

**Nya gifter -
nya verktyg**

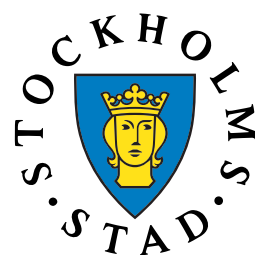


ISSN 1653-9168

Massbalans av flamskyddsmedel i Henriksdals reningsverk

-dekabromdifenyletan (deBDetan) och dekabromdifenyleter

Niklas Ricklund, Amelie Kierkegaard och Michael McLachlan
Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM), Stockholms universitet



Under åren 2004-2008 driver Miljöförvaltningen tillsammans med Stockholm Vatten AB projektet Nya gifter – Nya verktyg med finansiering ur stadens Miljömiljard.

Projektets mål är att ta fram information om vilka ämnen som bör prioriteras i stadens miljögiftsarbete, både i form av åtgärder och miljöövervakning. Det ska också beskriva var i staden de prioriterade ämnena används, hur de når stockholmsmiljön och vad staden och andra aktörer kan göra för att minska de problem som är förknippade med miljögifter i Stockholm.

En sammanfattande slutrapport kommer att publiceras under våren 2008.

Varje författare ansvarar för innehållet i respektive delrapport.

Stockholm 2007

Omslagsillustration:
Tobias Flygar

Ett samarbete mellan:



ISSN: 1653-9168

Innehåll

Sammanfattning	2
Abstract	3
I. Inledning	4
2. Metod	5
2.1 Provtagning - filtrering	6
2.1.1 Inkommande vatten	6
2.1.2 Utgående vatten	7
2.1.3 Vatten före sandfilter	8
2.1.4 Rötslam, primärsлам och bioslam	8
2.2 Torkning och homogenisering	9
2.3 Extraktion, upprening och analys	9
2.4 Kvalitetskontroll	9
3. Resultat	9
3.1 Halter i slam	9
3.2 Massflöden	10
4. Osäkerhet	11
5. Slutsatser	12
6. Åtgärder och ansvar	13
7. Tack	13
8. Referenser	14

Sammanfattning

Användningen inom EU av det bromerade flamskyddsmedlet deBDETan kan förväntas öka eftersom denna föreslagits som ersättare till dekaBDE. Bruket av dekaBDE har varit mycket utbredd men en nationell begränsning i Sverige av användandet infördes i januari, 2007.

De båda substanserna har strukturella likheter, är extremt hydrofoba och har låga ångtryck. Detta gör att de gärna absorberas av partiklar. Effekter och beteende i miljön hos deBDETan är i dag okända, medan dekaBDE varit föremål för kritisk riskbedömning. I flera fall har dekaBDE visats bioackumulera i levande organismer, främst ifrån terrestra miljöer. Transformerings av dekaBDE kan även ske till lågbromerade PBDE. Användningen av PBDE (med undantag ifrån dekaBDE) har förbjudits inom EU med anledning av deras persistens, biotillgänglighet och toxicitet. Mot bakgrund av de båda substansernas likheter finns en risk att även deBDETan kan ha negativa effekter i miljön.

I denna studie undersöktes massflödena av deBDETan och dekaBDE i Henriksdals reningsverk. Massflödena ger en bild av vilka mängder deBDETan och dekaBDE som transporteras ifrån teknosfären via reningsverket och ut i miljön, samt ger information om nedbrytning av kemikalierna i reningsverket. 7-dagars flödesproportionella prover ifrån inkommande avloppsvatten och utgående vatten samlades och filtrerades. Rötslamsprover samlades nära 21 dagar senare, motsvarande slammets uppehållstid i rötammaren.

Resultaten visar att i genomsnitt under de båda provtagningsveckorna gick 6.0 g/dygn deBDETan samt 55 g/dygn dekaBDE in i Henriksdals reningsverk. På ett år blir det ca 2.2 kg deBDETan och 20 kg dekaBDE. Som förväntat, mot bakgrund av deras fysikaliska och kemiska egenskaper, följer deBDETan och dekaBDE partikelflödet genom reningsverket och hamnar i rötslammet. Av massflödet av båda substanserna gick <1 % ut till recipienten (Saltsjön). Denna fraktion kan antagligen ytterligare reduceras med effektivare partikelavskiljning.

