309
Mälaren3, Prästfjärden	<8 ng/g TS	200309

Slam

Uppmätta halter av klorparaffiner i slamprover.

Estimated concentrations of chlorparaffins in sludge samples

Plats/ Location	Kommentar/ Comments	Uppmätt halt/ Est. conc.	Datum för provtagning/ Sampling date
Sandvik, sanitärt/ <i>sanitary</i>	endast från sanitärt avlopp vid Sandvik AB, Sandviken	>25µg/g TS	20030615
Sandvik, pressat/ <i>pressed</i>	pressat slam från Sandvik AB, Sandviken	1.2µg/g TS	20030615
Hedåsen, orötat/ <i>unprocessed sludge</i>	slam från hushåll i Sandviken/ <i>nonindu- strial origin Sandviken</i>	0.52µg/g TS	20030615
Hedåsen, rötat/ <i>processed sludge</i>	slam från hushåll i Sandviken/ <i>nonindu- strial origin Sandviken</i>	0.28µg/g TS	20030615
Henriksdal, rötat/ <i>processed sludge</i>	Stockholm	0.29µg/g TS	20030815
Bromma, rötat/ <i>processed sludge</i>	Stockholm	0.23µg/g TS	20030815
Loudden, rötat/ <i>processed sludge</i>	Stockholm	0.30µg/g TS	20030815

Slutsatser

Studien kring den möjliga punktkällan tycks stödja det antagande som gjorts i Sandviks egen undersökning att utsläppen till den akvatiska miljön är små och att de huvudsakligen kommer via luften. Vare sig i sediment eller fisk påträffades mätbara halter över detektionsgränsen. Det går därför inte att säga att provplatserna i recipienten har förhöjda halter jämfört med referensområden. Företagets eget reningsverk mottar dock avloppsvatten som innehåller klorparaffiner eftersom slammet från både den sanitära delen och pressslammet från den industriella delen innehöll förhöjda halter klorparaffiner jämfört med de kommunala reningsverken. Anledningen till att även den sanitära grenen av reningsverket mottar klorparaffiner kan vara att skyddskläder tvättas inom området och detta tvättvatten går till den sanitära grenen av reningsverket. Slammet från reningsverket hade ej någon förhöjd halt jämfört med de tre Stockholmsverkens slam.

EUs riskbedömning för klorparaffiner använde ett PNEC (predicted no effect concentration) baserat på långtidsstudier på invertebrater på 0,5 µg/L för de kortkedjiga och 0,2 µg/L för de mellankedjiga klorparaffinerna. Det som är mest relevant i detta sammanhang är dock troligen PNECsoil, sannolikt för de mellankedjiga klorparaffinerna. Här har 2,12 mg/kg ww använts vid EU:s riskbedömning. Uppmätta halter i slam är i denna ligger i dessa nivåer. Spridning av slammet på åkermark skulle alltså möjligen kunna ge problem, lite beroende på vad halten torrsubstans var i proverna.

Kortkedjiga klorparaffiner är prioriterade inom vattendirektivet. Halter som uppmäts i vattenmiljön i övrigt och eventuellt är över detektionsnivåerna i denna studie är dock långt under kända effektnivåer.

Tallbarrsproverna visade en tydlig gradient av avtagande halter med ökande avstånd från industriområdet. Halten avtog snabbt med avståndet och i de tallbarr från de två mest avlägsna lokalerna (ca 2 km och ca 4 km) kunde inga klorparaffiner detekteras.

I övrigt hittas inga mätbara halter, eller mycket låga halter av klorparaffiner i de prover som undersökts. Uppmätta halter kan antas komma från användning av klorparaffinnehållande produkter. De är så pass låga att de kan inte anses utgöra någon risk för närvarande.

Rekommenderas fler analyser?

Nej.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Av klorparaffinerna är de kortkedjiga, CAS-nr 85535-84-8, klassade i enlighet med EU:s ämnesdirektiv. Klassningen innebär

N	Miljöfarlig
Xn	Hälsoskadlig
Canc3	Cancer, kategori 3
R 40	Möjlig risk för bestående hälsoskador
R 50/53	Mycket giftigt för vattenorganismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Mellankedjiga klorparaffiner, CAS-nr 85535-85-9, är f.n inte klassade. Storbritannien har i sitt riskbedömningsarbete kommit fram till ett förslag till klassning:

N	Miljöfarligt
R50/53	Mycket giftig för vattenorganismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R64	Kan skada spädbarn under amningsperioden
R66	Upprepad kontakt kan ge torr hud eller hudsprickor

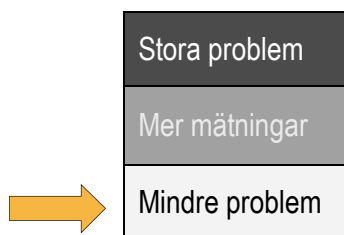
Långkedjiga klorparaffiner är ej klassade.

Data från Kemiska Ämnen 11.0

Data from Kemiska Ämnen 11.0

Kedjelängd/ chain length	LC ₅₀ Fisk/ fish 96h	LD ₅₀ Oralt råtta/rat orally	LC ₅₀ Inhalerat råtta/ rat inhalation 4h	BCF	Log P _{ow}	Nedbrytbarhet/ degradation
C10-13	>5000 mg/l Art: löja	>4000 mg/kg kroppsvikt	>3.3 mg/l	574-7273	4.4-8.0	0% bryts ned på 28 dygn (OECD 301B)
C14-17	>5000 mg/l Art: Alburnus alburnus	>4000 mg/kg kroppsvikt			5.5 - >6	90% nedbrutet efter 10 dygn (OECD 301B)

Helhetsbedömning



Referenser

- Ballschmiter, K. (1994) Determination of short and medium chain length chlorinated paraffins in samples of water and sediment from surface water. Universität Ulm. Abt. Analytische Chemie und Umweltchemie, May 10 (In German)
- Borgen, A., Schlabach, M. Christensen, G. och Skotvold, T. (2002) (Dioxin 2002), Polychlorinated Alkanes in Ambient Air from Bear Island. In: Organohalogen Compounds vol 59, 303-306
- Campbell, I. och McConnell, G. (1980) Chlorinated paraffins and the environment. 1. Environmental occurrence. Environ. Sci. Technol., 14, 1209-1214.
- Fridén U., Jansson B., och Parlar H., (2004), "Photolytic clean-up of biological samples for gas chromatographic analysis of chlorinated paraffins", Chemosphere 54, 1079-1083.
- IVL (2003) WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. Rapport B1538.
- Jansson B, Andersson R, Asplund L, Litzén K, Nylund K, Sellström U, Uvemo U-B, Wahlberg K, Wideqvist U, Odsjö T och Olsson M, (1993), "Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment", Environ Toxicol Chem 12, 1163-1174.
- Kemiska Ämnen 11.0 (2005) Prevent.
- Marvin, C. H.; Painter, S.; Tomy, G. T.; Stern, G. A.; Braekevelt, E.; Muir, D. C. G.; Environ. Sci. Technol. (2003); Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in Lake Ontario sediments, 37(20); 4561-4568.
- Peters, A., Tomy, G., Jones, K., Coleman, P., Stern, A. (2000), Occurrence of C10-C13 polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom. Atmospheric Environment, 34, 3085-3090.

