

Bromerade flamskyddsmedel i avloppsslam

- analyser från 50 reningsverk i Sverige

Bromerade flamskyddsmedel i avloppsslam

- analyser från 50 reningsverk i Sverige

Institutet för tillämpad miljöforskning,
Stockholms universitet, 106 91 Stockholm

Kerstin Nylund, Malin Haglund, Daniel Berggren, Amelie Kierkegaard,
Alison Allan, Lilleor Asplund och Cynthia de Witt

NATURVÅRDSVERKET FÖRLAG

Beställningsadress
Naturvårdsverket
Kundtjänst
SE-106 48 Stockholm, Sweden
Tfn: 08-698 12 00
Fax: 08-698 15 15
Internet-hemsida: www.naturvardsverket.se
Miljöbokhandeln: www.miljobokhandeln.com

ISBN 91-620-5188-1.pdf
ISSN 0282-7298

Naturvårdsverket

Förord

Bromerade flamskyddsmedel används för att motverka brand i bl.a. plast, textilier och gummi. Inga sådana medel tillverkas i Sverige. Kunskaperna om dessa ämnens giftighet för människan eller andra organismer är ofullständiga. Många bromerade flamskyddsmedel är naturfrämmande, svårnedbrytbara och fettlösliga; egenskaper som de delar med de klassiska miljögifterna PCB, DDT etc. Enligt ett av de miljömål, Giftfri miljö, som riksdagen antagit bör halterna av naturfrämmande ämnen i den yttre miljön vara noll.

Att bromerade flamskyddsmedel numera återfinns spridda i såväl den inre som yttre miljön ger därför anledning till oro. Under senare år har man t.ex. noterat att halterna av flera sådana ämnen ökar i bröstmjolk.

Naturvårdsverket har låtit Institutet för tillämpad miljöforskning analysera ett antal bromerade flamskyddsmedel i slam från ett 50-tal avloppsreningsverk.

Undersökningen gjordes främst för att undersöka om spridningen av dessa ämnen från samhället till den yttre miljön följde något mönster, t.ex. om stora reningsverk skiljer sig från små eller industribelastade verk från icke industribelastade.

Det finns endast få tidigare mätningar av bromerade flamskyddsmedel i slam. Den här redovisade undersökningen ger därför inte besked om hur halterna i slam har ändrats med tiden. För detta krävs att undersökningen upprepas om ett antal år.

Förekomsten av långlivade, naturfrämmande ämnen i vår omgivning bör alltid ge anledning till oro. Sådana ämnen bör inte förekomma någonstans. Det gäller självfallet även för bromerade flamskyddsmedel i slam. Vi tror emellertid att förekomsten av dessa ämnen just i slam inte är det allvarligaste problemet; åtminstone inte när det gäller människors hälsa. Skälet härtill är att dessa ämnen är mycket svårslösliga i vatten och att grödors benägenhet att ta upp sådana ämnen är mycket liten. Vi tror sålunda att avloppsslam endast bidrager obetydligt till människans exponering för bromerade flamskyddsmedel.

Undersökningen har bekostats av Naturvårdsverket och VA-forsk med bidrag från Lantbrukarnas Riksförbund.

Stockholm i juni 2002
Naturvårdsverket

Sammanfattning

Flamskyddsmedel såsom polybromerade difenyletrar (PBDE), hexabromcyklododekan (HBCD) och tetrabrombisfenol A (TBBPA) används i plast, gummi och textilier för att förhindra uppkomst av brand. I tidigare analyserade slamprover (1997-98) från flera reningsverk i Stockholm fanns mätbara halter av PBDE (BDE 47, 99, 100 och 209), TBBPA och HBCD. Slam från reningsverk återspeglar vilka kemikalier som finns i bruk i samhället. Mot bakgrund av dessa resultat ansåg Naturvårdsverket det nödvändigt att genomföra en större undersökning för att få en mer heltäckande bild av situationen. För att uppnå detta valdes ett 50-tal reningsverk ut, från storstäderna, Stockholm, Göteborg och Malmö, från några orter med industrier som misstänks använda bromerade flamskyddsmedel och ett antal reningsverk av olika storlek slumpmässigt fördelade över landet.

Halterna av lägre bromerade PBDE låg på ungefär samma nivå i alla slamprover, vilket tyder på ett diffust läckage från produkter och varor till reningsverken. Den ursprungliga källan till det diffusa läckaget är sannolikt en teknisk pentaBDEprodukt. Frånvaron av direkta punktkällor kan förklaras av att den tekniska pentaBDE-produkten håller på att fasas ut inom EU och att Sverige inte längre importerar denna.

I några fall kunde högre halter av BDE 209, HBCD och TBBPA påvisas i slam från några reningsverk med kända eller misstänkta punktkällor. Den relativt jämna förekomsten av BDE 209 och HBCD i de övriga proverna tyder även här på ett diffust läckage från varor och produkter. För TBBPA är bilden svårare att tolka. Det finns en tendens till lägre halter i slam från större reningsverk jämfört med slam från medelstora och små. Förekomsten av TBBPA i slam beror av allt att döma i huvudsak på diffust läckage, men även andra faktorer kan ha betydelse. I övrigt fanns inget samband vare sig mellan halterna av bromerade flamskyddsmedel i slam och reningsverkets storlek, eller mellan halterna och var i landet reningsverket ligger.

Resultaten tyder på att det finns minst fyra tekniska produkter som används/har använts i samhället - lägre bromerade PBDE (teknisk pentaBDE), dekaBDE, TBBPA och HBCD. Eftersom det inte finns någon korrelation i halter mellan de olika typerna av tekniska produkter tyder detta på att de används oberoende av varandra. Detta i sin tur innebär att man inte kan analysera slam för enbart en typ av bromerade flamskyddsmedel för att beräkna halten av de övriga.

Summary

Flame retardants such as polybrominated diphenyl ethers (PBDE), hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) are used in plastics, rubber and textiles. Sewage sludge samples from several sewage treatment plants (STP) in Stockholm collected in 1997-98 contained measurable amounts of PBDE (BDE 47, 99, 100 and 209), HBCD and TBBPA. Sludge is a reflection of what is being used in society. Based on these results, the Swedish Environmental Protection Agency initiated a larger study to determine the extent of the problem in all of Sweden. Fifty STPs were chosen for study, including those in Stockholm, Gothenburg and Malmö, several from cities or towns with industries that could be point sources and a number of STPs of different sizes randomly scattered around the country.

Concentrations of lower brominated PBDEs were fairly similar in all sewage sludge samples, indicating diffuse leaching of these from products into wastewater streams. The original source is probably a technical pentaBDE product. The lack of point sources for this product is probably a result of the phasing out of pentaBDE in the EU and the fact that Sweden no longer imports such products.

In several cases, higher concentrations of BDE 209 (DeBDE), HBCD or TBBPA were found in sludge samples from some STPs with known or suspected point sources. Otherwise, BDE 209 and HBCD concentrations didn't vary much between STPs indicating diffuse leaching of these from products into wastewater streams. For TBBPA, the picture is less clear as there is a tendency for large STPs to have lower concentrations than mid-size and small STPs. TBBPA in sludge is probably due to diffuse leaching but other factors may also play a role. Aside from these exceptions, there were no correlations seen between concentrations of brominated flame retardants in sludge and the size of STP or between concentrations and where in Sweden the STP was located.

These results indicate that at least four technical flame retardant products have been or are being used in Sweden – lower brominated PBDE (technical pentaBDE), decaBDE, TBBPA and HBCD. No correlations were seen in the concentrations of the different flame retardants compared to each other indicating that they are used independently of each other. This means that it is not possible to analyze sludge for one technical product and then calculate the concentrations of the others.

Innehållsförteckning

FÖRORD	3
SAMMANFATTNING	5
SUMMARY	6
INTRODUKTION	9
MATERIAL OCH METODER	10
Val av reningsverk	10
Provtagning av slam	10
Kemisk analys	11
Kemikalier	11
Gaskromatografi/Masspektrometri (GC/MS)	12
Extraktions- och upprengningsmetod: PBDE, HBCD, DeBDE, DeBB och TBBPA	12
Neutralfraktion	13
Fenolfraktion	13
Kvantitering	13
Kommentarer	14
Kvalitetssäkring	14
RESULTAT OCH DISKUSSION	14
Halter av olika bromerade flamskyddsmedel i slam från 50 ARV i Sverige angivna i ng/g torrsvikt.	15
Halter av olika bromerade flamskyddsmedel i slam från 50 ARV i Sverige angivna i ng/g våtvt.	17
Halter i relation till reningsverkens storlek	19
Halter i relation till var reningsverken finns i landet	35
SLUTSATSER	41
BILAGA 1	42

Introduktion

Flamskyddsmedel används i plast, gummi och textilier för att förhindra uppkomst av brand. Polybromerade difenyletrar (PBDE) används som additiva flamskyddsmedel i bl.a. plast, textilier och elektronik och har visat sig vara allmänt spridda i den yttre miljön. Hexabromcyklododekan (HBCD) används som additivt flamskyddsmedel i t.ex. isolerande frigolitskivor och textilier. Tetrabrombisfenol A (TBBPA) används som reaktivt flamskyddsmedel (d.v.s. den binds kemiskt in i plasten) främst i kretskort.

De polybromerade difenyletrarna utgör huvudkomponenter i tre tekniska produkter med mellan 4 och 10 bromatomer per molekyl: *pentaBDE* (som innehåller främst tetra-, penta- och hexaBDE), *oktaBDE* (främst hexa-, hepta- och oktaBDE) och *dekaBDE* (innehåller förutom dekaBDE även små mängder okta- och nonaBDE). Vid bromering av difenyleter kan man teoretiskt åstadkomma 209 olika föreningar (kongener). Kongenerna numreras efter ökande bromeringsgrad. Till de lågbromerade hör BDE 47, BDE 99, BDE 153 och BDE 154 (tetra- till hexaBDE) och till de högbromerade räknas bl.a. BDE 209 (dekaBDE). Under de senaste årtiondena har det skett en förskjutning i tillverkning och användning mot högre bromerade flamskyddsmedel, som t.ex. dekaBDE. PBDE, TBBPA och HBCD produceras inte i Sverige men importeras, dels i form av kemikalier, men framförallt som halvfabrikat av plast och i färdiga varor såsom TV-apparater, datorer, elektronisk utrustning och möbler. 1999 uppskattades världsproduktionen av tekniska PBDE-produkter till 8 500 ton pentaBDE, 3 800 ton oktaBDE, 54 800 ton dekaBDE, 121 000 ton TBBPA och 16 000 ton HBCD.

I tidigare analyserade rötslamsprover (1997-98) från flera reningsverk i Stockholm fanns mätbara halter av PBDE (BDE 47, 99, 100 och 209), TBBPA och HBCD. I proverna fanns även BDE 153 och 154 men dessa kvantiterades inte. Sammansättningen och de relativa mängderna av BDE 47, 99, 100, 153 och 154 i rötslamsproverna var i stort sett likt en teknisk pentaBDE produkt. Även de högre bromerade difenyletrarna liknade en teknisk dekaBDE produkt. Dekabrombifenyl (BB 209) detekterades också i rötslamsproverna men kvantiterades inte. Den är huvudkomponent i tekniska *dekaBB* produkter som fram till hösten 2000 fortfarande producerades och användes i Europa.

Slam från reningsverk återspeglar vilka kemikalier som finns i bruk i samhället. Slam används till viss del som jordförbättringsmedel. För vissa organiska miljögifter och metaller finns gränsvärden framtagna. För slam som ska spridas på åkermark får dessa inte överskridas.

Mot bakgrund av resultaten från den tidigare studien då bromerade flamskyddsmedel detekterades i slam från några av reningsverken i Stockholm, ansåg Naturvårdsverket det nödvändigt att genomföra en större undersökning för att få en mer heltäckande bild av situationen. För att uppnå detta valdes ett 50-tal reningsverk ut, från storstäderna, Stockholm, Göteborg och Malmö, från några orter med industrier som misstänks använda bromerade flamskyddsmedel och ett antal reningsverk av olika storlek slumpmässigt fördelade över landet.

Material och metoder

Val av reningsverk

Vid tidpunkten för uppdraget hade SCB (Statistiska Centralbyrån) avslutat en sammanställning över hur mycket slam varje avloppsreningsverk (ARV) i Sverige producerade under 1998. Efter kontakt med Anders Widell (NV) och Gunnar Brånvall (SCB) fick ITM en lista med information om varje reningsverks storlek, antal anslutna personekvivalenter, producerad mängd slam, kontaktpersoner m.m.. Baserat på detta underlag gjordes följande urval: Reningsverk från Stockholm (Bromma, Loudden, Himmerfjärden, Henriksdal, Käppala), Göteborg (Ryaverket) och Malmö (Sjölundaverket, Klagshamnsverket) skulle ingå. Dessutom valdes 7 reningsverk ut med kända/misstänkta utsläppskällor. Dessa var Borås (Gässlösa) – textilindustrier som har använt olika bromerade flamskyddsmedel, Ronneby (Bräkne-Hoby) – elektronikskrotningsanläggning, Bengtsfors – tidigare bilklädselmontering, Klippan – TBBPA användare, Norrköping (Slottshagen) – HBCD användare, Trollhättan (Arvidstorp) – bilindustri och Jönköping (Simsholmen) – bildemontering. Med hjälp av listan, rangordnades alla reningsverk storleksmässigt baserat på antalet anslutna personekvivalenter. Dessa grupperades i tre storlekar, *stora* - fler än 75 000 anslutna, *medelstora* - 20-75 000 anslutna och *små* - mindre än 20 000 anslutna. Varje grupps procentuella andel av det totala beräknades, se tabell 1 nedan.

Baserat på dessa procentsatser, beräknades hur många reningsverk av varje storlek som borde tas ut för att få ett representativt urval. De 15 utvalda reningsverken ovan, var fördelade så att 8 st. ingick i gruppen *stora* reningsverk, 4 st. i gruppen *medelstora* samt 3 st. i den minsta storleksgruppen. Eftersom bidraget till gruppen *stora* reningsverk redan var procentuellt fler än genomsnittet togs inga fler reningsverk ut i denna grupp. Ytterligare 2 *medelstora* och 33 *små* reningsverk togs ut genom ett slumpmässigt urval. Detta urval gjordes genom att varje reningsverk fick ett eget nummer i ett Excel-ark varvid en slumpgenerator valde ut nummer på ett slumpvist och oberoende sätt. Reningsverken prickades in i en Sverigekarta för att kontrollera att de var spridda över hela landet. Två stycken togs bort för att de låg mycket nära ett tredje reningsverk, och i stället valdes två nya på samma slumpvisa sätt.

Tabell 1. Val av reningsverk

Storlek (antal anslutna)	% av alla ARV	Antal som borde tagits ut	Antal redan utvalda	Antal slumpmässigt utvalda	Summa
> 75 000	5	3	8	0	8
20 000-75 000	13	6	4	2	6
< 20 000	82	41	3	33	36
Totalt	100	50	15	35	50

Provtagning av slam

De 50 reningsverken kontaktades för att bekräfta att de ville delta i undersökningen. Alla tackade ja. Bruna 100-ml glasburkar diskades och sköljdes sedan med ren aceton på ITM före utskick. Två glasburkar skickades till varje reningsverk för provtagning tillsammans med provtagningsanvisningar enligt Naturvårdsverkets rapport 3829,

”Provtagnings- och analysmetoder i slam”. Eftersom de små reningsverken inte kunde göra samlingsprover över ett helt år vilket anges i rapporten, uppmanades de att ta ut så representativa prover som möjligt, t.ex. från rötammaren. Varje reningsverk fyllde i ett formulär där de angav hur många primärprov som ingick i slutprovet, var i processen slammet togs m.m. Information om de olika reningsverken och dess provtagning finns i bilaga 1.

Proverna märktes vid ankomsten till ITM och lagrades i en frys vid -20°C . En burk av varje slamprov behölls för arkivering.

Kemisk analys

Följande ämnen har bestämts i slamproverna vid ITM.

2,2',4,4'-TeBDE	BDE 47
2,2',4,4',5-PeBDE	BDE 99
2,2',4,4',6-PeBDE	BDE 100
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE 153
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	BDE 154
DeBDE	BDE 209
Tetrabrombisfenol A	TBBPA
Hexabromcyklododekan	HBCD
DeBB	BB 209
2,2',4,4',5,5',6'-HxBB	BB 153 *

(* analys av två slamprov, resultat redovisas senare som bilaga till rapporten).

Kemikalier

Lösningsmedel som användes var aceton (SupraSolv, Merck), n-hexan (LiChrosolv, Merck), 2,2,4-trimetylpentan (HPLC kvalitet, Lab-Scan Ltd.), dietyleter (HPLC kvalitet, Lab-Scan Ltd.) och diklormetan (LiChrosolv, Merck). Kemikalier som användes var svavelsyra (98%, BDH), natriumklorid (Analytical grade, Merck) och fosforsyra (Analytical grade, Merck), natriumhydroxid (tabletter, Akzo Nobel). Millipore-vatten användes utan ytterligare rening. För kvantitering av HBCD (Michigan Chemical, St.Louis, MI, USA), BDE209 (Dow chemicals, FR-300BA) och BB 209 användes tekniska blandningar. BDE 47, 99, 100, 153, 154 kvantiterades mot enskilda kongener (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.). Dechlorane (f.d. Hooker Chemical Corp., idag Occidental Chemicals, Dallas, TX, USA) användes som internstandard, liksom 3,3',5'-tribrom-5-klorbisfenol A (TrBCBPA) som syntetiserats av Institutionen för Miljö kemi vid Stockholms universitet. 2,3,3',4,4',5,5'-heptaklorbifenyl (CB 189, Institutionen för Miljö kemi), användes som sprutspik.