Att uppmätta halter av dekaBDE endast ligger ungefär en faktor 10 högre än deBDETan visar att det redan finns ett utbrett användande även av detta flamskyddsmedel. I en tidigare undersökning ifrån 2000 var halten betydligt lägre och deBDETan kunde inte detekteras i rötslam från Henriksdal, vilket skulle kunna tyda på att halterna ökat. För att kunna bedöma vilka effekter applicering av rötslam inom t ex jordbruk kan ge är det viktigt att snabbt få fram mer information om deBDETan's beteende i miljön

Abstract

The usage of the brominated flame retardant deBDethane can be expected to increase since it is marketed as a substitute for decaBDE. The consumption of the latter has been extensive but a national limitation of its usage was introduced in Sweden on January 1, 2007.

Both of these substances have structural similarities, are extremely hydrophobic and have low vapour pressures. These properties favour their sorption to particles. The effects of deBDethane in the environment are unknown while decaBDE has been the subject of critical risk assessment. DecaBDE has been shown to bioaccumulate in organisms mainly from the terrestrial environment, and also undergoes transformation to lower brominated PBDEs. The usage of lower brominated PBDEs has been banned within the EU because of their persistence, bioavailability and toxicity. With respect to their structural similarities, it is possible that deBDethane may also have the potential to cause negative environmental effects.

In the present study the mass flows of deBDethane and decaBDE were investigated in Henriksdal STP. The mass flows give an indication of the amounts of the chemicals that leave the technosphere and enter the environment via the STP. Also, information is obtained about transformation of the chemicals in the STP. 7-day flow-proportional samples of inflowing sewage water and outflowing water with 1 day delay were filtered. Sewage sludge was collected with a ~21 day delay, corresponding to the retention time of the sludge in the STP.

The results indicate that 6.0 g/day deBDethane and 55 g/day decaBDE enter Henriksdals STP. That gives an annual flux of 2.2 kg of deBDethane and 20 kg of decaBDE. As expected from their physical chemical properties, deBDethane and decaBDE follow the flow of particles through the treatment plant and end up in the digested sludge. For both substances <1 % was found in the effluent water to Saltsjön. This fraction can probably be further reduced by increasing the efficiency of the removal of particles in the plant.

From the fact that measured concentrations of decaBDE are only a factor of ten larger than deBDethane, it can be concluded that usage of the latter is already widespread. In a previous study from the year 2000, the concentrations of decaBDE were considerably lower and deBDethane was not detected in digested sludge from Henriksdal, possibly indicating that the levels have increased. To be able to assess what environmental consequences application of sewage sludge might have, for instance in agriculture, it is important to further investigate the environmental effects of deBDethane.

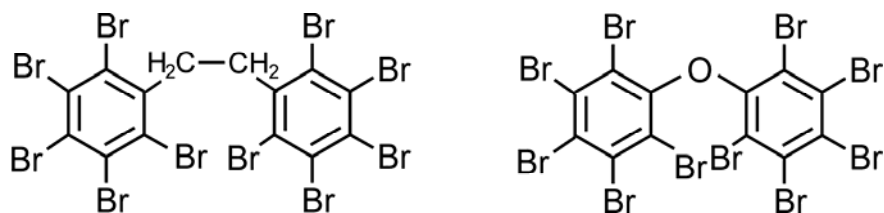
I. Inledning

Flamskyddsmedlet dekabromdifenyletan (deBDetan, CAS-nr: 61262-53-1, Figur 1) introducerades på marknaden under tidigt 1990-tal i USA, men påvisades först nyligen i miljön och aviserades i samband med detta som potentiell miljöförorening (1). De främsta argumenten för användning av deBDetan har varit dess begränsade möjligheter till att bilda toxiska dioxiner och furaner vid förbränningsreaktioner samt att dessa substanser inte heller förekommer som föroreningar i den tekniska produkten. Detta har gjort att deBDetan av industrin föreslagits som ersättare till det strukturellt liknande och väletablerade flamskyddsmedlet dekabromdifenyleter (dekaBDE, CAS-nr: 1163-19-5, Figur 1), som har en utbredd användning i t ex textilier och elektronisk utrustning såsom TV, kontorsmaskiner, mobiltelefoner. Inom gruppen polybromerade difenyletrar (PBDE) så är dekaBDE den substans som mest liknar deBDetan. Emellertid så underlättar eterbryggan i molekylstrukturen hos dekaBDE t ex bildningen av dioxiner och furaner. Flera PBDE produkter granskas med avseende på Stockholmskonventionens kriterier för persistenta organiska miljöföroreningar (*persistent organic pollutants, POPs*) (<http://www.pops.int/>). Främst de lågbromerade PBDE uppfyller uppställda kriterier, som är :

- persistenta
- bioackumulerande
- potentiella för långväga transport i miljön
- toxiska

Inom EU har myndigheters insikt om dessa egenskaper lett till direktiv för begränsning av användningen av PBDE (direktiv 2002/95/EG RoHS och 2002/96/EG WEEE). Sedan 1:a juli 2006 är det t ex inte tillåtet att använda PBDE i elektriska och elektroniska produkter. Dessa direktiv har dock undantagit dekaBDE, men i Sverige har detta ändrats och sedan 1:a januari 2007 finns en nationell begränsning (förordning 1998:944) för användandet av dekaBDE (2, 3). Begränsningen för dekaBDE är dock mindre restriktiv än för PBDE och innefattar inte användandet i elektronisk utrustning och bilar. Inträdet av begränsningen för dekaBDE sammantaget med industrins rekommendationer av deBDetan kommer antagligen att bidra till en ökad användning av den senare.