- Sandvik AB (2001) Klorparaffiner. Användning samt möjligheter att minska förbrukning och emissioner av klorparaffiner vid AB Sandvik Steel, 2001-05-14
- Schlabach, S., Mariussen, E. Borgen, A., Dye, C., Enge, E-K, Steinnes. E., Green, N., och Mohn, H. (2002) Kartlegging av bromerte flammehemmere og klorerte paraffiner. NILU-rapport 62/2002 (ISBN: 82-425-1411-9)
- Schmid, P.P., Müller, M.D. (1985) Trace level detection of chlorinated paraffins in biological and environmental samples, using gas chromatography/mass spectrometry with negative-ion chemical ionization. J.Assoc. Off. Anal. Chem. 68(3), 427-430.
- Stern, G.A. och Tomy, G. (2000) An Overview of the Environmental Levels and Distribution of Polychlorinated Paraffins. In: Organohalogen Compounds, Vol. 47, pp. 135-138.
- Tomy, G.T.; Stern, G.A; Lockhart, L and Muir, D.C.G. (1999) Occurrence of C10-C13 polychloro-n-alkanes in Canadian and Mid-latitude Arctic lake sediments. Environ. Sci. & Technol., 33, 2858-2863
- van Zeil, H. (1997) Report of the results of the one-off survey DIFFCHEM. Oslo and Paris Commissions, report SIME 97/6/1-E.

Conclusions

The study concerning the possible point source appears to support the assumption that has been made in the company's own investigation that emissions to the aquatic environment are low and that the principal emission pathway is via the atmosphere. However, the company's own treatment plant receives wastewater containing chlorinated paraffins, since the sludge from the sanitary part and the press sludge from the industrial part of the plant both contained elevated concentrations of chlorinated paraffins compared with the municipal sewage treatment plants.

The pine needle samples showed a clear gradient of diminishing concentrations with increasing distance from the industrial area. The concentration declined rapidly with the distance, and no chlorinated paraffins could be detected in the pine needles from the two most distant localities (about 2 km and 4 km).

Otherwise, no measurable concentrations, or very low concentrations, of chlorinated paraffins were found in the tested samples. The measured concentrations can be assumed to stem from use of products containing chlorinated paraffins. They are so low that they cannot be considered to pose any risk to the aquatic environment at present.

Spreading of sewage sludge on farmland could possibly cause problems, depending on the dry matter concentration in the samples, since the concentration of chlorinated paraffins in sludge appears in some cases to be close to the predicted no effect concentration (PNEC) for soil.



Limonen är både en naturligt förekommande och syntetiskt framställd terpen. Ämnet finns bland annat i citrusfrukter och fänkål. Limonener är mycket giftiga för vattenorganismer. Syntetiska limonener används t.ex. vid tillverkning av avfettnings- och rengöringsmedel.

Limonen

Limonene

CAS-nr:
Limonen 138-86-3
d-Limonen 5989-27-5
l-Limonen 5989-54-8



Screeningen utförd av	IVL, Svenska Miljöinstitutet AB
År	2004
Var finns rapporten?	IVL rapport B1642

Fakta / Facts

Limonen används som ersättning för klorerade kolväten och andra lösningsmedel, och i avfettningsmedel, rengöringsmedel för elektronik och i färg, smak- och luktnedel i mat, rengöringsmedel och parfymer. Limonener är klassade som miljöfarliga, irriterande, brandfarliga, och mycket giftiga för vattenlevande organismer.

Limonene is used as a substitute for chlorinated hydrocarbons and other solvents, as well as in degreasers, cleaners for electronics, and in colourants, odourants and flavourings in foods, detergents and perfumes. Limonenes are classified as hazardous to the environment, irritating, flammable, and highly toxic to aquatic organisms.

Bakgrund

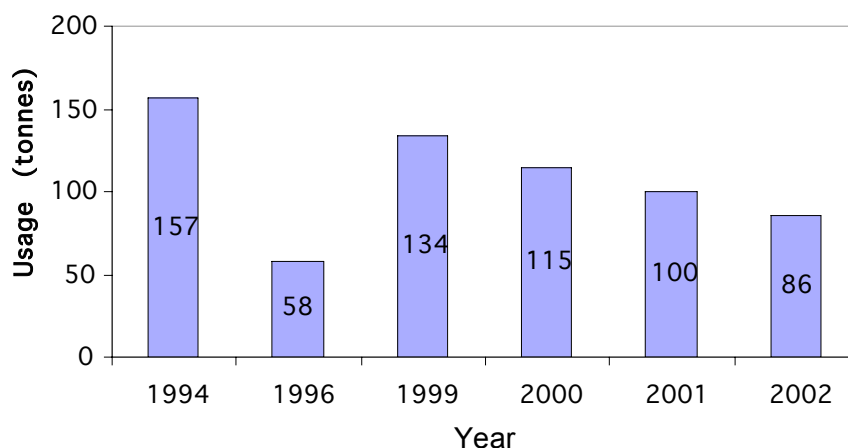
Limonen är en naturligt förekommande och syntetiskt framställd terpen. Ämnet förekommer som de två optiska isomerer, d- och l-limonen, samt som dipenten, som är en blandningen av de två isomererna. Detta avsnitt beskriver studier som genomförts av d-limonen, då det är denna som är naturligt förekommande och därmed även finns mest information kring.

Limonen bildas naturligt och avges till atmosfären från vissa träd och buskar. Det förekommer även bland annat i skal från citrusfrukter, dill, kummin, fänkål, selleri och terpentin.

Industriellt används det som ersättning för klorerade kolväten och andra lösningsmedel, avfettningsmedel, rengöringsmedel för elektronik och i färg. Föreningen används även som smak- och luktmedel i mat, rengöringsmedel och parfymer. (Cicads, WHO 1998)

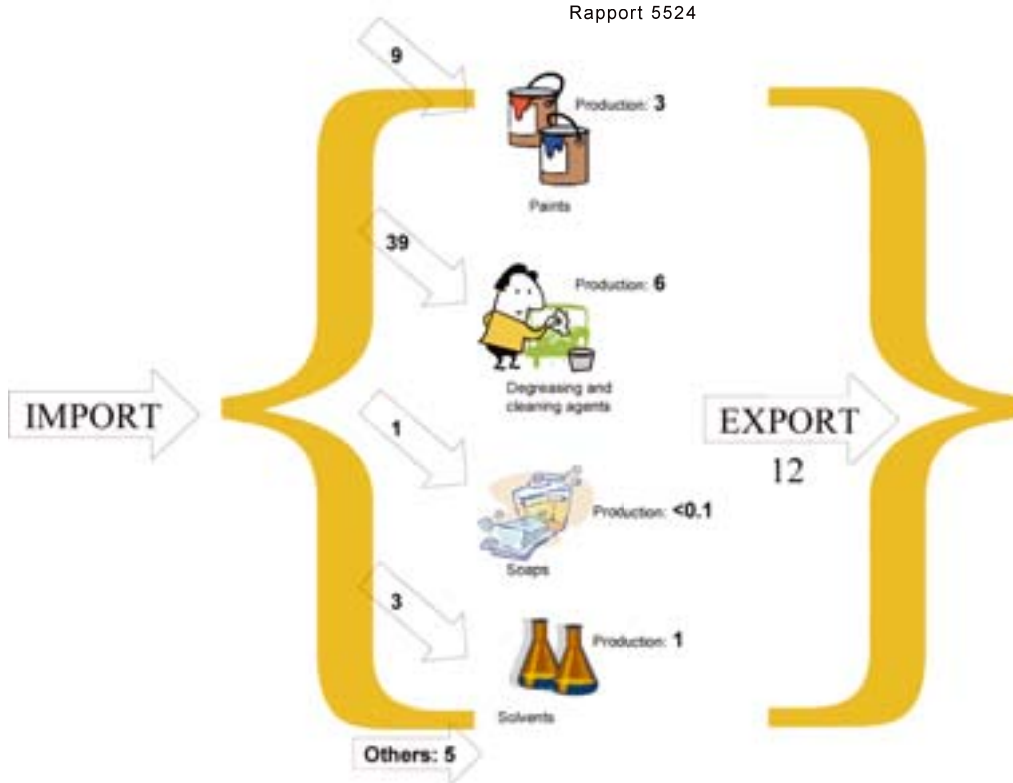
Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Limonen framställs i Sverige och importeras till en liten mängd som ren limonen. Under 1999 framställdes cirka 260 ton i Sverige och importen uppgick till 6 ton enligt Produktregistrets statistik. Enligt SCB:s statistik importerades 19 ton. Detta är en uppskattning baserad på att importen av terpentin och att limonen ingår med 3 % i terpentin. Mängden limonen i kemiska produkter som importerades under 1999 uppgick till 57 ton. Under 1999 exporterades 12 ton limonen i produkter. De produkter som importeras och tillverkas i Sverige av limonen är avfettnings- och rengöringsmedel, färger, spädnings- och lösningsmedel, hudrengöringsmedel (tvål), samt övrigt. Enligt Produktregistrets statistik innehöll 171 produkter limonen under 1999, varav 39 var tillgängliga som konsumentprodukter. (KEMI, Produktregistret 2003).



