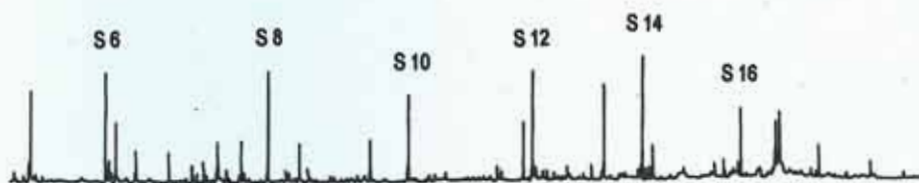


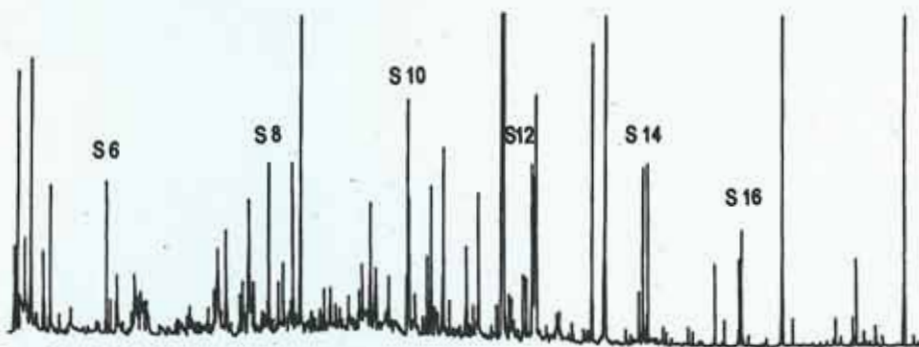
# Miljöföroreningar i dricksvatten

**Olof Bergstedt**  
**Nicklas Paxéus**  
**Henrik Rydberg**



**Göta älv**

Gaskromatogram över lättflyktiga organiska ämnen - ju fler toppar desto fler av de miljöföroreningar metoden påvisar, ju högre toppar desto högre halt i förhållande till de tillsatta standarderna.



**"Rent  
källvatten"**

**VA-FORSK**  
**RAPPORT**  
**1999 • 2**

# VA-FORSK

VA-FORSK är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninneväsnare och år. Avgiften är frivillig och intresset från kommunernas sida har varit mycket stort. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-FORSK initierades gemensamt av Kommunförbundet och VAV. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten  
Ledningsnät  
Avloppsvattenrening  
Ekonomi och organisation  
Utbildning och information

VA-FORSK styrs av en kommitté, som utsetts gemensamt av VAV och Kommunförbundet. Kommittén är underställd VAVs styrelse. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Ola Burström, ordförande	Skellefteå
Professor Peter Balmér	GRYAAB, Göteborg
VD Roger Bergström	VAV
Enhetschef Bengt Göran Hellström	Stockholm Vatten AB
Kommunalråd Nina Jarlbäck	Eskilstuna
Tekn chef Peeter Maripuu	Lysekil
VA-chef Stefan Marklund	Luleå kommun
Ledamot i KS o KF Håkan Mattsson	Ystad
Ledamot i KS Åsa Möller	Sundsvall
Avd chef Peter Stahre	VA-verket Malmö
Sektionschef Jan Söderström	Sv kommunförbundet
Asle Aasen, adj	NORVAR, Norge
Forskningschef Jan Falk, sekreterare	VAV

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande VAVs ståndpunkt.

VA-FORSK  
VAV AB  
101 53 STOCKHOLM  
Tel: 08-677 25 70  
Fax: 08-677 25 75

VAV AB är servicebolag till Svenska Vatten- och Avloppsverksförbundet

# **Miljöföroreningar i dricksvatten**

**Olof Bergstedt  
Nicklas Paxéus**

**VA-FORSK  
RAPPORT  
1999 • 2**

VA-FORSK

**VAV**

# VA-FORSKs rapportserie

<b>Rapportens titel:</b>	Miljöföroreningar i dricksvatten – Inledande studie exemplifierad med alkylfenoler, ftalater och PAH
<b>Title of the report:</b>	Environmental pollutants in drinking water – Initial study exemplified by alkylphenol, phthalatic esters and PAH
<b>Rapportens beteckning Nr i VA-FORSK-serien:</b>	1999-2
<b>ISSN-nummer:</b>	1102-5638
<b>ISBN-nummer:</b>	91-89182-15-4
<b>Författare:</b>	Olof Bergstedt, Göteborgs VA-verk, Nicklas Paxéus, GRYAAB, Henrik Rydberg, Göteborgs VA-verk
<b>Utgivare:</b>	VAV AB
<b>VA-FORSK projekt nr:</b>	95-110
<b>Projektets namn:</b>	Miljöföroreningar i dricksvatten – Översiktlig kartläggning och utgångspunkter för åtgärder
<b>Projektets finansiering:</b>	VA-FORSK
<b>Rapporten beställs från:</b>	AB Svensk Byggtjänst, Litteraturtjänst, 113 87, Stockholm, tfn 08-457 11 00
<b>Rapportens omfattning Sidantal:</b>	76
<b>Format:</b>	A4
<b>Upplaga:</b>	1200
<b>Sökord:</b>	Miljöföroreningar, dricksvatten, alkylfenoler, nonylfenol, ftalater, PAH, polycykliska aromatiska kolväten, hormonstörande, östrogen
<b>Keywords:</b>	Environmental pollutants, drinking water, alkylphenols, phthalatic esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, hormone perturbing, estrogen
<b>Sammandrag:</b>	Rapporten beskriver halter i svensk dricksvattenförsörjning av några av de mest omdiskuterade organiska ämnena. Aktuell forskning om hälsoeffekter, som hormonstörningar, redovisas.
<b>Abstract:</b>	The report describes the concentrations in Swedish drinking water of some of the frequently discussed organic. Current research on health effects as hormone perturbation is shown.
<b>Målgrupper:</b>	Livsmedelsindustrin VA-branschen
<b>Utgivningsår:</b>	1999
<b>Pris 1999:</b>	200 kr, exkl moms

## SAMMANFATTNING

**DET FINNS EN UTBREDD ORO** över hur vi påverkas av kemikalier som används i samhället. Misstankar om hormonstörande effekter av kemikalier i livsmedel har på senare år gett nytt bränsle åt debatten. Hur står det då till med livsmedlet dricksvatten? För att kunna bedöma det behöver vi veta vilka ämnen som kan påverka vår hälsa, hur stor exponering som är acceptabel och vilken exponering dricksvattnet svarar för.

Bara en liten del av den här informationen finns tillgänglig. Kemikaliers hormonpåverkan undersöks inte systematiskt. En del av de påstådda effekterna på den mänskliga reproduktionen är starkt ifrågasatta. Det finns i de flesta fall inga undersökningsresultat från andra livsmedel än dricksvatten. Kommersiella standardanalyser är normalt oanvändbara eftersom detektionsgränserna är för höga och kvalitetssäkringen diskutabel.

**PROJEKTETS HUVUDUPPGIFTER** har varit att besvara följande två frågor:

- Hur höga är halterna i dricksvatten av de mest omdiskuterade organiska ämnena?
- Vad kan man säga om hälsoriskerna med dessa halter utifrån aktuell forskning om ämnenas hälsoeffekter?

De ämnesgrupper som undersöktes var alkylfenoler, ftalater och PAH. Samtliga analyser visar att halterna i svenskt dricksvatten är mycket låga. De högsta halterna i de undersökta dricksvattnen var mindre än miljarddelar; de typiska värdena är med säkerhet betydligt lägre.

**VÅR TOLKNING ÄR** att dricksvattnet spelar en underordnad roll i den totala exponeringen för alkylfenoler, ftalater och PAH i Sverige. Nuvarande situation är inte alarmerande, men flera av de undersökta ämnena verkar öka i halt under dricksvattenberedning och distribution. Det indikerar att svenska vattenverk behöver en accepterad standard för undersökning och bedömning av material i kontakt med dricksvatten som stöd för sina materialval.

Undersökningarna av de olika råvattnen har också bidragit till ökade kunskaper om hur det står till i miljön. De har exempelvis visat att officiella uppgifter från Naturvårdsverket och Kemikalieinspektionen om halten nonylfenol i Göta älv är orimliga. Våra undersökningar visar att halten är mindre än en tusendel av den som uppges.

**DEN LÄGSTA FÖRORENINGSGRADEN I RÅVATTEN** rapporterades i Linköpings ytvattentäkt och Trelleborgs grundvattentäkt. Vi tolkar detta som att det fortfarande finns yt- och grundvatten som i stort sett är opåverkade. Samtidigt verkar åtgärderna för att minska föroreningen av de nationella vattentillgångarna vara på god väg. Halterna av de undersökta ämnena ökar generellt sett inte under transporten i Göta älv från Vänern till Göteborg. De lokala ytvattnen Lärjeån och Mölndalsån, som är reservråvatten för Göteborg, visar högre föroreningspåverkan än Göta älv vars tillrinningsområde omfattar 10 procent av Sverige yta och mindre delar av Norges.

## ABSTRACT

**THERE IS A WIDELY SPREAD CONCERN** with how the chemicals we use in society effect us. Hormone perturbing effects from common chemicals have added new fuel to the debate in recent years. Then, what about the drinking water? The necessary information to asses this is; which substances to investigate, what the acceptable exposition is and the exposition caused by the drinking water.

Only a small part of this information is available. Substances have not been systematically tested for hormone perturbing. Some research work claiming effects on human reproduction are questionable. Data, on exposition, from other food and beverages than drinking water are almost non existing. Standardised and commercially available analyses are often not useful because their detection levels are too high and the quality assurance discussible.

**THE FIRST PURPOSE OF THIS REPORT** has been to answer the following two questions:

- What are the concentrations in drinking water of the most frequently discussed organic substances?
- Based upon present research, what is there to be said about health risks with these concentrations?

The groups of substances that were investigated were alkyl phenols, phthalic esters and PAH. All analysis show that the concentrations in Swedish drinking water are extremely low. The highest concentrations in the drinking water were less than one in a billion; typical values are for sure considerably lower.

**OUR INTERPRETATION IS** that the drinking water plays a minor role in the total exposure to alkyl phenols, phthalic esters and PAH in Sweden. There is no reason to be alarmed over the drinking water quality of today, but several substances increase in concentration during drinking water treatment and distribution. This indicates that Swedish water works need the support of an accepted standard to asses materials in contact with the water.

The different raw water studies have also contributed to increased knowledge of the environmental situation. They have for example shown that official information from the Swedish authorities about concentrations of nonyl phenol in Göta älv is wrong. Our investigations show concentrations less than a thousand of what was reported.

**LOWEST LEVELS OF CONTAMINATION IN RAW WATER** was found in surface water used by Linköping and in ground water from Trelleborg. Our interpretation is that there can still be some surface- and ground waters where pollution is very limited. At the same time, efforts to reduce contamination of the national water sources seem to be heading in the right direction. There is no general increase in concentrations in the river Göta älv from lake Vänern to the city of Gothenburg. The local rivers, Lärjeån and Mölndalsån, which are used as reserves for the city of Gothenburg, show more signs of pollution than the river Göta älv which catchment area include 10 percent of Swedens total area and a smaller part of Norways.

## FÖRORD

Denna rapport är den samlade redovisningen av ett projekt där huvudmännen för dricksvattenförsörjningen i Göteborg, Karlskrona, Kungälv, Linköping, Mölndal, Norrköping, Stockholm, Trelleborg, Uppsala samt Norrvatten med stöd av VA-FORSK har undersökt innehållet av några oönskade organiska ämnen i sina rå- och dricksvatten. För att möjliggöra en bedömning av eventuella åtgärdsbehov har vi också sökt uppgifter om påverkan på människan, innehåll i andra livsmedel och den totala användningen i samhället.

Under arbetet har värdefulla synpunkter inhämtats från myndigheter, högskolor, miljöinriktade intressegrupper, tillverkare och andra. Ett stort tack till alla som bidragit till projektet.

Följande personer har arbetat med projektet tillsammans med projektledaren:

Henrik Rydberg, ekolog med limnologisk inriktning vid Göteborgs va-verk.

Nicklas Paxéus, kemist med inriktning på analys och utvärdering av miljöföroreningar vid GRYAAB.

Mats Engdahl, kemiingenjör med inriktning på råvattenkvalitet och processutveckling vid Göteborgs va-verk.

Åke Andersson, laboratorieingenjör med inriktning på organiska specialanalyser vid Göteborgs va-verk.

Linnéa Laumann Winberg, Göteborgs va-verk, har sett till att det trots allt har blivit en läsbar rapport.

Henrik har tagit fram avsnitten om biologiska effekter. Nicklas svarar för avsnitten om användning och spridning. Åke har varit sammanhållande för analystekniken. Mats har varit med och planerat provtagning samt sammanställt analysdata.

Litteratursökningar om förpackningar och lagstiftning har på GRYAABs uppdrag utförts av Normpack, svensk materialnorm för livsmedelsförpackningar. Uppgifterna har kompletterats och korrigerats med hjälp av Livsmedelsverkets toxikologer.

Fotö, december 1998



Olof Bergstedt,  
projektledare, Göteborgs va-verk





# INNEHÅLLSFÖRTECKNING.....sid

## SAMMANFATTNING

## SUMMARY

## FÖRORD

1	INLEDNING.....	1
1.1	Dricksvattnet är inte förgiftat.....	1
1.2	Kunskap och debatt.....	2
1.3	Dricksvattenrelevans.....	3
1.4	Hormonstörande miljöföroreningar.....	5
2	ALKYLFENOLER OCH ALKYLFENOLETEOXYLATER.....	7
2.1	Struktur och produktion.....	7
2.2	Användning.....	8
2.3	Spridning.....	9
2.4	Förekomst.....	9
2.5	Exponering och bioackumulering.....	12
2.6	Icke hormonella effekter.....	14
2.7	Hormonella effekter.....	15
2.8	Analysmetoder.....	17
2.9	Halter i svensk dricksvattenförsörjning.....	18
2.10	Diskussion.....	20
3	FTALATER.....	24
3.1	Struktur och produktion.....	24
3.2	Användning.....	24
3.3	Spridning.....	25
3.4	Förekomst.....	25
3.5	Exponering och bioackumulering.....	28
3.6	Akut toxicitet.....	29
3.7	Kronisk toxicitet.....	29
3.8	Specifika effekter.....	30
3.9	Analysmetoder.....	32
3.10	Halter i svensk dricksvattenförsörjning.....	32
3.11	Diskussion.....	36
4	POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN (PAH).....	38
4.1	Struktur och produktion.....	38
4.2	Användning.....	38
4.3	Spridning.....	39
4.4	Nedbrytning och omvandling.....	39
4.5	Förekomst.....	41
4.6	Exponering.....	44
4.7	Hälsoeffekter.....	44
4.8	Analysmetoder.....	45
4.9	Halter i svensk dricksvattenförsörjning.....	45
4.10	Diskussion.....	45

## REFERENSLISTA

## FÖRKORTNINGSLISTA

## ORDLISTA

## BILAGOR

- 1 Introduktion till könshormoner
- 2 Analysresultat i tabellform
- 3 Underlag till riskanalys för PAH



# 1 INLEDNING

Texten i denna inledning är avsedd att väcka egna tankar hos läsaren. De påståenden som inte anges med referens är författarnas egna.

## 1.1 Dricksvattnet är inte förgiftat

Vi vill inte ha gifter och miljöföroreningar i våra livsmedel och minst av allt i vårt dricksvatten. För att inte oro konsumenterna är det kanske bäst att inte leta efter dessa ämnen om man inte måste. Beskriv det som låter nyttigt och bra, men låt bli det svåra. Så tycks nästan alla livsmedelsleverantörer resonera. Om du tvivlar på det bör du göra följande lilla undersökning:

Välj ut några vanliga livsmedel hemma i köket och försök ta reda på vad de innehåller. Några ansvarsfulla leverantörer hjälper dig på vägen. Till exempel har mjölkprodukter och spannmålsprodukter innehållsdeklarationer. Lägg ihop det som deklarerats. För mjölkprodukterna kommer du kanske uppåt en 20% och för spannmålsprodukterna kanske 80% av innehållet. Gå vidare och hör dig för med leverantören. Du får troligtvis besked om ytterligare vitaminer och spårämnen. Nöj dig inte med det. Fråga hur mycket bekämpningsmedel, dioxin, kvicksilver, nonylfenol, ftalater och PAH produkten innehåller. Om svaret är ingenting eller under detektionsgräns så fråga var detektionsgränsen ligger och när de undersökte senast. Om svaret är att det inte behöver undersökas för att det rör sig om en naturprodukt bör du betänka att många miljöföroreningar bioackumuleras så att en växt eller ett djur kan innehålla betydligt mer än sin omgivande miljö. Dessutom att en urlakning av oönskade ämnen kan ske från livsmedelsförpackningar.