Orsaken till att dekaBDE än så länge inte nominerats till *POP* inom Stockholmskonventionen är kanske främst att det i den vetenskapliga litteraturen finns ett mer begränsat bevismaterial för dess negativa effekter i miljön. Dock har dekaBDE visat sig bioackumulera i terrestra organismer som exempelvis pilgrimsfalk (4), grizzlybjörn (5) och även t ex mjölkko (6) och rödräv (7). Nyligen påvisades mycket höga halter av dekaBDE i ett antal fågelarter som häckar i områden nära Beijing i Kina (8). Exponeringen tros delvis bestå av avfall och sopor ifrån hushåll. Fåglarna innehöll förutom dekaBDE också en rad lägrebromerade PBDE. Det finns även exempel på att dekaBDE kan fungera som utgångsmaterial för bildandet av lågbromerade PBDE. Transformerings i form av reduktiv debromering kan ske vid fotolys (9) men även metaboliskt i t ex fisk (10) och mjölkko (6), samt även anaerobt av mikroorganismer ifrån rötslam (11).



Figur 1. deBDEtan till vänster och dekaBDE till höger

Mot bakgrund av den kunskap som finns om PBDE i allmänhet och dekaBDE i synnerhet så är det viktigt att även samla information om deBDEtan:s beteende i miljön. För att studera nya miljöföroreningars transport och transformation är ett reningsverk en bra utgångspunkt, då detta dagligen tar emot stora, koncentrerade och definierbara mängder kemikalier ifrån teknosfären. De ursprungliga målen för denna studie har varit att svara på följande frågeställningar:

- i. Hur mycket deBDEtan går ut i avloppsvattnet in till Henriksdals reningsverk?
- ii. Hur stor fraktion av detta passerar igenom reningsverket och ut i recipient?
- iii. Hur stor fraktion hamnar i slammet?
- iv. Hur stor andel bryts ner i reningsverket och i vilket reningssteg sker detta huvudsakligen?

Efter projektets start bestämdes att studien skulle utvidgas till att även inkludera dekaBDE i dessa frågeställningar, som referenssubstans.

Utifrån att både deBDEtan och dekaBDE vid tidigare tillfällen hittats i relativt stora mängder i rötslam, är extremt hydrofoba och har mycket låga ångtryck förväntades de båda substanserna följa partikelflödet genom reningsverket och hamna i rötslammet. Därför antogs fraktionen fullständigt löst substans i vattenfasen samt fraktionen associerad till löst organiskt material i vattenfasen att vara försumbara i massbalansen. För provtagningen av avloppsvatten innebar detta att endast filtrerbart organiskt material samlades.

2. Metod

Under september 2006 gjordes en enkel screening av halter deBDEtan i rötslam ifrån Bromma och Henriksdals reningsverk. Halterna av deBDEtan i rötslammen ifrån de båda reningsverken låg mycket nära varandra och av provtagningstekniska skäl valdes därför Henriksdals reningsverk för huvudstudien.

Henriksdals reningsverk hade under år 2006 649000 anslutna personer och ett genomsnittligt flöde på ca. 245 000 m³/dygn, vilket utgör 66 % av det flöde Henriksdal är dimensionerat för. Avloppsvattnet tas emot ifrån två inlopp: Henriksdalsinloppet och Sicklainloppet; varav det första tar emot flöden ifrån centrala Stockholm och det senare ifrån söderförorterna. Avloppsvattnet ifrån de båda inloppen passerar galler och sandfång, järnsulfat tillsätts varefter förflutning sker. Därefter följer försedimentering, biologiskt steg med kväverening och eftersedimentering. Slutligen går det renade avloppsvattnet genom ett sandfilter innan det lämnar reningsverket och släpps ut i Saltsjön. Vattnets uppehållstid är ca 24 timmar.