Användning av d- och l-limonen i Sverige, exklusiv export.

Use of Limonene (l and d) in Sweden, excluding exports (SPIN, 2004).



Flöde av limonene i kemiska produkter i Sverige 1999 (ton).

Flow of limonene in chemical products in Sweden in 1999 (tonnes) (KemI, 2004)

Med hjälp av EQC-modellen uppskattades spridningen av limonene i miljön (Mackay et al., 1996). Ett utsläpp av 1000 kg/h antogs. Det är uppenbart att persistensen för limonene är låg (<1 månad). Vid steady state⁸ kommer limonen att återfinnas främst i det medium där det släppts ut. Största mängden limonen släpps ut till luft och det är där de största mängderna kan antas återfinnas.

Resultat från EQC-modellering av limonen. Tabellen visar hur många procent som antas återfinnas i olika medier vid steady-state.

Results from EQC modelling of limonene, using emission rates of 1000 kg/h. The table shows the percentage distribution of limonene in a generic environment at steady state.

Emission medium	Percentage in air	Percentage in water	Percentage in soil	Percentage in sediment	Persistence (h)
Air	99	<0.5	1	<0.5	0.44

⁸ Steady state – Dynamisk jämvikt, process-stabilitet. Motriktade *processer* som balanserar varandra, t.ex. vatten som rinner i och ur en sjö så att ytan hålls konstant.

Tidigare publicerade undersökningar

Den huvudsakliga källan till allmänhetens exponering är via maten, där ett beräknat medelvärde för exponering är 0,1 mg/kg kroppsvikt per dag. Detta bedöms inte utgöra någon risk för hälsan (Cicads, WHO 1998).

Flertalet mätningar har visat att allmänheten även exponeras för limonen i inomhusluft. Halterna varierar dock stort, även beroende på årstid med högre halter på vintern. Litteratordata visar på variationer mellan 2 – 480 µg/m³. Medelintaget från inom- och utomhusluft har beräknats till 10 och 0,1 µg/kg kroppsvikt per dag. (Cicads, WHO 1998).

Exponering sker även via hudkontakt med hushållsprodukter som innehåller limonen. Denna exponering bedöms vara låg jämfört med exponering via inandning. (Cicads, WHO 1998).

Medium	Plats/ location	Uppskattad halt/ estimated concentration	Referens/ reference
Luft/ air	Barrskog/ forests	1–10 µg/m ³	Strömvall 1992
Luft/ air	Tätort/ urban	n.d. - 32 µg/m ³	Cicads, WHO 1998
Luft/ air	Nära punktkällor/ close to point sources	1.7 - 240 mg/m ³	Cicads, WHO 1998
Grundvatten/ groundwater	Nära punktkällor/ close to point sources	1 - 130 µg/l	Cicads, WHO 1998
Ytvatten/ surface water	Förorenat vatten/ contaminated water	590 - 1 600 ng/l	Cicads, WHO 1998
Vatten och packis/ water and ice	Antarktis/ Antarctic	15 - 20 ng/l	Cicads, WHO 1998
Jord/ soil	Nära punktkällor/ close to point sources	Upp till 920 mg/kg / up to 920 mg/kg	Cicads, WHO 1998
Sediment	Nära punktkällor/ close to point sources	105-807 ng/kg	Cicads, WHO 1998

Syfte och metod

Undersökningens huvudsakliga syfte var att se vilka halter av icke-naturligt producerat limonen som släpps ut i miljön. Strategin för provtagning var att identifiera tänkbara punktkällor och viktiga transportvägar.



Ett antal luft, vatten och sedimentprover togs för att uppskatta den naturliga bakgrunds-koncentrationen av limonen och eventuell långväga transport. För att uppskatta diffus påverkan togs luft- och slamprover i urbana områden.

Föutom detta valdes två tänkbara punktkällor ut för mätningar, dels en pappersmassefabrik som kan tänkas släppa ut terpenener, dels en anläggning för juicetillverkning.

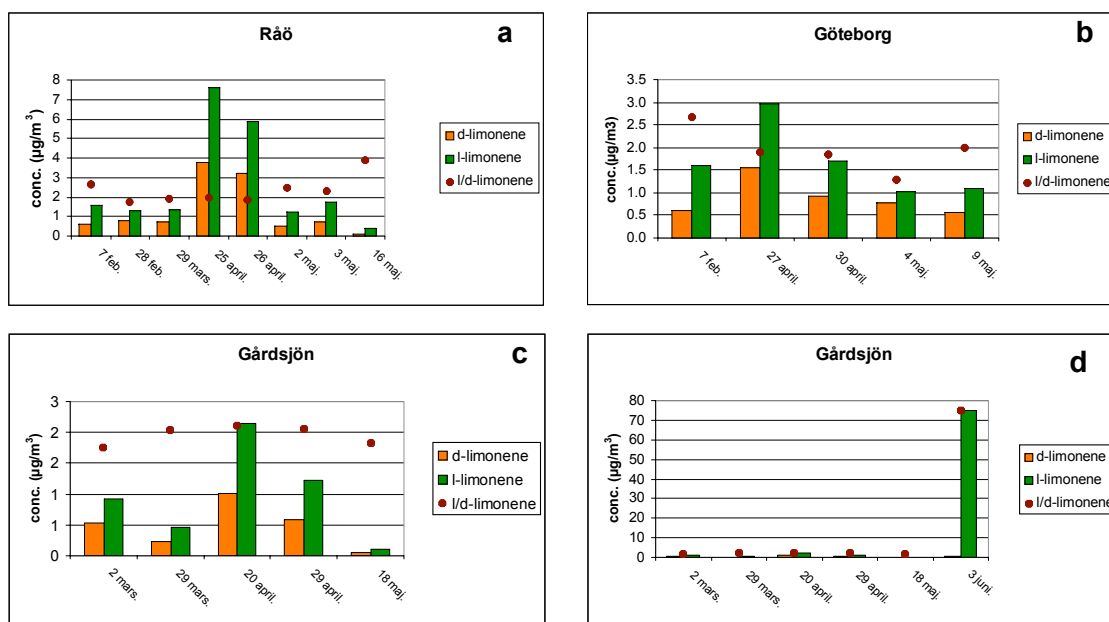
Platser där bakgrundprover tagits.

Background sampling stations for air ("luft"), sediment and water ("vatten").

Resultat

Luft

Under vintern och våren 2005 togs prover vid Råö, Gårdsjön och i centrala Göteborg för att uppskatta bakgrundshalter, spridning i halter och förhållandet mellan d-och l-limonen. De flesta uppmätta halterna låg mellan 0,5 och 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ för d-limonen och 1 och 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ för l-limonen.



Variation över tid av halter av limonen i luft vid Råö, centrala Göteborg och Gårdsjön.

Seasonal variation in limonene concentrations in air at Råö, central Göteborg and Gårdsjön.

Vatten och sediment vid bakgrundslokaler

Vattenprover togs vid Råö och Gårdsjön vid 5 olika tillfällen under våren 2005. Inga prover från Råö och endast några prover från Gårdsjön innehöll några detekterbara halter av limonen.

Inga av de sedimentprover som togs i Östersjön innehöll några detekterbara halter av limonen.