Botemedlet mot vår oro för vad våra livsmedel innehåller är inte okunskap. De frågor vi nu alltmer börjar ställa måste få svar. De som ansvarar för dricksvattenförsörjningen har ett extra stort ansvar eftersom vi har svårt att välja bort dricksvattnet och eftersom de flesta av våra livsmedel mest består av vatten.

Det finns inte några enkla svar på hur vi ska lösa dricksvattenförsörjningen så att påverkan från gifter och miljöföroreningar minimeras. Ett stort antal kemikalier används i dagens samhälle och många av dem sprids med vind och vatten även till de platser där de inte används. Ibland anges grundvatten som en universallösning. Den biologiska nedbrytningen i marken förmår att ta hand om många oönskade ämnen, men många andra återstår. Processer som bygger på naturlagar om attraktion hos olika laddade partiklar, tyngdkraft och adsorption kan inte heller dessa avskilja alla ämnen.

Vi måste nyttja kunskaperna om vilka ämnen som kan vara skadliga. Genom att utgå från fakta om hur omfattande användningen är, spridningen och potentiell farlighet är det möjligt att prioritera. Om det inte går att på ett säkert sätt avgöra att dricksvattnets bidrag till exponeringen är försumbar ska vi skaffa oss analysteknik som låter oss mäta om vi minskat halterna. Med ökad kunskap kan vi påverka användningen av de produkter som kan leda till att vårt dricksvatten förorenas och vi kan välja den bästa beredningen tills påverkan upphört.

Vår miljö, och därmed våra livsmedel, har under åtskilliga år påverkats av miljöföroreningar. Utvecklingen av analysmetoder för att kunna påvisa miljöpåverkan har gått långsammare än utvecklingen av nya kemikalier. När vi nu börjar få bättre analysmetoder är det inte förvånande att resultaten faktiskt visar att vår miljö är påverkad. Det är mycket möjligt att analysresultaten i denna rapport kommer att leda till rubriker som "Dricksvattnet förgiftat". Vi hoppas dock att de flesta ska förstå att alla våra livsmedel påverkas även om det är lättare att mäta effekten i vatten. Det vore olyckligt om risken för vanttolkningar skulle stå i vägen för möjligheten att förändra till det bättre.

## 1.2 Kunskap och debatt

Den som väntar sig att få svar på frågan om svenska dricksvatten har oacceptabla halter av miljöföroreningar kommer att bli besviken. Svaret på frågan är i högsta grad en bedömning. Avsikten med rapporten är att presentera faktaunderlag som behövs för en sådan bedömning. I diskussionsavsnitten anger författarna sin tolkning av underlaget.

Alkylfenolernas hormoneffekt ger det tydligaste exemplet på skillnaderna mellan etablerade fakta och en pågående debatt. Fakta är att alkylfenoler kan ha en östrogen effekt på cellkulturer. Man har också påvisat alkylfenolers östrogena effekt på levande däggdjur vid extrema doser på mg-nivå till råttor. Enligt en artikel uppvisar regnbåge i behandlat avloppsvatten tecken på östrogenstimulering. I debatten hävdar några forskare att det finns samband med hälsoeffekter på människor och djur. En fortplantningsforskare hävdar en koppling till försämrade spermier, medan andra fortplantningsforskare menar att det inte finns något underlag som visar att en sådan försämring verkligen skett. Det finns alltså inget faktaunderlag som visar på några hormoneffekter på människor av alkylfenoler, men det finns inte heller några studier som visar motsatsen. Försiktighetsprincipen ger anledning att ta fasta på de allvarliga indikationerna som bland annat inverkan på cellkulturer av alkylfenoler långt under de toxiska nivåerna.

Rapporten har därför två huvudsyften, att göra projektets analysresultat allmänt tillgängliga och att presentera kunskapsläget för huvudmännen för vattenförsörjningen.

Ansvarsfulla livsmedelsleverantörer bör göra undersökningar av miljöföroreningar allmänt tillgängliga. Forskare, myndigheter och andra aktörer behöver underlag för riskbedömningar och åtgärdsförslag. Under projektet har detta behov visat sig vara större än vi först anat. Vår ursprungliga litteraturstudie om alkylfenoler gjordes våren 1995 och gav ett stort antal ursprungsartiklar om försök som påvisade hormonpåverkan och som sökte samband med förekomsten i miljön. När vi hösten 1996 gjorde en kompletterande litteratursammanställning för att se vad som tillkommit fanns nästan inga nya ursprungsartiklar. Däremot hade det dykt upp många reviews, artiklar med sammanställningar. Dessa reviews beklagar avsaknaden av analysdata eftersom det inte går att göra riskbedömningar utan dessa. Naturvårdsverket, Kemikalieinspektionen och Livsmedelsverket har varit angelägna om att få använda projektets resultat i pågående arbeten.

Det finns också ett mått i självbevarelsedrift i detta projekt. Naturvårdsverkets "aktuella" faktablad anger halten nonylfenol i Göta älv till 150 µg/l och i "renvatten" till 2 µg/l. Det vore ju olyckligt om man skulle fortsätta sprida råvattenutsläpp som är flertusenfaldigt felaktiga och dricksvattenutsläpp som är 10-100 gånger för höga.

Huvudmännen för vattenförsörjningen får utöver presentationen av kunskapsläget också förslag till kritiska styrpunkter.

### 1.3 Dricksvattenrelevans

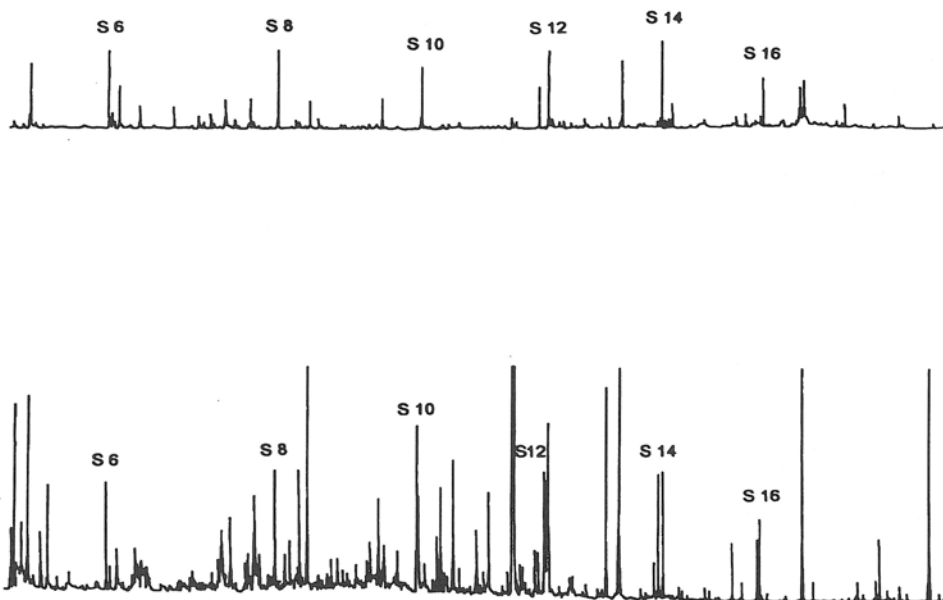
I Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten, SLV FS 1993:35, klargör man att miljöföroreningar i dricksvatten inte är acceptabla. Det kan enligt kungörelsen vara nödvändigt att undersöka ämnen som till exempel bekämpningsmedel, petroleumprodukter, industriella föroreningar eller vissa ämnen som kan lösas ut från ledningsnätet eller installationer. Att föroreningar inte omfattas av underlaget för bedömning innebär inte att man bortser från dem. Dessa krav är hårdare och mer långtgående än för något annat livsmedel. Motsvarande kungörelse för mjölkprodukter har till exempel inga bedömningsgrunder alls för miljöföroreningar och inga synpunkter att de bör ingå i egenkontrollen. Tillämpningen av dricksvattenkungörelsens gränsvärde "påvisad halt" har visat sig bli att det kan få förekomma ytterst små mängder bekämpningsmedel i dricksvatten, utan att huvudmannen behöver åtgärda problemet. Orsaken är enligt Livstecknet 1 (1997) den förfinade analystekniken.

Det finns ett mycket stort antal ämnen som är oönskade i dricksvattensammanhang och som hanteras i tillrinningsområdena. Det är orimligt att regelbundet analysera samtliga ämnen. Det skulle vara önskvärt med en systematisk genomgång av dessa ämnens dricksvattenrelevans baserad på skadlighet, användning, vattenlöslighet, nedbrytbarhet och så vidare. Istället för att avvakta en sådan genomgång har här ett urval baserats på resultatet av tillgängliga undersökningar om svenska vattentäkter.

Flera möjliga angreppssätt finns; screeningmetoder där man kan hitta ämnen som man inte specifikt letar efter, biologiska analysmetoder och etablerade prioriteringslistor.

Hälften av det svenska dricksvattnet kommer från ytvattentäkter och ytterligare 25% är ytvatten som infiltrerats i marken. Göta älv är Sveriges vattenrikaste vattendrag och används både som ytvatten och för infiltration. Tillrinningsområdet omfattar drygt 10% av Sveriges yta och delar av Norges. De ämnen som trots det lågexploaterade tillrinningsområdet förekommer i detekterbara halter bör vara relevanta för svensk dricksvattenförsörjning.

De traditionella analyserna i dricksvattensammanhang har i Göteborgs vattenförsörjning som baseras på Göta älv kompletterats med bland annat regelbunden gaskromatografi som screeningmetod i egenkontrollen. Detta ger inte bara svar på om de ämnen man letar efter finns i provet utan ger en mer fullständig bild av alla de ämnen som metoden förmår detektera. Screeningmetoder tar dock ingen hänsyn till de olika ämnenas utbyte i den använda metoden eller faran som respektive ämne innebär. De organiska föroreningarna i provet ger vid gaskromatografi upphov till toppar som är proportionella mot halterna. I Göta älv är det bara enstaka organiska ämnen som enligt metoden förekommer i halter över 0,1 µg/l. Som jämförelse visas också motsvarande kromatogram för ett förpackat källvatten. Detta källvatten visar sig till exempel innehålla höga halter av framför allt ftalater, men även det organiska lösningsmedlet toluen.



**Figur 1** Gaskromatogram från analyser i maj 1995 av vatten från Göta älv vid Lärjeholm överst och ett förpackat källvatten underst. Proven upparbetade med closed loop stripping. Topparna S6-S16 är standarder på 0,050 µg/l tillsatta av laboratoriet för kvantifiering.

Möjligheten att använda biologiska testmetoder med hinnkräftor och fluorescerande bakterier inom dricksvattenförsörjningen har på Göteborgs va-verks uppdrag undersökts av Göteborgs universitet och Chalmers Tekniska Högskola. Försöksserien är avslutad, men inte slutgiltigt avrapporterad. Försök med kontinuerlig toxicitetsmätning med hjälp av en naturlig bakterieflora pågår vid intaget från Lärjeholm. Det har hittills varit svårt att knyta de biologiska reaktionerna till resultat av standardanalyser. Den kontinuerliga toxicitetsmätningen har utvärderats genom försök med preparerade prover. Dessa försök tyder på att metoden har hög känslighet för organiska ämnen som exempelvis xylene.

För att effektivisera miljöarbetet är det nödvändigt att avgränsa vilka ämnen som är angelägna att arbeta med. Ett led i detta arbete är att upprätta listor över prioriterade föroreningar. Eftersom EPA (Environmental Protection Agency, USAs motsvarighet till Naturvårdsverket) var bland de första som upprättade en sådan lista över det man kallade Priority Pollutants har detta begrepp tagits över och använts i Sverige utan att översättas. Utöver EPAs lista finns numera ett flertal nationella prioriteringslistor. SI i Norge (Senter for Industriforskning, Oslo) har utarbetat en lista som det ofta hänvisas till. SIs lista omfattar ett sjuttiofem organiska ämnen. I det reviderade programmet för kontroll av Göta älv ingår ett antal organiska ämnen som klassas som Priority Pollutants eller översatt till svenska prioriterade miljöfarliga ämnen. Kemikalieinspektionen har gjort en exempellista över 40 hälso- och miljöfarliga ämnen och ämnesgrupper. Dessa och ämnen med liknande egenskaper ska undvikas så långt det är möjligt. Vid screening-undersökning av Priority Pollutants i Göta älv 1996 påvisades ftalaterna DBP och DOP. Inga andra ämnen eller ämnesgrupper kunde påvisas. Riktade specialundersökningar av ämnen och ämnesgrupper har genomförts med betydligt lägre detektionsgräns. I de flesta fall har halterna även här legat under detektionsgränsen, men i enstaka fall har toluen, PCB och nonylfenol påvisats. Lågmolekylära organiska klorföreningar har också påvisats, men i halter under rikt- och gränsvärden för dricksvatten.

På Kemikalieinspektionens 40-lista finns en ftalätförening, dibutylftalat, liksom 4-nonylfenol, och dessutom nonylfenoletoxylater. Ytterligare en omdebatterad ämnesgrupp är polycykliska aromatiska kolväten, PAH. PAH har påvisats i Göta älv i samband med en brand i ett lager för slipers, men har framför allt debatterats på grund av det tidigare förfarandet med asfaltsbeläggningar på insidan av dricksvattenrör. Även nonylfenol och ftalater används i material i kontakt med dricksvatten så det finns all anledning att studera påverkan i beredning och under distribution.

#### **1.4 Hormonstörande miljöföroreningar**

Ett antal studier har visat att alkylfenoler och vissa ftalater kan ha en hormonstörande effekt. Föreningar som på detta sätt verkar genom att i struktur och funktion likna kroppseget östrogen benämns ofta exogena östrogener eller xenoöstrogener. Flera ämnen har under de sista årtiondena identifierats som exogena östrogener. Bland dessa kan nämnas exempelvis DES, DDT samt flera naturliga växt- och svampöstrogener. DES gavs till gravida kvinnor för att förebygga spontana aborter.

Bland annat danska forskare har försökt hitta samband mellan östrogenliknande föreningar och observationer på människa. De iaktagna effekterna inkluderar påverkan på könsorganen samt förändringar av fertiliteten. Bland dessa kan nämnas ökad frekvens av testikelcancer, försämrad spermie kvalitet och kvantitet samt eventuellt även ökad förekomst av ett antal andra skador på mannens könsorgan.

En introduktion till könshormoner ges i bilaga 1.



Figur 2 Miljöföroreningar och kontamineringsrisker i bland annat dricksvattensammanhang har ett stort nyhetsvärde

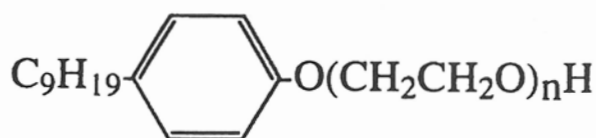


## 2 ALKYLFENOLER OCH ALKYLFENOLETEOXYLATER

### 2.1 Struktur och produktion

Alkylfenoletoxylater hör till gruppen nonjoniska tensider. De består av en fettlöslig alkylfenolenhet och en vattenlöslig kedja av upprepade etoxygrupper. Alkylgruppen är vanligtvis en kolvätekedja med åtta (oktyl), nio (nonyl) eller tolv (dodekyl) kolatomer.

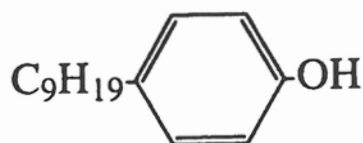
Alkylfenoletoxylater har framför allt använts i olika typer av rengöringsmedel, samt som tillsats i oljor och hartser. Etoxylatkedjan har i dessa produkter vanligen 8-12 etoxygrupper, men ända upp till 100 kan förekomma.