Primärslammet pumpas direkt till rötkammaren. Överskottslammet ifrån den biologiska reningen pumpas till rötkammaren efter att först genomgått förtjockning i centrifuger och gravitationsförtjockare. I rötkammaren sker omblandning och en kontinuerlig rötningsprocess av det tillförda slammet. Detta ger slammet en genomsnittlig uppehållstid på 21 dagar innan avvattning och vidare transport ifrån reningsverket sker.

Projektets huvudstudie utfördes under två 7-dagars perioder i Henriksdals reningsverk med start av den första perioden i oktober 2006, och den andra i januari 2007. Under provtagningsveckorna höjde regnandet flödena med i genomsnitt en faktor 1,1 och maximalt med 1,5 relativt genomsnittet för 2006. Under båda provtagningsveckorna togs flödesproportionella prover i duplikat av inkommande avloppsvatten till ifrån Sickla- och Henriksdalsinloppet, därtill ifrån utloppet med 1 dygns fördröjning. Det togs också slam ifrån rötkammaren med ca 21 dygns fördröjning. Tidsfördröjningarna motsvarade respektive uppehållstid i reningsverket för utgående vatten och rötslam. Under provtagningsperiod två togs även prover, i duplikat, ifrån avloppsvatten före sandfilter samt primärslam och slam ifrån det biologiska reningssteget, s.k. bioslam.

2.1 Provtagning - filtrering

2.1.1 Inkommande vatten

Automatiska provtagare samlade vardera 4,5 L avloppsvatten i polyetendunkar ifrån Sickla respektive Henriksdalsinloppet, utspritt över varje provtagningsdygn (Figur 2). Proverna frystes ned på plats och fraktades senare efter provtagningsperioden gemensamt till ITM för upptining och filtrering. Ifrån varje provtagningsdygn togs ett poolat delprov ifrån de båda inloppen, volumetriskt justerat efter aktuellt dygnsflöde för respektive inlopp. Delproven filtrerades (Figur 3) genom 293 mm glasfiberfilter (Munktell, MGC).



Figur 2. Provtaget ingående avloppsvatten under upptining



Figur 3. Filter i filterhållare efter filtrering av ingående avloppsvatten

2.1.2 Utgående vatten

För varje provtagningsdygn programmerades de automatiska provtagarna att samla en volym/tidsenhet justerad efter föregående dygns flöden in till reningsverket. Proverna samlades i rostfria kastruller (max 50 L) varifrån provtagen volym filtrerades direkt på plats (Figur 4-6), enligt samma princip som för ingående avloppsvatten. Filterproverna frystes ner för senare frystorkning och extraktion.



Figur 4. Provtagning av utgående vatten



Figur 5. Försöksupställning för filtrering av utgående vatten



Figur 6. Filter i filterhållare efter filtrering av utgående vatten

2.1.3 Vatten före sandfilter

Vatten före sandfilter provtogs enligt samma princip som ingående och utgående vatten. Den viktiga skillnaden var att endast en provtagare var tillgänglig, varvid det enda erhållna provet delades i två delprover för vidare analys.

2.1.4 Röt slam, primärslam och bioslam

Röt slam samlades under 5 dygn i bruna glasburkar för att undvika eventuell fotolytisk nedbrytning av analyterna.

2.2 Torkning och homogenisering

Filterprover av utgående och ingående vatten och blankprover frystorkades under 4 dygn. Rötslamsprover torkades i dragskåp under 3 dygn och mortlades sedan till ett pulver som blandades omsorgsfullt.

2.3 Extraktion, upprening och analys

Alla glasvaror diskades och brändes vid 450°C före användning, förutom insamlingsflaskor för röt slam som endast diskades. Laboratorieutrustning i metall såsom kastruller för insamling av utgående avloppsvatten diskades samt sköljdes i etanol och aceton eller hexan. Till de torra proverna tillsattes internstandard dvs. ^{13}C -märkt deBDetan och dekaBDE, varvid proverna hexan-extraherades med *accelerated solvent extraction (ASE)*. Proverna renades inledningsvis upp på svavelsyrabehandlad kiselgel i ett fett-destruerande steg direkt i anslutning till extraktionen (*on-line*). De erhållna hexan-extrakten behandlades därefter med kaliumhydroxid löst i etanol för att avlägsna elementärt svavel. Extrakten renades slutligen genom en fraktionering på aminopropylkolonn före tillsats av volumetrisk standard ^{13}C -2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorbifenyl och analys med gaskromatograf (utrustad med en DB5MS 15 m kolonn) kopplad till en högupplösande masspektrometer (GC/HRMS).