Slam

Slamprover från tre olika reningsverk togs för att belysa diffus spridning av limonen. Reningsverken som valdes ut var Henriksdal, Eslöv och Floda vilka också ingår i det nationella övervakningsprogrammet. Detekterbara halter av såväl d- som l-limonen hittades i alla fall. Förhållandet mellan d- och l-limonen var annorlunda i Henriksdal jämfört med de andra reningsverken vilket kan tyda på olika typer av påverkan från användningen av olika limonen-innehållande produkter.

Uppmätta halter av limonen i slam från reningsverk.

Concentrations of limonene in sludge from sewage treatment plants.

Plats/ Location	d-limonene Conc. (ng/g TS)	l-limonene Conc. (ng/g TS)	d+l-limonene Conc. (ng/g TS)	Ratio l/d- limonene
Henriksdal	150	350	500	2.3
Eslöv	560	310	870	0.55
Floda	82	70	150	0.85

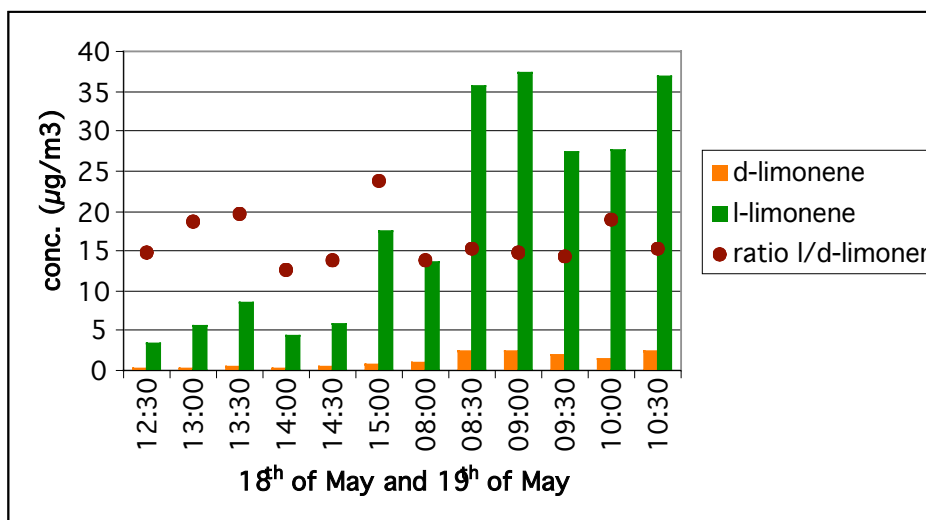
Halter i närheten av punktkällor – pappersmassefabrik

Inga detekterbara halter av limonen hittades i vatten i närheten av fabriken. Däremot kunde mätbara nivåer detekteras i luft och i en damm där avloppsvatten samlades och återcirkulerades. Förhållandet mellan l- och d-limonen i sediment var 2,2.

Halter av limonen i sediment i damm i närheten av en möjlig punktkälla

Limonene concentrations in sediment sample from a wastewater pond close to a paper-mill.

Datum/ date	Antal prov/ Number of samples	Plats/ location	d-limonene Conc. (µg/l)	l-limonene Conc. (µg/l)	Sum d+l-limonene
05-05-18	1	Aerated waste- water pond	120	270	390



Halter av limonen i luft i närheten av pappersmassefabrik.

Limonene concentrations in air close to a paper mill.

Kvoten mellan l- och d-limonen var 15-24 i luft vid fabriken, vilket skiljer sig från Råö och Pallas där den var omkring 2. Orsaken till detta är att barrskog främst innehåller l-limonen.

Alla luftprover i närheten av fabriken visade på förhöjda halter av limonen i förhållande till bakgrundprover. Förhållandet mellan l- och d-limonen var omkring 9 i dessa prover.

Den 18:e maj gjordes mätningar 1 km söder om och 1 km norr om massafabriken. Vid måttillfället var det sydliga vindar. Bägge proverna uppvisade d-limonenhalter på cirka 0,2 µg/m³, medan l-limonenhalten var 0,8 µg/m³ i söder och 0,18 µg/m³ i norr. Det ger ett förhållande mellan l- och d-limonen på 1,6 söder om och 3,7 norr om fabriken. Detta tyder på en viss påverkan från fabriken.

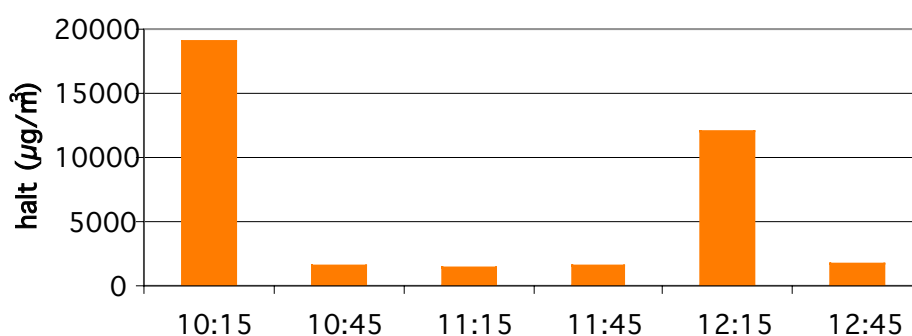
Halter i närheten av punktkällor – juicefabrik

Det fanns apelsinskal i det avloppsvatten där prover togs, så det inte underligt att halterna av limonen var höga. Halterna av limonen i luft varierade mycket över tiden och speglar troligen hur frukt hanterades under dagen.

Halter av limonen i avloppsvatten från juicefabrik

Limonene concentrations in wastewater sample from a juice factory

Typ av prov/ matrix	d-limonene Conc. (µg/l)	l-limonene Conc. (µg/l)	d+l-limonene Conc. (µg/l)	Ratio l/d- limonene
Wastewater	70	350	420	5



Halter av d-limonen i luft utanför den öppna dörren till fruktlagret i fabriken.

d-Limonene concentrations outside the open door to the fruit storage room at different times.

Slutsatser

Det är uppenbart att det finns en viss påverkan på miljön från användning av produkter som innehåller limonen eller vid industriell användning av limonen. L-limonen finns naturligt i barrskog och mätningar i bakgrundsluft ger en uppfattning om hur kvoten mellan l- och d-limonen är naturligt. Att kvoten mellan l- och d-limonen varierar så mycket som det gör tyder på en viss påverkan från mänsklig verksamhet.

Halterna är dock så pass låga att det inte finns någon orsak att genomföra ytterligare mätningar.

Rekommenderas fler analyser?

Nej.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Limonener är klassade som miljöfarliga, irriterande, brandfarliga, och mycket giftiga för vattenlevande organismer, R10 Xi R 38 R43 N R 50-53 (KIFS 2001:3).

I Arbetsmiljöverkets hygieniska gränsvärdeslista, AFS 2000:3 anges nivågränsvärdet för limonen till 150 mg/m³ (25 ppm) och korttidsvärdet till 300 mg/m³ (50 ppm). Gränsvärdet sattes 1990.

Data från Kemiska Ämnen 11.0

Data from Kemiska Ämnen 11.0

Ämne/ Substance	LC ₅₀ Fisk/ fish 96h	LD ₅₀ Oralt råtta/ rat orally	BCF	Log P _{ow}	Annan information/ other information
l-limonen	0.7 mg/l	4400 mg/kg kroppsvikt	660.69		-
d-limonen	0.7 mg/l Art: Amerikansk elritsa	4400 mg/kg kroppsvikt	660.69	4.23	ADI *) 0-1.5 mg/kg (1993).

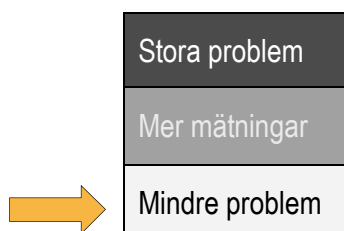
*) ADI = Acceptabelt dagligt intag/ acceptable daily intake

Ekotoxikologiska data för limonen.