Figur 3 Kemisk struktur för *p*-nonylphenoletoxylat

Utsläpp sker, efter användning, via industriella, kommunala och enskilda avlopp (Dorn, 1993; Zoller, 1989). Molekyler med långa etoxylatkedjor är relativt vattenlösliga. Dessa bryts dock lätt ned till bland annat alkylfenol (AF), alkylfenolmonoetoxylat (AF1EO) och alkylfenoldietoxylat (AF2EO) med flera vilka är betydligt mer svårnedbrytbara (Ahel et al., 1994a,b,c,d; Brunner et al., 1988; Naylor et al, 1992). Nonyl- och oktylfenol har en låg vattenlöslighet; 5,4 respektive 12,6 mg/l vid 20,5°C. Fördelningskoefficienten för oktanol/vatten är  $10^3$ - $10^4$  (Ahel et al., 1993a; Shiu et al., 1994).

Teknisk nonylfenol (NF) är en blandning av olika isomerer  $C_{15}H_{24}O$  (CAS 104-40-5) med dominerande 4-nonylfenol, också kallad *para*-nonylfenol och upp till 10% 2-nonylfenol. Blandningen innehåller normalt små mängder av oktyl- och dekyfenoler.



Figur 4 Kemisk struktur för *p*-nonylfenol

Den årliga produktionen av nonylfenol i västeuropa är ca 70 000 ton varav 7 650 ton i Sverige 1996 (Knut Andréén, Akzo Nobel Surface Chemistry AB, personligt meddelat 1997). Den svenska produktionen sker vid Akzo Nobel Surface Chemistry ABs fabrik i Mölndal. Enligt tillstånd från Koncessionsnämnden för miljöskydd är det där tillåtet att producera maximalt 10 000 ton nonylfenol per år. Nonylfenol används som råvara för framställning av kommersiella nonjoniska tensider - nonylfenoletoxylater  $NF(EO)_n$  där  $n$  är ett antal etoxygrupper som normalt varierar mellan 1 och 80. Eftersom NFEO är en teknisk produkt kan sammansättningen skilja sig mellan olika tillverkare.

Årliga produktionen av nonylfenoletoxylater i världen var 1988 cirka 360 000 ton (Ahel et al., 1993b). Den totala marknaden är i Europa cirka 120 000 ton/år och i världen cirka 400 000 ton/år (Akzo Nobel Surface Chemistry AB, personligt meddelat 1997). I USA utgjorde produktionen av alkylfenoletoxylater (oktyl-, nonyl- och dekylfenoletoxylater) år 1991 6% av den samlade tensidproduktionen (Benson och Nimrod, 1994). I Sverige produceras nonylfenoletoxylater av bland annat Akzo Nobel Surface Chemistry AB i Stenungsund genom att man etoxylerar nonylfenol från fabriken i Mölndal. Under 1996 producerade de 8 650 ton. Mellan 500-1 000 ton/år användes inom Sverige.

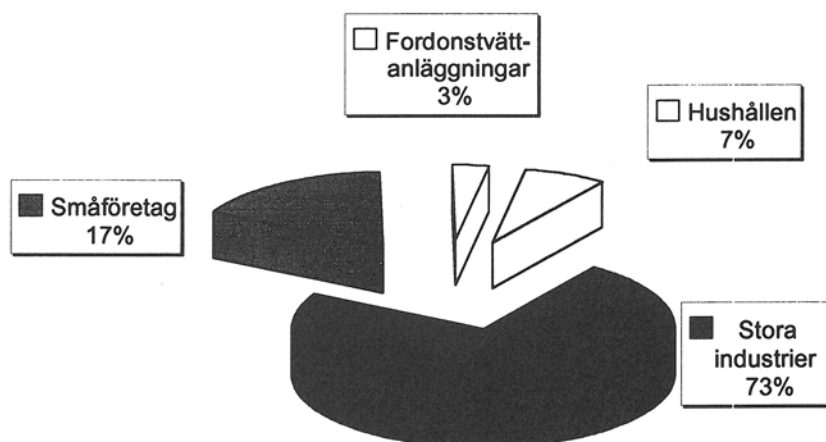
## 2.2 Användning

Nonylfenol används huvudsakligen för produktion av nonylfenoletoxylater. Användningen av nonylfenoletoxylater beror i första hand på att dessa kombinerar kemisk stabilitet med breda ytaktiva egenskaper och är relativt billiga att framställa. Nonylfenoletoxylater används i olika produkter som:

- skumdämpningsmedel
- emulgeringsmedel
- vätmedel
- tvättmedel
- dispergeringsmedel
- lösningsmedel

Funktionen och därmed användningsområdet av nonylfenoletoxylater beror på etoxyleringsgraden, antal etoxygrupper/nonylfenol.

Huvudsakligen används nonylfenoletoxylater för tvätt och rengöring i industrin, men även i hushållsprodukter för rengöring av hårda ytor (Zoller, 1989). För hushållens textiltvätt utgjorde nonylfenoletoxylater 15% i USA respektive 8% i Västeuropa av den totala mängden nonjoniska tensider, främst i flytande tvättmedel (Zoller, 1989). Undersökningar av avloppsvatten i Göteborg under 1988-1990 visade att huvuddelen av nonylfenol då kom ifrån större industrier (Paxéus, 1995).



**Figur 5** Källor p-nonylfenol i göteborgsregionen 1988-90 innan den drastiskt minskade användningen

I lantbruket används nonylfenoletoxylater för dispergering av bekämpningsmedel (Mulqueen, 1990). Nonylfenoletoxylater används också som spermiedödande medel i kontrceptiva skum, geléer och krämer (Benson och Nimrod, 1994).

### 2.3 Spridning

Spridning av nonylfenol och nonylfenoletoxylater sker så gott som uteslutande till fast miljö till exempel via slam och vattenmiljö medan luftspridningen är försumbar (SNV Rapport 3623, 1989).

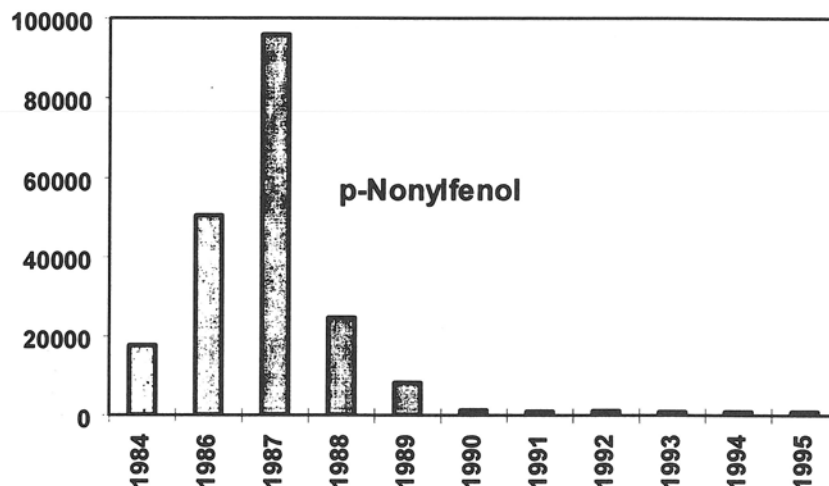
### 2.4 Förekomst

Nonylfenol och nonylfenoletoxylater förekommer i

- avloppsvatten och slam
- naturliga vatten och sediment
- livsmedel och livsmedelsförpackningar

**Kommunalt avloppsvatten och slam** - Schweiziska undersökningar beträffande fördelning mellan olika oligomerer av nonylfenoletoxylat i orenat kommunalt avloppsvatten visade att NFEO släpps ut mest som  $NF(EO)_{8-9}$ . Det vill säga från tvätt och rengöring (Ahel et al., 1994a).

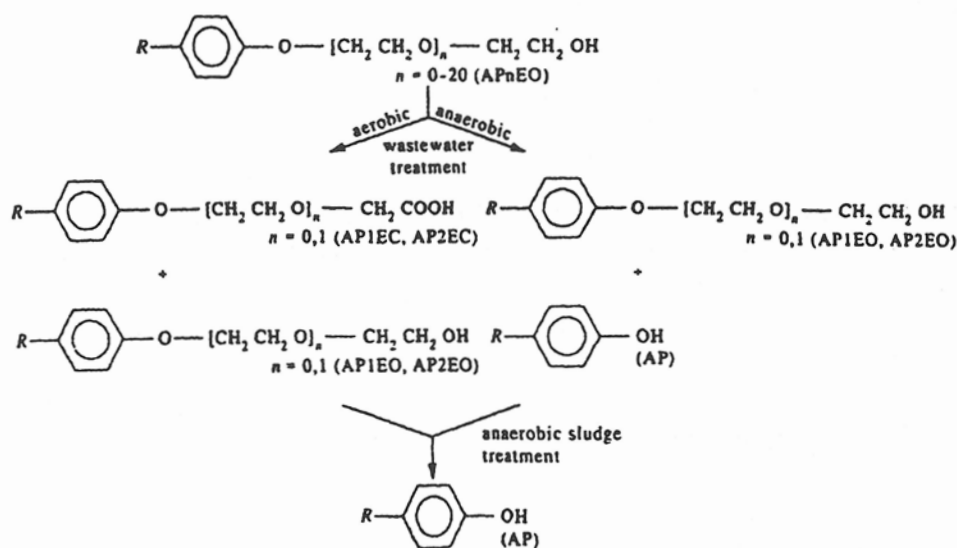
När det gäller göteborgsregionen sker analyser av nonylfenol i avloppsvatten regelbundet sedan 1984. Stora industrier har ersatt en stor del av nonylfenoletoxylater med andra tensider. Denna övergång återspeglas i en markant minskning av tillförseln av nonylfenol till GRYAAB.



Figur 6 Årlig tillförsel av nonylfenol till GRYAAB, kg

Nonylfenoletoxylater används fortfarande i medelstora och små industrier samt bland annat biltvätt. Utsläpp av nonylfenoletoxylater till avloppsvatten förväntas ytterligare minska i framtiden.

I reningsprocessen genomgår nonylfenoletoxylater olika biokemiska omvandlingar.



Figur 7 Biokemiska omvandlingsvägar för nonylfenoletoxylater (Ahel et al., 1994a)

Under aeroba betingelser som aktivt slamprocessen oxideras nonylfenoletoxylater till syror. Under anaeroba betingelser som det denitrifierande steget av kvävereduktion samt vid slamrötning bildas nonylfenol ifrån nonylfenoletoxylater (Tschui och Brunner, 1985). I en studie av Ahel et al., 1994a visades att halterna nonylfenol och nonylfenoletoxylater reducerades med  $70 \pm 15\%$  i de undersökta avloppsreningsverken. Halterna av nonylfenoletoxylater med en och två etoxygrupper reducerades i lägre grad än övriga nonylfenoletoxylater.

Tabell 1 Koncentration av nonylfenol och nonylfenoletoxylater i kommunala avloppsvatten ( $\mu\text{g/l}$ ) och slam ( $\text{mg/kg TS}$ )

	Nonylfenol + nonylfenoletoxylater	Nonylfenol
Inkommande		
- Schweiz <sup>(1)</sup>	300-760	30-60
- Sverige <sup>(2)</sup>	1 000-2 000	30-166
- Göteborgsregionen <sup>(3)</sup>		4-15
Utgående		
- Schweiz <sup>(4)</sup>		12-30
- Sverige <sup>(2)</sup>		<1-12
- Göteborgsregionen <sup>(3)</sup>		<0,05
Slam		
- Schweiz <sup>(5)</sup>		450-2 530
- Sverige <sup>(6)</sup>		0-410
- Göteborgsregionen <sup>(3)</sup>		43-71

<sup>(1)</sup> Försedimenterat 1983-1985 (Ahel et al., 1994a)

<sup>(2)</sup> SNV Rapport PM 1957, 1987

<sup>(3)</sup> Paxéus, 1995

<sup>(4)</sup> Brunner et al., 1988; Ahel et al., 1994a; Kvestak och Ahel, 1994; Benson och Nimrod, 1994

<sup>(5)</sup> Giger et al., 1984

<sup>(6)</sup> VAV M68, 1989

**Naturliga vatten och sediment** - Rapporterade halter av nonylfenol i flodvat-  
ten i USA är <0,11-0,64 µg/l och sediment <2,9-2 960 mg/kg (Naylor et al.,  
1992).

**Livsmedel och livsmedelsförpackningar** - Riktade undersökningar av före-  
komsten och halter av nonylfenol och nonylfenoletoxylater i vanliga livsmedel  
som kött, fisk och andra livsmedel har inte gått att få fram. De få rapporter som  
handlar om nonylfenol och nonylfenoletoxylater i vad som kan anses som  
livsmedel var oftast inriktade på studier av bioackumulering av dessa från  
förorenat vatten eller slamgödslad jord (Ahel et al., 1993b; Kampe, 1987;  
Wahlberg et al., 1990). Se 2.5 för utförligare beskrivning av exponering via  
livsmedel. Nonylfenol är inte vanligt i livsmedelsförpackningar. När det gäller  
plastmaterial kan nonylfenol förekomma i material och artiklar av plast som  
framställs genom kondensationsreaktion av fenoler, melamin och urea med  
aldehyder. Nonylfenol är bland annat en utgångssubstans vid framställning av  
MUF (melamin-urea-formaldehyd), PF (fenol-formaldehyd) och UF  
(urea-formaldehyd). Vid tillverkning av mjukgörarfri PVC och polypropylen  
(PP) i Tyskland är det tillåtet att använda nonylfenoletoxylater (etoxylerings-  
grad 4-14) varvid deras maximalt tillåtna halt är 0,2% i PVC och 0,01% i PP  
(BGA del A II, 1994). Nonylfenol har identifierats i kommersiella plastflaskor  
av PVC (Gilbert et al., 1986) samt i provrör av modifierad polystyrén (Soto et  
al., 1991).

Beträffande förpackningar har Scientific Committee for Food, Working Group  
av förpackningsmaterial (underställd EG-kommissionen) sedan 1988 sökt  
information från industrin beträffande migrering, toxikologiska data et cetera  
för nonylfenol och nonylfenoletoxylater för att utvärdera dessa ämnen.  
Avsaknad av data gjorde att kommittén inte kunde genomföra utvärderingen.

### **Lagstiftning om livsmedel och förpackningsmaterial**

**Tyskland:** Nonylfenol och nonylfenoletoxylater får ej användas som direkta  
tillsatser eller monomerer i plaster dock med de tidigare nämnda undantagen.

**Holland:** Nonylfenol får användas vid framställning av förpackningar, material  
och artiklar utan några begränsningar medan nonylfenoletoxylater ej omnämns,  
vilket tolkas som att dessa ej får användas.

**USA:** Nonylfenol får användas för framställning av fenolhartser som i sin tur  
används för framställning av UF-plaster. Dessutom får nonylfenol och nonyl-  
fenoletoxylater användas som skummedel vid framställning av  
papper och kartong, i beläggningar och slembekämpningsmedel.

**EU:** Nonylfenol och nonylfenoletoxylater ingår ej i gällande EG-direktiv eller  
förslag för plast. Detta innebär att de inom kort kommer att bli förbjudna, med  
en övergångstid.

**Sverige:** Nonylfenol och nonylfenoletoxylater omnämns inte specifikt i livs-  
medelslagstiftningen. När det gäller plastmaterial i kontakt med livsmedel  
gäller EUs mer detaljerade krav.

## 2.5 Exponering och bioackumulering

Alkylfenoletoxylater och deras nedbrytningsprodukter tas troligen främst upp oralt. Utsöndring sker huvudsakligen via avföring, men också via urin (SNV/KEMI Faktablad, 1991). Människan kan exponeras via dricksvatten, övriga livsmedel och spermiedödande medel.

### Exponering via dricksvatten

I en studie av New Jerseys dricksvatten kunde Clark et al. (1992) detektera halter av alkylfenoletoxylater ner på nanogramnivå (tabell 2). Den använda tekniken PB/LC/MS (particle beam/liquid chromatography/mass spectrometry) lämpade sig dock mindre bra till analyser av rena nonyl- och oktylfenoler, samt etoxylater med en till två etoxygrupper.

