ISSN 1653-9168

Källor till och flöden av ftalater och nonylfenoler i Stockholms dagvatten

Karin Björklund, Per-Arne Malmqvist och Ann-Margret Strömvall
Vatten Miljö Teknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg

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:

STOCKHOLMS STAD MILJÖFÖRVALTNINGEN

STOCKHOLM Vatten

CHALMERS

ISSN: 1653-9168

Förord

Detta projekt inom Nya gifter – nya verktyg har varit ett samarbete mellan olika parter. Lena Blom, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, har tillsammans med Ann-Margret Strömvall och Per-Arne Malmqvist, Chalmers tekniska högskola, arbetat med projektets del 1 (litteraturstudien). Anna Palm Cousins, IVL Svenska Miljöinstitutet AB, har utfört den fugacitetsmodellering som presenteras i rapporten. Helena Almqvist, Luleå kommun, har arbetat med och skrivit merparten av avsnittet om åtgärder och ansvar. Stefan Ahlman, DHI Water & Environment AB, har också hjälpt till i arbetet med att modifiera SEWSYS programvara för de nya ämnena. Vid provtagning av dagvatten i Gårda har Thomas Pettersson och Lars-Ove Sörman, Vatten Miljö Teknik, Chalmers, bidragit med både tid och kunnande. Klas Öster vid Stockholm Vatten AB, har utfört provtagningarna i Stockholm och hjälpt till med karteringarna.

Rapportens författare vill härmed framföra ett stort tack till alla ovan nämnda för god hjälp och ett gott samarbete!

Innehåll

Sammanfattning 6
Abstract 8
1. Inledning 9
1.1. Bakgrund 9
1.2. Syfte och mål 10
1.3. Val av ämnen 10
2. Metod 18
2.1. Identifiering av källor till ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater 18
2.2. Framtagande av emissionsfaktorer 19
2.3. SEWSYS 19
2.4. Val av områden för provtagning och kartering 24
2.5. Kartering 26
2.6. Provtagning 28
2.7. Analysmetoder 31
2.8. Kalibrering av modellen 32
2.9. Validering av modellen 33
2.10. Fugacitetsmodellering 34
3. Resultat 35
3.1. Emissionsfaktorer 35
3.2. Beräkning av emissionsfaktorerna 39
3.3. Analysresultat 70
3.4. SEWSYS-modellering 76
4. Osäkerheter 87
4.1. Beräkning av emissionsfaktorer 87
4.2. Dagvattenprovtagning och kemiska analyser 90
4.3. Kartering av källförekomst 91
4.4. Validering av modellen 92
5. Slutsatser 93
6. Åtgärder och ansvar 96
6.1. Barriärer mot föroreningar i dagvattensystem 96
6.2. Dagvattenstrategi för Stockholms stad 99
6.3. Simulering av hur mängderna ftalater och NF/E kan ändras vid olika typer av åtgärder (barriärer) 100
6.4. Åtgärder vid källan – val och utbyte av ytskikt i byggnader och fordon 105
6.5. Organisatoriska barriärer för ftalater och NF/E 109
6.6. Kortfattat om åtgärder och barriäreffekter för ftalater och NF/E 110
7. Fortsatta studier 112
Ordlista 114

Referenser.....115

Bilaga 1. Kemiska och fysikaliska data för nonylfenoler, nonylfenoletoxilater och ftalater

Bilaga 2. Analysmetoder och -resultat

Bilaga 3. Modellering av ftalater och nonylfenoler i Gårda dagvattenanläggning

Bilaga 4. Karteringsresultat samt indata till SEWSYS

Bilaga 5. Källor och flöden av nya organiska miljögifter i Stockholms dagvatten – del 1

Sammanfattning

Forskning kring förorening av dagvatten har länge fokuserat på metaller, men under de senaste åren har det även uppmärksammats att organiska föreningar frekvent förekommer i höga halter i stadsmiljöer. Detta projekt har som syfte att identifiera potentiella källor för några utvalda organiska föroreningar i dagvatten, samt bestämma hur stora flöden som kan förväntas av dessa ämnen. För att simulera flöden av de organiska föroreningarna i urbant dagvatten har modellen SEWSYS använts. Fördelen med denna modell är att de källor som ger störst bidrag till den totala belastningen av de organiska ämnena kan identifieras. Därmed kan åtgärder för att minska föroreningsmängder i miljön föreslås. Genom att SEWSYS också kan simulera halter i miljön minskas behovet av omfattande dagvattenprovtagningar och -analyser.

Genom att väga samman kriterier som använd volym av ämnet, risk för emission till akvatiska system, toxikologiska effekter och uppmätta halter i dagvatten eller andra miljöer, valdes fyra ftalater – DBP, DEHP, DINP och DIDP – samt nonylfenoler (NF) och nonylfenoletoxilater (NFE) ut för fortsatta studier. Ftalater används främst som mjukgörare i polymera material, medan NF och NFE är ytaktiva ämnen som bl a återfinns i rengörings- och smörjmedel. DBP och DEHP har tidigare använts i stora volymer, samtidigt som de klassificerats som både reproduktionstoxiska och giftiga för vattenlevande organismer. DINP och DIDP har inte klassificerats som toxiska, men är de ftalater som idag används i störst kvantiteter. Trots att NF är ett prioriterat ämne under utfasning, kan både NF och NFE detekteras i många matriser, såsom slam från reningsverk och sediment.

För att identifiera potentiella källor för dessa organiska ämnen i miljön har en omfattande litteraturstudie genomförts. Färg och lack, hård och mjuk plast, betong, fogmassor, trafik och fordon samt mänsklig aktivitet har utsetts som intressanta potentiella källor för dessa ämnen i urbana miljöer. SEWSYS har modifierats för att kunna simulera hur de organiska ämnena emitteras från källan och sprids till dagvattnet. Detta arbete har bl a innefattat att m h a litteraturen utreda hur, och i vilken omfattning, emissioner av ftalater och NF/E sker från olika material och produkter. Knapphändiga data beträffande förekomst, halter och emissionshastigheter har bidragit till att flera av dessa faktorer har beräknats fram genom antaganden och uppskattningar.

Två bostadsområden och ett område dominerat av trafik har valts ut för kartering av källförekomst samt provtagning av dagvatten. Uppgifter om olika källors utbredning samt nederbördsdata för området har använts som indata i SEWSYS. Dagvattenanalyserna visade att ftalathalterna i trafikområdet var något högre än i de båda bostadsområdena. De högsta ftalathalterna uppmättes för DINP och DIDP, vilket speglar att dessa mjukgörare är de som används i störst mängder idag. NF-halterna var i alla prover mycket nära eller under analysernas detektionsgräns.

SEWSYS kalibrerades genom att jämföra modellerade resultat för dagvattenvolymer, flödesvariationer samt föroreningsmängder med motsvarande värden uppmätta vid

fältundersökningar. Kalibreringen visade att modellen är bra på att simulera avrinningen av dagvatten i de olika områdena. Modellerade halter ftalater och NF/E är, efter att några av emissionsfaktorerna beräknats om, jämförbara med dem som analyserats i dagvattenprover. Simuleringsresultaten visade att i trafikområdet är utsläppet från fordon den absolut dominerande källan för ftalater, följt av takmaterial. NF/E sprids i stor omfattning från p-platser och betong. I bostadsområden är själva byggnadsmaterialen de stora källorna, och då främst belagd plåt på tak och fasader. P-platser är en stor källa till ftalater och främst NF/E. Denna inledande simulering och kalibrering av SEWSYS visar att modellen kan vara ett användbart verktyg för att förutsäga spridningen av ftalater och NF/E från källa till dagvatten i ett trafik- eller bostadsområde.

SEWSYS är idag inte utvecklad för att simulera vad som händer med föroreningarna när de väl hamnat i dagvattnet. För att kunna studera detta steg, har en fugacitetsmodellering genomförts. Denna typ av modellering kan visa hur föroreningar fördelas mellan olika matriser som sediment, vatten och luft. Modelleringsresultaten pekar på att ämnena främst binds i sediment. DBP förekommer till viss del i vattnet och kan även evaporera till luft.

Den osäkerhetsanalys som utförts för denna studie har identifierat kartering av källförekomst, provtagning av dagvatten, sediment och nederbörd samt kemiska analyser som eventuella felkällor. Emissionsberäkningar har ofta grundat sig på antagande och uppskattningar och bidrar även de till den totala osäkerheten i simuleringsresultaten.

Stockholms stads dagvattenstrategi är, om den efterlevs, ett mycket ändamålsenligt styrdokument för att på ett övergripande sätt kunna planera och ta beslut om dagvatten i Stockholm. Med dokumentet som grund kan beslut tas rörande rekommendation om lämpliga byggnadsmaterial, trafikreglering och installation av tekniska åtgärder (t ex sedimentationsdammar). En inledande simulering av diverse åtgärder visar att utbyte av material samt biltullar kan sänka föroreningsmängderna nämnvärt i ett bostads- respektive trafikområde. Det finns indikationer på att effekten av olika typer av behandlingsanläggningar för ftalater och NF/E är starkt kopplad till partikelavskiljning.