TBA-reagens bereddades genom att lösa tetrabutylammonium-vätesulfat (3.39 g) i 100 ml millipore-vatten. Lösningen tvättades med n-hexan, 3 x 20 ml och mättades sedan med 25g natriumsulfit. Diazometan för metylering, var syntetiserad av Institutionen för Miljö kemi vid Stockholms universitet.

Kiselgel/svavelsyra-kolonner preparerades med 0.1 g aktiverad kiselgel (mesh 60) i botten och 0.5 g aktiverad kiselgel med koncentrerad H_2SO_4 (2:1) ovanpå, i en pasteurpipett. Diklormetan användes som elueringsmedel. Diklordimetylsilan (Aldrich) användes vid silanisering av glasvaror. Dessa sköljdes sedan i toluen (analytical reagent, Riedel-deHaën), metanol (p.a., Merck) och sist aceton (p.a., Merck).

Gaskromatografi/Masspektrometri (GC/MS)

Proven analyserades med GC/MS med hjälp av de negativa joner som bildas genom kemisk jonisering (Electron Capture Negative Ionisation, ECNI). Ammoniak användes som reaktionsgas. Massfragmenten som mättes var m/z -79 och -81 för bromerade substanser. För internstandarden Dechlorane mättes m/z -237 och -239, för TrBCBPA mättes m/z -79 och -81 och för sprutspiken CB189 mättes m/z -394 och m/z -396.

Neutralfraktionen analyserades på en gaskromatograf, Carlo-Erba MEGA MFC 500, kopplad till en masspektrometer (VG Trio 1000). Jonkällans temperatur var 220°C. Emissionsströmmen var 150 mA och elektronenergin var 70 eV.

Fenolfraktionen analyserades på en gaskromatograf, Hewlett Packard 5890A, kopplad till en masspektrometer (Thermoquest SSQ 7000). Jonkällans temperatur var 200°C. Emissionsströmmen var 400 mA och elektronenergin 70 eV.

För båda instrumenten gällde följande:

Gaskromatograferna var utrustade med split-splitless injektor. Injektortemperaturen sattes till 270°C. För lägre bromerade föreningar användes en DB5-MS kapillärkolonn, 30 m x 0.25 μm id., 0.25 μm fastjocklek. Temperaturprogrammet var följande: Den initiala temperaturen var 80°C, vilken hölls i 2 min, följd av en temperaturökning med 25°C/min upp till 200°C. Därefter ökades temperaturen med 4 °C/min upp till 315 °C och hölls där i 15 min. Helium användes som bärgas. För analyser av DeBDE och DeBB användes en kortare kolonn, DB5-MS, 12 m x 0.25 μm id, 0.12 μm fastjocklek.

Extraktions- och upprepningsmetod: PBDE, HBCD, DeBDE, DeBB och TBBPA

50 slamprov extraherades i omgångar om 7 prover och en lösningsmedelsblank.

Ca 20 g slam vägdes upp och centrifugerades. Överflödigt vatten togs av och ny vikt noterades. Torrviktsbestämning gjordes på 1-2 g enligt Svensk Standard, SS 02 81 13.

Internstandarder Dechlorane löst i 2,2,4-trimetylpentan (500 μl av 1 ng/ μl) och TrBCBPA löst i etanol (500 μl av 20 pg/ μl) tillsattes till slammet före extraktion.

Provet extraherades med 40 ml aceton, roterades i 60 min., centrifugerades varefter lösningsmedlet dekanterades till en separertratt med 50 ml 0.9 % NaCl/0.1 M H_3PO_4 buffert. Provet extraherades ytterligare en gång med 10 ml aceton och 30 ml hexan, roterades i 30 min, centrifugerades och lösningsmedlet adderades till separertratten. Separertratten vaggades och faserna fick separera. Organfasen överfördes till silaniserad brun E-kolv. Vattenfasen extraherades 2ggr med 10 ml hexan/eter, 90/10.

Organfaserna adderades till E-kolven. Extraktet indunstades till 2 ml och överfördes till silaniserat provrör.

Svavelborttagning gjordes genom att skaka extraktet med en blandning av 2 ml 2-propanol, 2 ml TBA-reagens och en spatelspets natriumsulfit i en minut vid 50°C vattenbad. 6 ml 1 M HCl tillsattes och provröret skakades ytterligare och centrifugerades därefter. Organfasen överfördes till ett nytt silaniserat provrör. Vattenfasen extraherades med 1 ml hexan, centrifugerades och organfasen adderades till provröret.

För att undvika nedbrytning av HBCD vid fördelning med basisk vattenlösning delades extraktet genom vägning. Halva extraktet upparbetades för analys av PBDE, HBCD, DeBDE och DeBB (neutralfraktion). Den andra halvan av extraktet gick vidare för analys av TBBPA (fenolfraktionen).

Neutralfraktion

Neutralfraktionen svavelsyrabehandlades genom tillsats av 6 ml koncentrerad H_2SO_4 till provet. Provröret vaggades och centrifugerades. Organfasen fördes över till nytt provrör. Svavelsyran tvättades med 1 ml hexan. Hexanfasen adderades till provröret. Extraktet indunstades till 2 ml och vägdes. Före GC/MS analys tillsattes sprutspik, 100 μl av CB189, 70 pg/ μl .

Fenolfraktion

Fenolära ämnen separerades från neutrala genom tillsats av 6 ml 0.01 M NaOH/0.2 M NaCl till extraktet. Vattenfasens pH kontrollerades så att det var basiskt. Organfasen innehållande neutrala komponenter, slängdes. Vattenfasen surgjordes med 0.5 ml 1 M HCl (pH kontrollerades). Fenolära ämnen extraherades 2 ggr med 2 ml hexan. Efter centrifugering överfördes hexanfasen till silaniserat provrör.

Extraktet behandlades med 6 ml svavelsyramonohydrat ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Provet vaggades 20 ggr, centrifugerades och organfasen överfördes till ett nytt silaniserat provrör. Svavelsyran tvättades med 1 ml hexan och organfasen adderades till provröret.

Provet indunstades till 2 ml för derivatisering. Diazometan, 0.5 ml, tillsattes och fick reagera 3 timmar i kylskåp. Oreagerat reagens drevs av med kvävgas. Det metylerade extraktet applicerades på $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -kolonn och eluerades med 20 ml diklormetan. Eluatet indunstades till 1 ml. Lösningsmedlet byttes till hexan. Före GC/MS analys vägdes extraktet och 100 μl CB189, 70 pg/ μl , tillsattes som sprutspik.

Kvantitering

Analysresultaten är korrigerade för extraktionsförluster med hjälp av respektive internstandard. Proverna kvantiterades mot standardlösningar i 6-12 koncentrationsnivåer. Flerpunktskalibrering har använts.

Kommentarer

TBBPA innehåller en fenolgrupp och kan därmed binda till aktiva ytor på glas. Därför måste provrör och E-kolvar som används till fenolfraktionen, silaniseras.

I första skedet derivatiserades fenolfraktionen genom acetylering. Ytterligare rening erfordrades då effekterna av matrisen blev för stor, troligen p.g.a. för stor provmängd. Istället valdes då metylering med diazometan som derivatiseringsreagens, eftersom metylerade substanser kan renas ytterligare på $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -kolonn och dessutom är stabila.

Hälften av slamproverna behövde extraheras om, då matriseffekter störde alltför mycket vid analyserna av TBBPA och ytterligare upprening på kolonn inte räckte till. Denna gång minskades provmängden till 2-5 g av respektive slam.

Kvalitetssäkring

Metoden testades i varje steg med standardlösningar innan provextraktionerna startades. Lösningsmedelsblankar och standarder varvades slumpvist med proverna vid GC/MS-analyserna. Återvinningen av dechlorane var 40-90 % och 30-120 % för TrBCBPA.

Resultat och diskussion

Resultat för de 50 reningsverken ges i tabell 2 (torrviktsbasis) och tabell 3 (våtviktsbasis). Medelvärden, standardavvikelser och min-max värden för respektive ämne från samtliga reningsverk ges i tabell 4.

Halter av olika bromerade flamskyddsmedel i slam från 50 ARV i Sverige angivna i ng/g torrsvikt.

NAMN	Anslutna pers. equiv.	% TS	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 209	HBCD	TBBPA	BB 209*)
Henriksdal, Stockholm	621000	45	26	35	6.3	4.4	2.8	55	26	< 8	< 0.4
Ryaverket, Göteborg	584451	24	44	52	9.1	5.4	3.7	98	30	3.4	5.1
Käppala, Lidingö	380819	19	83	94	17	9.7	6.5	400	58	19	< 1.1
Bromma, Bromma	272100	31	65	74	13	7.1	4.9	140	36	< 11	< 0.6
Sjölunda, Malmö	264000	23	50	53	10	4.5	3.3	36	9.3	7.5	< 0.9
Himmerfjärden, Grödinge	245000	22	61	73	12	7.2	5.1	150	51	5.0	< 0.7
Slottshagen, Norrköping	127397	20	52	55	10	5.0	3.5	200	100	110	< 1.0
Borås Gässlösa, Borås	79194	24	47	60	11	6.4	4.6	1000	200	15	< 0.8
Klagshamn, Malmö	59700	23	44	45	9.1	4.8	3.2	48	13	< 3	< 0.9
Simsholmen, Jönköping	57360	19	70	88	14	8.6	5.6	100	32	< 19	< 1.1
Arvidstorp, Trollhättan	48000	21	28	34	6.2	3.5	2.5	95	12	< 4	1.1
Trelleborg, Trelleborg	27000	24	63	76	14	7.8	5.2	160	9.2	15	< 0.8
Loudden, Stockholm	26100	24	44	48	9.4	4.5	3.1	44	140	15	< 0.8
Tuolluvaara, Kiruna	23250	21	29	42	7.0	4.8	3.0	90	35	64	< 1.0
Mariestad, Mariestad	17000	21	87	100	19	10	7.6	89	17	< 4	7.0
Lybyverket, Hörby	15600	32	13	19	3.4	2.5	1.5	27	54	21***)	< 0.6
Arvika, Arvika	15000	10	73	93	15	9.8	6.7	150	28	47	< 2.1
Prästbordet/Svedjeholmen	14535	48	86	91	17	9.2	6.6	150	18	21	< 0.4
Strävliden, Stenungsund	13800	13	59	66	12	6.1	4.1	120	78	70	< 1.6
Bålsta, Bålsta	13700	16	55	65	11	6.1	4.1	99	24	63	< 1.2
Klippan, Klippan	13500	27	44	49	9.5	5.2	3.7	49	8.9	< 3	< 0.7
Svedala, Svedala	11800	26	42	51	8.7	5.1	3.4	50	27	36***)	< 0.8
Åstorp, Helsingborg	11000	24	82	89	16	8.8	5.9	470	22	4.0	< 0.8
Kil, Kil	10800	24	43	76	13	8.5	5.9	33	26	38	< 0.8
Ljusdal, Ljusdal	10400	19	39	51	8.9	4.4	3.4	16	32	71	< 1.1
Hönö, Öckerö	10000	18	47	53	9.4	4.5	3.4	85	57	45	4.1
Flen, Flen	9480	13	42	49	8.6	4.5	3.2	40	24	39	< 1.5
Borgholm, Mörbylånga	8000	16	100	97	19	8.7	6.6	77	6.5	< 21	3.5
Åredalen, Järpen	8000	17	39	39	6.8	3.0	2.2	33	22	46	< 1.2
Gonäs, Ludvika	6000	13	34	44	7.4	4.6	2.9	77	57	24	< 1.6
Mellerud, Mellerud	5600	18	30	40	7.3	4.9	3.1	33	4.6	< 4	< 1.1

	Anslutna pers. equiv.	% TS	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 209	HBCD	TBBPA	BB 209*)
NAMN											
Emmaboda, Emmaboda	5374	21	35	41	7.0	3.6	2.4	300	13	34	< 0.9
Rimbo, Norrtälje	5000	18	94	75	18	8.8	6.6	110	16	< 20	8.1
Broby, Broby	4500	17	81	130	22	13	9.6	100	12	42	< 1.2
Veberöd, Lund	4284	21	53	75	13	8.6	5.7	76	28	38	10
Nordmaling, Nordmaling	3400	24	27	28	5.0	2.6	1.7	62	23	27	< 0.8
Övertorneå, Övertorneå	3400	27	16	18	3.4	2.0	1.1	34	19	23	< 0.7
Bengtsfors, Bengtsfors	3100	17	31	36	5.6	3.3	2.1	180	29	27	< 1.2
Gimo, Östhammar	3100	19	27	31	5.4	3.1	2.1	36	11	23	< 1.0
Årjäng, Årjäng	3100	22	28	30	5.2	2.4	1.7	97	14	33	< 0.9
Grästorp Forshall, Grästorp	3000	19	42	47	8.2	4.2	2.8	65	24	39	< 1.1
Robertsfors	2700	14	39	50	9.1	4.3	3.0	10	42	< 24	< 1.4
Öna, Mora	2400	14	80	130	21	18	10	160	650	180	< 1.5
Bräkne-Hoby, Ronneby	2300	16	58	73	13	9.0	5.0	48	15	63	< 1.2
Rimforsa, Kisa	2190	19	49	59	10	5.5	3.9	78	13	79	< 1.1
Billingsfors, Bengtsfors	2050	20	33	46	7.5	5.1	3.2	34	11	38	< 1.0
Stöde, Sundsvall	1450	25	23	35	6.3	4.3	3.1	38	24	24	< 0.8
Håkantorp, Vara	1000	28	7.0	8.1	1.5	0.8	0.6	5.6	3.8	< 12	< 0.7
Råda, Hagfors	900	21	34	42	7.4	3.7	2.7	37	19	20	< 0.9
Skärplinge, Skärplinge	889	15	74	150	17	14	7.9	77	24	53	< 1.3
Medelvärde alla			49	60	11	6.1	4.1	120	45	40 ****)	5.6 **)
standardavvikelse alla			22	29	4.8	3.3	2.1	160	94	33	3.1
Medelvärde stora			54	62	11	6.2	4.3	260	64	27	
standardavvikelse stora			17	18	3.1	1.8	1.2	320	63	43	
Medelvärde mellan			46	56	10	5.7	3.8	89	39	31	
standardavvikelse mellan			17	21	3.4	2.0	1.3	41	48	23	
Medelvärde små			49	60	11	6.2	4.2	86	42	44	
standardavvikelse små			24	33	5.3	3.7	2.3	87	110	32	

*) 13 slam analyserades, varav 7 innehöll kvantiterbara halter, övriga under kvantiteringsgränsen.

**) Medelvärde och standardavvikelse för endast de sju analyserade reningsverken.

***) Återvinningen av TrBCBPA var mycket dålig, ca 10 %, troligen pga. matriseffekter. Samma resultat erhöles efter ny extraktion och analys av slamproverna.

****) < värden för TBBPA är under kvantiteringsgränsen (dessa är ej medräknade i medelvärden och standardavvikelser).

Halter av olika bromerade flamskyddsmedel i slam från 50 ARV i Sverige angivna i ng/g våtvikt.

NAMN	Anslutna pers. equiv.	% TS	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 209	HBCD	TBBPA	BB209 *)
Henriksdal	621000	45	12	16	2.9	2.0	1.3	25	12	< 4	< 0.2
Ryaverket	584451	24	10	12	2.2	1.3	0.87	23	7.1	0.8	1.2
Käppala	380819	19	15	18	3.2	1.8	1.2	75	11	3.6	< 0.2
Bromma	272100	31	20	23	4.1	2.2	1.5	44	11	< 4	< 0.2
Sjölunda	264000	23	12	12	2.3	1.0	0.76	8.2	2.1	1.7	< 0.2
Himmerfjärden	245000	22	13	16	2.7	1.6	1.1	33	11	1.1	< 0.2
Slottshagen	127397	20	10	11	2.1	0.99	0.69	40	20	23	< 0.2
Borås Gässlösa	79194	24	12	15	2.8	1.6	1.1	240	50	3.6	< 0.2
Klagshamn	59700	23	10	10	2.1	1.1	0.73	11	3.1	< 0.8	< 0.2
Simsholmen	57360	19	13	17	2.6	1.6	1.1	19	6.0	< 4	< 0.2
Arvidstorp	48000	21	5.8	7.0	1.3	0.72	0.51	20	2.6	< 0.8	0.22
Trelleborg	27000	24	15	19	3.3	1.9	1.3	38	2.3	3.7	< 0.2
Loudden	26100	24	11	12	2.3	1.1	0.75	11	33	3.6	< 0.2
Tuolluvaara	23250	21	6.1	8.7	1.4	1.0	0.62	19	7.4	13	< 0.2
Mariestad	17000	21	18	22	4.0	2.1	1.6	18	3.5	< 0.8	1.4
Lybyverket	15600	32	4.1	6.1	1.1	0.8	0.47	8.5	17	6.7 ***)	< 0.2
Arvika	15000	10	7.0	8.9	1.5	0.94	0.64	14	2.7	4.6	< 0.2
Prästbordet/Svedjeholmen	14535	48	41	44	8.1	4.4	3.2	72	8.8	10	< 0.2
Strävliden	13800	13	7.6	8.5	1.5	0.78	0.52	15	10	8.8	< 0.2
Bålsta	13700	16	8.9	10	1.8	0.98	0.65	16	3.8	10	< 0.2
Klippan	13500	27	12	13	2.5	1.4	1.0	13	2.4	< 0.8	< 0.2
Svedala	11800	26	11	13	2.3	1.3	0.89	13	6.9	9.3 ***)	< 0.2
Åstorp	11000	24	20	21	3.9	2.1	1.4	120	5.4	1.0	< 0.2
Kil	10800	24	11	19	3.1	2.1	1.5	8.1	6.4	9.4	< 0.2
Ljusdal	10400	19	7.4	9.6	1.7	0.83	0.63	3.1	6.0	13	< 0.2
Hönö	10000	18	8.5	9.7	1.7	0.82	0.62	15	10	8.1	0.74
Flen	9480	13	5.6	6.6	1.1	0.59	0.43	5.3	3.2	5.2	< 0.2
Borgholm	8000	16	16	16	3.1	1.4	1.1	13	1.1	< 4	0.58
Åredalen	8000	17	6.4	6.5	1.1	0.50	0.37	5.5	3.7	7.7	< 0.2
Gonäs	6000	13	4.4	5.5	0.94	0.59	0.37	9.9	7.3	3.0	< 0.2
Mellerud	5600	18	5.4	7.4	1.4	0.90	0.57	6.0	0.85	< 0.8	< 0.2