**Tabell 2** Koncentration av alkylfenoletoxylater i dricksvatten ( $\mu\text{g/l}$ )  
(efter Clark et al., 1992)

	Nonylfenol-	Oktylfenol-
monoetoxylat	0,111 <sup>(1)</sup>	-
dietoxylat	0,113 <sup>(1)</sup>	0,032 <sup>(1)</sup>
trietoxylat	0,062	0,035
tetraetoxylat	0,075	0,008
pentaetoxylat	0,123	0,007
hexaetoxylat	0,112	0,023
heptaetoxylat	0,129	0,008
oktaetoxylat	-	0,043

<sup>(1)</sup> Analyserat med GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry)

### Exponering via övriga livsmedel

Vad gäller förekomst av alkylfenoler i övriga livsmedel har vi inte hittat några undersökningar. I ett begränsat antal studier har koncentrationen av nonylfenol och nonylfenoletoxylater analyserats i djur och växter.

Ahel et al. (1993b) studerade bioackumulering av nonylfenoler i ån Chriesbach i Schweiz. Stickprov på muskel från regnbåge (*Oncorhynchus mykiss*) hade en nonylfenolkoncentration på 0,15 mg/kg torrsvikt, medan halterna av NF1EO-/NF2EO var 0,42 respektive 0,05 mg/kg torrsvikt. Även i muskel från and (*Anas boscas*) återfanns nonylfenol (1,20 mg/kg torrsvikt) samt NF1EO/NF2EO (2,10 respektive 0,35 mg/kg torrsvikt).

I en studie på svenska västkusten undersöktes upptag av nonylfenol i mussla (*Mytilus edulis*) (Wahlberg et al., 1990). Efter sju veckors exponering i ett utsatt område återfanns nonylfenolhalter mellan 0,20 och 0,40 mg/kg våtvikt.

En möjlig exponeringsväg för människor skulle kunna vara grödor, som gödslats med alkylfenolhaltigt slam. Kirchmann och Tengsved (1991) undersökte upptag av fenoler i korn (*Hordeum vulgare*) vid behandling med kvävegödsel, svingödsel respektive avloppsslam. Trots mycket höga halter av 4-nonylfenol i slamm, 12,5 kg nonylfenol/ha, kunde ingen ackumulering konstateras. Sädeskornen innehöll dock, oavsett odlingssätt, 10,0  $\mu\text{g}$  4-nonylfenol/kg torr-

vikt. I en studie av Kampe (1987) analyserades 4-nonylfenol i klöver, höstvetete och potatis från slamgödslad jord. Koncentrationen låg i samtliga prover under detektionsgränsen, 0,03 mg/kg färskvikt. En del av förklaringen kan vara den mycket korta halveringstiden för alkylfenoler i jord.

Nonylfenol har återfunnits i PVC-plast, vilken tidigare användes till förpackning av livsmedel. Numera är användningen begränsad och inte särskilt ofta i direkt kontakt med livsmedel. Gilbert (1982) undersökte sex olika PVC-förpackningar, och fann i en av dem en nonylfenolhalt på 200 mg/kg. Anledningen till detta var troligen att tris(nonylfenol)fosfit använts som stabilisator under polymertillverkningen. I de övriga fem plasterna låg halterna under 1 mg/kg. En ny undersökning visade att tris (nonylfenol)fosfit hör till de ämnen som lätt släpper från PVC-plast (Gilbert et al., 1986). Nonylfenol i sig verkade vara mindre benäget att migrera till föda. Detta till trots fann man en möjlig migration av nonylfenol på 0,1 mg/kg förpackat livsmedel.

#### Exponering via spermiedödande medel

I p-skum, spermiedödande medel, förekommer nonoxinol.9 (= NF9EO), som möjligen kan metaboliseras till nonylfenol. Det vanligaste preparatet på den svenska marknaden (Delfen), säljs i förpackningar om 25 g netto och beräknas räcka till cirka 20 doser. En sådan förpackning uppges innehålla 0,125 g nonoxinol.9/g. Detta innebär en exponeringsdos på mer än 150 mg nonoxinol.9.

#### Bioackumulering

Många organismer kan bioackumulera fettlösliga föreningar, som en följd av exponering via exempelvis vatten och föda. Som ett mått på denna förmåga används ofta biokoncentrationsfaktorn (BCF), det vill säga koncentrationen i organismen i relation till koncentrationen i miljön vid jämvikt. Att känna till biokoncentrationsfaktorn för en förening är viktigt bland annat för att få en indikation på om ämnet skulle kunna ackumuleras i en vävnad så att fysiologiska effekter uppstår.

Ahel et al. (1993b) visade att nonylfenol och nonylfenolmono-/dietoxylat bioackumulerades i vattenväxter och fisk. BCF för nonylfenol var i storleksordningen 1 000-10 000 i grönalg (*Cladophora glomerata*), näckmossa (*Fontinalis antipyretica*) och krusnate (*Potamogeton crispus*). I fisk verkade nonylfenol ackumuleras främst i levern. De åtliga delarna i exempelvis flodbarb (*Barbus barbus*) hade en BCF på cirka 100, det vill säga betydligt lägre än i växterna. Totalkoncentrationen av NF/NF1EO/NF2EO i denna vävnad var dock 5,8 mg/kg torrsvikt. Ekelund et al. (1990) fann att nonylfenol ackumulerades i mussla (BCF = 3 400) och spigg (*Gasterosteus aculeatus*) (BCF = 1 300). Ackumulering av alkylfenoler har även undersökts av McLeese et al. (1981).

## 2.6 Ickehormonella effekter

Toxicitetsuppgifter vad gäller nonylfenol (CAS 104-40-5) och nonylfenol-etoxylater (CAS 9016-45-9) har sammanfattats av bland annat SNV/KEMI (Faktablad, 1991) och Lewis (1991).

Nonylfenol har en mycket hög giftighet för vattenlevande organismer, medan etoxylaterna verkar vara mindre giftiga.

**Tabell 3** Akut och kronisk toxicitet för nonylfenoler och nonylfenoletoxylater

<i>Daphnia pulex</i>	4-nonylfenol	0,14 mg/l	(EC50, 24 h)	SNV/KEMI Faktablad, 1991
<i>Daphnia magna</i>	4-nonylfenol	0,18 mg/l	(EC50, 24 h)	SNV/KEMI Faktablad, 1991
	4-nonylfenol	0,30 mg/l	(EC50, 24 h)	Comber et al., 1993
	4-nonylfenol	0,10 mg/l	(LC50, 21 d)	Comber et al., 1993
	4-nonylfenol	0,024 mg/l	(NOEC)	Comber et al., 1993
	NF9EO	14 mg/l	(EC50, 48 h)	Dorn et al., 1993
	NF9EO	9,0 mg/l	(LC50, 7 d)	Dorn et al., 1993
Regnbåge/ röding/lax	nonylfenol	0,1-1 mg/l	(LC50, 96 h)	SNV/KEMI Faktablad, 1991
Råtta	nonylfenol	1,2-1,5 g/kg	(LD50)	SNV/KEMI Faktablad, 1991

EC50/LC50/LD50 = effect concentration/lethal concentration/lethal dose, det vill säga den dos eller koncentration vid vilken man ser en effekt hos 50% av försöksorganismerna efter en viss tids exponering

NOEC = no observed effect concentration

Jick et al. (1981) undersökte i en epidemiologisk studie om medfödda fosterskador kunde kopplas till mödrars tidigare användning av spermiedödande medel innehållande nonoxynol-9. Endast en mycket svag positiv koppling kunde noteras. En studie av nonoxynol-9 och oktoxynol-9, vad gäller toxicitet på leverceller från råtta, visade en tydlig dosrelaterad celltoxicitet (Buttar et al., 1986). LC50 (24 h) för de båda föreningarna låg kring 20-40 µg/l. Någon genetisk toxicitet kunde dock ej konstateras. Efter att ha granskat en lång rad epidemiologiska studier (1981-1988) kunde Manjuck (1989) konstatera att det än så länge inte finns någon väldokumenterad koppling mellan användningen av dessa vaginala spermiedödande medel och fosterskador.



## 2.7 Hormonella effekter

Det finns ett stort antal exogena östrogener med mycket olika struktur. Gemensamt för de flesta är dock att de har en *para*-substituerad fenolgrupp. Denna grupp binder mycket specifikt till östrogenreceptorn (Jordan et al., 1985). Bindningsförmågan beskrivs ofta som en dissociationskonstant ( $K_d$ ) vid jämvikt. För olika steroidhormoner är  $K_d \approx 10^{-11}$ - $10^{-9}$ M. Hur resten av molekylen ser ut är dock avgörande för om föreningen kommer att fungera som agonist eller antagonist (Duax et al., 1987).

Redan 1978 fann Mueller et al. att enkla alkylfenoler kunde interagera med östrogenreceptorn. De undersökta alkylfenolerna kunde hindra bindningen av estradiol till receptorn samt även ersätta redan bundet estradiol. Man kunde dock inte avgöra om alkylfenolerna och estradiol konkurrerade om samma bindningsställe på receptorn. Genom att använda tritium-märkt  $\beta$ -estradiol kunde White et al. (1994) visa detta. Både oktyl- och nonylfenol band till samma ställe på receptorn som estradiol, vid försök på leverceller från regnbåge. Mest potent, vad gällde bindning till receptorn, var oktylfenol med  $K_d = 1,1 \times 10^{-5}$ M.

### Fördjupning

Det finns ett antal sätt att mäta en förenings östrogena effekt i olika typer av cellkulturer (*in vitro*) och i den levande organismen (*in vivo*). Hur östrogen en förening är beror alltså i hög grad på undersökningsmetodiken. Generellt sett tycks oktylfenol vara något mer östrogen än nonylfenol. Föreningarnas relativa potens är cirka  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  jämfört med kroppseget östrogen,  $\beta$ -estradiol. Humana bröstcancer celler kan ej föröka sig i ett medium av humant serum där det naturliga östrogenet tagits bort. Genom att tillsätta östrogen (naturligt eller syntetiskt) släpps denna inhibering och antalet bildade celler kan räknas efter en viss exponeringstid. Som referens används oftast  $\beta$ -estradiol. Soto et al. (1991) använde denna teknik för att undersöka om alkylfenoler, extraherade från polystyren, hade en östrogen effekt. En tillsats av 0,1 respektive 1  $\mu$ M nonylfenol gav ingen eller mycket låg effekt, medan 10  $\mu$ M (2,2 mg/l) nonylfenol hade en tydlig effekt jämförbar med 30 pM estradiol (sex dygns exponering). Detta innebär att det krävs ungefär  $3 \times 10^6$  gånger högre koncentration av nonylfenol för att erhålla en likartad effekt, med denna metod. En lång rad fenoler, och andra misstänkta östrogener, undersöktes på detta vis av Soto et al. (1992). Författaren drog i denna artikel slutsatsen att 4-nonylfenol kan betraktas som en fullständig agonist vid försök med humana bröstcancer celler.

Två olika typer av humana bröstcancer celler användes för att studera den östrogena effekten av bland annat nonyl-, oktylfenol och NF2EO (White et al., 1994). Både bröstcancer celler och celler från kycklingembryon användes dessutom för att studera inverkan på transkriptionen av en viss gen. Oktylfenol visade sig vara den förening som påverkade celltillväxten och transkriptionen vid lägsta koncentration ( $10^{-6}$ M).

Jämfört med  $\beta$ -estradiol hade föreningarna i båda undersökningarna  $10^3$ - $10^4$  gånger lägre relativ potens. Man kunde också visa att den östrogena aktiviteten ökade med avtagande längd på etoxylatkedjan hos oktylfenoler.

Leverceller från fisk producerar ett särskilt protein, vitellogenin, som ett svar på exponering för östrogen. Produktionen av vitellogenin kan då användas som ett mått på östrogen påverkan. White et al. (1994) använde även denna metod för att undersöka den östrogena aktiviteten hos alkylfenoler. Oktylfenol visade sig vara mest potent, med en synlig effekt redan vid  $10^{-7}$ M. En exponering med  $10^{-5}$ M oktylfenol gav en vitellogeninsekretion motsvarande  $10^{-8}$ M  $\beta$ -estradiol.

Jobling et al. (1993) visade på en signifikant ökning av vitellogeninproduktionen från leverceller exponerade under fyra dygn för  $10 \mu\text{M}$  4-nonylfenol, NF2EO respektive NF9EO. Man kunde också visa att produktionen av vitellogenin var dosberoende upp till en viss gräns. Vid en dos på  $50$ - $200 \mu\text{M}$  avtog den östrogena aktiviteten, troligen beroende på föreningarnas toxicitet. Den relativa östrogena potensen, gentemot  $\beta$ -estradiol, uppskattades för 4-nonylfenol, NF2EO och NF9EO till  $9 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$  respektive  $0,2 \times 10^{-6}$ .

En studie som visade alkylfenolers östrogena effekt på däggdjur *in vivo* utfördes av Bicknell et al. (1995). Oktylfenol injicerades under huden på 23 dagar gamla ännu ej könsmogna råttthonor ( $3 \times 10 \text{ mg}$  oktylfenol). Detta gav en 100% ökning av livmoderns vikt efter avslutad behandling, utan motsvarande ökning i kroppsvikt. Dessutom studerade man huruvida en oktylfenolexponering, genom injektion i dräktiga råttor och i de nyfödda ungarna, vid tiden kring födseln kunde påverka könsdifferentieringen av hjärnan. En tydlig effekt kunde observeras vid exponering med DES, men ej med oktylfenol.

Sharpe et al. (1995) exponerade råttthoror för OF och OF5EO, via mödrarnas dricksvatten, under dräktigheten samt den första tiden efter födseln. Vid en halt på  $1000 \mu\text{g/l}$  OF respektive OF5EO reducerades testiklarnas vikt svagt (5-13%), men signifikant. Denna minskning kvarstod även då man kompenserade för förändringen i kroppsvikt. Oktylfenol gav även en reducerad spermiproduktion. Några morfologiska förändringar av testiklarna kunde emellertid inte observeras.

## 2.8 Analyismetoder

Standardmetoder är naturligtvis att föredra för att få tillförlitliga analysresultat som går att jämföra med andra studier. De undersökningar som Göta älvs vattenvårdsförbund tidigare låtit genomföra visade i flera fall halter under 0,1 µg 4-nonylfenol/l. Vi bedömde det därför nödvändigt att nå ner till en detektionsgräns på 0,01 µg/l. Eftersom inga standardanalyser med så låg detektionsgräns fanns att tillgå togs i december 1994 en första provomgång efter en muntlig kontroll av erfarenheter, detektionsgräns och kostnader hos några laboratorier som Göteborgs va-verk tidigare använt för specialanalyser. Metodvalet gjordes av respektive laboratorium. Miljölaboratoriet var det enda av dessa som kunde erbjuda en detektionsgräns på en nivå som var tillräckligt låg för att vara intressant. Som uppberedningsmetod användes vätske/vätskeextraktion. Bestämningen utfördes med högupplösande gaskromatografi och masspektrometri (HRGC/MS). Vid bestämningen användes teknisk 4-nonylfenol, samt respektive specifik isomer av oktylfenol, som referensstandard. Kvantifieringen utfördes enligt internstandardmetoden, vilket innebär att resultaten är kompenserade för förluster i samband med extraktion och uppberedning. Resultaten uppfyllde kravet på detektionsgräns och bedömdes som rimliga.