Någon validering av modellen har inte genomförts, p g a att den provtagningsserie som var planerad inte kunde verkställas. Då SEWSYS har potential att förbättras, tar utvecklingen av modellen inte slut här, utan kalibrering och validering fortsätter när nya data finns till förfogande. Denna studie har avslöjat många av de brister i kunskap som finns beträffande förekomst och halter av ftalater eller NF/E i olika produkter, emissionen av dessa ämnen från den matris där de har tillsatts, transporter från källa till dagvatten samt ämnenas fördelning och spridning när de väl hämnat i den akvatiska miljön. Fler experimentella data måste tas fram för att emissionen av ämnen från olika material ska kunna fastställas mer exakt och för att olika åtgärdsalternativ skall kunna undersökas vidare. Dessa studier behövs för att utveckla SEWSYS till ett ännu mer användbart och kraftfullt verktyg för att förutsäga halter i miljön och för att kunna föreslå vilka åtgärder som bör vidtas för att sänka föroreningsmängder i miljön.

Abstract

SEWSYS is a computer model designed for simulating fluxes of pollutants from its' sources to the urban stormwater system. The model is able to simulate concentrations of substances in stormwater – thereby reducing the need for sampling and analyses of stormwater – as well as establishing the major sources of the pollutants in the urban environment. The aim of this work has been to identify the sources of some selected organic pollutants, adjusting SEWSYS to these new substances and simulating their fluxes in urban stormwater. The simulation results have then been used to investigate proper barriers to prevent these substances to reach the environment.

The prioritised pollutants chosen to be studied were four phthalates – DBP, DEHP, DINP and DIDP – nonylphenols (NP) and their ethoxylates (NPE). Phthalates are plasticisers used in PVC (often as coil coating), paint and sealants. NP/E:s are surfactants used in a range of materials, such as concrete, paint and plastics. In order to add these pollutants into the SEWSYS model, the emission of each substance from each of the identified sources was scrutinised. Depending on the overall lack of data, assumptions and estimations were necessary to be made for the emission calculations.

Two housing areas and one area dominated by traffic were selected for the modelling. Information on the prevalence of the different sources together with rainfall data were used for the simulation of stormwater runoff and pollution load. The model was calibrated with measured stormwater flows and volumes, as well as analysed concentrations of the pollutants in stormwater from the chosen housing and traffic areas. The traffic area showed high concentrations of phthalates in the stormwater samples. DIDP, and particularly DINP, showed the highest concentrations in most samples, both from the traffic area and the housing areas. The NP and NPE concentrations in most samples were close to or under the detection limits for the analytical methods used.

The calibration of the model showed that the runoff module in SEWSYS is able to predict the runoff volume well. After recalculating and adjusting some of the emission factors, the concentrations of the pollutants were in the same magnitude as the measured values. The simulations showed that vehicles are the dominating source of the phthalates in the traffic area. Parking spaces and concrete are indicated to emit significant amounts of NP/E:s. In the housing areas the construction materials – such as plastic coated steel for roofing and cladding – were the most important sources of phthalates. Parking spaces tend to cause high pollution loads of NP/E:s.

To reduce the load of organic pollutants in the environment a combination of barriers can be used – these barriers may include legislative measures to prohibit the use of a substance, recommendations to the consumers (not) to use specific construction materials or installing technical measures such as sedimentation facilities. A preliminary simulation show that by using construction materials free from phthalates or NP/E:s or reducing the traffic load, combined with a technical barrier such as a sedimentation pond, the pollution load from housing or traffic area is considerably decreased.

1. Inledning

1.1. Bakgrund

Sveriges riksdag har antagit 16 miljömål som ska vara utgångspunkt för ett mål- och resultatstyrt miljöarbete [Miljömålsportalen, 2007]. Tanken är att vi inom en generation ska kunna lämna över ett samhälle till kommande där de stora miljöproblemen är lösta. Ett av dessa mål rör en giftfri miljö, som ska vara ”fri från ämnen och metaller som skapats i eller utvunnits av samhället och som kan hota människors hälsa eller den biologiska mångfalden”. Samtidigt lever vi i Sverige i ett ”kemikaliesamhälle”, där 18 000 - 22 000 kemiska ämnen beräknas finnas i olika typer av produkter och varor [KemI, 1999]. Användning och nedbrytning av dessa produkter och material, tillsammans med bl a utsläpp från förbränning och tillverkning, kan leda till att föroreningar sprids till miljön. Många föroreningar som uppkommer i en stad har potential att förr eller senare nå dagvattensystemet, vilket gör detta till ett av de mest betydande transportsystemen av miljöfarliga ämnen [Kjølholt m fl, 1997]. Dagvatten samlar upp ämnen som deponerats från atmosfären till hårdgjorda ytor, eller kemiska ämnen som har sitt ursprung från olika ytmaterial. Avvattning från takytor, men främst trafikdagvatten, är ofta mycket förorenat med höga halter av både metaller och organiska föroreningar som härstammar från avgaser, väg- och byggnadsmaterial eller fordonsprodukter och -komponenter [Lindgren, 1998; Eriksson m fl, 2005; Jacobsson m fl, 2005].

Tidigare har forskningen rörande dagvatten varit mycket fokuserad kring spridningen av metaller, men under de senaste åren har även organiska föreningar uppmärksammats, då de frekvent förekommer i höga halter i stadsmiljöer [Eriksson m fl, 2005]. Stockholm Vatten AB och Miljöförvaltningen i Stockholm har därför startat projektet ”Nya gifter – nya verktyg”, där man försöker hitta konkreta åtgärder och lösningar för att förhindra spridning av de nya gifterna, men också försöker råda bot på den kunskapsbrist som finns inom området. I detta delprojekt – ”Källor till och flöden av ftalater och nonylfenoler i Stockholms dagvatten” – är syftet att identifiera potentiella källor för några utvalda organiska föroreningar i urbant dagvatten, samt att bestämma hur stora flöden som kan förväntas av dessa ämnen i dagvatten. Projektet är uppdelat i två delar – i den första etappen identifierades prioriterade, organiska föroreningar för fortsatta undersökningar. I en omfattande litteraturstudie [Blom m fl, 2006] (se kapitel 1.3. samt Bilaga 5), granskades faktorer som producerade volymer, ekotoxikologiska effekter, förekomst i miljön och möjlig spridning i dagvatten. Detta resulterade i att nonylfenoler (NF) och nonylfenoletoxilater (NFE) samt fyra ftalater – dibutylftalat (DBP), di(2-etylhexyl)ftalat (DEHP), diisononylftalat (DINP) och diisodecylftalat (DIDP) – valdes ut för modellering, i samråd med styrgruppen för projektet Nya gifter. Ftalater är intressanta eftersom några av substanserna har visat sig vara reproduktionsstörande [KIFS 2005:5,], samtidigt som de förbrukas i stora volymer [KemI, 1992-2004]. Ftalater har stor användning som mjukgörare i plast och återfinns därmed i stora mängder i stadsmiljöer, där de också har analyserats [Vikelsoe m fl, 1998; Vikelsoe m fl, 1999; Sternbeck m fl, 2003; Naturvårdsverket, 2005a, 2005b]. NF och NFE är klassificerade som reproduktionstoxiska och mycket giftiga för vattenlevande organismer, vilket pådrivit en

utfasning genom både lagstiftning och frivilliga åtgärder [Andersson, 2006; Klassificeringsdatabasen, 2006]. Trots att användningen av dessa ämnen minskat det senaste decenniet har fortfarande relativt höga halter analyserats i miljön [Rosqvist, 2003; Naturvårdsverket, 2005a; Andersson, 2006; Klassificeringsdatabasen, 2006], vilket kan bero på deras vida användning i en rad produkter som återfinns i urbana miljöer. NF nyttjas för att tillverka ytaktiva ämnen, såsom NFE, vilket i sin tur används i produktionen av bl a plast, färger och lacker, rengöringsmedel, fogmassor och smörjmedel [KemI, 1992-2004].

För att kunna åskådliggöra spridningen av föroreningar i stadsmiljöer och simulera flöden av ämnen från källa till det urbana vattensystemet, har modellen SEWSYS utvecklats [Ahlman, 2006]. Modellen har den fördelen att de källor som ger störst bidrag till den totala belastningen av olika föreningar kan identifieras, samtidigt som halter i miljön kan förutsägas, utan att så många mätningar, provtagningar och kemiska analyser måste utföras. Hittills har SEWSYS visat sig vara användbar vid modellering av näringsämnen, tungmetaller och PAH:er i spill- och dagvatten. Fortsatt utveckling av modellen kan därför göra den lämplig som verktyg för flödessimulering av ytterligare organiska föroreningar i stadsmiljöer.