2.4 Kvalitetskontroll

Blankprover analyserades parallellt med proverna vid varje analystillfälle. Proverna utsattes för så lite ljus som möjligt för att förhindra eventuell fotolytisk transformation - alla lampor i labbet var försedda med UV-skydd och i övriga fall skyddades extrakten med aluminiumfolie. Filtrerad mängd avloppsvatten vägdes för korrekt volymsbestämning. Alla prover togs i duplikat. Kvantifiering gjordes med hjälp av ^{13}C -märkta internstandarder. För kalibrering av instrumentet användes en standardserie med nio koncentrationsnivåer.

3. Resultat

3.1 Halter i slam

Koncentrationerna i slam visade sig vara förhållandevis höga (tabell 1). Medelvärdet av halterna i röt slam ifrån de båda provtagningsperioderna var för deBDetan 81 ng/g T.S och för dekaBDE 800 ng/g T.S.

I en jämförelse med en studie (12) ifrån år 2000 där röt slam ifrån 50 reningsverk analyserades med avseende på PBDE låg halterna av dekaBDE mellan 16 och 1000 ng/g T.S, däribland Henriksdal och Bromma vars halter uppmättes till 55 respektive 140 ng/g T.S. I 25 av de 50 slamproverna kunde deBDetan detekteras (dock ej i slamprovet ifrån Henriksdal) och de uppskattade halterna låg mellan 7 och 90 ng/g T.S. Våra uppmätta halter av dekaBDE och deBDetan tyder på att dessa kan ha ökat sedan år 2000. Det statistiska underlaget är emellertid alldeles för litet för att säkert kunna säga att så är fallet. I en Schweizisk studie (13) ifrån 2003 visas att halterna av dekaBDE i slam ifrån Schweiz ökat från i genomsnitt 220 ng/g T.S till 1100 ng/g T.S mellan åren 1993 till 2002. Halterna i Schweiz ifrån 2003 ligger i nivå med uppmätta halter i vår studie. Beträffande deBDetan har denna i två mindre studier också analyserats i röt slam ifrån Spanien (14) 2002 samt Kanada (15) 2004. Båda dessa

studier har rapporterat lägre halter än i vår studie. I den spanska studien rapporterades halter ifrån 0,2 till 15 ng/g T.S, och i Kanada ifrån 6 till 30 ng/g T.S.

Tabell 1. Koncentrationer av deBDEtan och dekaBDE beskrivna i ng/L för vattenprover, samt ng/g torrsustans (T.S) för slamprover

prov	deBDEtan						dekaBDE					
	period 1			period 2			period 1			period 2		
	duplikat		medel	duplikat		medel	duplikat		medel	duplikat		medel
	a	b		a	b		a	b		a	b	
ingående avloppsvatten	15	19	17	24	28	26	150	200	180	260	190	230
vatten före sandfilter	x	x	x	0,90	1.1	0,97	x	x	x	5,5	5,8	5,7
utgående vatten	0,09	0,13	0,11	0,018	0,025	0,022	0,54	0,73	0,63	0,17	0,18	0,18
Primärslam	x	x	x	62	54	58	x	x	x	540	620	580
Bioslam	x	x	x	50	50	50	x	x	x	280	250	270
Rötslam	77	66	72	95	88	92	720	1100	910	710	650	680

3.2 Massflöden

Samtliga massflöden är presenterade i tabell 2. Det dagliga massflödet av deBDEtan och dekaBDE ifrån Stockholm stad in till Henriksdal var, uttryckt som medelvärde ifrån de båda provtagningsperioderna, 6.0 g/dag och 55 g/dag, för respektive substans. Extrapolerat över ett år ger detta årliga massflöden av 2.2 kg/år av deBDEtan och 20 kg/år av dekaBDE.

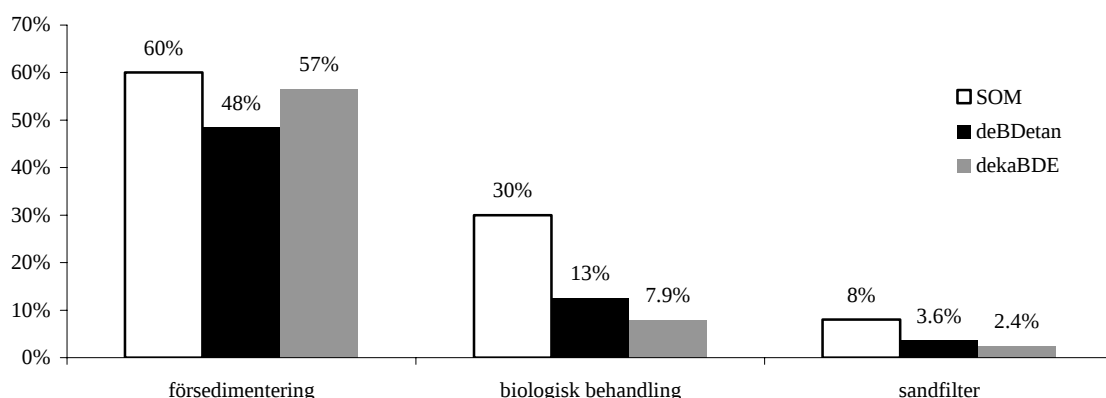
Tabell 2. Massflöden av deBDEtan och dekaBDE i g/dygn