Vid en andra omgång i januari 1995 erbjöds andra vattenverk att ansluta sig till uppgörelsen med motsvarande villkor. Laboratoriet ville övergå till fastfasextraktion för att förenkla sitt arbete. Vi accepterade detta med villkoret att resultaten skulle bli fullt jämförbara med vätske/vätskeextraktion. Den första resultatrapporteringen motsvarade inte den överenskomna detektionsgränsen. Det visade sig att laboratoriet valt att inte optimera på nonylfenol utan gjort en gemensam körning för ftalater och nonylfenol. Efter optimering med en kromatografisk analysteknik anpassad till just nonylfenoler erhöles resultat som i de flesta fall uppfyllde överenskommelsen, men nya frågor uppstod eftersom några av de angivna värdena låg över detektionsgränsen som de tidigare rapporterats ligga under. Till exempel rapporterades ett dricksvattenprov först innehålla <0,100 µg/l för att sedan i samma prov bli 0,290 µg/l. Vid kontakt med laboratoriet angavs att båda resultaten var lika rätt. Oklarheterna gjorde att analysmetodikerna gick igenom. Senare visade det sig att det först rapporterade värdet var felaktigt på grund av ett räknefel. Genomgången visade att Miljölaboratoriet valt att basera analysmetoden på två ackrediterade och modifierade metoder, dels EPA 8270 "Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): capillary column technique", dels SNV Rapport 3829 "Provtagnings- och analysmetoder för slam från kommunala avloppsreningsverk". Metoderna är två väl dokumenterade och validerade metoder från Environmental Protection Agency, EPA och Statens Naturvårdsverk, SNV. Miljölaboratoriet utförde ett omfattande förarbete före provomgång nummer två för att kontrollera den metod som senare användes för uppdraget. Arbetet omfattade kontroll av de referensstandarder som användes vid kalibreringen. För att kontrollera det anrikningsförfarande som användes genomfördes tillsats- och utbytesförsök. Vidare utfördes renhetstester avseende de kemikalier och den utrustning som användes vid provberedningen. Av provet uppberedades cirka 0,5-1 liter, genom anrikning på en fastfasadsorbent. Provextraktet eluerades från adsorptionsampullen och indunstades sedan försiktigt vid 40°C till en slutlig volym om 200 µl.

Bestämningarna utfördes sedan på provextraktet med hjälp av högupplösande gaskromatografi och masspektrometri, HRGC/LRMS. Vid kvantifieringen tillämpades internstandardförfarande, vilket innebär att resultaten kompenseras för extraktions- och uppberedningsförluster. Ursprungsmetoder samt de modifieringar som användes har gått igenom av Göteborgs va-verks specialist på organiska analyser, Åke Andersson. Efter redovisningen av analysresultaten framfördes klagomål angående analyskänsligheten. Då utfördes en alternativ och modifierad utvärdering av dessa analyser. Man utförde även omanalyser på två av proven. Resultaten från dessa utvärderingar och omanalyser används i denna rapportens huvudtext, men även de först rapporterade värdena redovisas i resultatbilagan, bilaga 2.

Den tredje analysomgången med prover från november 1995 handlades upp genom ett slutet anbuds-förfarande med förfrågan till elva laboratorier. Endast två svarade överhuvudtaget och bara ett av dessa kunde erbjuda tillräckligt låg detektionsgräns. Därmed återstod bara laboratoriet som anlåtats tidigare. Metoden hade utvecklats sedan andra omgången. Till exempel extrapolerades inte kalibreringskurvan, utan lägsta kalibreringspunkten låg under lägsta rapporterade halten och större provvolym användes. I den tredje provomgången kördes även tre livsmedelsprover enligt SNVs slammetod SNV Rapport 3829 (1990) med hjälp av högupplösande gaskromatografi och masspektrometri, HRGC/MS). Slammetoden måste dock modifieras något och detektionsgränsen blev 100-500 gånger högre än den som nåddes i vattnen och utbytet understeg stipulerade krav i ackrediterad metod.

## 2.9 Halter i svensk dricksvattenförsörjning

Två alkylfenoler; oktylfenol och nonylfenol, undersöktes liksom i viss utsträckning etoxylater. Proverna representerade råvatten, dricksvattenberedning samt dricksvatten ut från vattenverk, under distribution och hos konsumenter. En fullständig resultatredovisning finns i bilaga 2.

Oktylfenol påträffades endast i ett prov och var i övriga prover under detektionsgränsen på 0,010 µg/l. Halten i provet på ett utgående dricksvatten var 0,020 µg/l. Omprov på samma ställe gav en halt under detektionsgränsen 0,010 µg/l. Råvattnet från Mälaren analyserades vid båda tillfällena och var under detektionsgränsen.

Trots låg detektionsgräns kunde nonylfenol inte påvisas i huvuddelen av proverna. De högsta halterna påvisades i dricksvatten efter distribution.

**Tabell 4** Nonylfenolhalter, NF, i svenska vatten 1994-95 enligt denna studie

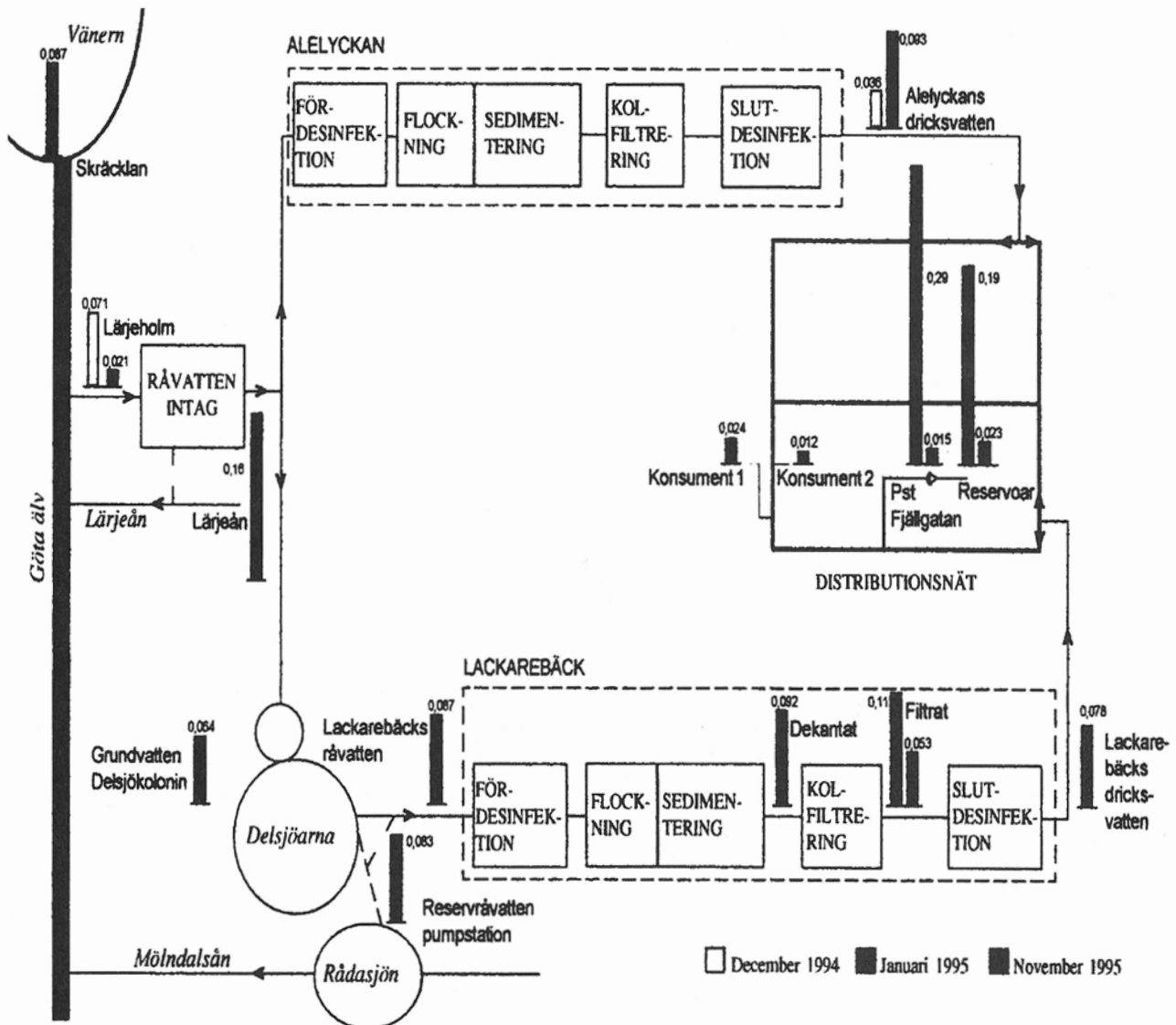
Provtyp	Antal prov totalt	Antal prov där NF ej påvisades	Högsta påvisade halt av NF/µg/l
Råvatten	21	12	0,087
Process	3	0	0,092
Dricksvatten	32	18	0,29

För att få en uppfattning om påverkan från beredning och distribution har Göteborgs vattenförsörjning studerats mera i detalj. Stickprover följer vattnets väg från Skräcklan i Vänern till de tillgängliga råvattnen, genom Lackarebäcks process och vidare ut på nätet. På nätet har prover tagits hos konsumenter samt i en pumpstation och den reservoar den pumpar till.

De lägsta rapporterade nonylfenolhalterna i råvattnen som är tillgängliga för Göteborgs vattenförsörjning var i proverna från det ordinarie intaget i Lärjeholm. Högre halter rapporterades från reservtakterna Lärjeån, Rådasjön och från råvattenmagasinet Delsjöarna. För grundvatten från källan vid Delsjökolonin angavs en halt som var betydligt högre än Göta älv vid samma provtagningstillfälle.

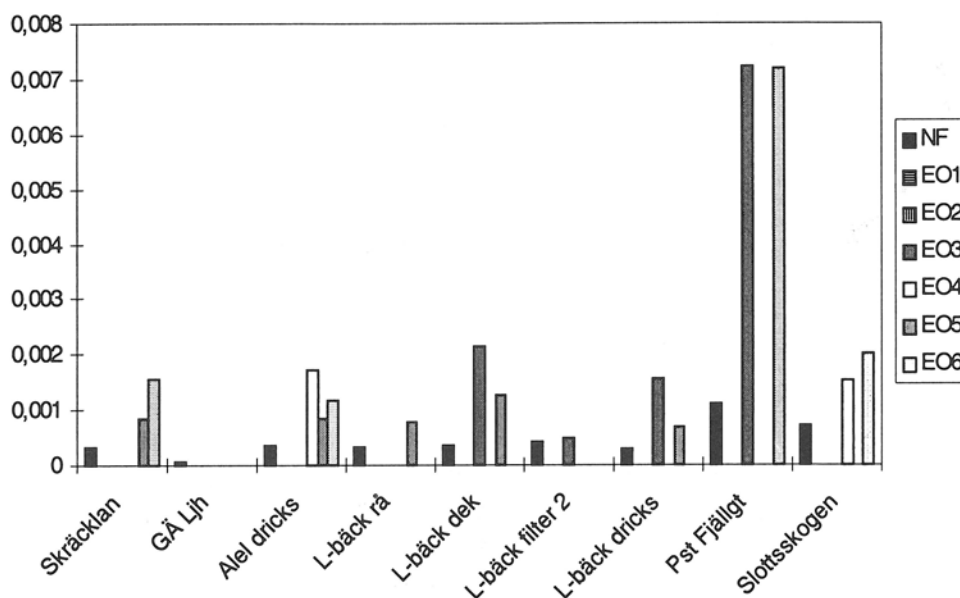
Stickproverna från processen i Lackarebäck visar en antydning till reduktion av nonylfenolhalten vid kolfiltreringen och en ökning igen innan utpumpningen.

De rapporterade halterna under och efter distribution varierar från betydligt under de utgående halterna till betydligt över.



Figur 8 Nonylfenol i Göteborgs vattenförsörjning 1994-95 enligt denna studie, µg/l

Med tanke på att nonylfenol normalt är en nedbrytningsprodukt av nonylfenoletoxylater så kan det vara av intresse att även studera förekomsten av nonylfenoletoxylater. De rapporterade halterna av nonylfenoletoxylater med upp till sex etoxygrupper visar en måttlig påverkan vid Skräckklan i Vänern och vid intaget från älven vid Lärjeholm är etoxylaterna inte påvisbara. De ökar vid fällningen och minskar efter kolfilter. De högsta halterna redovisas i distributionsnätet.



Figur 9 Halter av nonylfenol och nonylfenoletoxylater i Göteborgs vattenförsörjning 1994-95 enligt denna studie, µmol/l

## 2.10 Diskussion

De senaste årens studier visar tydligt att alkylfenoler inte bara är toxiska utan dessutom fungerar som exogena östrogener. Den första frågan är då om detta innebär en reell risk för människors hälsa. Den andra är vilken betydelse dricksvattnet har för den totala exponeringen och risken.

### Risk för människor?

Alkylfenoler är endast en grupp, av en lång rad föreningar, som har en dokumenterad östrogen effekt. Detta innebär att vi dagligen exponeras för östrogena ämnen. Förekomst av växtöstrogener har exempelvis konstaterats i äpple, morot, havre, ris, potatis, vete, sojaprodukter, kaffe och så vidare (Bradbury et al., 1954; Kaldas et al., 1989; Field et al., 1990). För att avgöra om negativa hälsoeffekter uppkommer till följd av exponering för östrogena substanser måste man således ta hänsyn till den totala exponeringen (både av agonister och antagonister), vilket medför att enskilda föreningars bidrag blir svårbedömt. Safe (1995) gjorde en massbalans där han jämförde hur vi exponeras för östrogener/antiöstrogener räknat i ekvivalenter. Genom att på detta sätt ta hänsyn till både koncentration och relativ potens hos enskilda föreningar får man en klarare bild av totalexponeringen. Författaren drog i artikeln slutsatsen att exogena östrogener med industriellt ursprung utgör cirka 0,0000025% i ekvivalenter räknat av den totala östrogenexponeringen via naturligt förekommande östrogena substanser i dieten.

En annan aspekt är att växtöstrogenerna och deras nedbrytningsprodukter som mänskligheten utsatts för under lång tid troligtvis utsöndras relativt snabbt. De persistenta, svårnedbrytbara miljöföroreningar som vi exponeras för under lång tid kan trots låg exponering resultera i relativt höga kroppsbelastningar. Man bör också ta hänsyn till i vilken grad exponeringen är frivillig.

Kroppsegna östrogener och androgener transporteras i blodet bundna till globuliner, ofta betecknade SHBG (sex hormone binding globulin). Upp till 98% av de cirkulerande östrogenerna är på detta vis proteinbundna. Detta medför att en stor mängd bundet östrogen står i jämvikt med en mycket liten mängd fritt östrogen. Endast det fria östroget kan binda till receptorn. Man kan alltså inte direkt jämföra halten av exogena och endogena östrogener i blodet utan att veta i vilken grad de exogena östrogenerna binds till dessa transportproteiner. Bindningsförmågan till östrogenreceptorn är viktig att känna till då denna avgör om en förening skulle kunna fungera som en östrogen substans. Denna förmåga är dock inget mått på hur biologiskt aktiv en förening är eftersom det också beror på om den är agonist eller antagonist.

White et al. (1994) kunde detektera en ökad vitellogeninproduktion i cellkulturer exponerade för  $10^{-7}$ M oktylfenol. Denna halt motsvarar ungefär 20 µg/l, och tycks vara den lägsta vid vilken man sett en effekt *in vitro*. Alkylfenolernas potens, jämfört med estradiol, är helt beroende av vilken metod man använt sig av. De hittills genomförda studierna indikerar dock en relativ potens på  $10^{-6}$ - $10^{-3}$ . I ett fåtal undersökningar har man sett att alkylfenoletoxylater är östrogena, och att denna effekt tilltar allteftersom etoxylatkedjan bryts ned. Man har dock ännu inte kunnat visa om alkylfenoletoxylater i sig är östrogena, eller om dessa under försökens gång bryts ned till alkylfenoler, som i sin tur utövar en effekt (Jobling et al., 1993; White et al., 1994).

En av de risker som tagits upp till diskussion är om ett foster, som genetiskt sett är manligt (XY), skulle kunna feminiseras vid störd androgenproduktion (Field et al., 1990). Under normal manlig fosterutveckling binds moderns östrogen, så att halten i fostret hålls låg. En mycket viktig fråga är då i vilken grad exogena östrogener är tillgängliga för fostret via moderkakan. Sharpe och Skakkebaek (1993) anser att flera olika typer av skador på det manliga reproduktionssystemet skulle kunna förklaras med östrogeninducerade förändringar under fosterutvecklingen. Man pekar också på de mekanismer som skulle kunna orsaka denna typ av skador. Detta arbete bör än så länge betraktas som en arbetshypotes, vad gäller effekter av exogena östrogener på människa. Försök med råttor och hamster har emellertid visat att exponering för östrogena substanser, såsom DES och genistein, strax efter födseln kan ge negativa effekter vilka gör sig gällande först längre fram i livet exempelvis vid puberteten (Gray et al., 1985; Faber et al., 1991). vom Saal (1995) exponerade dräktiga möss för *o,p'*-DDT, methoxychlor och DES. Då den hanliga avkomman undersöktes, som vuxna, uppvisade dessa ett tydligt förändrat territoriellt beteende. En omfattande översikt av exogena östrogener och deras effekter på människa och djur ges i Miljøprojekt nummer 290 (1995).