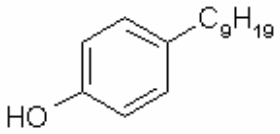
1.2. Syfte och mål

Det övergripande syftet med projektet ”Källor till och flöden av ftalater och nonylfenoler i Stockholms dagvatten”, är att anpassa simuleringsmodellen SEWSYS för de utvalda organiska föroreningarna i dagvatten. Målet är att modellen ska vara ett användbart verktyg för att illustrera flödet och spridningen av dessa organiska föreningar i urbana vattensystem, från källa till vattendrag, samt att med modellen som verktyg kunna föreslå åtgärder för att minska föroreningshalterna i miljön.

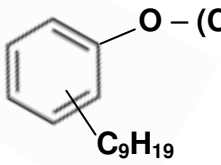
1.3. Val av ämnen

Baserat på en litteraturstudie, se Bilaga 5, valdes några organiska ämnen ut för substansflödesmodellering i SEWSYS. Ämnena valdes utifrån en sammanvägning av följande kriterier:

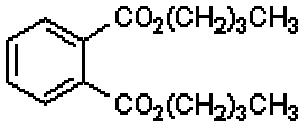
- användning och kvantiteter i urbana miljöer
- risk för urlakning/emission till akvatiska system
- skaderisker för akvatiska system
- uppmätta halter i dagvatten/sediment eller andra urbana miljöer
- listan över EU:s prioriterade ämnen
- dagvattenrelevans



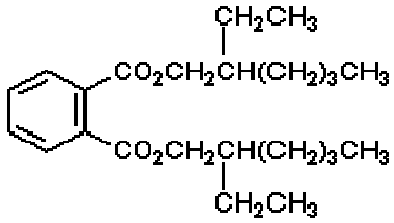
Nonylfenoler (NF)



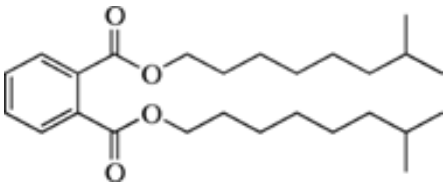
Nonylfenoletoxilater (NFE)



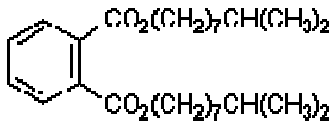
Dibutylftalat (DBP)



Dietylhexylftalat (DEHP)



Diisononylftalat (DINP)



Diisodecylftalat (DIDP)

Figur 1*. Ämnen/ämnesgrupper som har modellerats i SEWSYS.*

Följande ämnen/ämnesgrupper, se även Figur 1, valdes ut för modellering i SEWSYS:

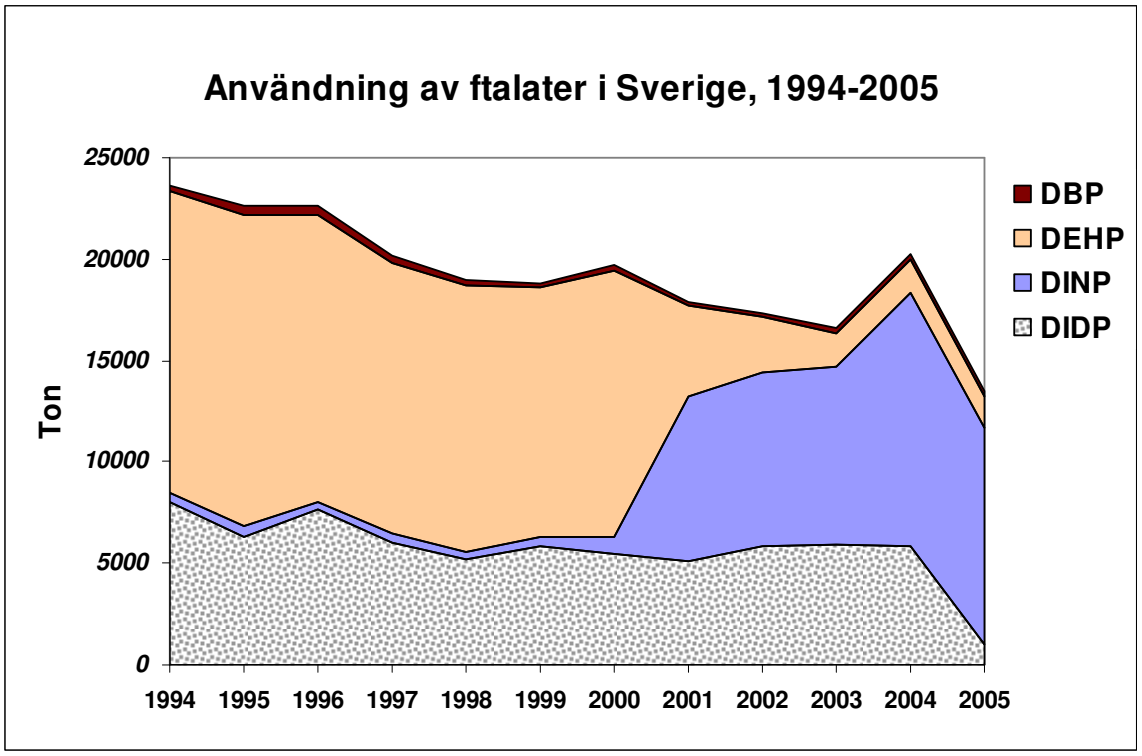
- nonylfenoler (NF)
- nonylfenoletoxilater (NFE)
- dibutylftalat (DBP)
- dietylhexylftalat (DEHP)
- diisononylftalat (DINP)
- diisodecylftalat (DIDP)

Fysikaliska, kemiska data och ekotoxikologiska data för de valda ämnena redovisas i Bilaga 1, Tabell 1 och 2. Resultatet från sammanvägningen och motiv för fortsatta studier av de olika ämnena redovisas i Tabell 1. Antioxidanterna som var med i litteraturstudien i del 1 valdes bort innan modellering i SEWSYS p g a projektets begränsade tid, samtidigt som dessa ämnen relativt sett fortfarande används i små kvantiteter. Dock kommer antioxidanterna att ges hög prioritet vid framtida studier av substansflöden med SEWSYS, då det antyds en trend med ökad användning i samhället.

Tabell 1 . *Kriterier för val av de organiska föroreningarna som modellerats i SEWSYS* [a].

Utvalda ämnen / CAS nr	Anv. i Sverige 2004 [b] ton (antal produkter)	Halter i dagvatten [µg l^{-1}] / sediment [µg g^{-1}]	Dagvatten-relevans [b]	Risk för urlakning/ emission	Skade-risker [c]	Prioriterad EU [d]
Nonylfenoler (NF) CAS-nr: 104-40-5; 11066-49-2; 25154-52-3; 84852-15-3; 90481-04-2	30 (154)	0,05 – 0,8 /0,01 – 5,3	färg och lack, plast, gummi, lim, bindemedel, härdare, fuktspärr, fogmassa, kitt, rostskydd	Ja påvisad fr bl a betong, plast, däck [e]	Repr3 R50/53 R62-63 BCF:1,4-4120	Ja
Nonylfenoletoxilater (NFE) CAS-nr: 127087-87-0; 26027-38-3; 37205-87-1; 68412-54-4; 9016-45-9	291(831)	0,02 – 14 /0,06 – 6,8	ytaktiva ämnen, färg och lack, rengöringsmedel; lim o bindemedel	Ja påvisad fr betong	Bryts ner till NF, se ovan	Nej
Dietylhexylftalat (DEHP) CAS-nr: 117-81-7	1 606 (113)	n.d. / 0,07 – 13		Ja påvisad fr plast, däck [f]	Repr2 R60-61 BCF1,6-53890	Ja
Dibutylftalat (DBP) CAS-nr: 84-74-2	234 (146)	n.d. / 0,005 – 0,04	fogmassa, kitt, färg, plast, lack, lim, gummi, rostskydd	Ja påvisad fr anv. asfalt, däck [f]	Repr3 R61-62 R50 BCF:12-8826	Nej
Diisononylftalat (DINP) CAS-nr: 28553-12-0	13 744 (130)	–		Troligt, m a p andra ftalater, däck [f]	se även ref [e] BCF:1530	Nej
Diisodecylftalat (DIDP) CAS-nr: 26761-40-0	5 835 (97)	–		Troligt, m a p andra ftalater	se även ref [e] BCF:115-3467	Nej

[a] Om inget annat anges finns referenserna i rapporten från projektets del 1, se Bilaga 5; [b] Källa KemI-Stat, 2004; [c] Enligt KemIs Klassificeringsdatabas: Repr2 eller Repr3 = Reproduktionstoxisk kategori 2 eller 3, R50 = Mycket giftig för vattenlevande organismer, R50/53 = Mycket giftigt för vattenorganismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön, R60 = Kan ge nedsatt fortplantningsförmåga, R61 = Kan ge fosterskador, R62 = Möjlig risk för nedsatt fortplantningsförmåga, R63 = Möjlig risk för fosterskador, BCF = Biokoncentrationsfaktor enligt DOSE, 2005 och/eller EPA Ecotox Data base; [d] Uppmärksammad som prioriterad substans i EU:s ramdirektiv för vatten (WFD) [Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG]. För dessa ämnen ska särskilda åtgärder snarast vidtas för att minska halterna i miljön till godkända nivåer; [e] [DOSE, 2006]; [f] [Thale m fl, 2004].