prov	deBDEtan		dekaBDE	
	period 1	period 2	period 1	period 2
	medel	medel	medel	medel
ingående avloppsvatten	4,6	7,4	48	63
vatten före sandfilter	x	0,27	x	1,6
utgående vatten	0,030	0,0060	0,17	0,050
primärslam	x	3,6	x	36
bioslam	x	0,93	x	5,0
rötslam	3,5	4,8	44	36

Det mesta av den deBDEtan och dekaBDE som transporterades in till reningsverket hamnade i rötslammet. I genomsnitt ifrån båda provtagningsperioderna hamnade ungefär 70 % av inflödet av deBDEtan och dekaBDE i rötslammet. Dessa resultat överensstämmer väl med satta förväntningar för de båda substanserna, och tidigare observationer av dekaBDE och dess förmåga att binda till partiklar i miljön (16, 17).

Avskiljningen av deBDETan och dekaBDE ifrån avloppsvattnet (Figur 7) var effektivast genom primärslammet, därefter genom bioslammet till sist sandfiltret, varefter <1 % av båda substanserna hittades i utgående vatten. Det är värt att notera, att utan sandfiltret skulle utsläppen till recipienten av deBDETan och dekaBDE öka 46 respektive 32 gånger. Detta är ett exempel på hur avancerad reningsteknik kan ha en godartad effekt på kemikaliutsläpp i miljön.

Inte särskilt förvånande så skedde avskiljningen av deBDETan och dekaBDE vid varje reningssteg i liknande omfattning som avskiljningen av suspenderat organiskt material (SOM) (Figur 7). Likaledes återfanns <1 % av ingående SOM i utgående vatten.



Figur 7. Genomsnittlig avskiljning av SOM, deBDETan och dekaBDE ifrån vattenströmmen genom Henriksdal. Avskiljningen av SOM beräknades utifrån medelvärden på 2006 års veckovis uppmätta SOM koncentrationer, erhållna av Henriksdals tekniska personal

Massbalansen visade ett överskott av båda substanserna i ingående avloppsvatten relativt rötslammet, i genomsnitt saknas ca 30 %. Att en massbalans inte går jämnt upp kan bero på att transformation/nedbrytning av analyterna har skett, eller på ett fel i metoden. I denna studie har inga belägg framkommit för att nedbrytning av deBDETan eller dekaBDE skulle ha skett, i alla fall inte i sådan utsträckning att massbalansen skulle ha påverkats. Däremot är det möjligt att det i den inflödande vattenströmmen under provtagningen funnits en vertikal gradient av partiklar, med tyngre material närmare mot botten. Provtagarens placering blir under sådana omständigheter kritisk och resultatet kan ha blivit ett underrepresenterat inkommande prov. Detta anser vi är den rimligaste förklaringen till de förhöjda massflödena in till reningsverket, relativt massflödena i rötslammet.

4. Osäkerhet

Användningen av ¹³C-märkt internstandard var i denna studie mycket värdefull för att säkerställa kvaliteten av massbalansen. Med hjälp av dessa kan förluster av analyterna i extraktions- och uppreningsmomenten bestämmas med noggrannhet och kompenseras för vid kvantifieringen. Detta var nödvändigt eftersom både deBDETan och dekaBDE är känsliga för nedbrytning under provernas upparbetning.

I blankproverna ifrån provtagningsperiod 1 låg de högsta uppmätta halterna av deBDETan och dekaBDE på <1 % respektive 4 % av halterna i de lägsta proverna. I

provtagningsperiod 2 låg motsvarande nivåer på 5 % respektive 2 %. Kontamineringen av proverna under analysen ansågs därför ligga på acceptabla nivåer.

Detektionsgränsen (LOD) definierades som medelvärdet för uppmätta halter i blankproverna plus 3 gånger standardavvikelsen för dessa. Kvantifieringsgränsen definierades som medelvärdet i blankproverna plus tio gånger standardavvikelsen. I provtagningsperiod 1 var LOD och LOQ för deBDetan 0,16 respektive 0,43 ng/prov. Motsvarande värden för dekaBDE var 9 och 25 ng/prov. I provtagningsperiod 2 var LOD för deBDetan 0,30 ng/prov och LOQ var 0,58 ng/prov. För dekaBDE var de 1,3 och 2,8 ng/prov. I samtliga analyser låg båda substanserna med god marginal över kvantifieringsgränserna.