Ecotoxicological data for limonene (Cicads, WHO, 1998)

Daphnia (zoo plankton)	Fathead minnow (fish)
mg/L	mg/L
EC ₅₀ 0.4	LC ₅₀ 0.702

Helhetsbedömning



Referenser

- Cicads, WHO 1998. Limonene, Concise international chemical assessment document; 5. WHO, www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad05.htm
- Hazardous Substances Data Base, HSDB. Sökningar gjorda på HSDB
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> under 2003-2005.
- Kemi Produktregistret (2003) Uppgifter hämtade från Kemikalieinspektionens hemsida statistik från Produktregistret. Oktober 2003.
- KemI. (2004) Kemikalieinspektionen: Flödesanalyser
<http://www.kemi.se/Kemi/Kategorier/Statistik/Statistik/1024309989.html> 2004-02-27 till 2004-04-20
- KIFS 2001:3. Kemikalieinspektionens Författningssamling, 2001:3.
- Kemiska Ämnen 11.0 (2005) Prevent
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson S. och Cowan, C.E. (1996). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. Environ. Toxicol. Chem. Vol. 15 pp 1627-1637.
- SPIN (2004) Nordiska rådets databas över förbrukning av kemiska produkter och ämnen
<http://www.spin2000.net>. Sökningar genomförda under juli till oktober 2003.
- Strömvall, K. (1992) Terpenes emitted to air from forestry and the forest industry. Doctoral thesis in Chemical Environmental Science, Chalmers University of Technology.

Conclusions

Limonene occurs in the rind of citrus fruits and in spices such as dill, caraway, fennel and celery. It is also formed naturally and is emitted to the atmosphere from certain trees and bushes.

In order to estimate the degree of anthropogenic impact, the ratio between l- and d-limonene was estimated. l-limonene is found naturally in pine needles and measurements of background air provide an idea of the natural ratio between l- and d-limonene. The fact that the ratio between l- and d-limonene varies as much as it does between different media indicates some impact of human activities.

The concentrations of limonene that have been measured in air, water and sewage sludge are, however, so low that there is no reason to perform further measurements.

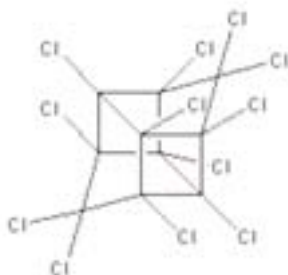


Mirex har använts som insektsmedel mot bland annat myror, och även ingått i flamskyddsmedel. Ämnet är mycket svårnedbrytbart.

Mirex

Mirex

CAS nr: 2385-85-5



Screeningen utförd av	IVL, Svenska Miljöinstitutet AB
År	2004
Var finns rapporten?	IVL rapport B 1621

Fakta / Facts

Mirex har använts som insekticid för bekämpning av bland annat eldmyror, och även ingått i flamskyddsmedel. Ämnet är mycket långlivat, svårnedbrytbart, bioackumulerande och har potential för långväga atmosfärisk transport. Det finns med på Stockholms konventionens lista över persistenta organiska ämnen som ska fasas ut.

Mirex has been used as an insecticide for control of e.g. fire ants, and has also been a constituent of flame retardants. The substance is very persistent, poorly degradable, bioaccumulative and has a potential for long-range atmospheric transport. It is included on the Stockholm Convention's list of persistent organic pollutants to be phased out.

Bakgrund

Mirex har använts som insekticid för bekämpning av bland annat eldmyror, och även ingått i flamskyddsmedel. Det har under senare år även använts i flamskyddsmedel till bl.a. plast, elektronik och färg. Mirex är mycket långlivat, svårnedbrytbart och bioackumulerande. I Sverige har det använts som insekticid.

Vid miljökonferensen i Rio de Janeiro 1992 beslutade FN-organet UNEP att göra slut på spridning och användning av de tolv värsta persistenta organsiska ämnen, de så kallade ”dirty dozen”, varav mirex var ett av de tolv ämnena. Vid Stockholmskonventionen 2001 undertecknades detta avtal, där över 100 länder har enats om en eliminering av ämnena. Sverige har därmed ett förbud mot användning av mirex som finns klassat som cancerogent, kategori 3, miljöfarligt, reproduktionstoxiskt, hälsofarligt, farligt vid hudkontakt och förtäring samt mycket giftigt för vattenorganismer, Canc3, n, Repr3, R21/22-40-62-63-64-50/53 (KIFS 2001:3).

I USA och Kanada är ämnet förbjudet sedan 1 december, 1977 och efter 30 juni, 1978 fick inte ämnet säljas, distribueras eller användas i USA. För delstaten Florida finns en riktlinje för högsta halt i dricksvatten 0,1 µg/l.

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

De nivåer av mirex som finns i omgivningsmiljön idag härrör troligen dels från tidigare användning, och dels från långväga källor. Mirex är svårnedbrytbart och sprids långväga genom partiklar i luften som förs till marken via torr- och våtdeposition. Mirex sprids även via partiklar i vatten, som förs med strömmar innan sedimentering sker. Främsta mekanismen för att få bort mirex från luften är via våt- och torrdeposition, som alltså kan ske långt från utsläppskällan.

Mirex har en låg mobilitet i jord, vilket också var det område där ämnet använts mest historiskt – som bekämpningsmedel inom jordbruket.

Tidigare publicerade undersökningar

En mängd amerikanska undersökningar har påvisat mirex i fisk, i olika koncentrationsnivåer, varav de flesta i storleksordningen µg/gram (HSDB).

Mirex har påträffats i sediment i Lake Ontario till nivåer från vid detektionsgränsen till 62 µg/kg, upp till 100 km från en misstänkt föroreningskälla, i en undersökning från 1983. Mirex har även detekterats i sediment från Niagarafloden till en medelkoncentration av 12 µg/kg, i en undersökning från 1983 (HSDB).

I en undersökning från 1984 detekterades Mirex i halter upp till 2,6 ng/l i vatten från Niagara-floden. Mirex har detekterats i dricksvatten i en studie från 1978 med koncentrationer varierande från under detektionsgränsen upp till 437 ng/l i Syd Carolina, USA (HSDB).

Uppmätta halter av mirex i olika typer av miljöprover.

Measured concentrations of mirex in various matrices in the environment.

Typ av prov/ Type of sample	Plats/Site	Uppmätt halt/ Measured concentration	Referens/ Reference
Vatten/ Water			
(µg/L)			
Water	USA, after application, 1973	0.0001	WHO, 1984
Pond water	USA, after application, 1974	0.2 and 0.53	WHO, 1984
Rural drinking water	USA, 1978	nd – 0.44	WHO, 1984
Biota (mg/kg)			
Baltic herring	Bothnian Bay	0.00048 (lw)	Strandberg et al., 1998
Baltic herring	Bothnian Sea	0.0014 (lw)	Strandberg et al., 1998
Perch	Bothnian Bay	0.0008 (lw)	Strandberg et al., 1998
Perch	Bothnian Sea	0.0014 (lw)	Strandberg et al., 1998
Ale wife	Lake Ontario 1976 - 2000	0.19-0.01 (ww)	Makarewicz et al., 2003
Yellow perch	Lake Ontario 1976 - 2000	0.08-0.001 (ww)	Makarewicz et al., 2003
Zooplankton	Lake Ontario 1976 - 2000	0.0035 – 0.0002 (ww)	Makarewicz et al., 2003
Fish	Lake Ontario	Up to 0.27 (ww)	WHO, 1984
Livsmedel/ Foodstuffs			
(mg/kg)			
Beef	USA (Area where mirex has been used)	mean: 0.026 (lw)	WHO, 1984
Fish and other aquatic organisms	USA (area with high levels in sediment)	nd – 0.97 (ww)	WHO, 1984
Others (mg/kg lipid weight)			
Human milk	Canada	0.002- 0.02215 (lipid)	WHO, 1984



Provtagning för bakgrundsprover.
Background sampling stations.