En överexponering för östrogena substanser har potential att negativt påverka djur och eventuellt också människan. Alkylfenolernas östrogena verkan har hittills visat sig vara låg, i relation till endogena östrogener. Detta till trots kan man inte utan vidare avfärda att dessa skulle kunna utgöra en icke obetydlig del i den totala exponeringen för exogena östrogener. Det står klart att halterna av alkylfenoler i industriellt avloppsvatten och recipienter lokalt skulle kunna överskrida de nivåer där man finner både toxiska och östrogena effekter (exempelvis Blackburn et al., 1995).

#### Vilken betydelse har dricksvattnet?

Hur stor andel av exponeringen, via livsmedel, som utgörs av dricksvatten respektive andra födoämnen är oklart. Trots att flera potentiella födoämnen, exempelvis fisk och musslor, ackumulerar alkylfenoler och att förpackningsmaterial kan innehålla och frigöra dessa föreningar, är antalet undersökningar av halter i livsmedel mycket begränsade. I ett större perspektiv har ett antal författare diskuterat möjligheten att sammansättningen av dieten, med avseende på fett respektive fibrer, skulle kunna påverka kroppens återupptag av kroppsegna östrogener (Adlercreutz, 1990).

De högsta rapporterade halterna av alkylfenoler i de undersökta svenska dricksvattnen var: oktylfenol 0,020 µg/l och nonylfenol 0,290 µg/l. Dessa halter är ungefär en tusendel av de lägsta halterna vid vilka östrogenverkan påvisats i laboratorieförsök. Eftersom underlag om exponeringen för östrogenstörande ämnen hos andra livsmedel saknas går det inte att säga om de aktuella halterna i dricksvatten är acceptabla.

I väntan på ytterligare forskning och undersökningar av exponeringen via andra livsmedel än dricksvatten kan huvudmännan för dricksvattenförsörjningen tillämpa försiktighetsprincipen genom att försöka minimera nonylfenolpåverkan på dricksvattnet. Utvecklingen av nonylfenoltillförseln till det regionala avloppsreningsverket i Göteborg, se figur 6, visar att det går att påverka användningen av nonylfenolhaltiga produkter och därmed utsläppen. De i denna studie rapporterade halterna indikerar att material i kontakt med dricksvatten har större betydelse för halterna i dricksvatten än vad de svenska råvattnen har. Det finns ingen internationell standard för undersökningar av material avsedda för kontakt med dricksvatten och Sverige har till skillnad från många andra länder inte heller någon egen standard. Det enda materialet som är typgodkänt för kontakt med dricksvatten baseras till stor del på nonylfenol. Av underlaget till typgodkännandet framgår inte några undersökningar av nonylfenolpåverkan i halter under 1 µg/l. Vid rengöring och tillsyn av en reservoar som behandlats med den typgodkända färgen var lukten av lösningsmedel stark trots att flera år gått sedan ytbehandlingen.



Den typgodkända färgen har använts i många vattenverk, reservoarer och dricksvattenledningar i Sverige och andra länder. Exempel på ytor som behandlats med den typgodkända färgen är filter på Lackarebäck, sifonboxar efter filter, dricksvattensnäckan innan Lackarebäcks utpumpning och reservoaren som ingår i studien. De rapporterade halterna i filtrat, Lackarebäcks dricksvatten och reservoaren skulle passa in på en påverkan från färgen. Den högsta rapporterade påverkan var dock i pumpstationen som pumpar till reservoaren och Alelyckans utgående vatten hade vid ett tillfälle en kraftigare påverkan än den som redovisades för Lackarebäck. Ytterligare undersökningar av nonylfenoler och nonylfenoletoxylater planeras.

#### Kan man lita på analysresultaten?

Som framgår av avsnittet om analysmetoder finns ingen standardmetod för nonylfenolanalys av vatten. Bara ett av de tillfrågade laboratorierna kunde erbjuda en tillräckligt låg detektionsgräns med tanke på de förväntade halterna. Laboratoriets metoder bygger på bland annat modifieringar av slammetoden SNV Rapport 3829 (1990). Provningsjämförelser (Wahlberg, 1996; Ronald Svensson, Trollhättans kommun, personligt meddelat 1998) visar på mycket stora skillnader för slamprover trots att rekommendationer ges i SNV-skriften.

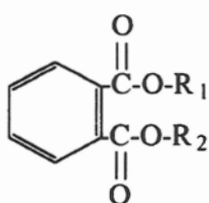
Erfarenheterna inom det här projektet är att även laboratorier med hög kompetens och gedigen erfarenhet av att analysera organiska ämnen kan ha allvarliga brister i sin kvalitetssäkring. Beställarens möjligheter att bedöma och för andra beskriva kvalitetssäkringen begränsas av att kommersiella laboratorier har investerat i metodutvecklingen och därför av konkurrensskäl är ovilliga att lämna ut uppgifter.

För att få jämförbara resultat är det därför en fördel om metodutvecklingen sker inom högskolor och myndigheter som har en annan öppenhet. För att beställaren ska kunna göra en självständig bedömning av resultatens tillförlitlighet kan det vara lämpligt att inkludera dubbelprov och preparerade prover i analysserierna.

### 3 FTALATER

#### 3.1 Struktur och produktion

Ftalater är diestrar av orto-ftalsyra. Tekniskt och kommersiellt viktiga är dimetylfthalat (DMP), dietylfthalat (DEP), dibutylfthalat (DBP), di-(etylhexyl)-fthalat (DEHP) och butylbenzylfthalat (BBP).



DMP	(R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = metyl)	CAS 131-11-3
DEP	(R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = etyl)	CAS 84-66-2
DBP	(R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = butyl)	CAS 84-74-2
DEHP	(R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = etylhexyl)	CAS 131-11-3
BBP	(R <sub>1</sub> = butyl; R <sub>2</sub> = benzyl)	CAS 85-68-7
DOP	(R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = oktyl)	CAS 117-84-0

*Figur 10 Exempel på ftalater och deras kemiska struktur*

Ftalater har mycket låg vattenlöslighet. Generellt sett minskar lösligheten med ökande molekylvikt (Group, 1986). DeFoe et al. (1990) undersökte lösligheten hos åtta ftalater. Vattenlösligheten för DEHP uppskattades till 270-360 µg/l. Möjligen kan halterna under naturliga förhållanden vara högre på grund av adsorption till organiskt material (Wams, 1987, review).

Ftalater framställs vanligen genom en kemisk reaktion mellan ftalsyraanhydrid och en lämplig alkohol. Årlig produktion av ftalater i hela världen i mitten av 1980-talet har beräknats till 2,7 miljoner ton, varav cirka 56% var DEHP. I Sverige uppskattades den årliga produktionen av DEHP till 20 000 ton i slutet av 1980-talet (SNV Rapport 3623, 1989). För närvarande sker framställning av ftalater (DEHP) vid Neste Oxo i Stenungsund med en årlig produktion på cirka 50 000-60 000 ton (Neste Oxo, personligt meddelat 1997).

#### 3.2 Användning

Bland ftalater är det främst DBP, DEHP och BBP som används i stor skala. Ftalater, huvudsakligen DEHP, men också BBP används som mjukgörare i plaster, främst i PVC. PVC-baserade produkter innehållande ftalater är isole-ringar till kablar och ledningar, plastgolv, tapeter, bil- och möbelklädsel, presenningar och slangar. De används både i hushållen och i industrin (SNV Rapport 3623, 1989). Ftalater har också sin användning som dielektriska vätskor som ersättning av PCB, hydrauliska vätskor och skumdämpningsmedel i vissa industriella processer (Fawell, 1988).

### 3.3 Spridning

Spridning av ftalater sker till luft, mark och vatten (SNV Rapport 3623, 1989)

- vid produktionen
- vid framställningen av ftalatinnehållande produkter
- vid användningen av de färdiga produkterna
- vid kvittblivningen av dessa produkter

Ett årligt utsläpp av DEHP i Sverige från produktionen, användningen och kvittblivningen beräknas fördelat som cirka 400 ton till luft och cirka 40 ton till vatten och mark (Berndtsson, 1982). Av de 40 ton som släpps till vatten och mark uppskattas cirka 10 ton hamna i kommunalt avloppsvatten (Berndtsson, 1982). Det senare kan vara en underskattning eftersom undersökningar visat ett årligt utsläpp av ftalater till avloppsvatten bara i göteborgsregionen på cirka 10 ton. Kemikalieinspektionen har uppskattat utsläppet av DBP i Sverige till cirka 25 ton/år (KI, 1989).

### 3.4 Förekomst

Ftalater förekommer i

- luft
- industri- och konsumentprodukter
- avloppsvatten och slam
- naturliga vatten och sediment
- livsmedel och livsmedelsförpackningar

**Luft** - Två ftalater, DBP och DEHP, kunde påvisas i mätbara halter i svensk luft i prover från 14 mätstationer spridda över hela landet (Thurén, 1988). Medianvärdet av DEHP i de svenska luftproven låg på cirka  $2 \text{ ng/m}^3$  vilket är av samma storleksordning som i prover tagna i USA över de stora sjöarna. Medelhalten i den svenska nederbörden låg på  $0,048 \text{ } \mu\text{g/l}$ . Uppskattat nedfall av DBP över Sverige var i storleksordningen  $90 \text{ ton/år}$  (KI, 1989). I utländska undersökningar rapporteras halter av DBP från  $1 \text{ ng/m}^3$  (över norra Atlanten) till  $55\text{-}79 \text{ ng/m}^3$  i stadsluften i Antwerpen och upp till  $192 \text{ ng/m}^3$  i stadsluften i Osaka (KI, 1989). Resultaten från undersökningar av luft över Atlanten och nederbörd i norra Norge påvisade att ftalater sprids med luft långa vägar (SNV Rapport 3623, 1989).

**Industri- och konsumentprodukter** - Produkter gjorda av PVC-plast innehåller ftalater, främst DEHP. I mjukgjorda PVC-artiklar kan DEHP-halten uppgå till 6%. DMP kan ingå i hårdare för plast och som mjukgörare och lösningsmedel i vissa kosmetiska produkter i halter upp till 10%. DEP kan ingå i färger, men förekommer också i kosmetika och används som parfymfixativ.

**Kommunalt avloppsvatten och slam** - Halter av olika ftalater rapporterade i EPAs undersökningar av kommunala avloppsreningsverk i USA (Krook, 1984) och motsvarande siffror för göteborgsregionen (Paxéus et al., 1991) visas i tabell 5.

**Tabell 5** Ftalathalter i inkommande och utgående vatten ( $\mu\text{g/l}$ ) från kommunala avloppsreningsverk i USA och GRYAAB

Ftalat	Inkommande USA	Utgående USA	Inkommande GRYAAB	Utgående GRYAAB
DMP	-	-	0-10	<0,5
DEP	1-42	1-32	0-20	<0,5
DBP	1-140	1-138	0-100	0,1-2,0
BBP	2-560	7-33	1-10	<0,5
DEHP	-	-	5-200	0,3-2,0

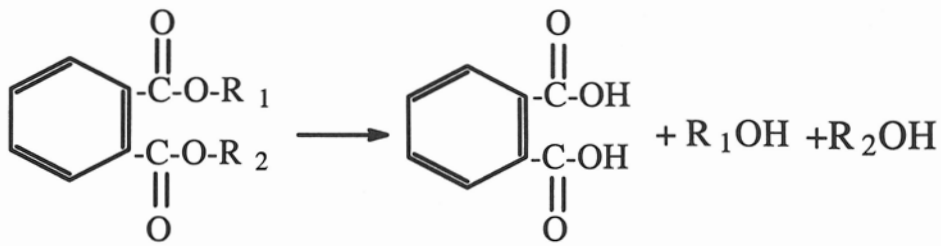
Den årliga tillförseln av ftalater till GRYAAB ligger för närvarande på en konstant nivå, cirka 8-10 ton. Undersökningar av olika källor till DEHP och DBP i avloppsvatten i Göteborg 1988-1991 visade att huvuddelen av dessa (DBP 20-50%, DEHP 40-75%) kommer med hushållsspillvatten medan de 8 största industrierna bidrar med mindre än 4% av DBP och DEHP (Mattsson et al., 1991; Paxéus och Avergård, 1992).

Eftersom ftalater har låg vattenlöslighet kan de i hög grad avskiljas till slam i reningsprocessen i kommunala avloppsreningsverk. Avskiljningsgraden vid kemisk-biologisk rening, aktivt slamprocessen, ligger i genomsnitt på >80%. Halter av olika ftalater i slam från kommunala avloppsreningsverk redovisas i tabell 6.

**Tabell 6** Ftalathalter i slam från kommunala avloppsreningsverk (Krook, 1984; Drescher-Kaden et al., 1989; Paxéus et al., 1991; Ziogou et al., 1989)

Ftalat	Tyska slam, mg/kg TS	Amerikanska slam, mg/kg TS	Råslam GRYAAB, mg/kg TS
DMP	0,1-940	3-650	0,01-2,0
DEP	0,02-3780	1-786	0,01-0,15
DBP	0,02-3210	1-6900	0,01-14,5
BBP	0,05-12800	2-45000	0,01-0,05
DEHP	0,04-119	11-1250	6,7-28,0

I reningsprocessen genomgår ftalater förutom adsorption till slam även biokemisk nedbrytning. Som första steget i nedbrytningsprocessen omvandlas ftalater till ftalsyra och alkoholer, vilket visas schematiskt i figur 11.



**Figur 11** Hydrolys av ftalater

Under aeroba betingelser oxideras ftalsyran till dihydroxylftalat. Nedbrytning av ftalater sker även under anaeroba betingelser vid slamrötning.

**Naturliga vatten och sediment** - De rapporterade halterna av DEHP i naturliga vatten inom de industrialiserade områdena i USA är 1-300 µg/l. I japanska floder har halter 0,1-10 µg/l uppmätts, medan halten DEHP i de tre holländska floderna Rhen, Meuse och Ijssel ligger på cirka 1 µg/l (SNV Rapport 3623, 1989). I de tyska undersökningarna av vatten i Rhen rapporteras halter DMP 0,02-0,03 µg/l; DEP 0,08-0,11 µg/l; DBP 0,12-1,9 µg/l; BBP 0,04-0,2 µg/l och DEHP 0,05-1,25 µg/l (LWA, 1993).

Halten DBP i sediment i floden Rhen (Holland) ligger på 2-15 µg/kg TS och i sediment av Lake Superior (USA) på cirka 100 µg/kg TS (KI, 1989). De svenska värdena för ftalathalter i ytsediment rapporteras ligga på 0,01-0,4 µg/kg TS för DEHP och 0-0,09 µg/kg TS för DBP och BBP (Parkman och Remberger, 1995).

**Livsmedel och livsmedelsförpackningar** - I undersökningar från slutet av 1970-talet gjorda i USA och Kanada rapporterades halter DEHP 7-10 mg/kg i fisk. I en finsk undersökning har man påvisat DEHP 0,100 mg/kg i abborre och mört (SNV Rapport 3623, 1989). När det gäller DBP uppmättes halter 0,06-0,5 mg/kg i fisk i Japan (KI, 1989). Halter DEHP uppmätta i färskt kött förpackat i så kallad kling-film, genomskinlig folie, ute i butiker rapporteras variera från 1-8 mg/kg i oxfilé, 8-53 mg/kg i kyckling och 3-11 mg/kg i lammkött (Harrison, 1988). Halten DEHP var högre för förpackad ost, 50-225 mg/kg. De övriga ftalaterna har inte uppmärksammats.