	Anslutna pers. equiv.	% TS	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 209	HBCD	TBBPA	BB209 *)
NAMN											
Emmaboda	5374	21	7.4	8.6	1.5	0.76	0.50	63	2.7	7.2	< 0.2
Rimbo	5000	18	17	13	3.2	1.5	1.2	18	2.8	< 4	1.4
Broby	4500	17	14	21	3.7	2.2	1.6	17	2.0	7.2	< 0.2
Veberöd	4284	21	11	16	2.8	1.8	1.2	16	5.8	8.0	2.1
Nordmaling	3400	24	6.5	7.0	1.2	0.64	0.43	15	5.6	6.7	< 0.2
Övertorneå	3400	27	4.3	4.8	0.91	0.55	0.31	9.2	5.1	5.4	< 0.2
Bengtsfors	3100	17	5.2	6.0	0.95	0.56	0.36	30	4.8	4.5	< 0.2
Gimo	3100	19	5.2	5.9	1.0	0.60	0.41	6.9	2.1	4.5	< 0.2
Årjäng	3100	22	6.0	6.4	1.1	0.52	0.37	21	2.9	7.1	< 0.2
Grästorp Forshall	3000	19	8.0	8.9	1.5	0.79	0.54	12	4.6	7.4	< 0.2
Robertsfors	2700	14	5.6	7.3	1.3	0.63	0.44	1.5	6.2	< 4	< 0.2
Öna	2400	14	11	18	2.9	2.4	1.4	22	89	25	< 0.2
Bräkne-Hoby	2300	16	9.3	12	2.1	1.5	0.80	7.8	2.4	10	< 0.2
Rimforsa	2190	19	9.1	11	1.9	1.0	0.73	14	2.5	15	< 0.2
Billingsfors	2050	20	6.6	9.2	1.5	1.0	0.63	6.9	2.2	7.5	< 0.2
Stöde	1450	25	5.7	8.7	1.6	1.1	0.77	9.4	6.0	6.1	< 0.2
Håkantorp	1000	28	2.0	2.3	0.43	0.22	0.18	1.6	1.1	< 4	< 0.2
Råda	900	21	7.1	8.8	1.6	0.79	0.58	7.8	4.0	4.2	< 0.2
Skärplinge	889	15	11	23	2.6	2.1	1.2	12	3.6	8.1	< 0.2
Medelvärde alla			10	12	2.2	1.3	0.9	25	8.7	7.5****)	1.1**)
standardavvikelse alla			6.1	7.0	1.2	0.7	0.5	38	14	5.1	0.6
Medelvärde stora			13	15	2.8	1.6	1.1	62	16	5.6	
standardavvikelse stora			3.3	3.9	0.7	0.4	0.3	76	15	8.5	
Medelvärde mellan			10	12	2.2	1.2	0.8	20	9.1	6.9	
standardavvikelse mellan			3.7	4.8	0.8	0.4	0.3	9.9	12	4.6	
Medelvärde små			9.6	12	2.1	1.2	0.8	18	7.1	8.0	
standardavvikelse små			6.8	7.7	1.4	0.8	0.6	22	14	4.3	
Blank ng/g v.v., (min-max)			0.0007- 0.003	0.0008- 0.003	0.0003- 0.0005	0.0008	0.0002		0.001	0.0 – 0.7	

*) 13 slam analyserades, varav 7 innehöll kvantiterbara halter, övriga under kvantiteringsgränsen. **) Medelvärde och standardavvikelse för endast de sju analyserade reningsverken.

***)) Återvinningen av TrBCBPA var mycket dålig, ca 10 %, troligen pga. matriseffekter. Samma resultat erhöles efter ny extraktion och analys av slamproverna.

****) < värden för TBBPA är under kvantiteringsgränsen (dessa är ej medräknade i medelvärden och standardavvikelser).

Tabell 4. Medelvärden, standardavvikelser och min-max värden (ng/g torrsvikt) för respektive ämne från samtliga ARV.

Ämne	Medelvärde	Standardavvikelse	Min-Max
BDE 47	49	22	7.0 – 100
BDE 99	60	29	8.1 – 150
BDE 100	11	4.8	1.5 – 22
BDE 153	6.1	3.3	0.8 – 18
BDE 154	4.1	2.1	0.6 – 10
Summa 5 PBDE	130	60	18 – 260
BDE 209	120	160	5.6 – 1000
HBCD	45	94	3.8 – 650
TBBPA	40	33	< 4 – 180
BB 209	5.6	3.1	< 0.4 – 10

Halter från tidigare analyser av slam från 3 reningsverk i Stockholm från 1997-98 skiljer sig inte nämnvärt från de nya resultaten. Min-max värden för dessa var 39-91 ng/g t.v. för BDE 47, 48-120 ng/g t.v. för BDE 99, 11-28 ng/g t.v. för BDE 100, 140-350 ng/g t.v. för BDE 209, 11-120 ng/g t.v. för HBCD och 2.9-76 ng/g t.v. för TBBPA.

Halter i relation till reningsverkens storlek

BDE 47, 99, 100, 153 och 154

Figur 1-6 visar de olika ämnens koncentrationer jämfört med storleken på reningsverk. För BDE 47, 99, 100, 153 och 154 och summan av dessa fem kongener kan inget samband ses mellan halterna av dessa och reningsverkens storlek mätt som antal anslutna personekvivalenter. Det var ingen signifikant skillnad i halter mellan stora, medelstora och små reningsverk (Tabell 2).

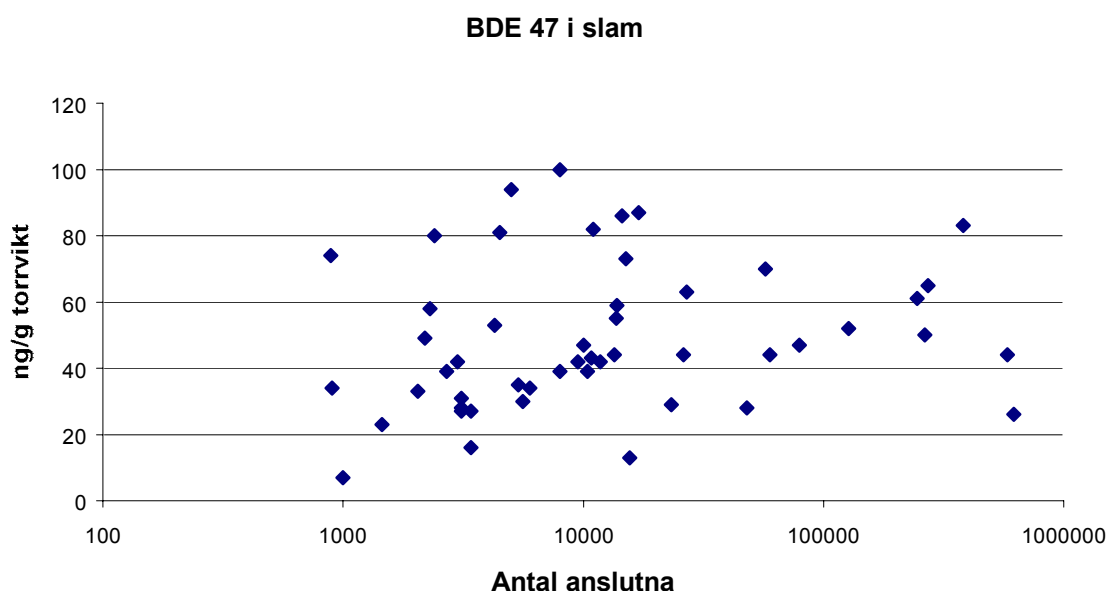


Fig. 1.

Halter av BDE 47 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

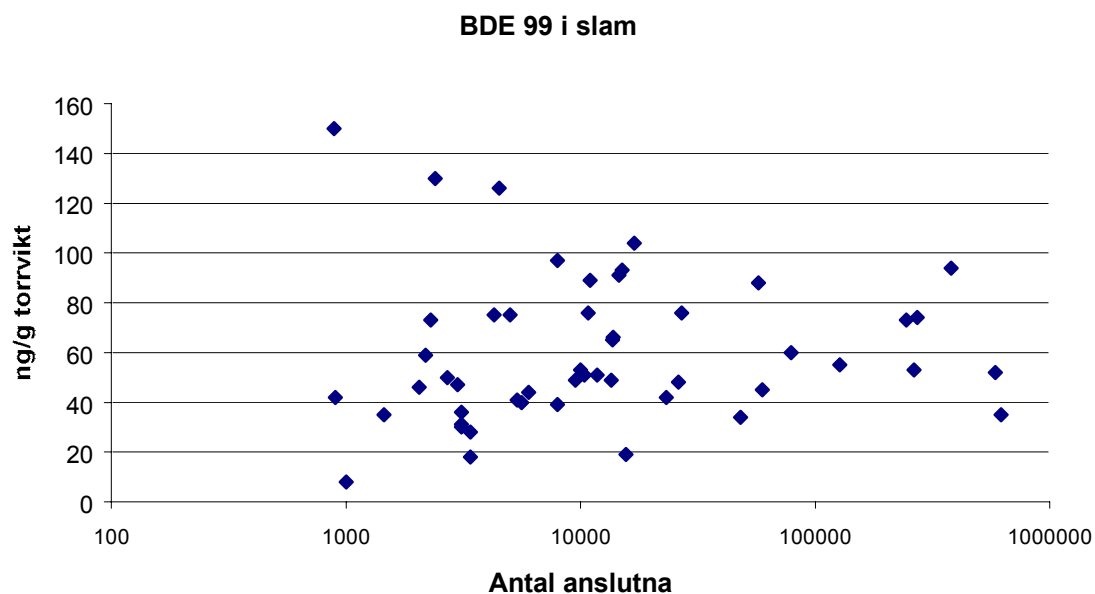


Fig. 2. Halter av BDE 99 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

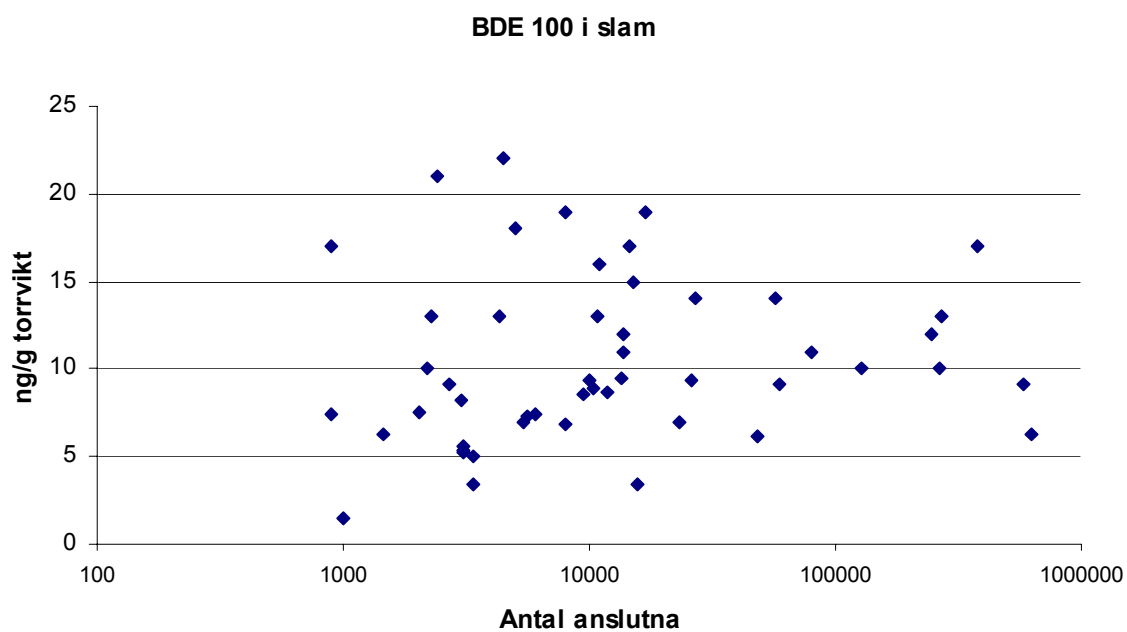


Fig. 3. Halter av BDE 100 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

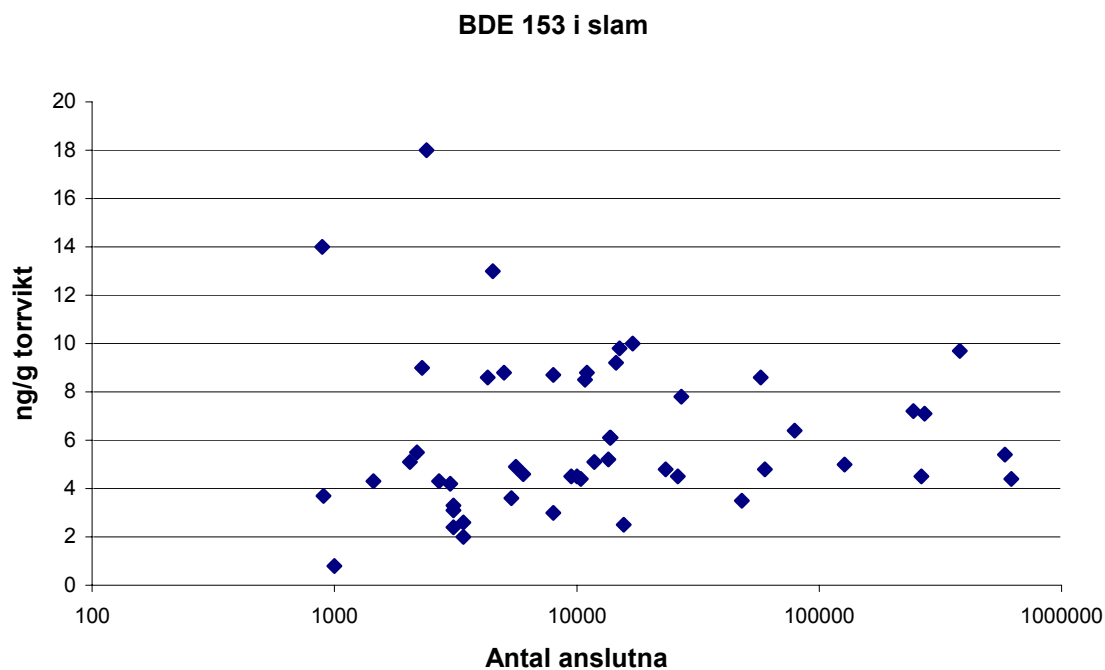


Fig. 4. Halter av BDE 153 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

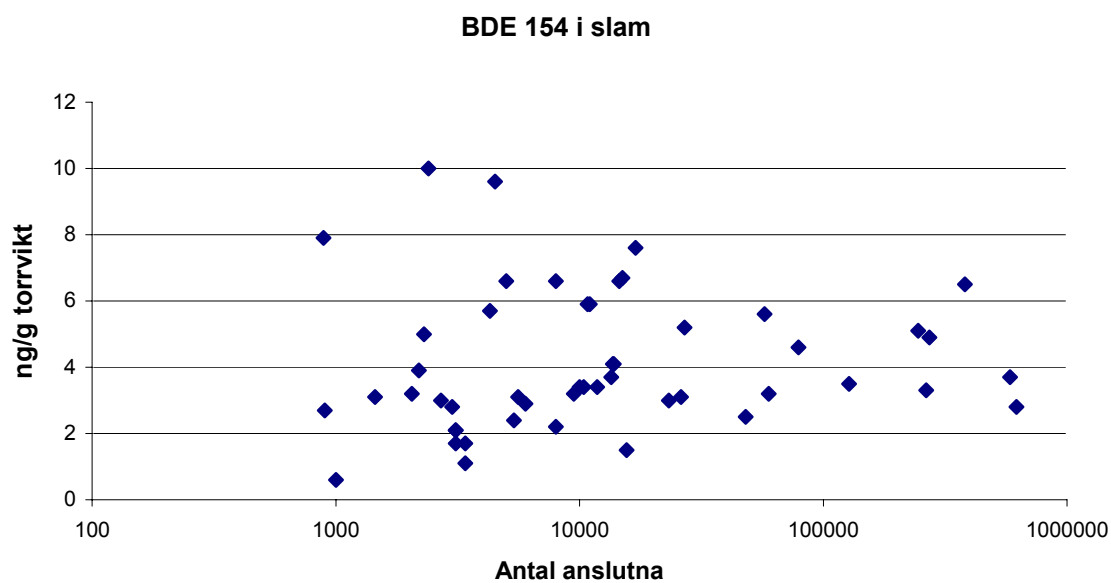


Fig. 5. Halter av BDE 154 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

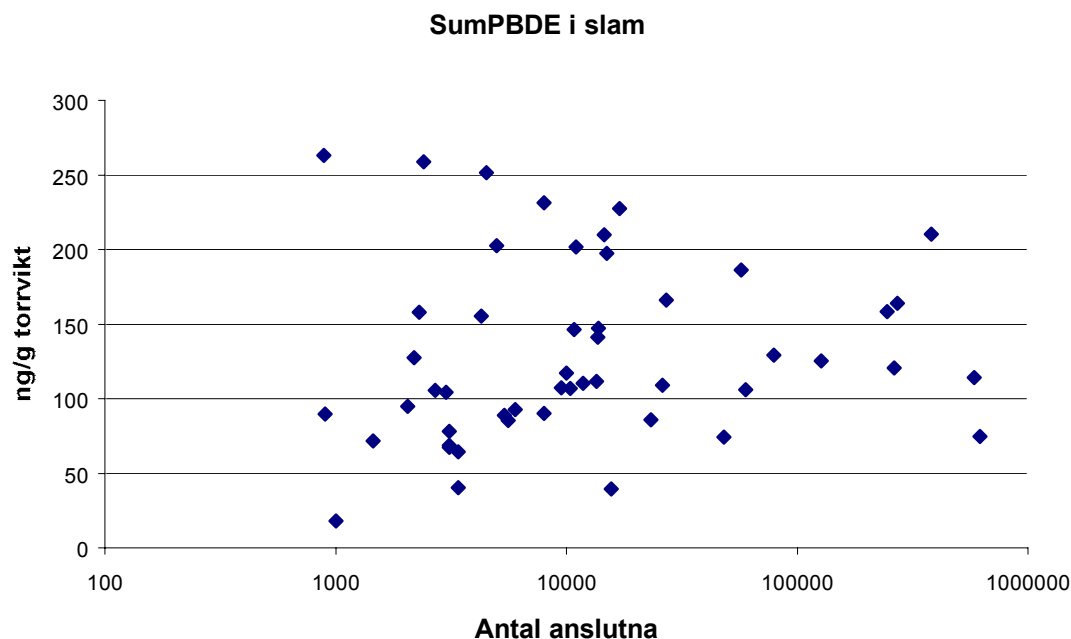


Fig. 6. Halter av sumPBDE (BDE 47, 99, 100, 153 och 154) jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

I figur 7 och 8 visas halterna av sumPBDE uppdelat i olika kongener för stora och medelstora respektive små reningsverk.