Syfte och metod

Syftet med undersökningen var att se om mirex finns i detekterbara halter i den svenska miljön. Inga direkta punktkällor för utsläpp av mirex har hittats i Sverige. Strategin för provtagningen var därför att se om det finns några diffusa utsläpp och om det finns någon mätbar långdistans-transport av ämnet. För att mäta eventuell diffus spridning togs prover från tre reningsverk i Stockholm samt ett sedimentprov.

Resultat

Mirex hittades inte i några av de analyserade proverna.

Detektionsgränserna för luft var 0,1 - 6 pg/m³, för deposition 0,5 - 1,2 pg/m³, för sediment och slam 5 - 30 ng/g dw och för biologiska prover 2 - 6 ng/g lw.

Uppmätta halter av Mirex i miljöprover.

Measured concentrations of mirex in environmental samples.

Plats/ Location	Medium	Datum/Date	Uppskattad halt/ Estimated conc.
Råö	Luft/Air	Jan- Nov 2004	<0.4 pg/m ³
Pallas	Luft/Air	Jan- Nov 2004	<1 pg/m ³
Råö	Deposition	Jan- Nov 2004	<0.6 ng/m ² * day
Pallas	Deposition	Jan- Nov 2004	<0.5 ng/m ² * day
Östersjön	Sediment	Höst/Autumn 2004	<4 ng/g dw
Stockholm/Gälnan	Sediment	Okt 2004	<3 ng/g dw
Östersjön	Sill/Herring	Höst/Autumn 2004	<2 - 6 ng/g lw
Bottenviken	Sill/Herring	Höst/Autumn 2004	<2 - 6 ng/g lw
Henriksdal	Slam/Sludge	Nov 2004	<18 ng/g dw
Eslöv	Slam/Sludge	Dec 2004	<24 ng/g dw
Stockholm/Urban	Luft/Air	Nov 2004	<6 pg/m ³
Stockholm/Urban	Deposition	Nov 2004	<0.7 ng/m ² * day
Stockholm/city	Sediment	Vår/Spring 2002	<20 ng/g dw

Slutsatser

Mirex hittades inte i något av de analyserade proverna. Resultaten tyder på att det inte finns några pågående mätbara utsläpp eller nedfall av mirex till den svenska miljön.

Rekommenderas fler analyser?

Nej.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Data från Kemiska Ämnen 11.0:

LD₅₀ Oralt råtta: 235 mg/kg kroppsvikt

LD₅₀ Dermalt råtta: >2000 mg/kg kroppsvikt

LD₅₀ Dermalt kanin: 800 mg/kg kroppsvikt

LC₅₀ Fisk 96h: >100 mg/l Art: *Oncorhynchus mykiss*

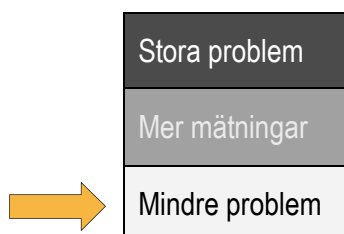
Log P_{ow}: 6,89

Möjlig cancerframkallande hos människa, IARC grupp 2B

Cancerframkallande, EG-kategori 3.

Ämnet har eller kan ha hormonstörande verkan.

Helhetsbedömning



Referenser

Hazardous Substances Data Base, HSDB. Sökningar gjorda på HSDB

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

under 2003 och 2005.

Kemi Produktregistret 2003. Uppgifter hämtade från Kemikalieinspektionens hemsida statistik från Produktregistret. Oktober 2003.

KIFS 2001:3. Kemikalieinspektionens Författningssamling, 2001:3.

Kemiska Ämnen 11.0 (2005) Prevent

Makarewicz, J. C., Damaske, E., Lewis T. W. och Merner, M.(2003) Trend analysis reveals a recent reduction in mirex concentrations in Coho (*Oncorhynchus kisutch*) and Chinook (*O. tshawytscha*) salmon from Lake Ontario. *Environmental Science and Technology*. 37:1521-1527.

- Strandberg, B., Strandberg, L., van Bavel, B., Bergqvist, P.-A., Broman, D., Falandysz, J., Näf, C., Papakosta, O., Rolff C. och Rappe, C. (1998) Concentrations and Spatial Variations of Cyclodienes and Other Organochlorines in Herring and Perch from the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* 217, 143-154
- WHO (1984) Environmental Health Criteria 44. Mirex. International Programme on Chemical Safety.

Conclusions

Use of mirex is banned in Sweden. It has been used as an insecticide for control of e.g. fire ants, and in recent years also in flame retardants in plastics, electronic equipment and paints. Mirex is very persistent, poorly degradable and bioaccumulative. It has been used in Sweden as an insecticide.

Mirex was not found in any of the analyzed samples. The results suggest that there are no ongoing measurable emissions or deposition of mirex to the Swedish environment.

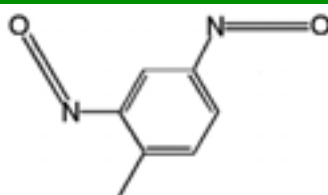


Isocyanater används huvudsakligen för framställning av polyuretanplaster och förekommer i bl.a. i skumplast.

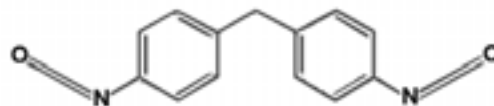
Isocyanater

Isocyanates

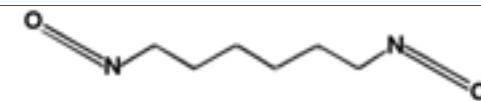
Toluendiisocyanat (TDI) CAS nr 584-84-9, 91-08-7, 26471-62-5



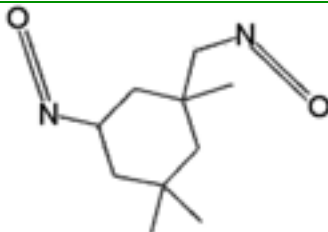
Metylendifenylidiisocyanat (MDI) CAS nr 101-68-8, 5873-54-1, 2536-05-2



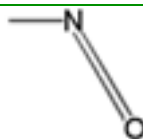
Hexametylendiisocyanat (HDI) CAS nr 822-06-0



Isoforondiisocyanat (IPDI) CAS nr 4098-71-9



Metylisocyanat (MIC) CAS nr 624-83-9



Screeningen utförd av IVL, Svenska Miljöinstitutet AB
År 2004
Var finns rapporten? IVL rapport B1640

Fakta / Facts

Isocyanater används vid tillverkning av plasten polyuretan. Isocyanater kan orsaka hälsoproblem i form av allergiska besvär och irritation på luftvägar och hud.

Isocyanates are used in the manufacture of polyurethane. Isocyanates can cause health problems in the form of allergic reactions and irritation of the airways and skin.

Bakgrund

Isocyanater är en grupp kemiska föreningar som används vid tillverkning av plasten polyuretan (PUR). PUR har använts från slutet av 1930-talet och framåt och innehåller flera ämnen som är hälso- och miljöfarliga, däribland isocyanater. Isocyanater har uppmärksammats främst för att de kan orsaka astma och andningsbesvär. Det färdiga materialet innebär ingen hälso- eller miljöfara, annat än vid nedbrytning av materialet, som kan ske mekaniskt eller vid höga temperaturer ($>150^{\circ}\text{C}$) (VTU, 1999).

Den stora gruppen av isocyanater kan delas in i undergrupper beroende på isocyanatens kemiska struktur, där man skiljer på aromatiska och alifatiska isocyanater (VTU 1999). Egentligen syftar ordet isocyanat på den kemiska gruppen NCO-. De isocyanater som används vid PUR-tillverkning har oftast två isocyanatgrupper, och benämns därför diisocyanater.