### Lagstiftning om livsmedel och förpackningsmaterial

**Tyskland:** För tillverkning av tuber, beläggningar och folier av PVC ingår ftalater som en av flera mjukgörare. Totala halten av alla mjukgörare i PVC-folier eller var och en för sig får ej vara högre än 22%. Speciella regler gäller för folier i kontakt med färskt kött.

**Holland:** DEHP är tillåten i plastmaterial för livsmedel under förutsättning att SML (specifik migrationsbegränsning) är mindre eller lika med 40 mg/kg livsmedel alternativt livsmedelsimulant (DEHP 6,7 mg/dm<sup>2</sup> förpackningsmaterial). Motsvarande siffra för DBP är SML = 15 mg/kg livsmedel (DBP 2,5 mg/dm<sup>2</sup> förpackningsmaterial).

**USA:** Ftalater omnämns ej.

**EU:** EG-direktiv omfattar ej ftalater.

**Sverige:** Enligt Normpack, Svensk materialnorm för livsmedelsförpackningar är DEHP ej tillåten som tillsats i folier som är avsedda för förpackningar i kontakt med livsmedel. DBP och andra ftalater omnämns ej.

### 3.5 Exponering och bioackumulering

En generell human exponering för ftalater sker via livsmedel och inandningsluften. De högsta halterna av ftalater i livsmedel förekommer i födoämnen med stort fettinnehåll. Dessutom finns en risk att ftalater i PVC-baserade förpackningsmaterial migrerar till livsmedel. Vid nyinredning kan man inomhus erhålla rikliga mängder ftalater i luft exempelvis då man lagt nya golvmattor. Man kan av samma anledning uppmäta höga halter i luft inuti nya bilar. Ftalater förekommer även i kosmetiska produkter och leksaker.

En mer begränsad exponeringsgrupp utgörs av människor som är i behov av blodtransfusioner. Då blod förvarats i påsar av PVC kan ftalaterna migrera till blodet och därmed innebära en kraftigt ökad exponering för dessa patienter. Idag övergår man allt mer till påsar av DEHP av andra skäl (Gösta Syrén, Läke-medelsverket, personligt meddelat 1997).

Absorption av ftalater kan alltså potentiellt ske i tarmen, genom lungvävnad, genom huden och direkt i blodet. Upptag vid oral exponering har studerats genom exkretionsförsök och med hjälp av radioaktiv märkning. Dessa studier visar att ftalater tas upp via tarmen. Det är dock inte helt klart i vilken utsträckning upptaget sker i form av dialkylftalater eller i form av dessas nedbrytningsprodukter, som motsvarande monoestrar, exempelvis som DEHP kontra MEHP (Kluwe, 1982, review; Thomas et al., 1984, review).

Likt de flesta fettlösliga föreningar bioackumuleras ftalater i fettvävnad. Biokoncentrationsfaktorn för DBP i ryggradslösa djur, är mellan 100-6 000 (SNV/KEMI Faktablad, 1991). Wams (1987, review) uppgav en bioackumulering av DEHP i vattenlevande organismer på 100-10 000 gånger. Tarr et al. (1990) undersökte ackumulering av DEHP i regnbåge (*Oncorhynchus mykiss*). Biokoncentrationsfaktorn bestämdes till 1,6-51,5. Hittills finns inga tecken på att ftalater skulle anrikas i näringskedjan, vilket beror på att högre djur i större utsträckning kan omvandla och utsöndra ftalater (Wams, 1987, review).

Efter upptag sker en fördelning av ftalaterna till fettvävnad och utsöndringsorgan som lever och njurar. I viss utsträckning kan man även finna ftalaterna i mjälte, lungvävnad, magtarmkanalen samt i blod (Kluwe, 1982, review; Thomas et al., 1984, review).

Ftalater med korta alkylkedjor kan i stor utsträckning utsöndras utan omvandling. Föreningar med längre kedjor, exempelvis DEHP, måste däremot omvandlas först. Primärt hydrolyseras DEHP till motsvarande monoester, MEHP. Hos högre djur såsom hamster, marsvin och primater bildas därefter glukuronidkonjugat i levern vilka kan utsöndras i en mer vattenlöslig form. Utsöndring sker till cirka 90% via urin. I betydligt lägre grad kan utsöndring eventuellt ske i form av galla via avföringen (Albro et al., 1982; Kluwe, 1982, review; Peck et al., 1982; Thomas et al., 1984, review; Rhodes et al., 1986). Människan omvandlar och utsöndrar ftalater mycket snabbt. I storleksordningen 60-90% av exponeringsdosen utsöndras inom ett dygn (Kluwe, 1982, review; Thomas et al., 1984, review).

### 3.6 Akut toxicitet

Ftalater har endast låg akut toxicitet, giftighet. Man bör dock betrakta akuta toxicitetsstudier i akvatiska system med en viss försiktighet, då det förekommer att de uppgivna halterna överskrider vattenlösligheten.

I början av 1980-talet genomfördes grundläggande studier av fysikaliskt/kemiska och biologiska egenskaper hos 14 kommersiellt viktiga ftalater (CMA, EPA). En kort översikt av detta testprogram ges av Group (1986). EC50 på alger låg mellan 200-145 000 µg/l. Ftalater med hög molekylvikt var dock ej akuttoxiska vid maximal löslighet. LC50 på fisk uppskattades till 800-120 000 µg/l. SNV/KEMI Faktablad (1991) sammanfattar akuta toxicitetsdata för DBP. EC50 på alger var i storleksordningen 100-1 000 µg/l och EC/LC50 (48-96 h) 1 000-10 000 µg/l på vattenlevande ryggradslösa djur. DeFoe et al. (1990) undersökte akuttoxiciteten på fisk ("fathead minnows", *Pimephales promelas*).

I undersökningen fann man att kommersiell DBP var akut giftigt vid en koncentration på 850 µg/l (LC50, 96 h dynamisk). Giftigast bland de undersökta ftalaterna var tertiär DBP (610 µg/l). DEHP var ej akuttoxiskt vid den maximala vattenlösligheten.

Ftalater har betydligt lägre akut giftighet på högre djur. LD50 på råttor var 8-45 g/kg vid oral exponering med DEP, DBP, DEHP och DOP (SNV/KEMI Faktablad, 1991). En översikt av Thomas et al. (1984, review) visar att den akuta giftigheten på mus, marsvin och kanin låg inom samma intervall (DEHP).

### 3.7 Kronisk toxicitet

DeFoe et al. (1990) uppmätte en kronisk toxicitet på hinnkräftan *Daphnia magna* vid exponering med DBP. En halt mellan 200-1 920 µg/l påverkade överlevnaden negativt (21 dygn, LC50 statisk). Vid en exponeringshalt 150-1 640 µg/l erhöll man dessutom en 50% hämning av reproduktionen. Wams (1987, review) uppgav att man i en undersökning erhållit negativa effekter på reproduktionen hos *Daphnia magna* vid exponering med DEHP 3 µg/l. En kronisk giftighet vid så låga halter har dock ej kunnat verifieras i andra studier.

I försök med regnbåge (*Oncorhynchus mykiss*) konstaterade DeFoe et al. (1990) att man inte kunde se någon effekt på kläckning, överlevnad och tillväxt vid exponering med DEHP under 90 dygn inom gränsen för dess löslighet. Motsvarande försök med *Oryzias latipes*, en "akvariefisk", visade dock en svag tillväxthämning vid exponering med mättad DEHP under 168 dygn.

### 3.8 Specifika effekter

Samtliga nedanstående specifika effekter kan åstadkommas med kraftiga exponeringsdoser i djurförsök. Att uppskatta vilken eventuell risk detta innebär för människan är mycket komplicerat, se exempelvis Schulz (1989).

#### Levern

I flera djurförsök har man visat att ftalater kan ge effekter på levern vid mycket höga exponeringsdoser (Seth, 1982, review). Detta visar sig främst som en ökning av levervikten. Bland de förändringar som sker i levern kan nämnas; vävnadsförändringar, förändringar i enzymaktivitet och omvandling av fetter och kolhydrater (Bell, 1982; Kevy et al., 1982; Melnick et al., 1982; Thomas et al., 1984, review). Dessa effekter har bland annat iakttagits på råtta. Vid en jämförelse mellan råtta och en primat (marmoset, släktet silkes-apor) kunde dock Rhodes et al. (1986) konstatera att levereffekter uteblev på aporna trots en oral exponering med DEHP 2 000 mg/kg/dag under 14 dagar.

#### Arvsmassan

I en lång rad studier har man försökt klarlägga om ftalater har effekter på arvsmassan. Ames test är en vanlig testmetod för att undersöka risken för uppkomst av mutationer. Bakterien *Salmonella typhimurium* utsätts för olika exponeringsdoser. Zeiger et al. (1982) lät undersöka ett tjugotal ftalater med denna metod, och fann att samtliga var ickemutagena. Vid samma tidpunkt utkom dock ett antal artiklar med varierande resultat vad gällde gentoxicitet (Autian, 1982; Kozumbo et al., 1982; Seed, 1982; Tomita et al., 1982a; Douglas et al., 1986; Phillips et al., 1986). En förklaring som för tillfället har stort stöd är att ftalaterna i sig inte har mutagena effekter, men att det vid höga exponeringsdoser kan uppkomma sådana effekter sekundärt, till följd av föreningarnas giftighet på celler.

#### Cancer

Kluwe et al. (1982) undersökte fem olika ftalaters förmåga att orsaka tumörer hos mus och råtta. Två av dessa, däribland DEHP, visade sig orsaka levertumörer vid en koncentration i födan på 3 000-12 000 ppm under cirka två år. I en senare studie (1986) visade Kluwe att flera dietylhexyl-föreningar gav dessa skador. Stora variationer i effekt förekom dock mellan de olika ftalaterna, olika försöksdjur samt mellan könen. Dessutom orsakade de undersökta föreningarna tumörer i olika målorgan, vilket tolkades som avsaknad av en generell cancerogen mekanism. Lutz (1986) visade att potentialen för DEHP att binda direkt till DNA i råttleverceller var mycket låg, vilket tillsammans med ftalaternas låga gentoxicitet talade för att tumörbildning uppkom sekundärt. Ward et al. (1986) menade att DEHP fungerar som promotor vad gäller



uppkomsten av levertumörer. Vilka ftalater, eller metaboliter som skulle kunna ha denna funktion är inte klarlagt (Albro, 1986, review). En hypotes som förklarar uppkomsten av tumörer är att ftalatexponeringen ökar förekomsten av peroxisomer i levercellerna. Peroxisomer är cellorganeller som anses delta i levercellernas avgiftningsprocesser. Denna ökning ger i sin tur en ökad produktion av bland annat väteperoxid, som genom oxidativ stress skulle kunna inducera tumörbildning (Reddy et al., 1986; Green et al., 1994, review).

### Reproduktion

Ftalater ger, i höga doser, effekter på både det hanliga och honliga reproduktionssystemet.

Testikelskador har observerats i försök med bland annat mus, råtta och marvin. Resultatet är ofta en reducerad vikt och vävnadsförändringar (Gangolli, 1982, review; Thomas et al., 1986, review). Dessa effekter kan uppkomma vid exponering för diverse ftalater inklusive DEHP och MEHP. För att erhålla skador av denna typ krävs en daglig oral exponeringsdos på cirka 1 000 mg/kg (Thomas et al., 1982; Gray, 1986; Sjöberg et al., 1986). En dubbelt så hög dos räckte dock ej för att ge testikelskador på primater (Rhodes et al., 1986).

Ftalater kan i höga doser ge icke-genetiska skador på embryot/fostret under fosterutvecklingen i djurförsök (Thomas et al., 1984, review). Detta visar sig exempelvis som; ökad andel dödfödda foster, lägre fostervikt, skador på anlaget till det centrala nervsystemet och skelettskador (Shiota et al., 1982; Tomita et al., 1982b; Parkhie, 1982; Tomita et al., 1984). En utvärdering gjordes under 1995 av OECDs program för test av eventuellt reproduktions-toxiska föreningar (Piersma et al., 1995). Som testsubstans användes BBP. Vid en exponeringsdos på 500 mg/kg/dygn syntes en viss påverkan, och vid 1 000 mg/kg/dygn tydliga negativa effekter på råtta. En allmän bedömning av reproduktionstoxiciteten försvåras dock av variationer i effekt mellan olika ftalater och mellan olika försöksdjur.

### Hormonella effekter

Jobling et al. (1995) undersökte ett tjugotal föreningars eventuella östrogena effekter. BBP, DBP och DEHP reducerade bindningen av estradiol till östrogenreceptorer från fiskleverceller. Vid tillväxtförsök med humana bröstcancer-celler visade sig BBP och DBP vara mest potenta med en tydlig effekt vid  $10^{-5}$  M motsvarande 3 000 µg/l.

Genom att exponera råttanar för BBP under tiden strax före födseln, samt en tid därefter, studerade Sharpe et al. (1995) uppkomsten av testikelskador. En BBP halt på 1 000 µg/l i dricksvattnet gav en signifikant minskning i testikelstorlek hos avkomman, även vid kompensering för förändring i kroppsvikt. Dessutom konstaterades en minskad spermieproduktion.

### 3.9 Analyismetoder

Upparbetningen gjordes med fastfasextraktion. Upparbetningen var gemensam med alkylfenolernas. Bestämningen utfördes med hjälp av högupplösande gaskromatografi och masspektrometri. Redovisningen enligt metoden EPA 606. Kvantifieringen utfördes enligt internstandardmetoden, vilket innebär att resultaten är kompenserade för förluster i samband med extraktion och upparbetning. Mätosäkerheten var 8,0%.

### 3.10 Halter i svensk dricksvattenförsörjning

I denna undersökning analyserades sex olika ftalater i prover representerande råvatten, dricksvatten, beredning samt dricksvatten ut från vattenverk, under distribution och hos konsument. Urvalet av ftalater baserades på tillgängliga analysmetoder. Halterna varierade mellan <0,010/ 0,0048 µg/l till 2,200 µg/l. De undersökta ftalaterna och deras min- respektive maxhalt visas i tabell 7.