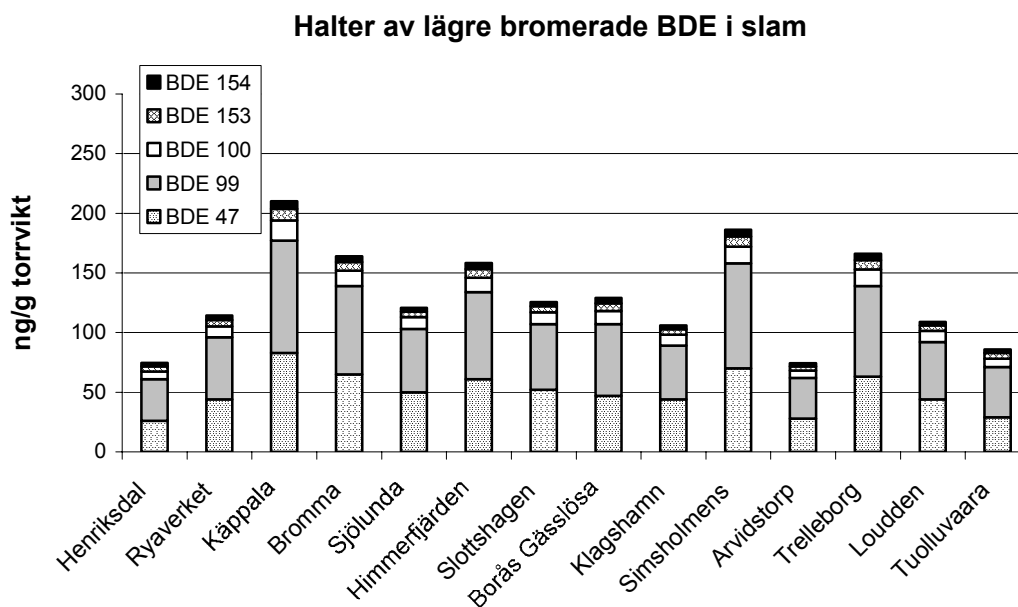


Fig. 7. Halter av BDE 47, 99, 100, 153 och 154 i slam från stora och medelstora ARV. Halter och fördelning av lägre bromerade BDE i slam

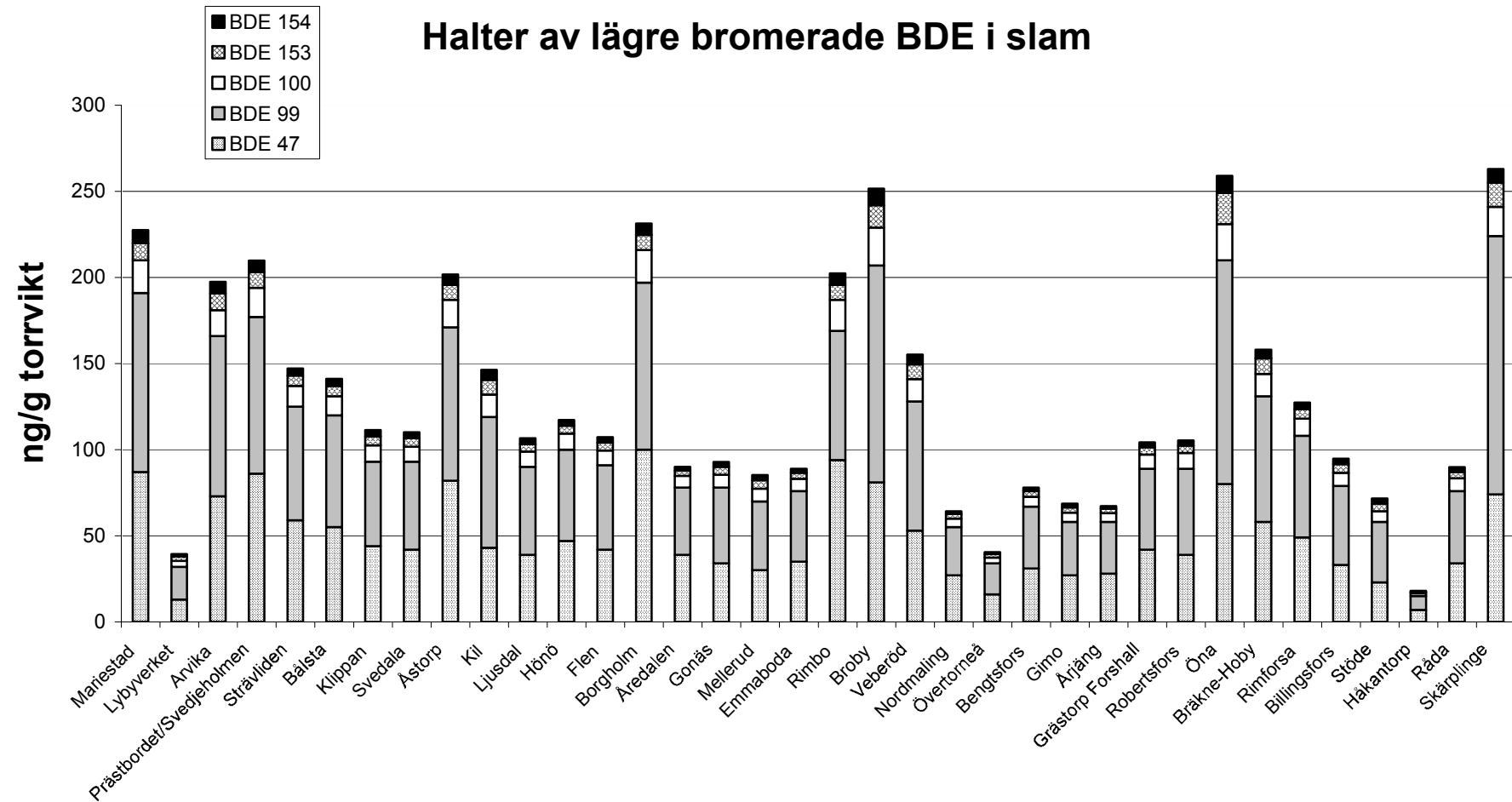


Fig. 8. Halter av BDE 47, 99, 100, 153 och 154 i slam från små ARV.

I figur 9 visas den procentuella fördelningen av lägre bromerade PBDE i alla slamprover. I stort ser slamproverna relativt lika ut och fördelningen liknar även mönstret i tekniska pentaBDE produkter. Detta antyder att källan till dessa PBDE i slam är läckage av teknisk pentaBDE från produkter och varor till reningsverken.

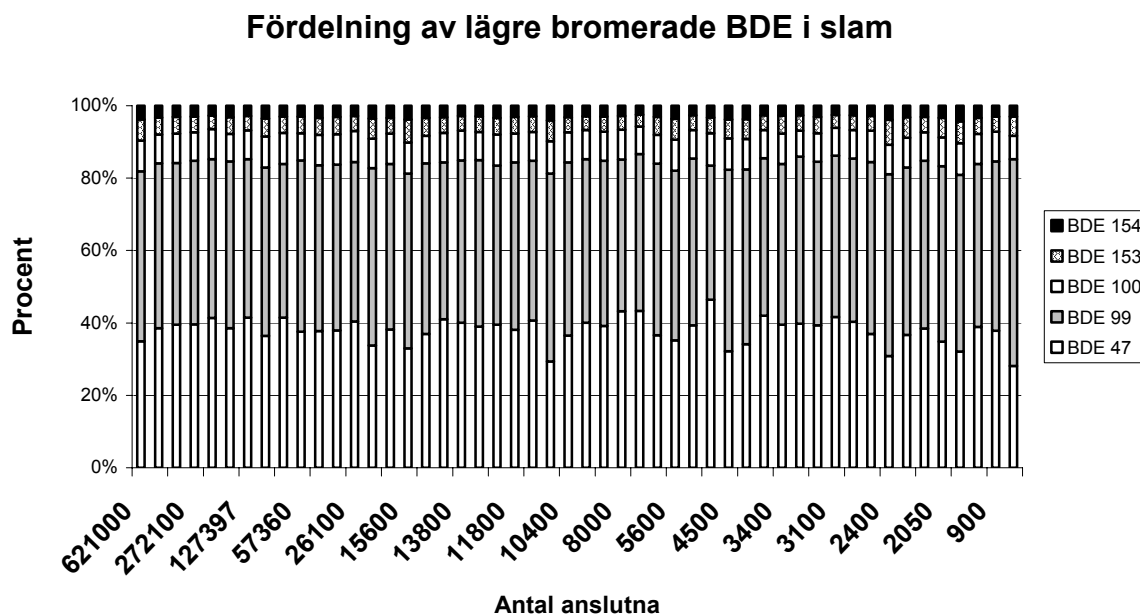


Fig. 9. Jämförelse av den procentuella fördelningen av BDE 47, 99, 100, 153 och 154 i alla slamprover fördelade efter antalet anslutna personekvivalenter.

BDE 209

Figur 10a visar halterna av BDE 209 i jämförelse med reningsverkens storlek. Här finns 5 reningsverk som har betydligt högre halter än de övriga. Dessa är Gässlösa (Borås), Åstorp (Helsingborg), Käppala (Stockholm), Emmaboda och Slottshagen (Norrköping). Textilindustrierna som är anslutna till Gässlösa har tidigare använt BDE 209 och kan vara en av källorna till BDE 209 i slammet. BDE 209 halterna vid de fyra övriga reningsverken tyder på att det finns punktkällor även vid dessa. När dessa fem reningsverk tas bort (Fig. 10b), finns inget samband mellan BDE 209 halter och reningsverkens storlek. Den relativt jämna förekomsten av BDE 209 i de övriga slamproverna (Fig. 11 och 12) tyder på läckage från produkter och varor i samhället till reningsverken.

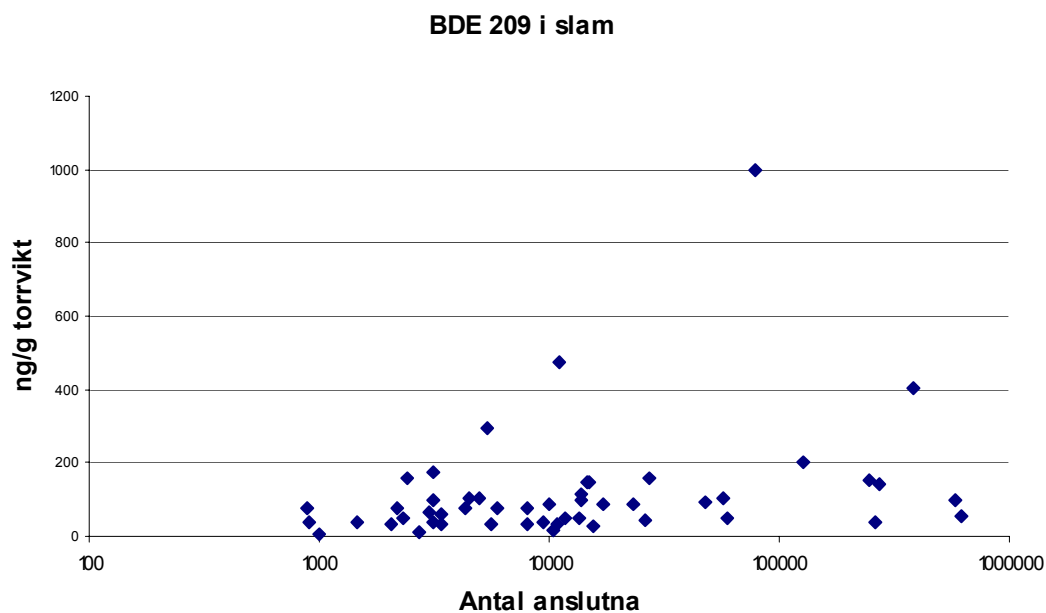


Fig. 10a. Halter av BDE 209 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter.

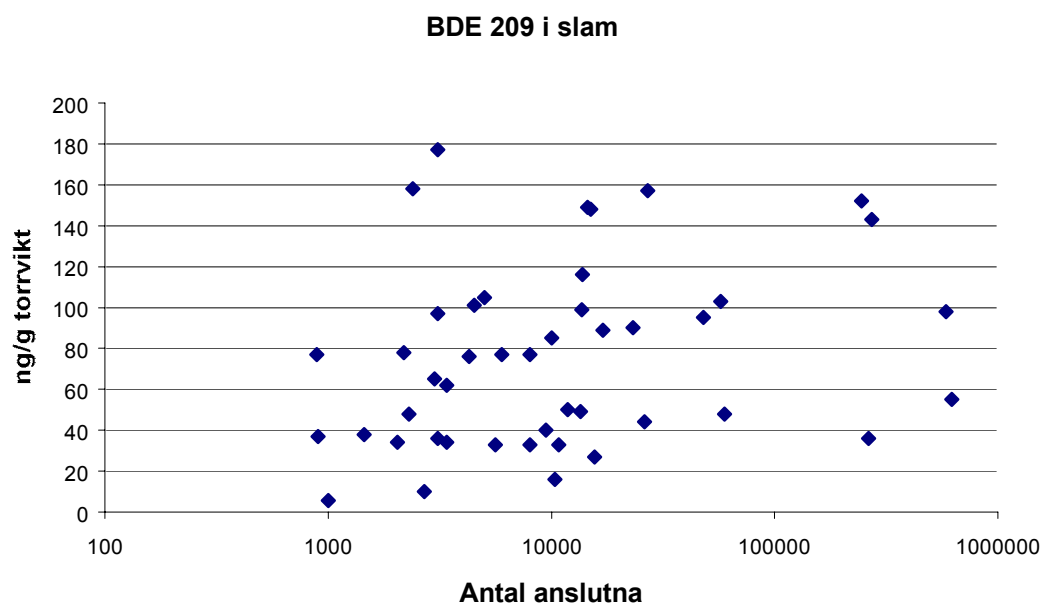


Fig. 10b. Halter av BDE 209 jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter efter att de 5 högsta värdena är borttagna.