Polyuretan har flera olika användningsområden eftersom materialet kan ges en mängd olika egenskaper – mjukt, hårt, poröst, segt, hög/låg vattenabsorption. Det används t.ex. inom bilindustrin, för ytbehandling, i möbler och madrasser, som förpackningsmaterial och för konstruktion. PUR-plasten används inom dessa områden som bland annat bindemedel i limmer, lack eller tätningsmedel, skumplast och gjutningsmedel (VTU, 1999).

Huvudsakliga emissionskällor, typ av spridning och volymer

Isocyanater används huvudsakligen för framställning av polyuretanplaster. Ungefär 95% av all diisocyanat används till framställning av polyuretan (PUR). Isocyanater och diisocyanater tillverkas inte i Sverige.

Diisocyanater är utgångsmaterialet för tillverkning av allt från relativt hårda produkter som lack och lim till mjukare produkter som gummiråvara samt skummade produkter till möbler, bilinredningar eller isolering. Andra användningsområden är som bindemedel, gjutmassor och tätningsmedel. Totalt finns isocyanater i ca 1000 produkter.

Omsättningen av diisocyanater ökar, dvs det framställs mer och mer polyuretanprodukter. Huvudsakligen sex diisocyanater används i Sverige; difenylmetandiisocyanat MDI, toluendiisocyanat TDI, isoforondiisocyanat IPDI, hexametylendiisocyanat HDI och dicyklohexylmetan-diisocyanat HMDI. De vanligaste är TDI och MDI. De två diisocyanaterna svarar för över 90% av totala förbrukningen av diisocyanater. Totalt förbrukas ca 10 000 ton/år (år 2000).

Under 2001 var 168 produkter som innehöll TDI anmälda till produktregistret, varav 25 var tillgängliga som konsumentprodukter. Förutom detta var 346 produkter som innehöll MDI anmälda till produktregistret, varav 53 var tillgängliga som konsumentprodukter. (KEMI, Produktregistret 2003).

Tidigare publicerade undersökningar

Isocyanater förekommer främst i arbetsmiljön, där de kan orsaka hälsoproblem i form av allergiska besvär och irritation på luftvägar och hud. I omgivningsmiljön är nedbrytningen snabb och långväga transport bedöms ej förekomma. Luftburna isocyanater kan förekomma som förorening i närheten av industriella punktutsläpp, varför detta kan innebära ett hälsoproblem i de fall bostäder finns i närheten. I övrigt är det främst nedbrytningsprodukter från isocyanater som förekommer i omgivningsmiljön, vilka då består av svårslösligt ureaderivat som bildas genom hydrolys. Då hydrolysen bedöms ske relativt snabbt borde förekomsten av ureaderivat vara högre i närheten av industriella punktutsläpp än på längre avstånd.

Tio dagar efter en olycka där 13 ton toluendiisocyanat (TDI) läckt ut till mark kunde TDI identifieras i marken. Efter sex år fanns endast polyurea från TDI kvar i marken. (HSDB). TDI har även uppmätts i nivåer av 100 – 17 700 µg/m³ i prov från skorstensrök från industri där polyuretanskum tillverkas, (EHC 75, WHO 1987).

Syfte och metod

Undersökningens huvudsakliga syfte var att avgöra i vilken omfattning isocyanater släpps ut i miljön.

Provtagningsplatser. *Sampling locations*

Källor/ <i>Sources</i>	Mätpunktens placering/ <i>sampling location</i>		
	Lovart/ <i>windward</i> , Antal prov/ <i>number</i> <i>of samples</i>	Läsida/ <i>leeside</i> , Antal prov/ <i>number</i> <i>of samples</i>	Övrigt/ <i>other</i> , Antal prov/ <i>number</i> <i>of samples</i>
Tillverkning av mjuka skummade polyuretanprodukter. <i>Production of foamed polyurethane products</i>	1	3	-
Lackering mm av entreprenad-maskiner/ <i>painting</i>	1	3	-
Småindustriområde, flera verkstäder för reparation av bilplåtskador och flera verkstäder för bilglasbyten/ <i>small-scale industry</i>	1	3	-
Storstad, nära centrum/ <i>urban area</i>	-	-	4
Gjuteri, frånluftskanal/ <i>foundry</i>	-	-	4

Väderleken och särskilt luftfuktigheten kan påverka isocyanaterna. Därför noterades väderleken i samband med mätningarna.

Väderleken i samband med mätningarna/
Weather conditions during the measurements

Källor/ sources	Datum/ date	Temp., °C	Vindriktning, vindhastighet/ wind	Övrigt/ other
Tillverkning av mjuka skummade polyuretanproduk- ter. <i>Production of foamed polyurethane products</i>	2005-04-06	+12	V, 6 m/s	Torr väderlek
Lackering mm av entrepre- nadmaskiner/ <i>painting</i>	2005-02-25	-3	N, 4 m/s	Torr väderlek
Småindustriområde, flera verkstäder för reparation av bilplåtskador och flera verkstäder för bilglasbyten/ <i>small-scale industry</i>	2005-02-03	+2	V, 2 m/s	-
Storstad, nära centrum/ <i>urban area</i>	2005-01-26	+2	V 2 m/s	Fuktigt

Resultat

Inga diisocyanater (DI) och metylisocyanat (MIC) påträffades. Däremot kunde isocyanasyra (ICA) detekteras i flera prover på läsidan, men aldrig lovart mätobjekten. Mätningarna från gjuteriet visar att isocyanatsyra (ICA) kan emitteras från en industri.

Mätresultat, isocyanater/ *Summary of results*

Källor	Mätpunktens placering, uppmätt halt, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, detekterad isocyanat		
	Lovart	Läsida	Övrigt
Tillverkning av mjuka skummade polyuretanprodukter/ <i>Production of foamed polyurethane products</i> Mätningen utförd för- och eftermiddagen/ <i>measurements in the morning and afternoon</i> 2005-04-06	nd	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA nd	-
Lackering mm av entreprenadmaskiner/ <i>painting</i> Mätningen utförd eftermiddagen/ <i>measurements in the afternoon</i> 2005-02-25	nd	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA	-
Småindustriområde, flera verkstäder för reparation av bilplåtskador och flera verkstäder för bilglasbyten/ <i>small-scale industry</i> Mätningen utförd eftermiddagen/ <i>measurements in the afternoon</i> 2005-02-03	nd	nd nd nd	-
Storstad, nära centrum/ <i>urban area</i> Mätningen utförd för- och eftermiddagen/ <i>measurements in the morning and afternoon</i> 2005-01-26	-	-	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA nd. nd 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA
Gjuteri, frånluftskanal/ <i>foundry</i> De tre första proverna tagna eftermiddagen 2004-09-12 och det sista provet eftermiddagen 2005-01-27/ <i>sample 1-3 2004-09-12 in the afternoon.</i> <i>Sample 4 2005-01-27 in the afternoon</i>	-	-	0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ICA

nd= not detected

ICA= isocyanatsyra/ isocyanic acid

Inga isocyanater kunde detekteras i bakgrundsproverna medan över 50% av proverna på läsidan innehöll låga men fullt detekterbara halter ICA. Resultaten är mycket överraskande, särskilt mot bakgrund av tidigare erfarenheter från arbetsmiljö där ICA inte ens kunde detekteras några meter från källan. Ytterligare mätningar bör genomföras för att kontrollera de nu erhållna resultaten, där även fler bakgrundsvärden bör ingå.

Halterna i frånluftskanalen på gjuteriet är relativt låga, möjligen skulle ICA kunna påvisas i ett immisionsprov taget parallellt med sista provet. Det mest troliga är att även då är emissionen för låg för att kunna påvisas i immisionsprov utanför fabriken.

Slutsatser

Diisocyanater kan inte påvisas i något prov. Det mest positiva är att de mer toxiska diisocyanaterna inte kunde hittas i proverna.