Återvinningen av internstandarderna i analysmetoden dvs. från extraktion och framåt kunde inte bestämmas på ett optimalt sätt. Det huvudsakliga skälet för detta var att responsen på GC/HRMS hos deBDetan och dekaBDE, relativt den volumetriska standarden stadigt sjönk i takt med antalet körningar. Under dessa förutsättningar blev återvinningen av ¹³C-deBDetan i prover och blankprover uppskattad till 60 % (CV 29 %) respektive 88 % (CV 35 %). För dekaBDE var motsvarande värden 71 % (CV 32 %) respektive 95 % (CV 37 %).

Precisionen för den analytiska metoden plus provtagningen bestämdes med hjälp av kvoterna mellan högre och lägre koncentration hos vattenprovernars duplikat. Under provtagningsperiod 1 låg kvoterna mellan 1,2-1,3 (n= 2) för båda substanserna. Liknande resultat erhöles under provtagningsperiod 2, då mellan 1,2-1,4 (n=6) för deBDetan och mellan 1,1-1,4 för dekaBDE. Detta tyder på att precisionen av provtagningen plus den analytiska metoden var förhållandevis god. För slamproverna kan endast den analytiska metodens precision bestämmas eftersom slammen provtogs som större samlingsprover ur vilka dubbelprov togs ut för analys. Högsta och lägsta duplikat under period 1 skiljde sig med en faktor 1,2 (n=2) för deBDetan och 1,5 för dekaBDE. Motsvarande kvoter under period 2 var för deBDetan 1,0-1,2 (n=6) och för dekaBDE 1,1-1,2. Dessa data stöder föregående slutsats, men visar också att den största osäkerheten kommer från den analytiska metoden och i mindre grad från provtagningsförfarandet.

5. Slutsatser

Massflödet av deBDetan genom Henriksdals reningsverk var bara en faktor 10 ifrån massflödet av dekaBDE. I en tidigare undersökning ifrån 2000 var halten dekaBDE betydligt lägre och deBDetan kunde inte detekteras, vilket skulle kunna tyda på att halterna ökat sedan dess. De båda substansernas beteende i reningsverket liknade varandra i följande avseenden:

- De båda substanserna följde partikelflödet och hamnade i rötslammet. I genomsnitt hamnade ungefär 70 % av ingående massflöde av deBDetan respektive dekaBDE i rötslammet
- <1 % av båda substanserna lämnade reningsverket i utgående vatten
- Partikelavskiljningen är viktig för att hålla ner utsläppen till recipienten, t ex minskade sandfiltret utsläppen av deBDetan och dekaBDE med en faktor av 46 respektive 32

- Inga belägg kom fram för att nedbrytning av substanserna skulle ha skett i någon avsevärd omfattning

6. Åtgärder och ansvar

Massflödena av deBDetan och dekaBDE som går in i Henriksdals reningsverk kommer troligen mestadels ifrån diffusa källor såsom användning av flamskyddsmedel i textilier och elektronisk utrustning. Med ett ökat användande av deBDetan och andra nya kemikalier blir det allt viktigare att få fram information om deras effekter i miljön. Negativa effekter i miljön ifrån kemikalieanvändning förhindras enklast genom åtgärder insatta så tidigt som möjligt. Sådana åtgärder kan vara regelverk som förbjuder eller begränsar tillverkningen av en kemikalie, eller framställningen av produkter som innehåller kemikalien. I Sverige härrör den största delen dekaBDE som förekommer i samhället ifrån importerade kommersiella produkter som flamskyddats vid tillverkningen. Ett svenskt förbud har därför en begränsad effekt. Med de nya reglerna för kemikaliekontroll inom EU; *Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals* (REACH) (18) har ansvaret förskjutits ifrån myndigheter till industri för de miljömässiga konsekvenser som kan komma ifrån deras kemikalieanvändning. Detta kan i bästa fall leda till en frivillig minskning av användandet av miljöfarliga kemikalier inom industrin och i samhället. Trots detta kan även i framtiden nya kemikalier förväntas hamna i omlopp i miljön, utan att först ha testats för negativa effekter.

Människor kan exponeras för dekaBDE och möjligtvis också deBDetan via damm i inomhusmiljö men även via mat som kan vara förorenad i sig, alternativt förpackad i flamskyddat material. Sådan exponering kan givetvis minskas, t ex genom att hålla hem och arbetsplatser fria ifrån damm och inte använda deBDetan och dekaBDE i produkter som är i direkt kontakt med matvaror.