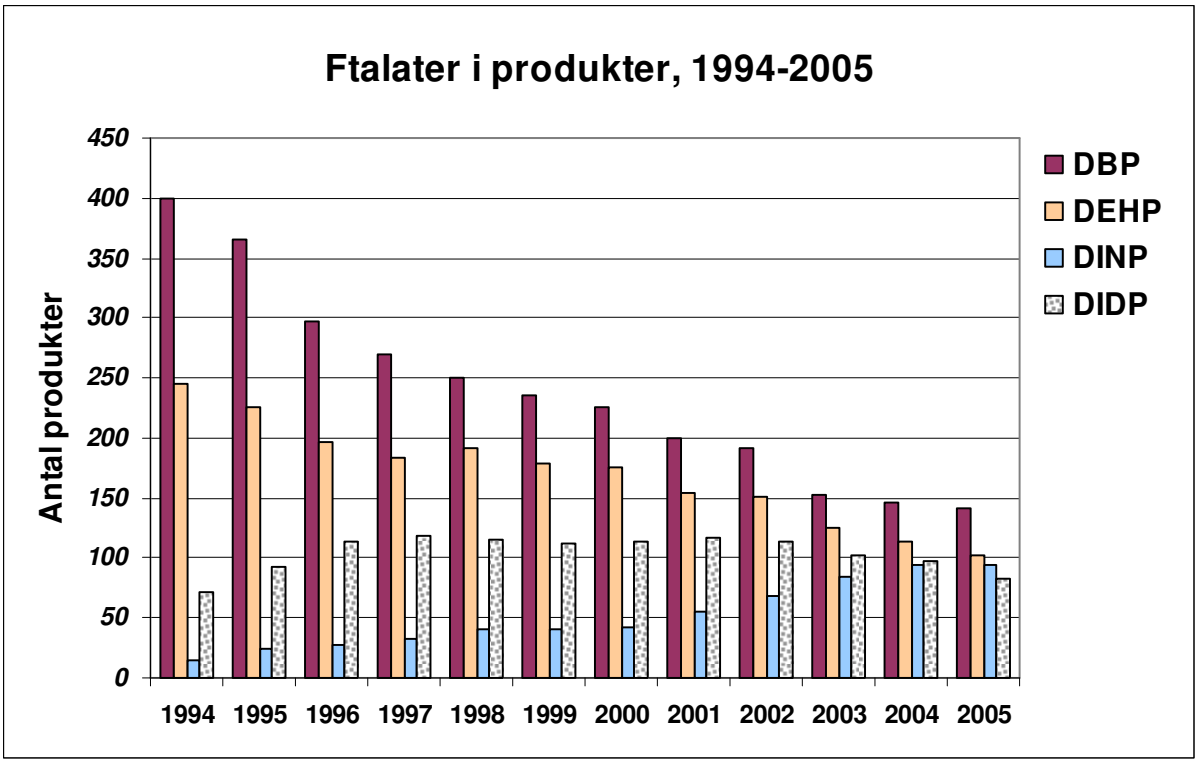


Figur 2. *Användningen av ftalaterna DINP, DIDP, DBP samt DEHP i Sverige under åren 1994-2005. Användningen definierad som [total kvantitet i Produktregistret] – [export]. Rådata från KemI-Stat.*

1.3.1. Användningen av ftalater i Sverige

Det allra främsta användningsområdet för ftalater är som mjukgörare i polymera material [ECB, 2001]. 1997 användes 76% av DBP inom detta område, 14% som bindemedel i lim, 7% i tryckfärg samt resterande 3% till andra applikationer, såsom fogmassa, färg och kosmetika [ECB, 2004]. Av all DEHP används 97% inom polymerindustrin och av dessa går endast två till tre procent till andra polymerer än polyvinylklorid (PVC) [ECB, 2001]. De resterande tre procenten av DEHP används i icke-polymera applikationer, såsom lim, fogmassa, lack och färg, tryckfärg för papper, plast och textilier samt gummi. Av DINP brukas 95% i PVC-produkter, resterande 5% går till gummitillverkning, färger och pigment, lim, fogmassa, lack och smörjmedel [ECB, 2003a]. Samma siffror gäller för DIDP [ECB, 2003b]. Fördelningen mellan de studerade ftalaterna i Sverige under åren 1994-2004 illustreras i Figur 2.

Tidigare var DEHP den mest använda ftalaten – 108 500 ton förbrukades i Sverige mellan 1994 och 2005 – men dess användning har dalat snabbt under 2000-talet [KemI, 1992-2004], troligtvis beroende på dess negativa uppmärksamhet som miljöstörande ämne. Användningen av DIDP var relativt hög redan 1994, men har med tiden minskat något, medan bruket av DINP har ökat markant under 2000-talet. Den totala



Figur 3. *Antal kemiska produkter innehållande ftalaterna DBP, DEHP, DINP och DIDP, under åren 1994-2005. Rådata från KemI-Stat.*

förbrukningen av dessa två ämnen under åren 1994-2005 domineras av DIDP – 68 kton jämfört med 52 kton – men siffror för 2005 visar att användningen av DINP nu är ca tio gånger högre än för DIDP [Ljung, 2006]. DBP har legat på en konstant låg nivå – strax över 3 kton under samma period – i jämförelse med de andra ftalaterna. DBP tillsätts dock i flest antal produkter [KemI, 1992-2004] (se Figur 3). Övriga ftalater, såsom bensylbutylftalat (BBP), dimetylftalat (DMP), samt långkedjiga ftalater utöver DEHP, DINP och DIDP har under de senaste tio åren utgjort ca 20-25% av den totala användningen av ftalater i Sverige. Användningen av ”övriga långkedjiga” ftalater har ökat markant mellan 2004 och 2005. Denna grupp inbegriper många olika ftalater med en kedjelängd på alkylestern på sex kolatomer eller fler, som exempel kan nämnas dioktylftalat, difenylftalat, och ftalater med blandad kedjelängd (C_7-C_{11}, C_9-C_{11} grenad m fl) [Ljung, 2006]. Ljung tror att en orsak till ökningen kan vara att företagen substituerar DEHP mot någon annan ftalat som inte har begränsats inom EU. Ftalater med låg molekylvikt ger också problem med flyktighet, varför man numera ofta väljer ftalater med högre molekylvikt [OECD, 2004].

Många produkter som innehåller ftalater har en teknisk livslängd på ca 10-30 år [ECB, 2001]. DEHP har använts under längst tid och i störst kvantiteter och man kan därför, trots att fördelningen mellan de olika ftalaterna har skiftat under det senaste decenniet, dra slutsatsen att förrådet av produkter som innehåller ftalater, till stor del innehåller DEHP. Dock är det troligt att det nuvarande förrådet av DEHP minskar något. Detta eftersom tillförseln av DEHP till samhället är mindre idag, samtidigt som utförseln i form

av emission och nedbrytning av material samt bortskaffandet i form av avfall hela tiden pågår.

1.3.2. Användningen av nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i Sverige

Nonylfenoler och nonylfenolderivat
Huvuddelen av all nonylfenol används för tillverkning av ytaktiva ämnen, framförallt nonylfenoletoxilat [KemI, 2006b]. I Sverige tillverkade Akzo Nobel Surface Chemistry i Mölndal 1998 ca 8 500 ton nonylfenoler, varav ca 5 000 ton användes för vidareförädling till nonylfenoletoxilat vid Akzos fabrik i Stenungsund och ca 3 000 ton exporterades [KemI, 1998]. Resterande 500 ton NF borde därmed ha använts i produkter i Sverige, men endast 97 ton finns för 1998 registrerat i Produktregistret [KemI, 1992-2004]. Produktionen av NF upphörde helt i Sverige 1999.