*Tabell 7 Ftalathalter i svenska vatten 1994-95 enligt denna studie*

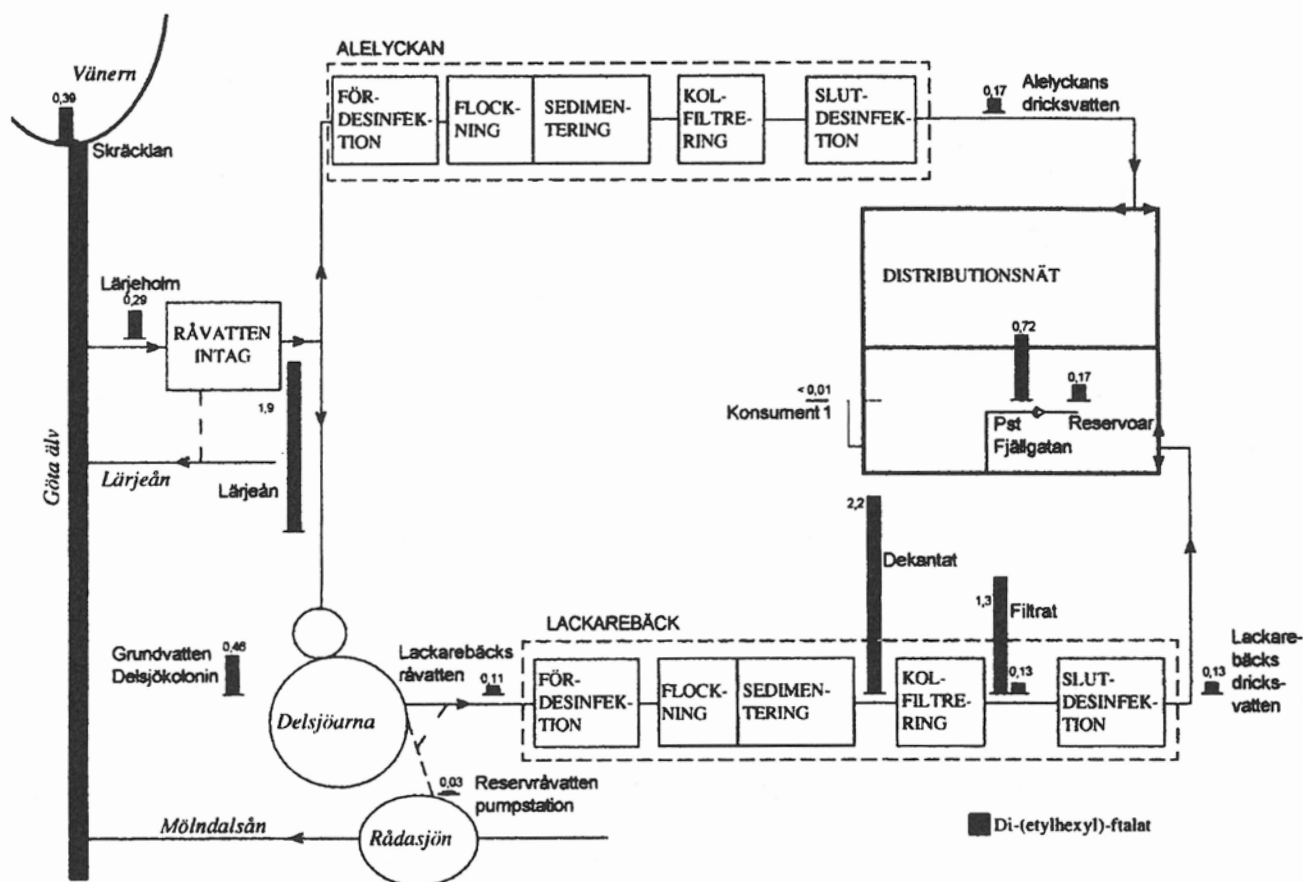
Ftalat		antal prov	min µg/l	max µg/l
DMP	Dimetylftalat	39	<0,010	<0,010
DEP	Dietylftalat	39	<0,010	0,061
DBP	Dibutylftalat	39	0,012	0,530
BBP	Butylbensylftalat	39	<0,010	0,051
DEHP	Di-(etylhexyl)-ftalat	39	<0,010	2,200
DOP	Dioktylftalat	39	0,0048	0,044

De högsta halterna svarade som väntat DEHP för medan halterna av DMP och DOP låg under 0,010 µg/l i samtliga prover respektive alla utom två.

För de ftalater som påvisats i flera prover visas halterna genom Göteborgs vattenförsörjning som studerats mer i detalj än övriga.

#### Di-(etylhexyl)-ftalat (DEHP)

Den högsta påvisade halten i råvatten var 1,900 µg/l i Lärjeån som är reserv för Göteborg. Skräcklan vid Vänern hade högre halt än Lärjeholm vid Göta älv. Lackarebäckens dekantat, det vill säga flockat och sedimenterat vatten, hade 20 gånger högre halt än råvattnet. Dekantatet angavs ha en halt på 2,200 µg/l vilket var den högsta rapporterade ftalathalten i denna undersökning. Efter kolfiltren och i dricksvattnet var halterna lägre. I distributionen varierade halterna och var högst i pumpstationen på Fjällgatan, 0,72 µg/l.



Figur 12 Rapporterade halter av di-(etylhexyl)-ftalat (DEHP) i Göteborgs vattenförsörjning januari 1995,  $\mu\text{g/l}$

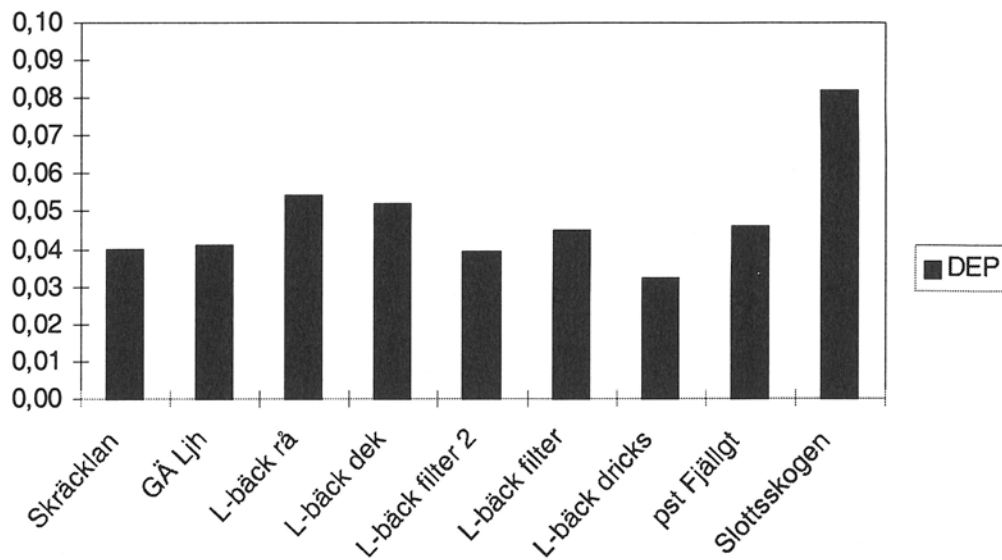
### Dimetylfталат (DMP)

Ej påvisad, detektionsgräns 0,010  $\mu\text{g/l}$ .

### Dietylfталат (DEP)

Den högsta halten i råvatten, 0,61  $\mu\text{g/l}$ , påvisades i Rådasjön som är reserv för Göteborg och ordinarie vattentäkt för Mölndal.

Halten vid intaget från Göta älv vid Lärjeholm är på samma nivå som Skräcklan vid Vänern. I Lackarebäck's råvatten som i huvudsak är vatten från Göta älv som passerat Delsjöarna är halten högre. För de utgående dricksvattnen från båda verken är halterna nere på den lägsta nivån i serien medan de högsta halterna redovisas ute i distributionsnätet, Slottsskogsreservoaren 0,082  $\mu\text{g/l}$ .

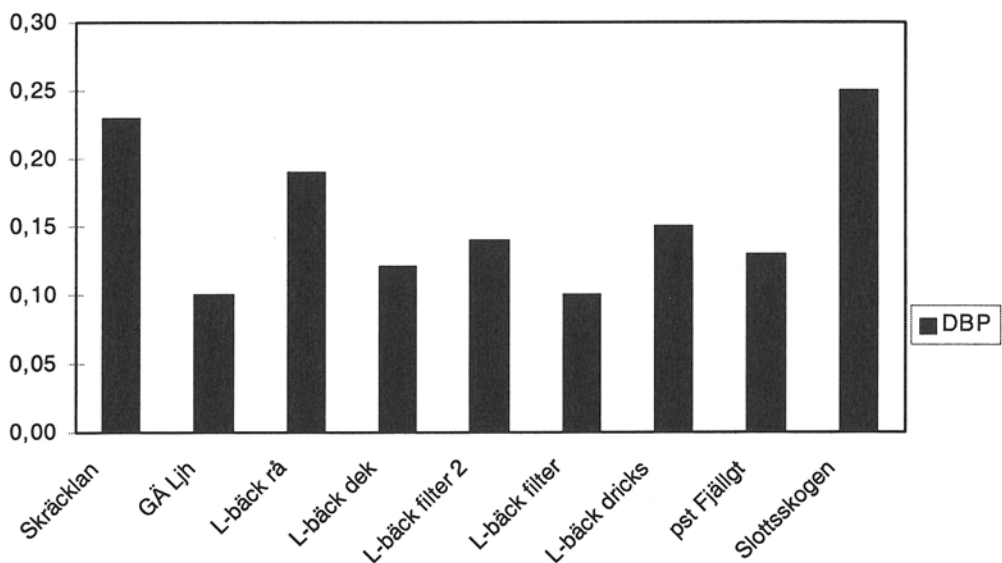


**Figur 13** Rapporterade halter av dietylftalat (DEP) i Göteborgs vattenförsörjning januari 1995, µg/l

### Dibutylftalat (DBP)

Den i särklass högsta halten, 0,530 µg/l, påvisades i ett råvattenprov från Mälaren. Utgående dricksvatten från samma verk hade en halt som var en tredjedel av råvattnets.

Skräcklan vid Vänern hade en betydligt högre halt än Lärjeholm vid Göta älv. Lackarebäckes råvatten hade högre halt än älven. Halten var lägre efter beredningen och den högsta halten i Göteborgs vattenförsörjning påvisades i distributionsnätet, Slotsskogsreservoaren 0,250 µg/l.

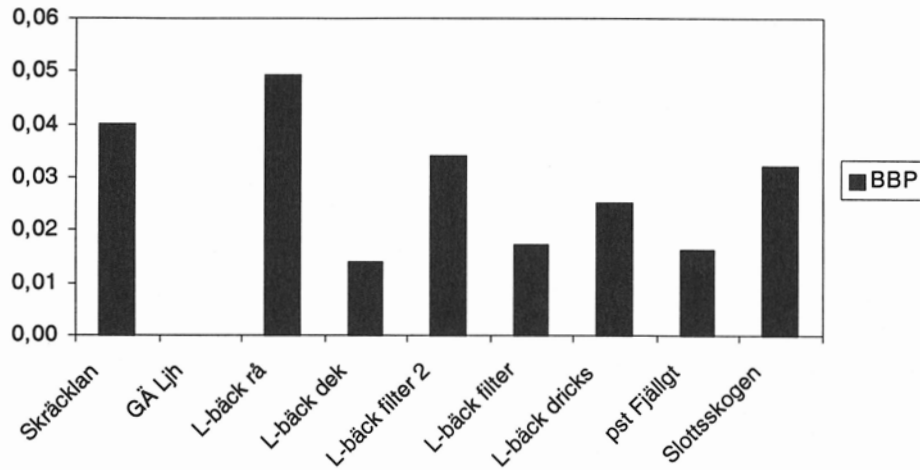


**Figur 14** Rapporterade halter av dibutylftalat (DBP) i Göteborgs vattenförsörjning januari 1995, µg/l

### Butylbensylftalat (BBP)

Högsta halten, 0,051 µg/l, påvisades i Lärjeån som är reserv för Göteborg.

I provet från Skräcklan vid Vänern påvisades 0,040 µg/l, men i Lärjeholm vid Göta älv gick det inte att påvisa. Lackarebäckes råvatten från Delsjöarna hade en högre halt än Skräcklan. Halterna var lägre i beredningen och de utgående dricksvattnen. I distributionsnätet var halterna varierande, högst i Slottsskogs-reservoaren 0,032 µg/l.

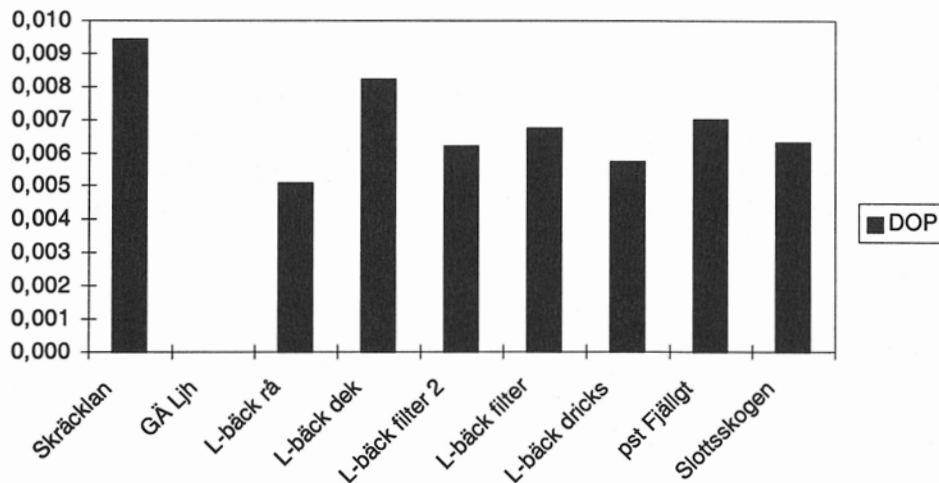


**Figur 15** Rapporterade halter av butylbensylftalat (BBP) i Göteborgs vattenförsörjning januari 1995, µg/l

### Dioktylftalat (DOP)

Den högsta råvattenhalten påvisades i Lärjeån som är reserv för Göteborg. Den högsta halten i denna undersökning hittades i ett dricksvatten från ett verk med råvatten från Mälaren, men i råvattenprovet från samma verk kunde DOP inte påvisas.

Skräcklan vid Vänern hade högre halt än något av proverna i Göteborgs vattenförsörjning.



**Figur 16** Rapporterade halter av dioktylftalat (DOP) i Göteborgs vattenförsörjning januari 1995, µg/l

### 3.11 Diskussion

Ämnesgruppen ftalater består av en stor mängd föreningar. Produktion och användning är visserligen huvudsakligen begränsad till ett knappt tiotal produkter, men trots detta försvåras en total riskbedömning avsevärt. Exponering och upptag sker via flera vägar samtidigt och effekterna av de olika ftalaterna är ej helt generella. Ändå behövs svar på frågorna om ftalater innebär en risk för människors hälsa och om vilken betydelse dricksvattnet har för den totala exponeringen.

#### Risk för människor?

Ftalater har en låg akut giftighet på vattenlevande organismer och än lägre giftighet på högre djur. Vid mycket höga exponeringsdoser, >0,5g/kg kroppsvikt/dygn, i laboratorieförsök har man dock kunnat framkalla en rad specifika effekter hos försöksdjur. Dessa doser ligger dock betydligt över vad som kan betraktas som normal exponeringsdos via föda. Snabb omvandling och utsöndring av ftalater hos högre djur innebär låg bioackumulering. Ur livsmedelssynpunkt är detta givetvis positivt. Många av våra potentiella födoorganismer ackumulerar ftalater endast i ringa omfattning. Dessutom kan vi själva i stor utsträckning utsöndra ftalaterna vilket leder till en för oss relativt sett låg upptagen dos.

Den lägsta, av oss kända, halt vid vilken man kunnat konstatera kronisk giftighet på någon organism (*Daphnia magna*) i laboratorieförsök är 3 µg/l DEHP. Effekter vid denna halt har dock ej kunnat verifieras av senare studier och med andra ftalater.

Helt nyligen (1995) har man i ett par studier visat att vissa ftalater kan interagera med östrogenreceptorn. Några av dessa har också haft en östrogen effekt bland annat vid tillväxtförsök i cellkulturer. Kunskap om vilka ftalater som har dessa effekter, och vid vilka exponeringsdoser, finns ej att tillgå idag. Om gruppen ftalater generellt sett visar sig verka som exogena östrogener skulle man dock kunna tänka sig effekter vid lägre halter än i hittills genomförda toxicitetsstudier.

#### Vilken betydelse har exponering via dricksvattnet?

Den mycket stora användningen av ftalater i samhället och den låga vattenlösligheten talar för att exponeringen via dricksvatten bör vara en mycket liten del av den totala. Analysresultaten i denna undersökning styrker detta. De rapporterade halterna är låga i förhållande till uppgifterna om effekter på djur och cellkulturer.

Hormonverkan har påvisats i laboratorieförsök för BBP och DBP vid 3 000 µg/l. DEHP var mindre potent. Minskad testikelstorlek och spermieproduktion konstaterades hos råtthanar vars föräldrar utsatts för en BBP-exponering via dricksvatten. Inga uppgifter om effekt vid realistisk exponering finns.

Även om ftalater inte tycks vara något allvarligt hot mot svenskt dricksvatten kan det ändå vara intressant att försöka tolka ut något som eventuellt säger något om miljöföroreningar generellt. Följande påståenden är med hänsyn till de relativt få proverna och felkällorna i provtagning och analys att betrakta som hypoteser;

- belastningen av ftalater på Göta älv är låg, halterna är ju lägre än i Vänern eller på samma nivå
- med avseende på ftalater är Göta älv, Motala ström och Lyckebyån bättre råvatten än Mälaren, Vänern och Rådasjön
- material i kontakt med vattnet under beredning och distribution har större betydelse för dricksvattenkvaliteten än valet av råvatten och beredningens avskiljningsförmåga
- det finns åtminstone en kommun som kan erbjuda vatten utan påvisbara halter av ftalater; Linköping
- grundvatten är ingen garanti mot ftalotpåverkan, den populära källan vid Delsjökolonin är mer påverkad än Alelyckans dricksvatten.