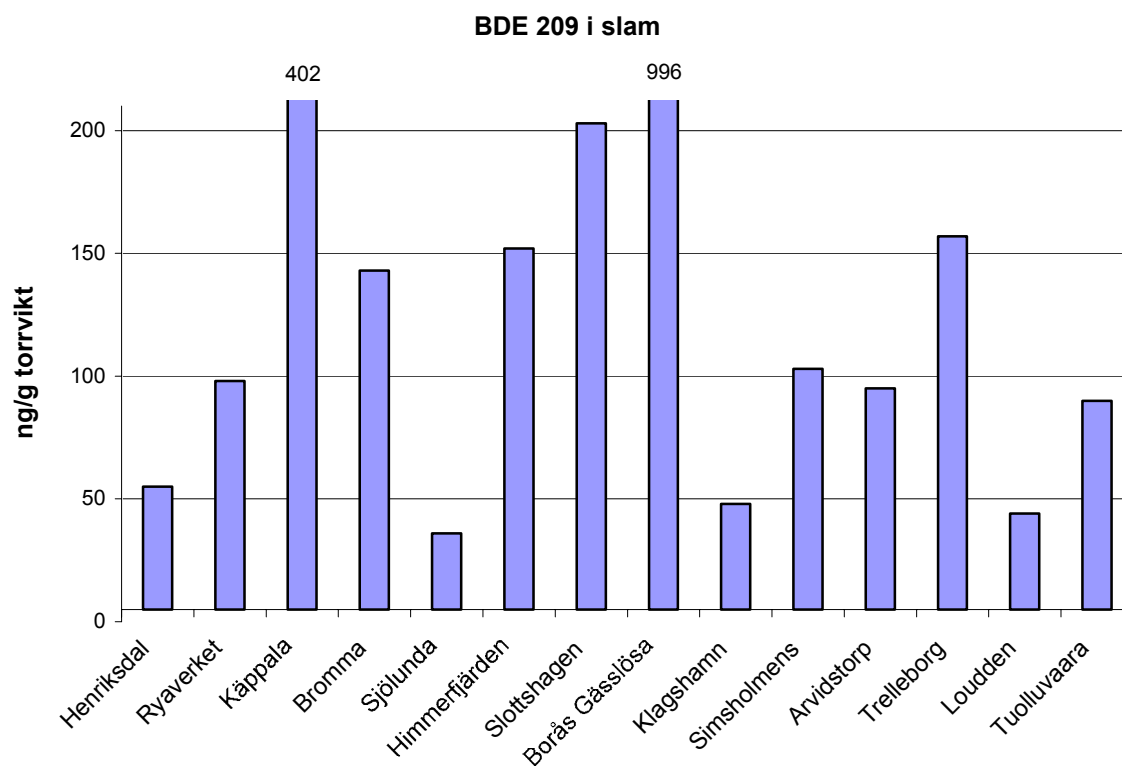


Fig. 11. Halter av BDE 209 i slam från stora och medelstora ARV

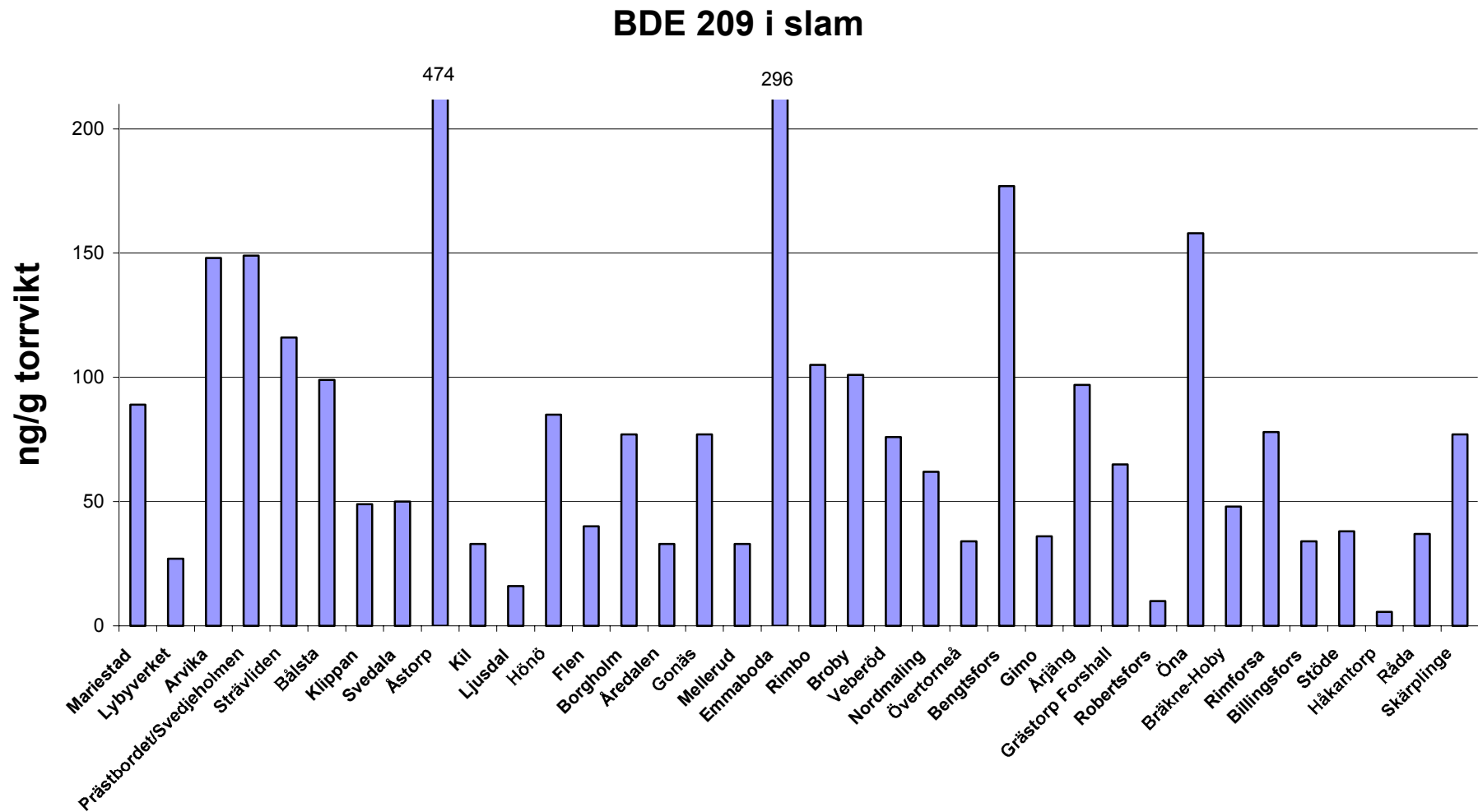


Fig. 12. Halter av BDE 209 i slam från små ARV.

HBCD

Figur 13a visar relationen mellan HBCD-halterna och reningsverkens storlek. Det finns fyra reningsverk som har högre halter än de övriga. Dessa är Öna (Mora), Slottshagen (Norrköping), Gässlösa (Borås) och Loudden (Stockholm). Både Norrköping och Borås har industrier som använder/har använt HBCD. De höga halterna i Mora och Loudden antyder att det kan finnas källor även vid dessa orter. När dessa fyra reningsverk tas bort (Fig. 13b) finns inget samband mellan HBCD-halterna och reningsverkens storlek. Den relativa jämna förekomsten av HBCD i de övriga slamproverna (Fig. 14 och 15) tyder på läckage från produkter och varor i samhället till reningsverken.

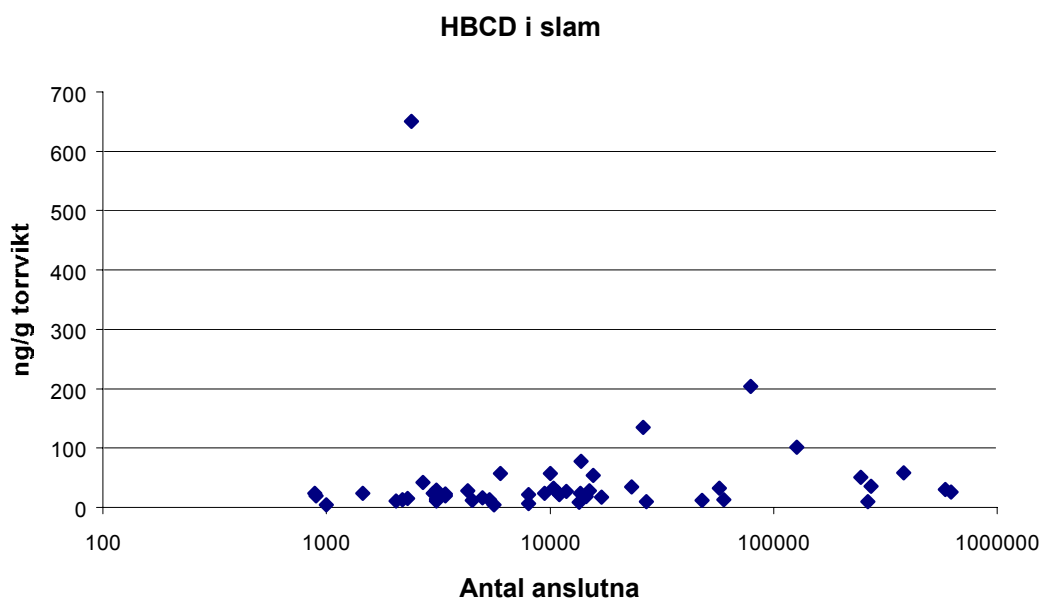
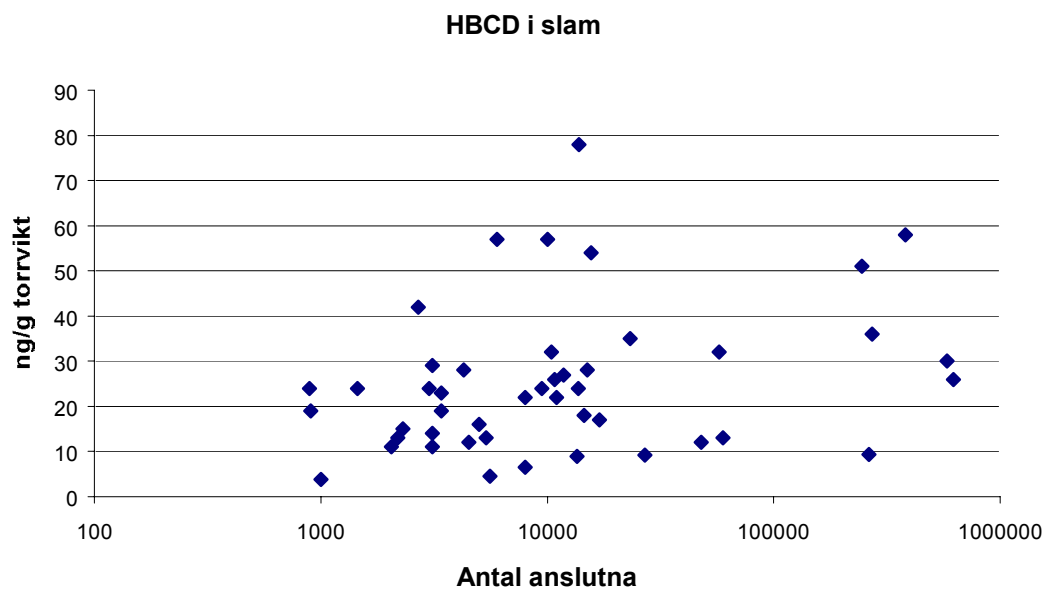


Fig. 13. Halter av HBCD i a) alla slam jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter



b) efter att de 5 högsta värdena är borttagna.

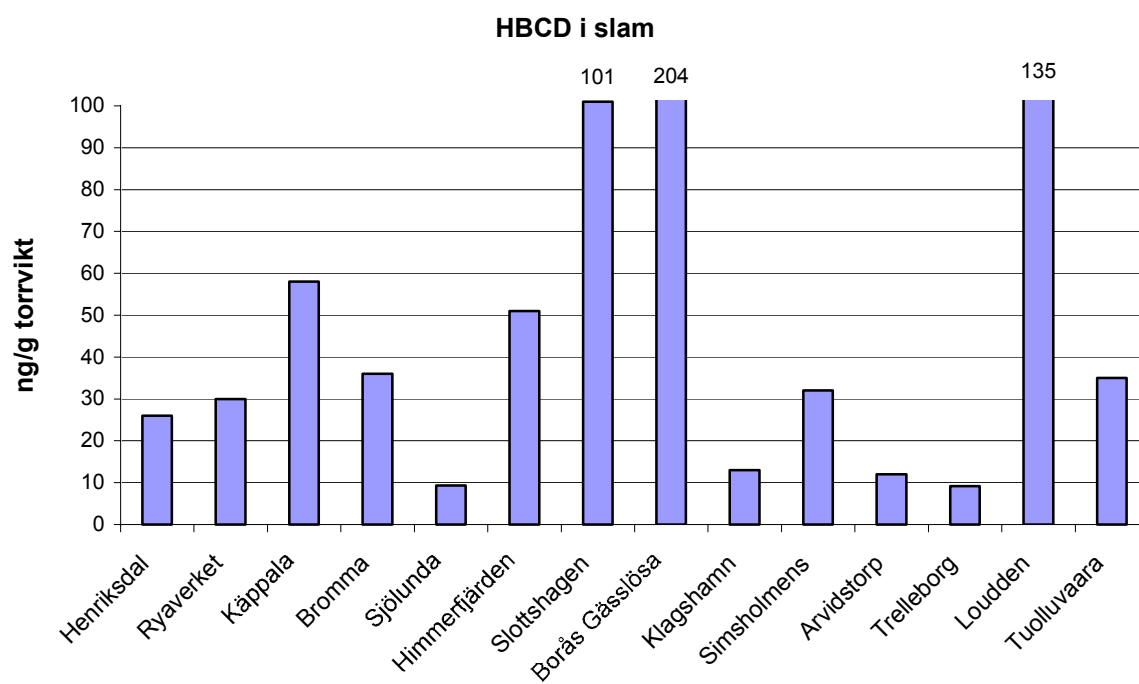


Fig. 14. Halter av HBCD i slam från stora och medelstora ARV.

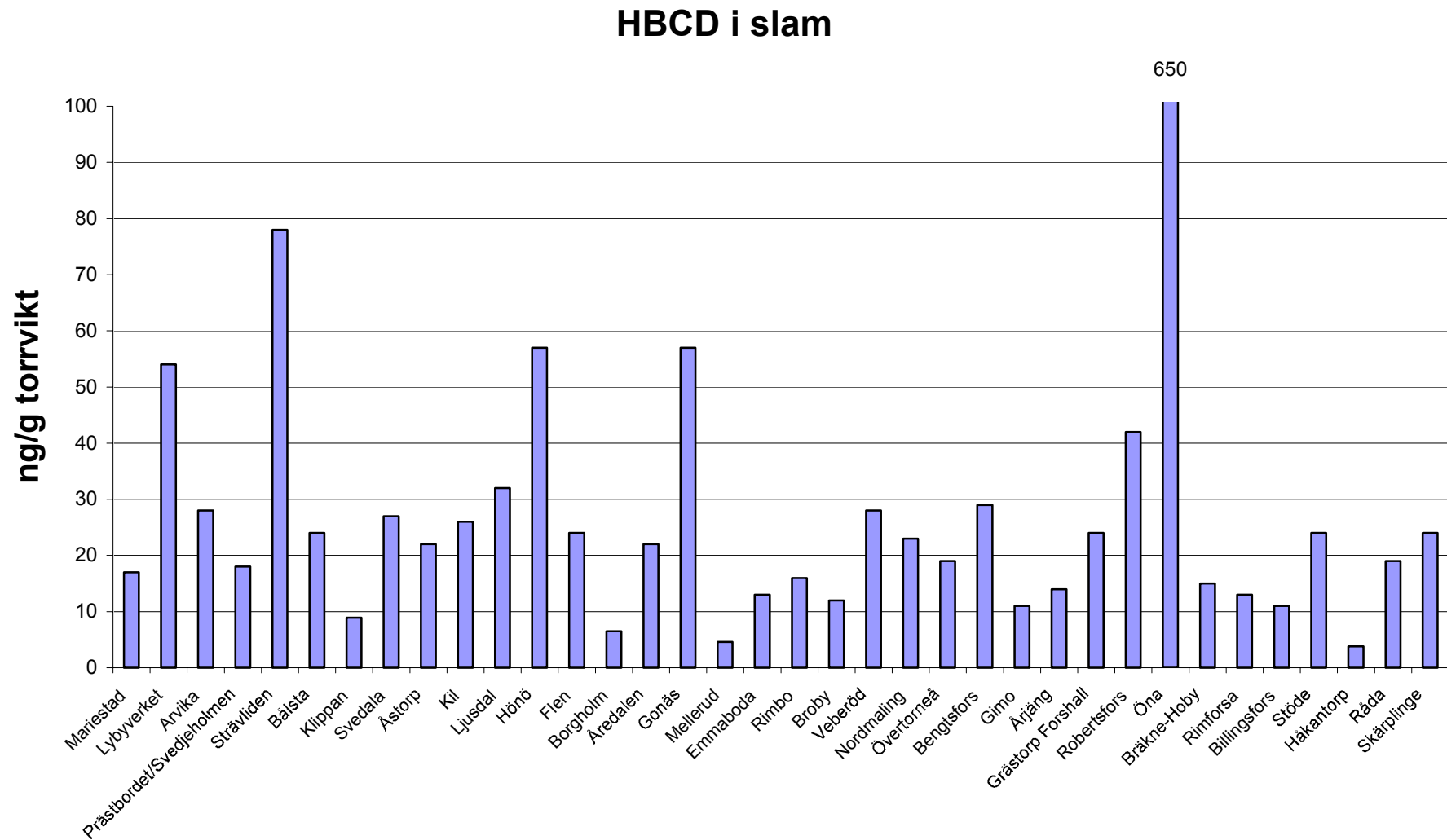


Fig. 15. Halter av HBCD i slam från små ARV

BB 209

Efter analys av BDE 209 valdes 13 reningsverk ut, vars slam kunde tänkas innehålla BB 209, för vidare analys. Av dessa tretton fanns BB 209 i endast 7 reningsverk. Den högsta halten som uppmättes var 2.1 ng/g våtvikt (10.2 ng/g torrsvikt). I övriga slam var halterna < 0.2 ng/g våtvikt.

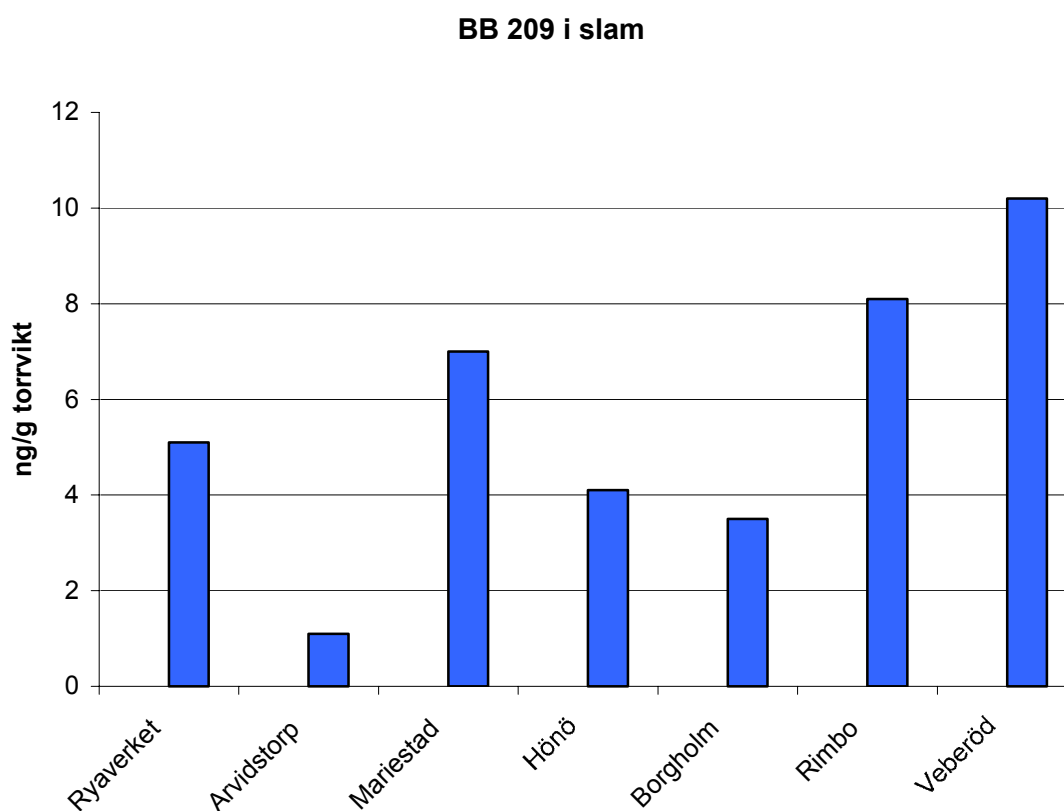


Fig. 16. Halter av BB 209 i slam från små, medelstora och stora ARV.