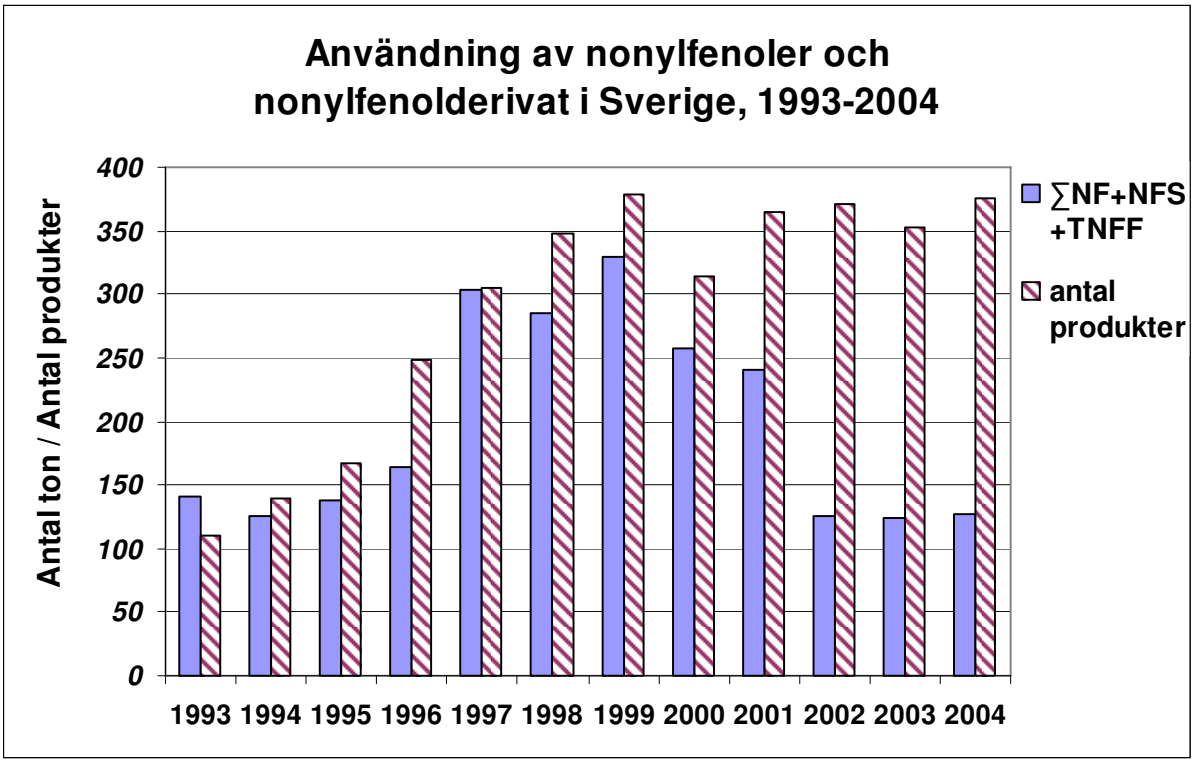
Nonylfenoler har under senare år används som stabilisator/flamskyddsmedel i blandning med dinonylfenoler eller som derivat i gummi och plast. NF används också som katalysator vid härdning av epoxiharts, men även som bindemedel bl a i olika alkyder. Nonylfenoler används i produkttyper som råvara eller tillsats till färg och lacker, plast, gummi och lim, bindemedel, härdare, golvbeläggningsmaterial, fuktspärr, fognings- och tätningsmedel, samt rostskyddsmedel [KemI, 1992-2004]. Enligt Produktregistret har användningen i Sverige, total kvantitet minus export, varierat mellan 30-113 ton per år under tiden 1993-2004, men för antalet produkter ses en ökad trend från 60-154 under samma tidsperiod. Nonylfenolerna har under tidsperioden använts i branscher som t ex bygg-, färg-, plastvaru-, kemisk och metallvaruindustri.

Användningen av nonylfenolderivat, såsom sulfider och fosfiter, är fortfarande relativt stor i Sverige [KemI, 1992-2004]. Nonylfenolsulfider (NFS) används i produkttyper som smörjmedel, motorolja och basolja. I smörjmedel används NFS framförallt som antioxidant, och halten i smörjoljan brukar ligga under 1%. Användningen av NFS i Sverige har varierat under perioden 1993-2004 mellan 7-121 ton per år och antalet produkter mellan 16-93. NFS används i branscher som bilserviceverkstäder, bensinstationer, bilreservdels- och tillbehörshandel och motorfordonsindustri, samt tidigare även i varuhandel och vid raffinering av petroleum. Tris(nonylfenol)fosfit (TNFF) används i halter mellan 0,05 till 3% som stabilisator i plast och gummi och som stabilisator av färgämnen i alkydhartser. Ämnet används som antioxidant tillsammans med fenolbaserade antioxidanter för att skydda organiska material mot oxidativ nedbrytning. Enligt Produktregistret används TNFF i produkter som antioxidanter, antiozonanter, stabilisatorer, smörjmedel, lim, färg och bindemedel. Huvudsakliga branscher är gummivaru-, baskemikalie-, basplast-, plastvaru-, trävaru- och färgindustri. Användningen i Sverige har under tiden 1993-2004 varierat mellan 54-192 ton per år och antalet produkter 34-162.

Summeras ovanstående kvantiteter av NF, NFS och TNFF, se Figur 4, är den totalt använda mängden 120-330 ton per år under perioden 1993-2004 och för antalet produkter ses en ökande trend från 110-380 ton [KemI, 1992-2004].

Nonylfenoletoxilater
Nonylfenoletoxilater har länge använts som tensid och enligt KemI tillverkades 1988 60 000 ton i Väst-Europa för användning i olika typer av rengöringsmedel, vid tillverkning av latexdispersioner och som dispergeringsmedel för massa i pappersindustrin [Kemi-flödesanalyser, 1994]. Ämnet håller mer eller mindre frivilligt på att avvecklas i flera industriländer. I Sverige tillverkas fortfarande nonylfenoletoxilater varav huvuddelen exporteras. Användningen av nonylfenoletoxilat i produkter tillverkade i Sverige för svenskt bruk minskar, men mängden i produkter som importeras är enligt KemI svårare att bedöma då det tidigare inte alltid deklarerades till Produktregistret.

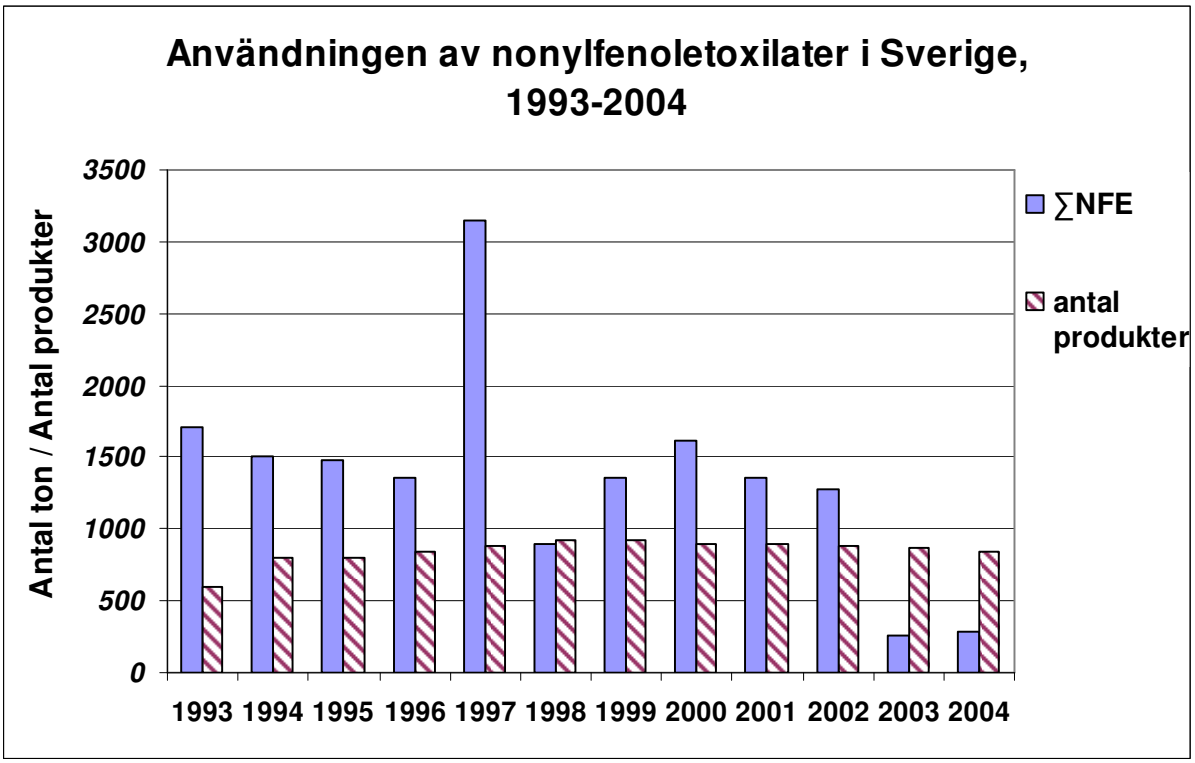
Nonylfenoletoxilater framställs genom att nonylfenolens hydroxylgrupp reagerar med etenoxid [Kemi-flödesanalyser, 1994]. Produkten blir en blandning av nonylfenol med olika många etoxigrupper adderade och etoxikedjor av varierande längd. Till nonylfenoletoxilaternas hydroxylgrupp kan kopplas sulfater och fosfater som ger ytterligare ytaktivitet. Nonylfenoletoxilater med < 10 EO (etoxigrupper) används som tensider/detergenter. Etoxilater med mellan 10 och 30 EO används som



Figur 4. *Använd mängd nonylfenoler och nonylfenolderivat, samt antal kemiska produkter i Sverige under åren 1993-2005. Användningen definierad som [total kvantitet i Produktregistret] – [export]. Rådata från KemI-Stat.*

emulgeringsmedel och bildar stabila system av mer fett i mindre vatten. Nonylfenoletoxilater med upp till 80 EO kan användas som dispergeringsmedel, de kan tack vare sin långa etoxisvans bilda tillräckligt många vätebindningar med omgivande vatten för att hålla små partiklar i lösning.