Vid spridning i miljön av rötslam som innehåller kemikalier med okända biologiska effekter så bör försiktighet iakttas. Spridning av rötslam i miljön kan medge transport av t ex deBDetan och dekaBDE ut i naturliga ekosystem, med okända konsekvenser som följd. I dagsläget transporteras största delen av rötslammet ifrån Henriksdals reningsverk till Aitikgruvan (Gällivare, Norrbotten) och används där som växtetableringsskikt. Andra reningsverk producerar så kallat p-märkt rötslam som är godkänt för tillverkning av jord och som i viss mån också används som gödningsmedel inom jordbruk. Ett exempel på ett sådant reningsverk är det i Bromma, där vi i denna studies inledande försök i slam hittade likvärdiga mängder deBDetan och dekaBDE som i Henriksdals reningsverk. Jordbruk som tar emot sådant slam är naturligtvis intressanta för att få svar på viktiga frågor rörande t ex deBDetan:s upptag i biota.

7. Tack

Ett stort tack till: personal vid Stockholm Vatten, Klas Öster, för värdefull teknisk assistans vid provtagningen; Cajsa Wahlberg, som bistått med teknisk information och idéer till projektet; Rolf Wolfe, Berndt Björleinius och Michael Medoc, som varit hjälpsamma med tekniska data. Vidare Arne Jonsson på Miljöförvaltningen som bidragit med idéer till projektet.

8. Referenser

- (1) Kierkegaard, A.; Björklund, J.; Friden, U. 2004, *Environ. Sci. Technol.* 38: 3247-3253.
- (2) Kemikalieinspektionen Rapport 5/04. Best. nr. 360 799.
- (3) Underlag till nationellt förbud av dekaBDE:
http://www.kemi.se/templates/Page_3264.asp
- (4) Lindberg, P.; Sellstroem, U.; Haeggberg, L.; de Wit, C. 2004, *Environ.l Sci. Technol.* 38(1), 93-96.
- (5) Christensen, J. R.; Macduffee, M.; Macdonald, R. W.; Whitar, M.; Ross, P. S. 2005, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6952-6960.
- (6) Kierkegaard, A.; Asplund, L.; de Wit, C.; McLachlan, M. S.; Thomas, G. O.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C. 2007, *Environ. Sci. Technol.* 41(2), 417-423.
- (7) Voorspoels, S.; Covaci, A.; Lepom, P.; Escutenaire, S.; Schepens, P. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40(9), 2937-2943.
- (8) Chen, Da; Mai, Bixian; Song, Jie; Sun, Quanhui; Luo, Yong; Luo, Xiaojun; Zeng, Eddy Y.; Hale, Robert C. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41(6), 1828-1833.
- (9) Söderström, G.; Sellström, U.; de Wit, C.; Tysklind, M. 2005, *Environ. Sci. Technol.* 38, 127-132.
- (10) Kierkegaard, A.; Balk, L.; Tjärnlund, U.; de Wit, C. A.; Jansson, B. 1999, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1612-1617.
- (11) Gerecke, A. C.; Hartmann, P C.; Heeb, N. V.; Kohler, H-P. E.; Giger, W.; Schmid, P.; Zenneg, M.; Kohler, M. 2005, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1078-1083.
- (12) Nylund, K.; Eriksson, U.; Haglund, M.; Berggren, D.; Kierkegaard, A.; Allan, A.; Asplund, L.; de Wit, C. 2002, Naturvårdsverket Rapport 5188, ISBN 91-620-5188-1.pdf
- (13) Kohler, M.; Zenneg, M.; Gerecke, A. C.; Schmid, P.; Heeb, N. 2003, Organohalogen Compounds, Volumes 60-65, Dioxin Conference, Boston.
- (14) Eljarrat, E.; Labandeira, A.; Martinez, A.; Fabrellas, B.; Barceló, D. 2005, *Organohalogen Compd.*, 67, 459-461.
- (15) McCrindle, R.; Chittim, B.; Konstantinov, A.; Kolic, T.; McAlees, A.; MacPherson, K.; Reiner, E.; Potter, D.; Tashiro, C.; Yeo, B. 2004, *Organohalogen Compd.* 66:3793-3799.

- (16) Palm, A.; Cousins, I. T.; Mackay, D.; Tysklind, M.; Metcalfe, C.; Alaee, M. 2002, *Environmental Pollution*. 117, 195-213.
- (17) North, K. D. 2004, *Environ. Sci. Technol.* 38, 4484-4488.
- (18) Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH): http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm



ISSN: 1653-9168