TBBPA

Figur 17a visar relationen mellan TBBPA halterna och reningsverkens storlek. Här finns två reningsverk som har högre halter än de övriga. Dessa är Öna (Mora) och Slottshagen (Norrköping). De höga halterna i Mora och Norrköping antyder att det finns punktkällor vid dessa orter. När dessa två reningsverk tas bort (Fig. 17b) verkar det finnas en tendens till lägre TBBPA halter i de större reningsverken.

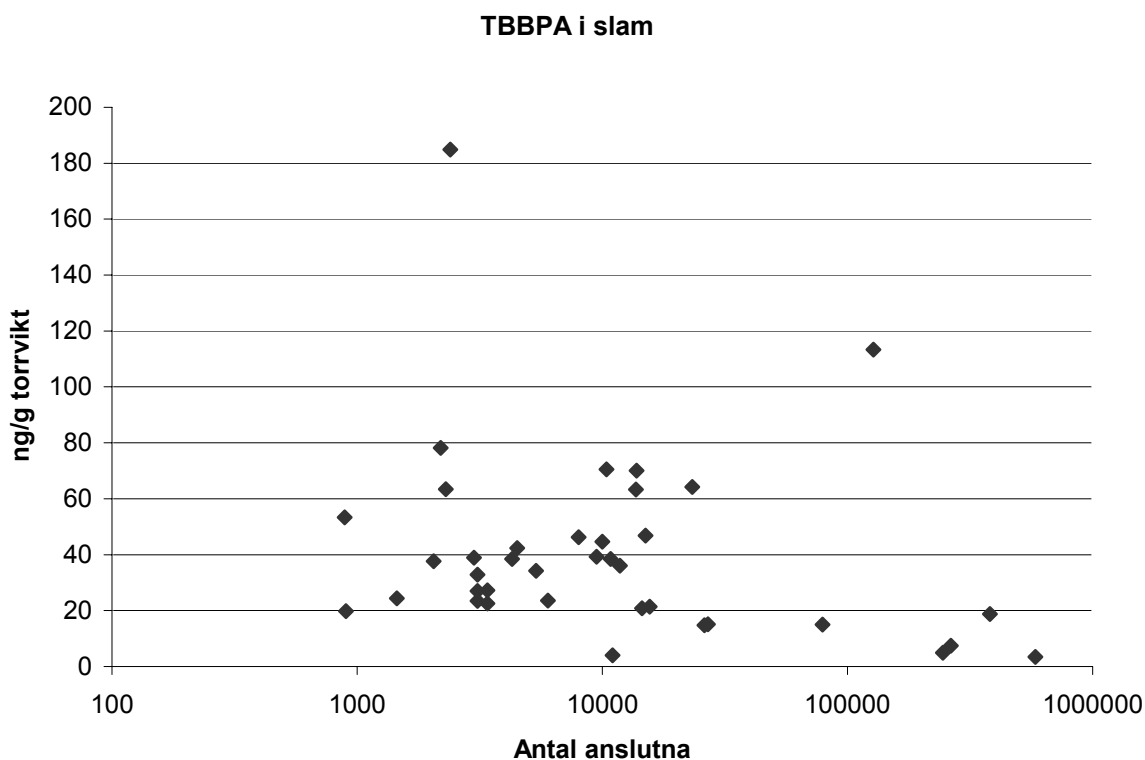
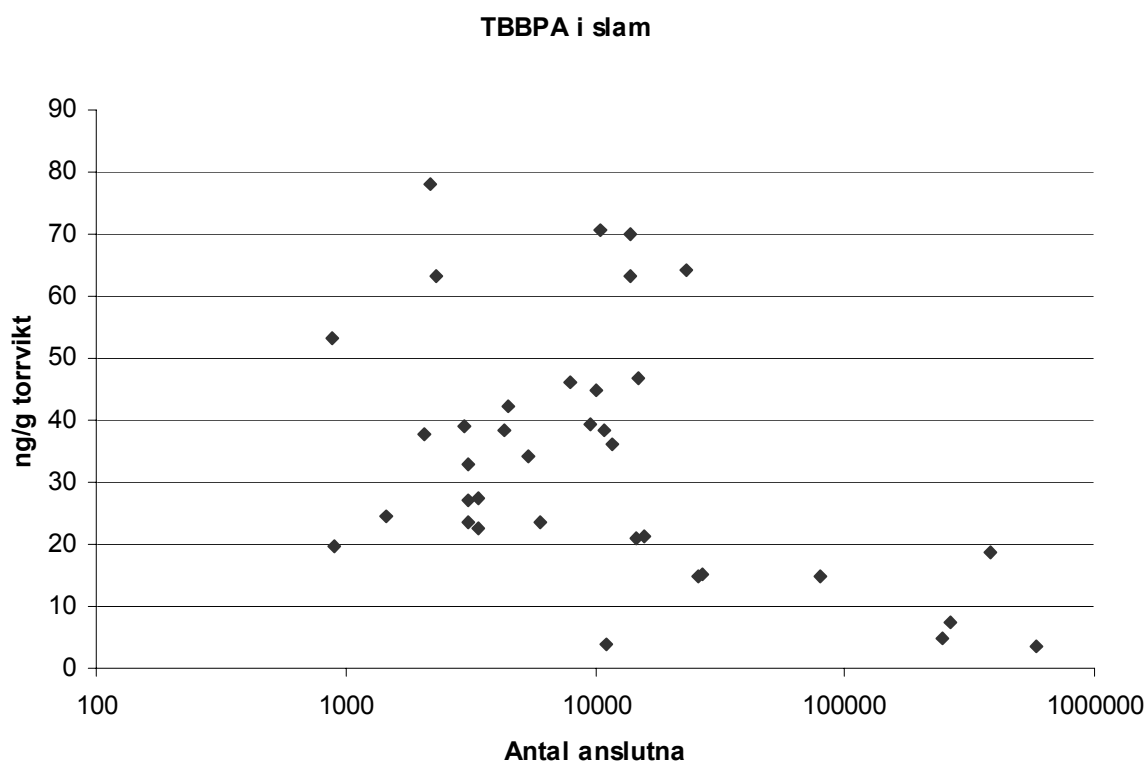


Fig. 17. Halter av TBBPA i a) alla slam jämfört med storleken på ARV uttryckt som antal anslutna personekvivalenter



b) efter att de 2 högsta värdena är borttagna.

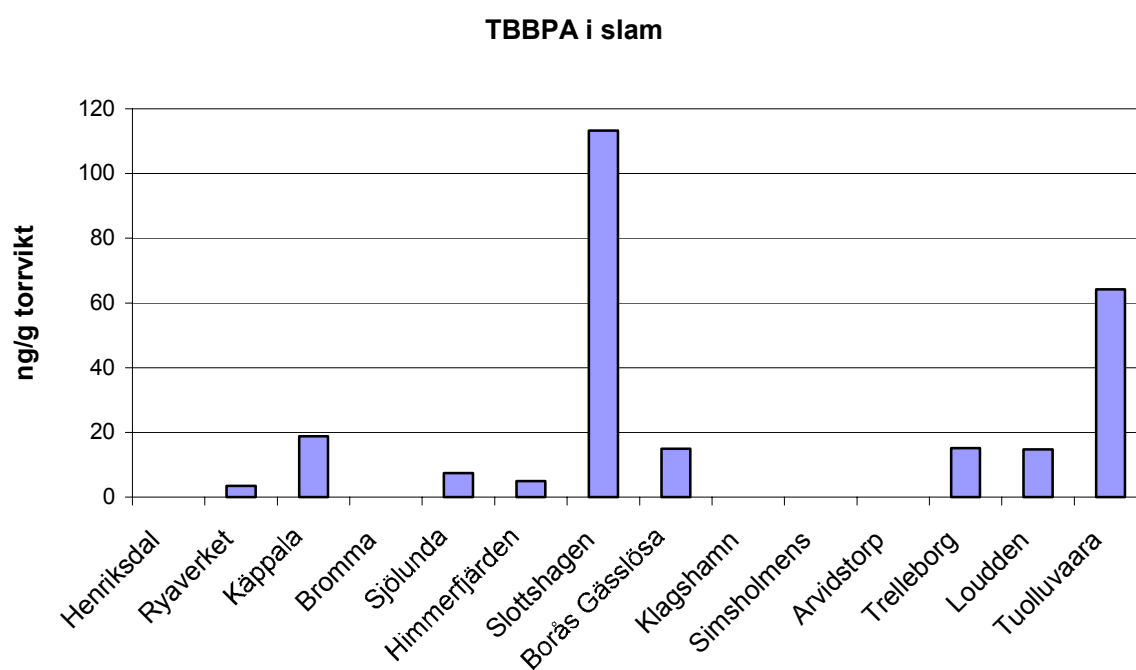


Fig. 18. Halter av TBBPA i slam från stora och medelstora ARV.

TBBPA i slam

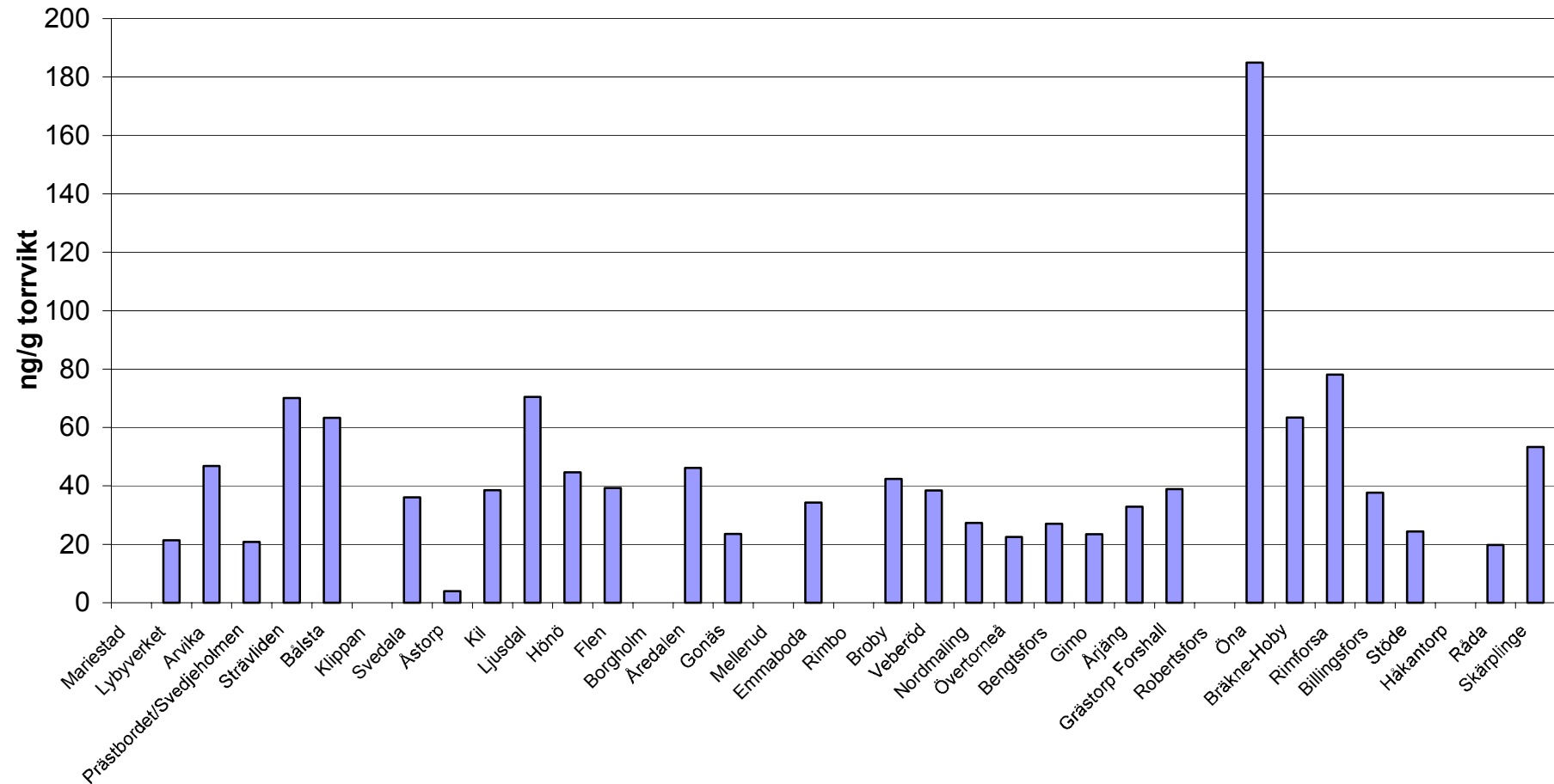


Fig. 19. Halterna av TBBPA i slam från små ARV.

Halter i relation till var reningsverken finns i landet

Det är känt att halter av organiska miljögifter, t.ex. PCB i fisk, är högre i södra Sverige än i norra Sverige. Detsamma gäller för lägre bromerade PBDE. Orsaken är att dessa ämnen sprids i den yttre miljön främst via lufttransport.

Halterna i reningsverksslam uppvisar däremot inte någon sådan skillnad mellan norr och söder. Reningsverken som ingick i studien rangordnades från nord till syd. Figur 20-28 visar hur halterna fördelar sig i nord-sydlig riktning, för BDE 47, 99, 100, 153, 154, BDE 209 (när de fem högsta värdena tagits bort), HBCD (när de fyra högsta värdena tagits bort) och TBBPA. Det finns ingen tydlig relation mellan halterna och breddgraden. Detta tyder på att tillförseln av bromerade flamskyddsmedel till reningsverken inte sker via lufttransport. Eftersom halterna verkar vara jämnt fördelade över hela landet, är det mer sannolikt att de huvudsakliga källorna till de undersökta flamskyddsmedlen i slam, är läckage från produkter och varor, som används i hushåll och på arbetsplatser. Undantaget är de fall där det förekommer punktkällor.

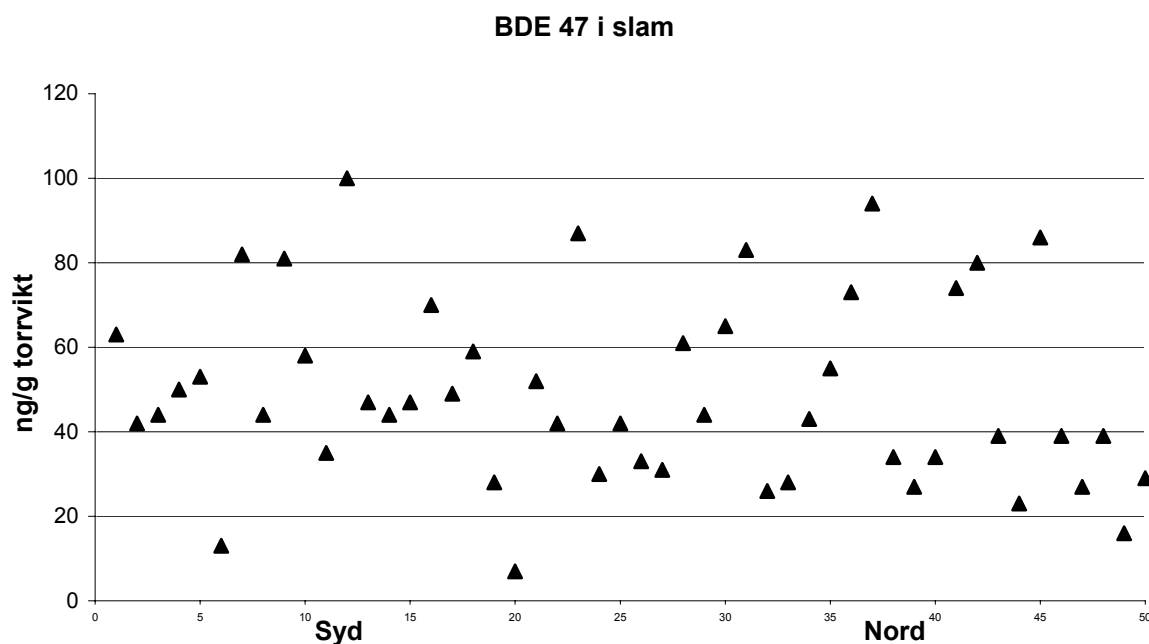


Fig. 20. Halter av BDE 47 jämfört med var i landet ARV ligger.