Summeras kvantiteter av NFE, se Figur 5, är den totalt använda mängden (total kvantitet minus export) 260-1 400 ton per år under tiden 1993-2004 och för antalet produkter ses en relativt stabil trend kring 800 [KemI, 1992-2004]. Den höga siffran på använd kvantitet år 1997 kan förmodligen förklaras av felaktigheter i rapporteringen till Produktregistret. Användningen har minskat rejält under åren 2003-2004. Nonylfenoletoxilater har under perioden 1993-2004 används i en mängd olika produkttyper som t ex ytaktiva ämnen/tensider, färger, lacker, lim, medel för avfettning, polering och puts, rengöring, metallytbehandling, tätning (kitt), kyl och smörj, emulgering, färgborttagningsprodukter, bekämpningsmedel, bilvårdsprodukter, rostskydd. NFE har under denna tidsperiod använts i en rad olika branscher som t ex färghandel, bygg- och färg-, betong-, cement- och gipsvaru-, textil-, metallvaru-, metallbeläggning-, metallöverdragning-, gummivaru-, grafisk-, massa och pappers-, plastvaruindustri, samt partihandel.



Figur 5. *Använd mängd nonylfenoletoxilater, samt antal produkter med nonylfenoletoxilater i Sverige under åren 1994-2005. Användningen definierad som [total kvantitet i Produktregistret] – [export]. Rådata från KemI-Stat.*

2. Metod

2.1. Identifiering av källor till ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater

Potentiella källor för ftalater och NF/E i urbana miljöer har först identifierats för att sedan inkluderas i SEWSYS-modellen. En del av denna kartläggning utfördes i delprojekt 1, se Bilaga 5, men en vidare granskning av litteraturen har genomförts för att få en heltäckande bild av källorna. Förutom akademisk litteratur och rapporter från ett antal myndigheter, har företags hemsidor, miljövarudeklarationer, säkerhetsdatablad och annan produktinformation genomsökts för att hitta material och produkter som kan vara intressanta källor i modellen. Dessutom har ett antal branschorganisationer, företag och sakkunniga personer på institutioner och myndigheter kontaktats för att få fram ytterligare information. Statistik från Kemikalieinspektionen har noga studerats för vägledning om i vilka produkter och inom vilka branscher de olika ämnena används. Produktregistret har dock endast använts för att ge en fingervisning om vilka de potentiella källorna är, eftersom de data som presenteras är svåra att binda till specifika produkter.

Med litteraturstudien som utgångspunkt, har möjliga källor för spridning av ämnen till dagvatten valts ut att ingå i SEWSYS-modellen. Vissa användningsområden för de

Tabell 3. *Möjliga källor till ftalater, nonylfenoler och -etoxilater (NF/E) i dagvatten.*

Källa	Ftalater	NF/E	Beskrivning	Referenser
Atmosfärisk deposition	X	X	Nedfall av substanser som återfinns i luften	Vikelsøe, 1999
Lackad/målad/belagd plåt	X	X	Färg- eller plastbehandlad (Plastisol) plåt på tak och fasader	ECB, 2001, 2002, 2003a och 2003b
Mjukgjord plast	X	X	Mjukgjord PVC	ECB, 2001, 2002, 2003a och 2003b
Hård plast		X	All plast som inte mjukgjorts med ftalater, såsom polystyren och hård PVC	ECB, 2002
Betong		X	Luftporbildare kan innehålla NFE	Togerö, 2004
Fogmassa	X	X	Massor för fogning av fasader, betongelement etc	ECB, 2001, 2002, 2003a och 2003b
Fordon och trafik	X	X	Slitage av vägmaterial (asfalt, betong, vägfärg) och däck	Vikelsøe, 1999; Norin, 2004; Thale, 2004
	X	X	Olje- och kemikaliespill från fordon	Ahlbom, 1992
	X	X	Fordonskomponenter	Vikelsøe, 1999
	X	X	Bilvård och bilvårdsprodukter	Johansson, 2000
Övrig mänsklig aktivitet	X	X	Bred grupp som innefattar bl a skosulor, tryckfärg, klottersanering och cykelkomponenter	ECB, 2001, 2002, 2003a och 2003b

organiska föreningarna har inte ansetts intressanta, då de exempelvis endast används inomhus, i mycket små mängder, eller i produkter som inte tros återfinnas i bostads- eller trafikområden och därför inte når dagvattensystemet. Till dessa hör bl a golvmaterial samt produkter inom maskinindustrin. De produkter/varor/ytor som slutligen diskuterats fram som möjliga källor för ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater i dagvatten och som därför inkluderas i SEWSYS-modellen återfinns i Tabell 3.

2.2. Framtagande av emissionsfaktorer

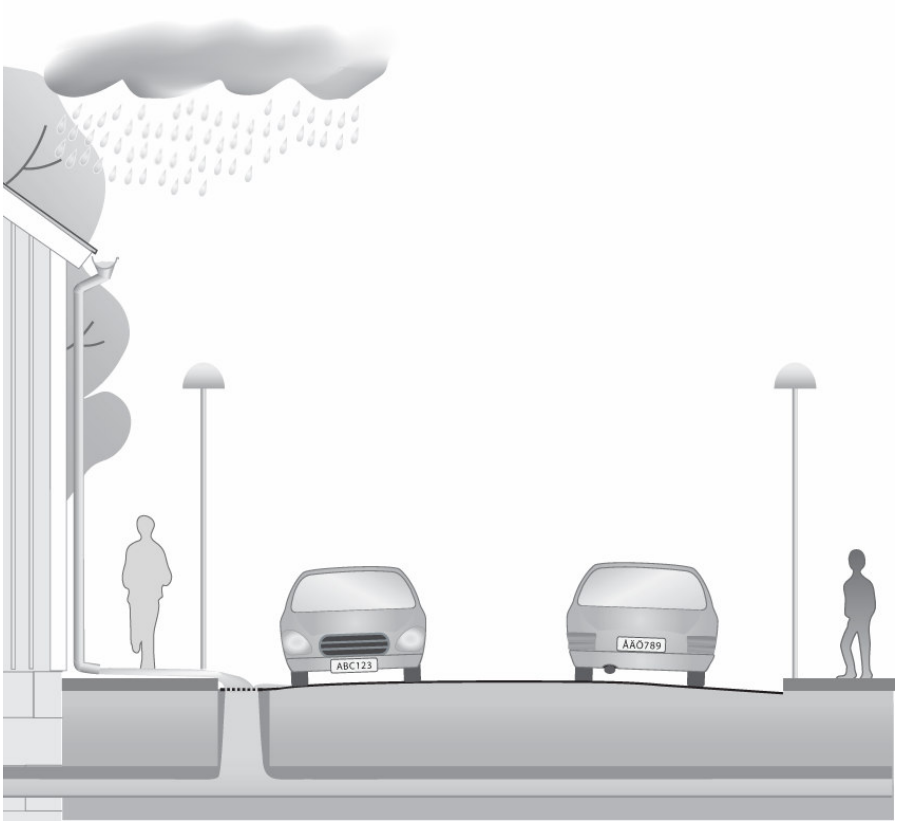
För att beräkna emissionsfaktorer för vartdera ämnet och källa, har all tänkbar information studerats. Artiklar, rapporter, produktinformation och personliga kontakter har varit till nytta för att dra slutsatser om emissionsmönstret och -hastigheten, samt mängden ämne i olika produkter. Responsen från företag och branschföreningar har varit mycket blandad – i några fall har de varit generösa med information och diskussioner, medan andra avstått från att svara, eller avböjt på grund av tidsbrist.

Inga referenser beträffande emissioner av de studerade ämnena från olika material i ”naturlig” utomhusmiljö har hittats i litteraturen. Det är därför svårt att ”översätta” funna resultat, ofta gjorda under korta försök i laboratorium, så att de blir trovärdiga för de förutsättningar som gäller, d v s emission i växlande väder och under lång tid. Innehållet och användningen av ftalater och NF/E i vissa produkter, har för flera källor baserats på ECB:s rapporter om de olika ämnena, samt kemikaliestatistik och produktinformation. Den genomgripande bristen på information beträffande innehåll och emissioner har lett till att antaganden, som dock alltid underbyggs av fakta, fått ligga som grund för vidare beräkningar. De antagande som gjort har bidragit till mer eller mindre stora felmarginaler.

Produktregistrets siffror har använts för att uppskatta hur stort förrådet är av de olika ftalaterna eller NF/NFE i de identifierade källorna och i samhället. Registret innehåller dock många osäkerheter (redovisas i kapitel 4) som har gjort det svårt att dra slutsatser om i vilka specifika produkter ett ämne kan återfinnas, samt hur användningen av de olika ftalaterna och NF/E kan fördelas i olika produkter och varor.