Enligt mätresultaten är det möjligt att ICA ofta kan förekomma utanför anläggningar som använder isocyanater i sin produktion och i urban miljö. Detta resultat är oväntat och bör kontrolleras med nya mer omfattande mätningar. Det är dock tveksamt om det är miljöövervakningens ansvar att genomföra sådana mätningar då de uppmätta halterna trots allt är långt under eventuella effektnivåer.

Rekommenderas fler analyser?

Nej, inte inom miljöövervakningens ram.

Vilka koncentrationer har effekt i miljön?

Isocyanater kan orsaka allergi vid inandning och hudexponering. Vid inandning blir slemhinnorna lätt irriterade. Isocyanater orsakar även astma. På senare tid har nya fakta framkommit som tyder på att även hudkontakt med isocyanater kan orsaka astma. Om man blir allergisk mot isocyanater kvarstår allergin för resten av livet. Hälsoeffekterna skiljer sig mellan olika isocyanater. Bland annat är flera diisocyanater mer toxiska än monisocyanater. I djurförsök är TDI cancerframkallande.

Under fem år i Sverige (1992-1996) anmäldes 120 personer som sjuka på grund av yrkesmässig exponering för isocyanater till ISA (Informationssystemet om arbetsskador). Över 60% hade luftrörsbesvär, över 10% hudbesvär och ca 10% hade både luftrörs- och hudbesvär. De sjuka kom huvudsakligen från byggbranschen, tillverkning av motorfordon och verkstäder för bilplåtskadereparationer.

Toluendiisocyanat, CAS-nr 584-84-9, finns med på klassificeringslistan och är klassat som cancerogent, mycket giftigt, mycket giftigt vid inandning, irriterande, Canc3 R40 T+ R26 Xi R36/37/38 (KIFS 2001:3). Enligt AFS 2000:3 är nivågränsvärdet 0,04 mg/m³ (0,005 ppm) och takgränsvärdet 0,07 mg/m³ (0,01 ppm). Gränsvärdena är satta 1984.

Metylendifenylidiisocyanat är klassat som hälsoskadligt, farligt vid inandning, irriterande, irriterar ögonen, andningsorganen och huden samt kan ge allergi vid inandning och hudkontakt, Xn R20 Xi R36/37/38 R42/43 (KIFS 2001:3). Enligt AFS 2000:3 är nivågränsvärdet 0,05 mg/m³ (0,005 ppm) och takgränsvärdet är 0,1 mg/m³ (0,01 ppm). Gränsvärdena är satta 1984.

Hexametylendiisocyanat är klassat som giftligt, irriterande, kan ge allergi vid inandning och hudkontakt, T R23 Xi R36/37/38 R 42/43 (KIFS 2001:3). Inget hygieniskt gränsvärde är satt för hexametylendiisocyanat.

Isoforondiisocyanat är klassat som miljöfarligt, giftigt, irriterande, hälsoskadligt, giftigt för vattenorganismer, T R23 Xi R36/37/38 R42/43 N R51-53 (KIFS 2001:3). Enligt AFS 2000:3 är nivågränsvärdet 0,05 mg/m³ (0,005 ppm) och takgränsvärdet 0,09 mg/m³ (0,01 ppm). Gränsvärdena är satta 1981.

Metylisocyanat är klassat som extremt brandfarligt, giftigt, irriterande, F+ R12 T R23/24/25 Xi R36/37/38 (KIFS 2001:3). Inget hygieniskt gränsvärde är satt för metylisocyanat. Hantering av isocyanater i arbetslivet är reglerat i Arbetsmiljöverkets föreskrift Härdplaster, AFS 1996:4, likaså gäller föreskriften Kemiska Arbetsmiljörisker AFS 2000:4.

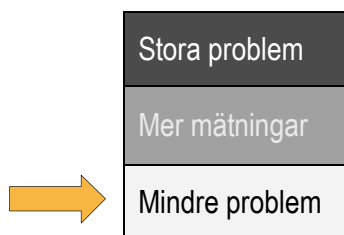
Verksamheter som hanterar isocyanater i större mängder omfattas av Lag, förordning och föreskrifter om åtgärder för att förebygga och begränsa följderna av allvarliga kemikalieolyckor SFS 1999:381, SFS 1999:382, SRVFS 1999:5 och AFS 1999:5.

Data från Kemiska Ämnena 11.0

Data from Kemiska Ämnena 11.0

Ämne/ Substance	LC ₅₀ Fisk/ fish 96h	LD ₅₀ Oralt råtta/rat orally	LC ₅₀ Inhalerat råtta/ rat inhalation 4h	BCF	Log P _{ow}	Nedbrytbarhet/ degradation
Toluendiisocyanat (TDI)	164 mg/l Art: Amerikansk elritsa	5800 mg/kg kroppsvikt	0.10 mg/l	151.3 6	0.21	0% bryts ned på 28 dygn OECD 302C
Metylendifenylidiisocyanat (MDI)	-	9200 mg/kg kroppsvikt	-	2089	-	-
Hexametylendiisocyanat (HDI)	62.2 mg/l Art: Guldid	710 mg/kg kroppsvikt	0.150 mg/l	57.54	1.08	-
Isoforondiisocyanat (IPDI)	1.8 mg/l Art: Leuciscus idus	4.825 mg/kg kroppsvikt	0.123 mg/l	912.0 1	4.75	68% bryts ned på 28 dygn OECD 301E
Metylisocyanat	-	51.5 mg/kg kroppsvikt	0.01 mg/l	-	-	-

Helhetsbedömning



Referenser

- Arbetskyddsstyrelsen, ASS (2000) Arbetskyddsstyrelsens mätprojekt 1997 – 1999. Isocyanater. Rapport 2000:9, Jan Olof Norén, Arbetskyddsstyrelsen, 2000.
- EHC 75, WHO 1987. Environmental health criteria 75, Isocyanater. International programme on chemical safety, WHO 1984.
- Hazardous Substances Database, HSDB. Sökningar gjorda på HSDB
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>, under tiden juli till oktober 2003.
- Kemikalieinspektionen Produktregistret (2003) Uppgifter hämtade från Kemikalieinspektionens hemsida statistik från Produktregistret. Oktober 2003.
- Kemiska Ämnen 11.0 (2005), Prevent.
- KIFS 2002:3. Kemikalieinspektionens författningssamling, KIFS 2002:3. Kemikalieinspektionen 2002.
- Volvo Tekniska Utveckling, VTU (1999) Isocyanathandbok. Volvo Teknisk Utveckling AB, avdelningen för miljövetenskap, 1999.

Conclusions

The more toxic diisocyanates could not be detected in the samples, which were taken outside of various plants. According to the measurement results, however, it is possible that isocyanic acid can occur frequently outside plants that use isocyanates in their production and in the urban environment. This result is unexpected and should be checked by means of new and more extensive measurements. But it is doubtful whether it is the responsibility of the environmental monitoring scheme to perform such measurements, since the measured concentrations are far below possible effect levels.

Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön?

RAPPORT 5524

NATURVÅRDSVERKET

ISBN 620-5524-0

ISSN 0282-7298

Resultat från Miljöövervakningens Screeningprogram 2003 – 2004

Miljöövervakningen är sedan ett antal år kompletterad med ett screeningprogram. Syftet med screeningundersökningarna är att mäta halter i miljön och eventuell risk för human exponering av kemikalier som inte finns med i miljöövervakningens tidsserier. Då mäts ett eller flera utvalda ämnen vid ett eller ett par tillfällen under ett år på olika ställen i landet och i olika typer av material som t.ex. avloppsvatten, fisk eller luft.

I den här rapporten sammanfattas resultaten från screeningprogrammet under 2003–2004. Rapporten innehåller en översikt av den kunskap som finns om de ämnesgrupper som studerats, var de finns och hur de används. Den ger också rekommendationer till om, och i så fall hur, dessa ämnen ska övervakas i framtiden.