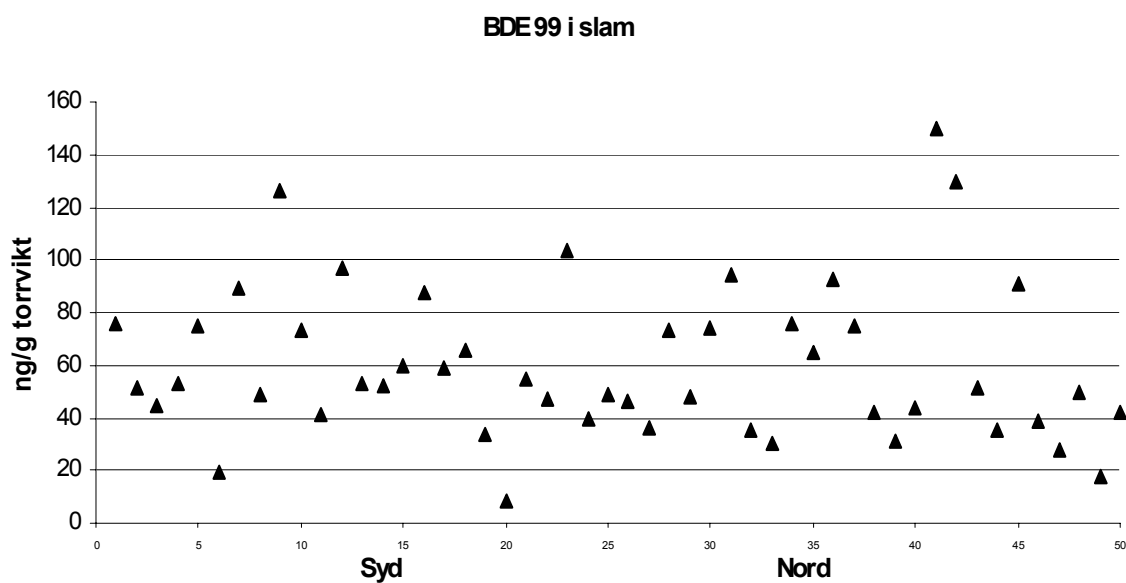


Fig. 21. Halter av BDE 99 jämfört med var i landet ARV ligger.

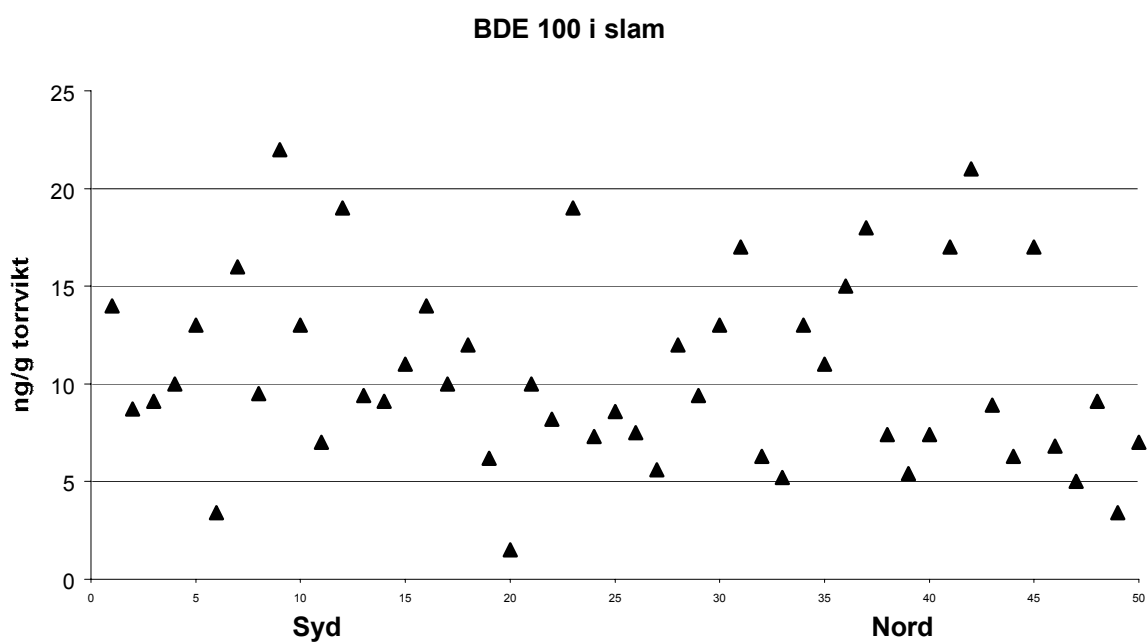


Fig. 22. Halter av BDE 100 jämfört med var i landet ARV ligger.

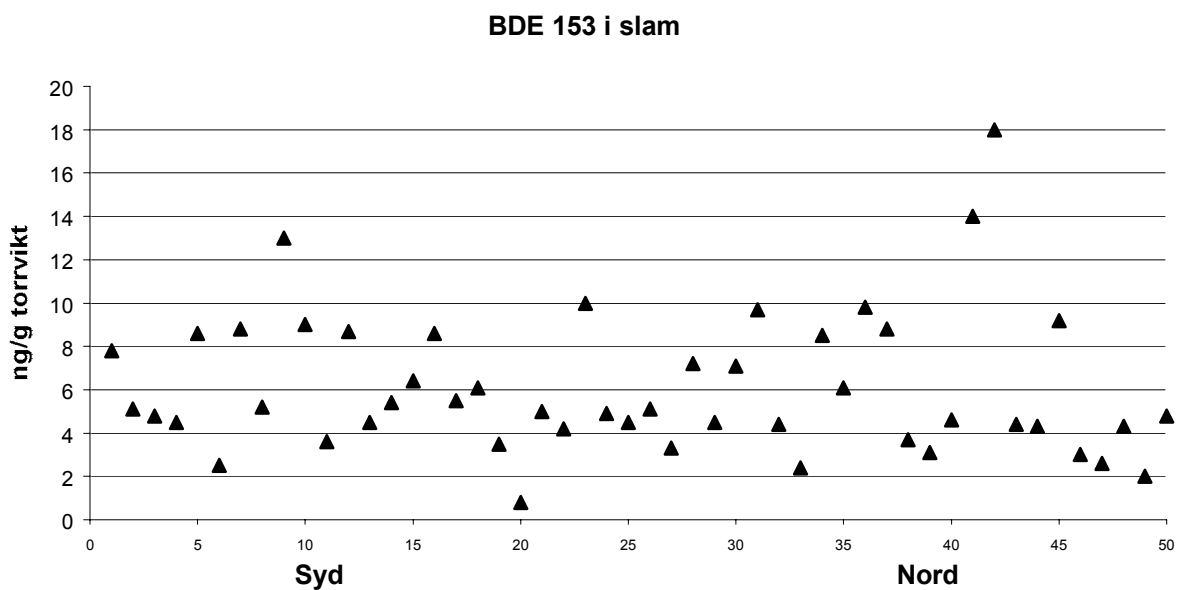


Fig. 23. Halter av BDE 153 jämfört med var i landet ARV ligger.

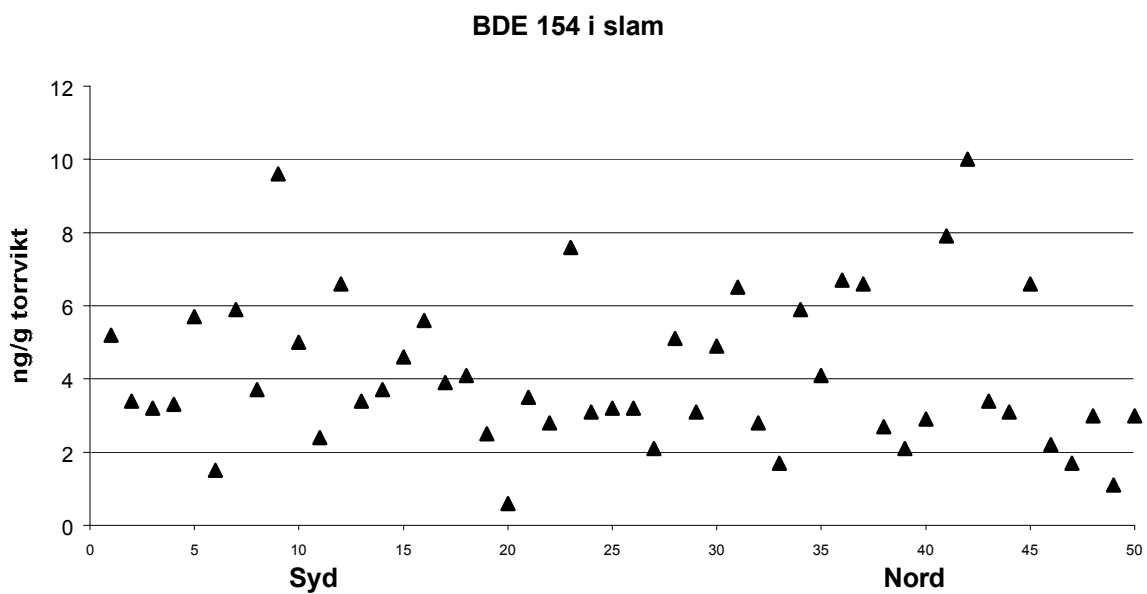


Fig. 24. Halter av BDE 154 jämfört med var i landet ARV ligger.

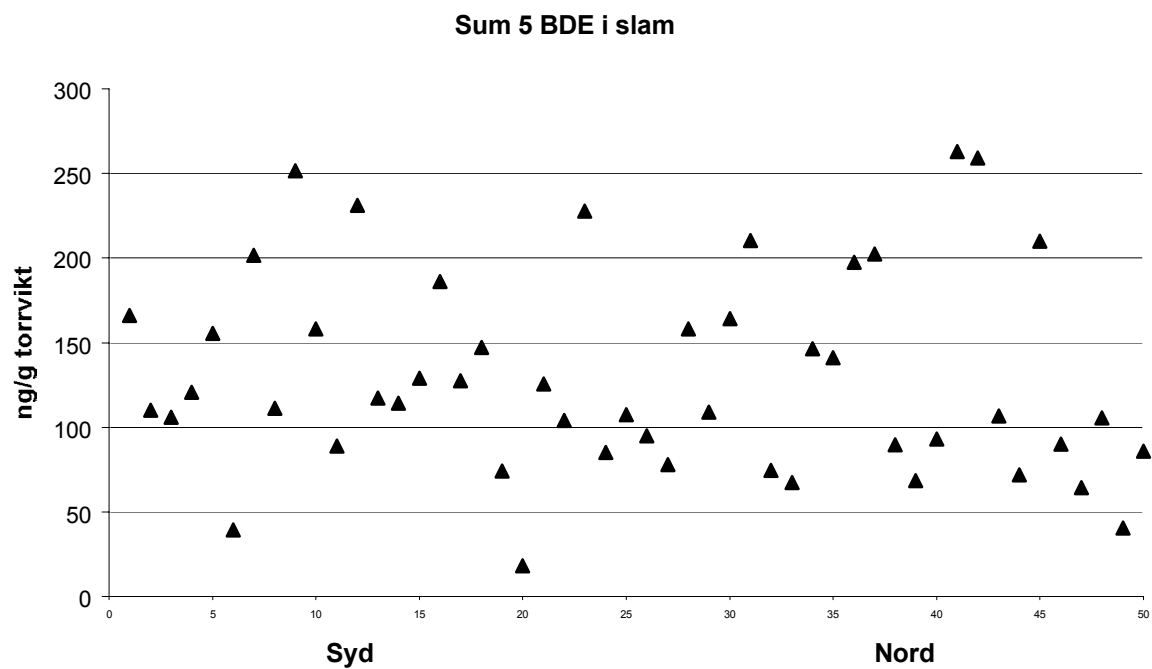


Fig. 25. Halter av sumPBDE (BDE 47, 99, 100, 153 och 154) jämfört med var i landet ARV ligger.

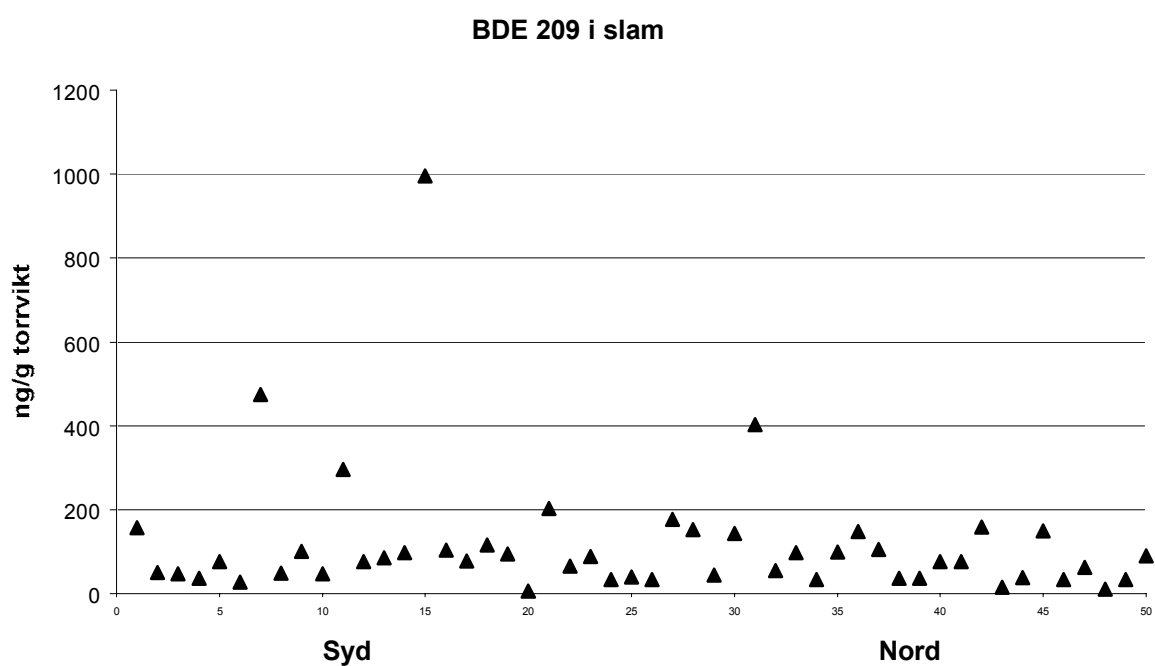
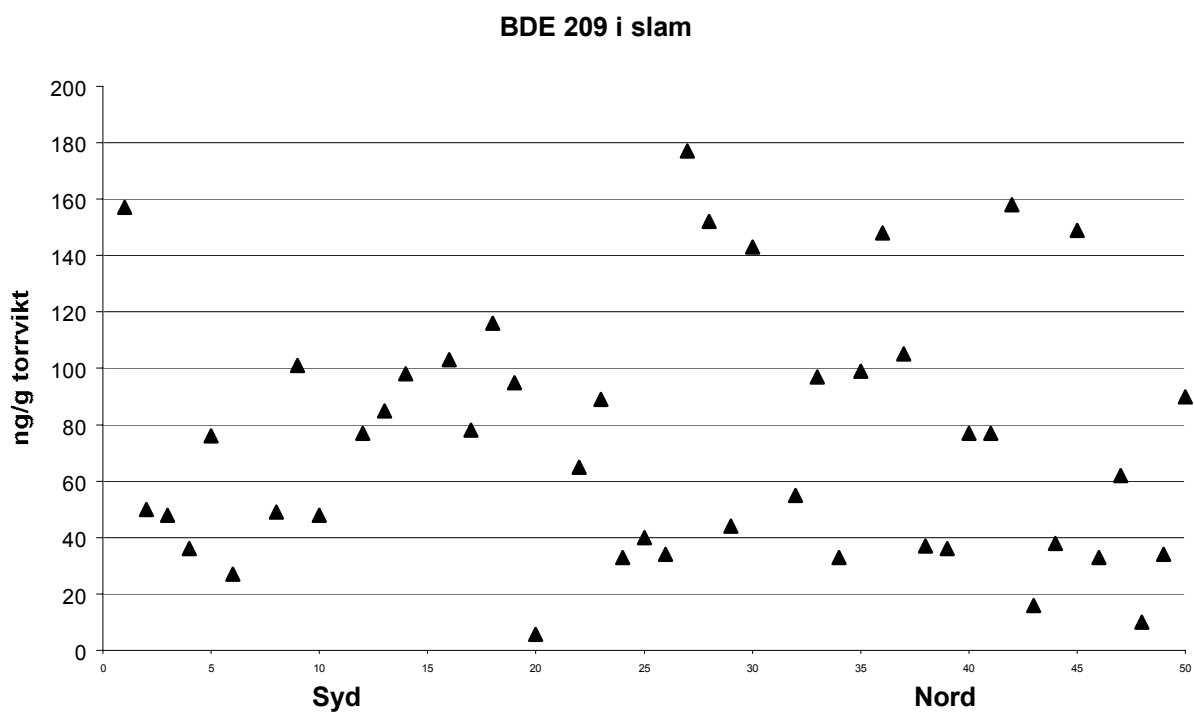


Fig. 26. Halter av BDE 209 i a) slam jämfört med var i landet ARV ligger



b) efter att de 5 högsta värdena är borttagna.