2.3. SEWSYS

SEWSYS har tagits fram som ett modelleringsverktyg för simulering av substansflöden från källor till urbana vattensystem [Ahlman, 2006]. Modellen, som är utvecklad i programvaran MATLAB/Simulink, arbetar med indata från olika aktiviteter som sker i stadsmiljöer, såsom urlakning och emission från byggnadsmaterial, samt däckslitage och oljeläckage på vägar (se Figur 6). Vid torrt väder genereras och ackumuleras föroreningarna från material, aktiviteter och atmosfärisk deposition på hårdgjorda ytor. Vid nederbörd sköljs dessa föroreningar bort och transporteras med ytavrinningen till dagvattensystemen. SEWSYS har tidigare utvecklats för att kunna simulera flöden av 20 olika ämnen, innefattande bl a PAH:er, näringsämnen och tungmetaller i både spill- och dagvattenflöden. Syftet med detta projekt har varit att utöka SEWSYS så att modellen även kan hantera flöden av de organiska ämnesgrupperna ftalater, nonylfenoler och



Figur 6. *Förenklad bild av den urbana dagvattenmiljön som modelleras i SEWSYS. Nederbörd faller ned och transporterar föroreningar genererade av byggnadsmaterial, fordon och andra aktiviteter till dagvattensystemet.*

nonylfenoletoxilater. Endast dagvatten har studerats för detta projekt, varför delen om spillvatten och dess reningsprocesser lämnats utanför.

SEWSYS arbetar med avrinning från hårdgjorda ytor, eftersom föroreningar genererade och ackumulerade på andra ytor inte tros bidra anmärkningsvärt till de mängder som påträffas i dagvatten. De indata som styr dagvattensimuleringen är en tidsserie av nederbördsdata från det område som skall undersökas. Nederbörden reduceras med två faktorer under sin väg till dagvattensystemet; *initialförlusten* beskriver den mängd regn som måste falla innan avrinning sker, samt *avrinningskoefficienten*, vilket motsvarar reduktionen genom bl a avdunstning, infiltration och adsorption av växtligheten.

Våtdepositionen styrs av emissionsfaktorer för alla ämnen, samt nederbördsmängden. Torrdeposition och emission från hårdgjorda ytor delas upp i tre olika kategorier; vägar, tak och andra ytor. Dessa ytor har i och med anpassningen för organiska ämnen utökats med nya kategorier (se kapitel 2.3.1.). Emissionen från takytor beror bl a av ytans utbredning och urlakning/korrosion när produkten utsätts för väder och vind. Föroreningskällor från vägområden inkluderar vägbane- och däckslitage, bromsbelägg, avgaser, oljespill samt utsläpp från katalysatorer. Emissionen från dessa objekt beror av utsläppt mängd per år eller körd kilometer samt halten som emitteras från material.

Emissionsfaktorerna för varje kemiskt ämne och källa antas vara konstanta med tiden, medan den totala emissionen beror av de faktorer som nämns ovan.

Uppbyggnaden av föroreningar på hårdgjorda ytor beror av hur stor mängd förorening som genereras respektive transporteras bort. Det som styr halten föroreningar i dagvattnet är den genererade mängden före nederbörd, samt hur mycket av dessa föroreningar som med nederbörden transporteras till dagvattensystemet. Mängden förorening som transporteras med avrinningen antas vara proportionell mot den ackumulerade mängden och med regnintensiteten. Eftersom en del av föroreningarna antas ligga kvar på den hårdgjorda ytan och därmed inte når dagvattensystemet, reduceras emissionsfaktorerna med en faktor för avrinningshastigheten.

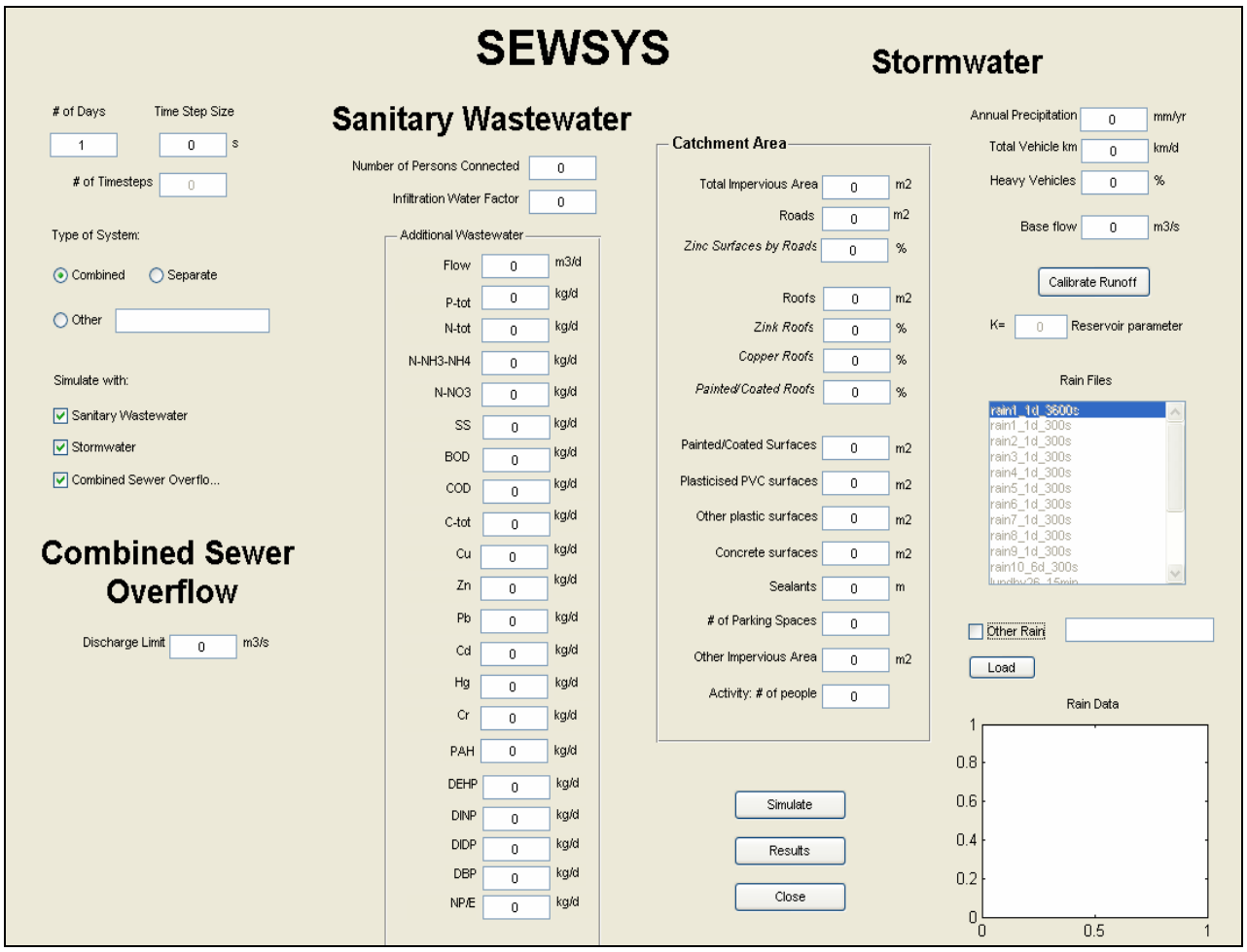
Modelleringen i SEWSYS ger bl a uppgifter om medelkoncentrationen i dagvattnet, samt den totala föroreningsbelastningen för hela avrinningsområdet. SEWSYS kan också skilja mellan de olika källornas bidrag till den totala belastningen i området. Genom att modifiera utbredningen av ytor och trafikintensiteten, eller låta dagvattnet passera en reningsanläggning, exempelvis en damm, kan man se hur kvaliteten på dagvattnet förbättras eller försämras.

2.3.1. Anpassning av SEWSYS för de organiska ämnena

I och med att nya källor implementerats i SEWSYS, har de matematiska modellerna för ackumulering och generering av föroreningar, samt deras transport till dagvattensystemet utvecklas.

Eftersom detta projekt har syftet att undersöka spridning i dagvatten, har endast denna del i SEWSYS modifierats för de nya ämnena. De nya, och tidigare inkluderade, ytorna och källorna kan ses under ”Stormwater” i SEWSYS huvudfönster, se till höger i Figur 7. Som användare av modellen är det detta fönster man först kommer i kontakt med. Här matas bl a data in rörande det avrinningsområde som ska undersökas, inom ramen ”Catchment Area” (se Figur 7). För att simulera belastningen från trafikområden behövs data om trafikmängd och andel tung trafik. Avrinningsområdet ska också illustreras med årlig nederbörd, total hårdgjord yta, andel vägar och tak, samt andra ytor och källor. Alla indata som krävs av användaren finns förtecknade i Tabell 4. De ytor som funnits med sedan tidigare har inte modifierats, utan bara kompletterats med data om atmosfärisk deposition av de nya ämnena.