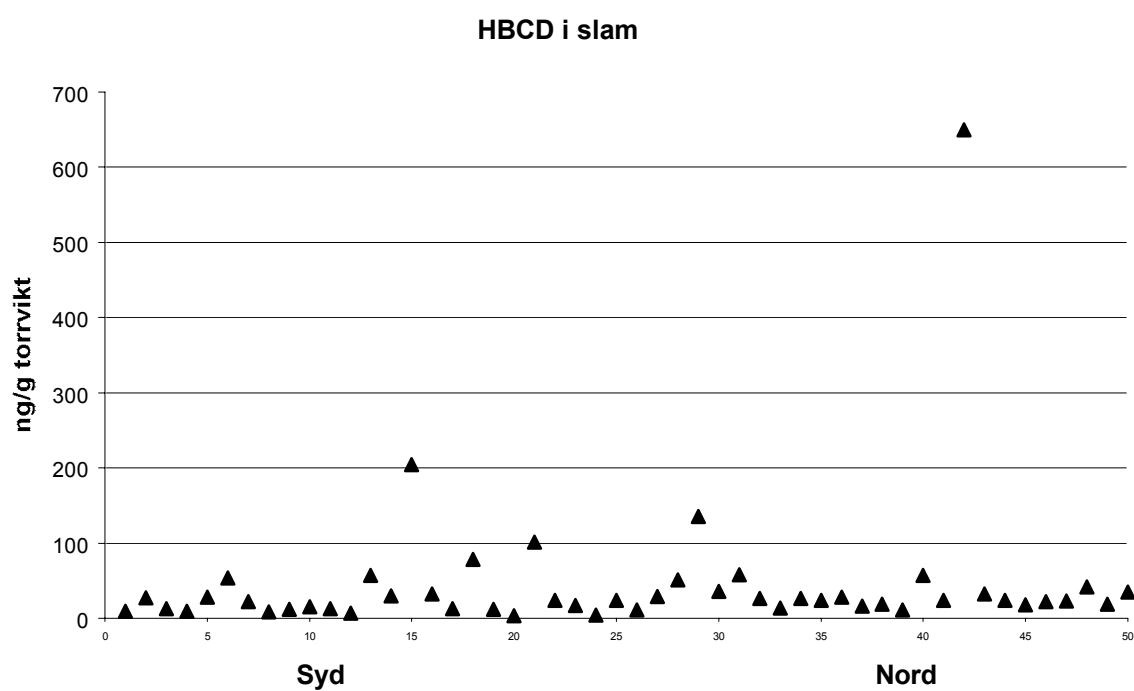
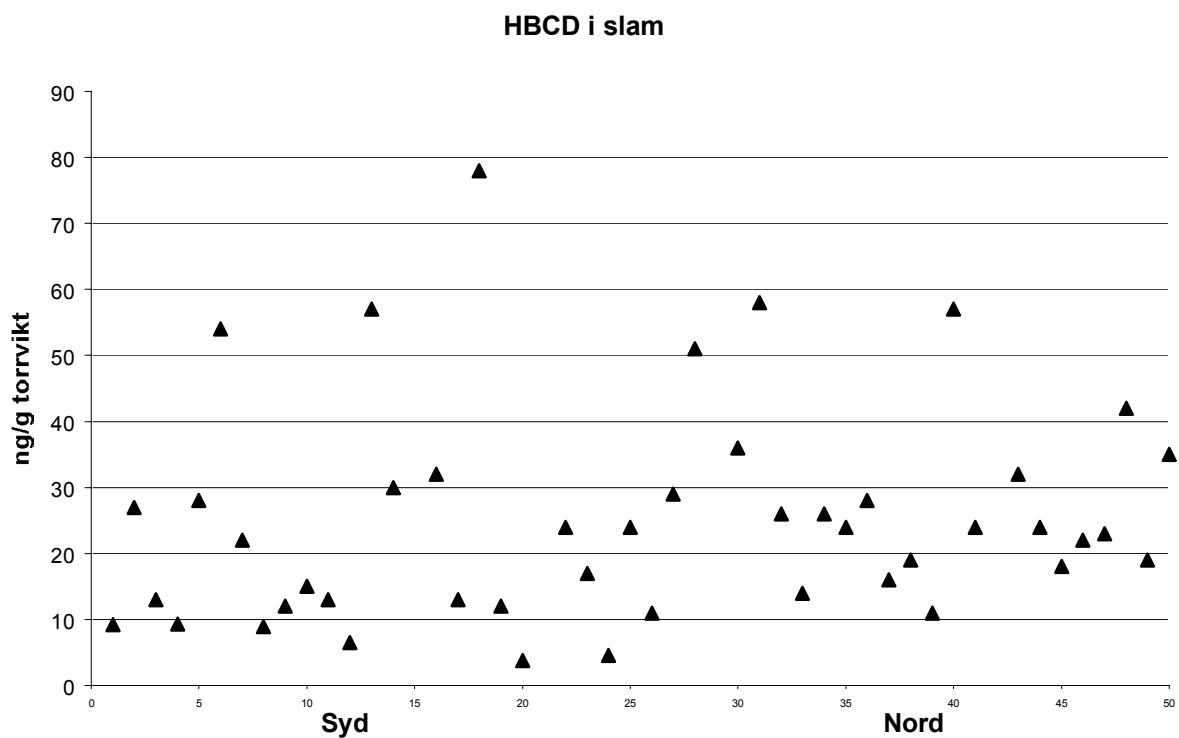


Fig. 27. Halter av HBCD i a) alla slam jämfört med var i landet ARV ligger



b) efter att de 4 högsta värdena är borttagna.

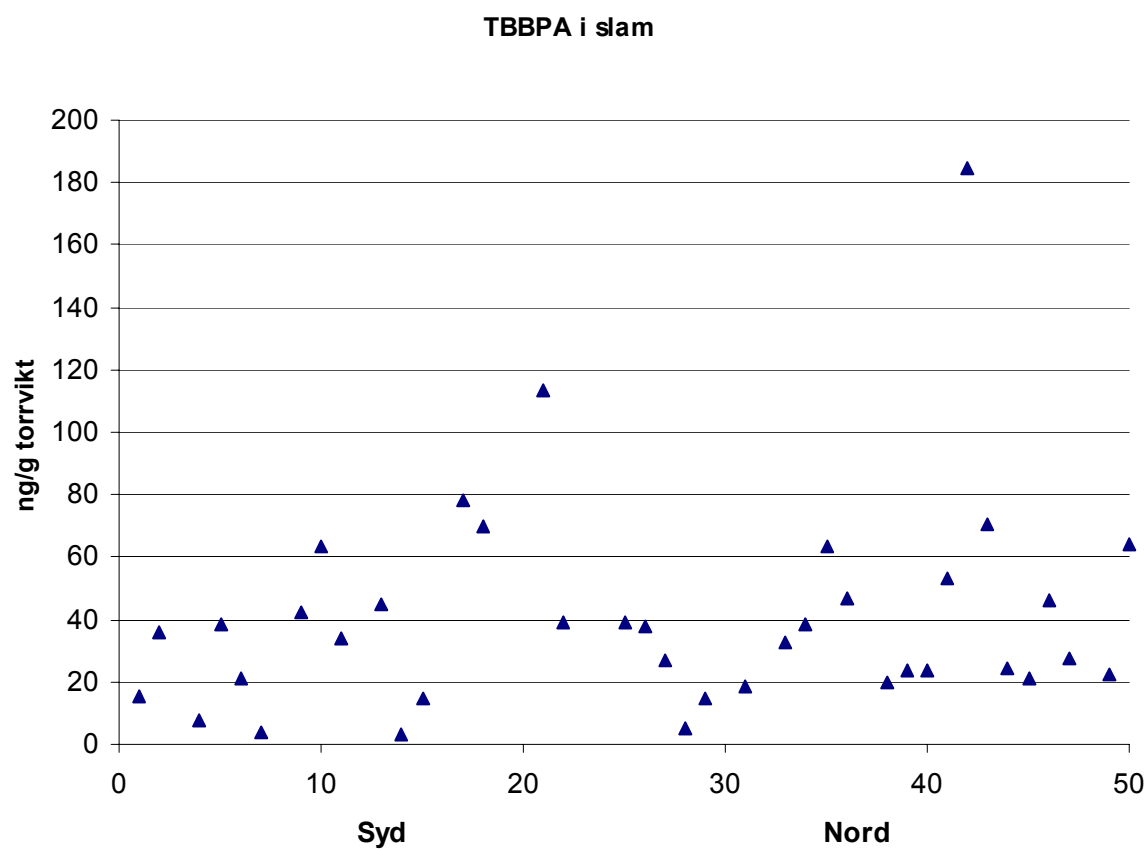


Fig. 28. Halter av TBBPA jämfört med var i landet ARV ligger.

Halterna av BDE 47, 99, 100, 153 och 154 är starkt korrelerade till varandra, sannolikt beroende på att de härstammar från samma typ av teknisk pentaBDE produkt. Förhållandet mellan sumPBDE (som representerar den tekniska pentaBDEprodukten), HBCD, TBBPA och BDE 209 visar däremot ingen sådan korrelation.

Slutsatser

I några fall kunde högre halter av BDE 209, HBCD och TBBPA påvisas i slam från reningsverk med kända eller misstänkta punktkällor. I övrigt fanns inget samband vare sig mellan halterna av bromerade flamskyddsmedel i slam och reningsverkets storlek, eller mellan halterna och var i landet reningsverket ligger. Halterna av lägre bromerade PBDE låg på ungefär samma nivå i alla slamprover, vilket tyder på ett diffust läckage från produkter och varor till reningsverken, snarare än utsläpp från direkta punktkällor. Den ursprungliga källan till det diffusa läckaget är sannolikt en teknisk pentaBDE produkt eftersom sammansättningen och de relativa mängderna av de lägre bromerade PBDE i slamproverna liknar denna produkt. Frånvaron av direkta punktkällor kan förklaras av att den tekniska pentaBDE produkten håller på att fasas ut inom EU och att Sverige inte längre importerar denna.

När det gäller BDE 209, HBCD och TBBPA, uppmättes högre halter i vissa slam, vilket sannolikt beror på att reningsverken tar emot avlopp från verksamheter där flamskyddsmedlen används. Den relativt jämna förekomsten av BDE 209 och HBCD i de övriga proverna tyder även här på ett diffust läckage från varor och produkter. För TBBPA är bilden svårare att tolka. Det finns en tendens till lägre halter i slam från större reningsverk jämfört med slam från medelstora och små. Förekomsten av TBBPA i slam beror av allt att döma i huvudsak på diffust läckage, men även andra faktorer kan ha betydelse.

Resultaten tyder på att det finns minst fyra tekniska produkter som används/har använts i samhället - lägre bromerade PBDE (teknisk pentaBDE), dekaBDE, TBBPA och HBCD. Eftersom det inte finns någon korrelation i halter mellan de olika typerna av tekniska produkter tyder detta på att de används oberoende av varandra. Detta i sin tur innebär att man inte kan analysera slam för enbart en typ av bromerade flamskyddsmedel för att beräkna halten av de övriga.

Bilaga 1

Variabelnamn	Förklaring
NAMN	Namn
DIM	Dimensionering, sort pe
DIMKL	Storleksklass 1= 2001-10000 3=20001-50000 4=50001-100000 5=100001-
ANSL	Anslutna, sort pe
RENMET	Reningsmetod: 2=Biologisk, 3=Kemisk, 4-6=Biologisk-kemisk, 4=Konventionell 5=Kompletterande filter, 6=Extra kväverening
TSLAM	Producerad slammängd 1998 i ton
ANT PRIM	Antal primärprover tagna
TAGEN VAR	Var i processen proven togs
PROV PERIOD	Provtagningsperiod under 2000
REP MÅNGD	Ton eller kubikmeter (m3) slam som provet representerar

NAMN	DIM	DIMKL	ANSL	TSLAM	RENMET	ANT PRIM	TAGEN VAR	PROV PERIOD	REP MÅNGD
Henriksdal, Stockholm	641000	4	621000	12 800	6	2 ggr/v	Silo	8 maj-9 juni	4441 ton
Ryaverket, Göteborg	680000	4	584451	15 370	6	18	Transportband	13 juni-7 juli	3900 ton
Käppala, Lidingö	500000	4	380819	6 290	6	22	Efter silbandspress	2-31 maj	3141 ton
Bromma, Bromma	278000	4	272100	5 500	6	22	Transportskruv	8 maj-8 juni	1181 ton
Sjölunda, Malmö	550000	4	264000	7 752	6	12	Transportband till silo	23 maj-9 juni	1602 ton
Himmerfjärden, Grödinge	360000	4	245000	5 200	6	18	Container	3-26 maj	1500 ton
Slottshagen, Norrköping	150000	4	127397	2 709	4	22	Centrifug	maj	950 ton
Borås Gässlösa, Borås	110000	4	79194	3 290	6	23	Hammarfilterpress	2-31 maj	1086 m3
Klagshamn, Malmö	90000	3	59700	1 091	6	21	Slamutkast centrifug	2-31 maj	456 ton
Simsholmen, Jönköping	95000	3	57360	1 571	4	21	Transportband efter centrifug	8-13 maj	200 ton
Arvidstorp, Trollhättan	62000	3	48000	1 384	6	18	Container	8 maj-13 juni	315 ton
Trelleborg, Trelleborg	28000	3	27000	1 074	4	19	Skruv efter centrifug	8 maj-7 juni	1216 m3
Loudden, Stockholm	30000	3	26100	900	6	22	Skruv efter centrifug	7 juni-7 juli	12 ton/dygn
Tuolluvaara, Kiruna	27000	3	23250	1 271	3	31	Transportskruv	8 maj-8 juni	2500 m3

Mariestad, Mariestad	42000	3	17000	626	6	1	Efter centrifug	2 aug	ingen info
Lybyverket, Hörby	18200	2	15600	710	5	5	Transportband	3 maj-14 juni	100 ton
Arvika, Arvika	27000	3	15000	647	4	10	Efter röt-kammare	8-9 juni	28 m3
Prästbordet/Svedjeholmen, Örensköldsvik	13000	2	14535	406	4	10	Efter centrifug	8 maj-26 juni	4 kg
Strävliden, Stenungsund	20000	2	13800	382	6	2	Transportskruv innan silo	22-23 maj	250 m3
Bålsta, Bålsta	24000	3	13700	388	4	4	Container	15 maj-15 juni	40 ton
Klippan, Klippan	17000	2	13500	456	6	10	Container	25 april-9 maj	800 m3
Svedala, Svedala	18000	2	11800	397	6	Stickprov	Transportskruv	v 19-21	75 ton
Åstorp, Helsingborg	28000	3	11000	282	6	15	Silbandspress utlopp	22 maj-13 juni	65 ton
Kil, Kil	30000	3	10800	498	5	7	Transportband	2 maj-13 juni	135 ton
Ljusdal, Ljusdal	13000	2	10400	428	4	5	Container	19 juni	5 ton
Hönö, Öckerö	7500	2	10000	600	4	6	Transportband	v20-23	2000 ton
Flen, Flén	20400	3	9480	1 904	4	15	Utg. Dekanter	26 april-10 maj	900 m3
Borgholm, Mörbylånga	51400	3	8000	412	6	9	Mellan centrifug och utmatning till silo	2-12 maj	40 m3
Åredalen, Järpen	25000	3	8000	202	3	11	Efter centrifug	v29-40	115 m3
Gonäs, Ludvika	79285	3	6000	326	4	3	Tappkran vid cirkulationspump	17-29 maj	ingen info
Mellerud, Mellerud	14300	2	5600	190	4	Ingen info	Ingen info	ingen info	ingen info
Emmaboda, Emmaboda	12500	2	5374	330	4	10	Mellanlagrat slam	1 jan-10 maj	700 ton
Rimbo, Norrtälje	13200	2	5000	197	5	6	Transportskruv efter avvattare	8 maj	15 ton
Broby, Broby	7000	2	4500	121	4	8	Transportskruv efter slampress	1-31 maj	72 m3
Veberöd, Lund	5000	2	4284	96	5	7	Efter centrifug	25 april-16 maj	20 m3
Nordmaling, Nordmaling	4500	2	3400	210	2	1	Transportskruv	30 maj	ingen info
Övertorneå, Övertorneå	3300	2	3400	132	3	1	Container	5 maj	ingen info
Bengtsfors, Bengtsfors	6500	2	3100	159	4	4	Container	1-31 maj	96 m3
Gimo, Östhammar	6000	2	3100	129	4	30	Container	8 maj-26 juni	80 m3
Årjäng, Årjäng	5000	2	3100	207	4	4	Efter pressen	8 juni	120 m3
Grästorp Forshall, Grästorp	4500	2	3000	90	6	6	Container	v19-24	25 m3
Robertsfors, Robertsfors	3500	2	2700	126	3	2	Silo	5-26 juni	40 m3
Öna, Mora	2600	2	2400	94	3	2	Efter centrifug	22 maj + 6 juni	30 m3
Bräkne-Hoby, Ronneby	3500	2	2300	68	4	4	Transportskruv	10-31 maj	15,3 ton

Rimforsa, Kisa	4000	2	2190	69	4	9	Container	20 april-19 juni	83 m3
Billingsfors, Bengtsfors	3100	2	2050	86	4	4	Container	1-31 maj	28 m3
Stöde, Sundsvall	2300	2	1450	24	3	26	Container	jan-juni	115 ton
Håkantorps, Vara	3100	2	1000	32	4	5	Container	2-12 maj	12 m3
Råda, Hagfors	3200	2	900	441	4	5	Transportband	1 maj-19 juni	ingen info
Skärplinge, Skärplinge	2500	2	889	109	4	1	Efter centrifug	3 maj	ingen info

RAPPORT 5188

Bromerade flamskyddsmedel i avloppsslam

- analyser från 50 reningsverk i Sverige

BROMERADE FLAMSKYDDSMEDEL ANVÄNDS för att motverka brand i bl.a. plast, textilier och gummi. Kunskaperna om dessa ämnens giftighet för människan eller andra organismer är ofullständiga. Bromerade flamskyddsmedel är naturfrämmande, svårnedbrytbara och fettlösliga; egenskaper som de delar med de klassiska miljögifterna PCB, DDT etc. Enligt ett av de miljömål, Giftfri miljö, som riksdagen antagit bör halterna av naturfrämmande ämnen i den yttre miljön vara noll.

Naturvårdsverket har låtit analysera ett antal bromerade flamskyddsmedel i slam från ett 50-tal avloppsreningsverk. Det visade sig att spridningen av dessa ämnen från samhället till miljön i huvudsak är diffus. Den avspeglar sålunda den spridda användningen av olika flamskyddade varor i samhället, inklusive våra arbetsplatser och bostäder.

Förekomsten av långlivade, naturfrämmande ämnen i vår omgivning bör alltid ge anledning till oro. Sådana ämnen bör inte förekomma någonstans. Det gäller självfallet även för bromerade flamskyddsmedel i slam. Vi tror emellertid att avloppsslam endast bidrager obetydligt till människans exponering för bromerade flamskyddsmedel.

ISBN 91-620-5188-1.pdf
ISSN 0282-7298

NATURVÅRDSVERKET'S FÖRLAG