Spridningen från trafik har kompletterats med emissionsfaktorer för ftalater och NF/E, samt utökats med en kategori för generell spridning från fordon. Eftersom det är mycket svårt att skilja bidraget från olika fordonskomponenter till det totala utsläppet [Lindgren, 1998], har allt utsläpp som kan relateras till bilar (se kapitel 3.2.8.), förutom bromsbelägg, avgaser eller katalysatormetaller, samlats under en kategori; förorening från fordon. Utsläppet från bilar beräknas med hjälp av emitterad mängd per körd kilometer och fordon. Mängden föroreningar som härstammar från slitage av däck och vägbana baseras på mängden avnött material totalt per år i Sverige, samt halten av det kemiska ämnet i materialet.



Figur 7. *Det modifierade huvudfönstret i SEWSYS, där bl a data för avrinningsområdet matas in och aktuell regnfil väljs.*

Lackade/målade/belagda tak har adderats under kategorin ”tak”. För att förenkla modellen, antogs att uppbyggnaden av förorening ser lika ut för alla ämnen och takytor. Den modulen som utvecklats i Simulink för att simulera föroreningsbelastning ser därför lika ut för samtliga ytor och ämnen. Avrinningen från tak och vägar antas skilja sig från andra ytor, bl a eftersom avvattning från tak och vägar ofta är anordnad så att vattnet direkt leds till andra hårdgjorda ytor eller dagvattensystemet. Från andra ytor, exempelvis fasader, utsidan på cykelförråd och bullerplank, leds inte vattnet i lika stor utsträckning till dagvattensystemet, då marken nedanför ofta inte är hårdgjord. Det antas även att de övriga källorna, d v s mjukplast, betong etc, inte till lika stor del som tak är horisontellt orienterade. Föroreningsbidraget från ytor som varken är tak eller vägar antas därför reduceras beroende på flera faktorer.

En av de avgörande faktorerna som styr den slutgiltiga avrinningen av föroreningar från en yta, är nederbörden. Den mängd nederbörd som träffar en takyta är inte lika med den mängd som träffar en yta som är mer eller mindre vertikal. Undersökningar rörande

Tabell 4. *Indata som krävs av användaren för att simulera avrinning och föroreningsflöden i SEWSYS.*

Indata, avrinningsområde	Enhet	Övriga indata	Enhet
• Total hårdgjord yta	m^2	Årlig nederbörd	mm/år
• Vägar	m^2	Totalt antal körda fordons-km	km/dag
Zinkytor vid vägar	%	Andel tunga fordon	%
• Tak	m^2	Basflöde	m^3/s
Zinkplåt	%	Regndata från regnfil	µm/s
Kopparplåt	%		
Lackad/målad/belagd plåt	%		
• Andra lackade/målade/belagda plåtytor	m^2		
• Mjukgjord plast	m^2		
• Hård plast	m^2		
• Betong	m^2		
• Fogmassa	m		
• Parkeringsplatser	antal		
• Övriga hårdgjorda ytor	m^2		
• Övrig mänsklig aktivitet	antal personer		

slagregn och regn som träffar fasader har genomförts, men ingen jämförelse av andelen nederbörd som träffar tak respektive fasader och andra vertikala ytor har påträffats. Lars Jacobsson vid Chalmers har tidigare undersökt hur nederbörd beter sig vid fasader och anger att det i Göteborg under vissa perioder kan falla större mängder nederbörd per ytenhet på fasader än på tak [2007]. Undersökningarna ägde rum nära havet, där vindarna är starka och slagregn ofta förekommer. Jacobsson säger vidare att det inte är troligt att samma resultat fås i inlandet eller Stockholm, där det kan förväntas mer vertikala regn. Mängden nederbörd som träffar ytor som inte är tak antas därför vara lägre i Stockholm än i Göteborg.

Avrinningen från ytor antas bero av ytmaterialets utseende, såsom skrovlighet, genomsläpplighet etc, samt ytans lutning. Då vertikala ytor inte utsätts för lika stora mängder nederbörd, leder detta till lägre avrinning av föroreningar [Odnevall Wallinder m fl, 2000]. Ökad lutning har visats ge minskad urlakning och lägre metallmängder i det avrunna vattnet, dock är det inte klartgjort om detta även gäller för organiska föreningar. Avrinning från ytor som inte är tak eller vägar bestäms därmed av en avrinningskoefficient, som beror av alla de ovan nämnda faktorer – nederbördsmängd som träffar ytan, ytmaterialets lutning och utseende, samt antagandet att andelen hårdgjord yta är lägre i dessa källors omgivning. Denna koefficient justerar avrinningen med avseende på de förluster av förorening som sker på vägen från nederbörd till dagvatten och antas se olika ut för Stockholm och Göteborg, beroende av varierande orientering av nederbörden.

De olika plastytorna har delats upp i två kategorier – hård och mjuk plast – eftersom de antas ha olika kemikalieinnehåll. Mjukgjord plast innehåller, till skillnad från hårda plaster, ofta höga halter mjukgörare – i PVC adderas ftalater i halter runt 20-30% av materialvikten [Hoffmann, 1996]. Fogmassor mäts i antal meter, som i MATLAB sedan multipliceras med ett standardvärde på bredden, för att skapa en yta varifrån avrinning

antas ske. Det totala utsläppet från ovan nämnda material baseras på emitterad mängd substans per kvadratmeter och år, samt deras totala yta mätt i m^2.

Föroreningar kopplade till parkeringsplatser antas bero av antalet rutor snarare är ytarean, eftersom utsläppet kopplas till den parkerade bilen och inte till p-platsens ytmaterial. Emissionerna beräknas som utsläppt mängd per ruta och år. Eftersom alla utsläpp av ftalater och NF/E inte kan härledas till byggnadsmaterial och trafik, utan också till den övriga mänskliga aktiviteten, har även detta inkluderats i SEWSYS. Aktiviteten beror av antalet aktiva människor i området och mängden föroreningar från denna kategori beräknas som utsläpp per person och år och innefattar bl a föroreningar kopplade till skosulor, regnkläder och cykelkomponenter. Till övriga hårdgjorda ytor hör bl a gångvägar, som inte tros vara någon betydande källa till de studerade ämnena. Dessa arealer bidrar därför endast med atmosfärisk deposition till den totala föroreningen.

2.4. Val av områden för provtagning och kartering

Föroreningsbelastningen antas se olika ut beroende på vilka aktiviteter som sker i ett område [Larm, 1994]. Det är sedan tidigare påvisat att dagvatten från trafikområden är starkt förorenat av både metaller och organiska ämnen, medan bostadsområden vanligtvis uppvisar något lägre halter av dessa föroreningar. Föroreningen på industritomter kan vara mycket specifik och beror på vilken typ av verksamhet som utövas.

Vid val av område för provtagning och kartering, önskades ett sammansatt område där de största föroreningskällorna finns representerade. Dessutom var ett krav att området skulle vara möjligt att kartera med avseende på källorna samt lämpligt för provtagning. Ett alltför stort område kan vara svårt att noggrant kartera och ett mycket litet avrinningsområde kanske inte blir representativt då intressanta källor inte inkluderas.

Efter diskussion med representanter från Stockholm Vatten AB, valdes tre geografiska typområden – två bostadsområden och ett område dominerat av trafik – för vidare undersökning. Som lämpliga bostadsområden för provtagning och kartering i Stockholm valdes Skarpnäck och Nybohov, på ca 7,7 respektive 4 ha vardera. Nybohov och Skarpnäck, som uppfördes under 1960- respektive 1980-talet, består främst av flerfamiljshus, men också daghem, skola, någon livsmedelsbutik och annan service finns representerade. Skarpnäck består främst av stora flerfamiljshus med grönytor runt hus och på innergårdar samt några större parkeringshus (se Figur 8). Nybohov präglas mer av hårdgjorda ytor, bl a en stor parkeringsyta, med mindre möjligheter för regnet att infiltreras i marken. Skarpnäck är ett relativt flackt område, medan Nybohov har större marklutning inom området. Under de senaste åren har en renovering av flera större hus skett i Nybohov, där koppartak och -detaljer bytts ut mot belagd plåt. I både Skarpnäck och Nybohov fanns möjlighet att ta flödesproportionella dagvattenprover.

Figur 8. *Nybohov (till vänster) respektive Skarpnäck (till höger), Stockholm. Nybohov domineras av långa och höga flerfamiljshus. I Skarpnäck är innergårdarna ofta lummiga med stora grönytor.*

Gårda i Göteborg föreslogs som provtagningsområde för trafikdagvatten. Avrinningsområdet, som är ca 5 ha stort, domineras av motorvägen E6/E20, där närmare 90 000 fordon passerar dagligen (se Figur 9). I Gårda finns en serie med sju sedimentationsbrunnar som dagvattnet kan passera innan det släpps ut i recipienten Mölndalsån. I anläggningen finns möjlighet att ta prov på både ingående och utkommande dagvatten samt sediment i sedimentationsbrunnarna. Tidigare har motsvarande mätningar utförts för PAH:er och tungmetaller i anläggningen. Någon möjlighet för liknande provtagning av både dagvatten och sediment fanns inte i Stockholm, varför Gårda valdes istället. Tanken har dock varit att de data som fås fram från Gårda kan översättas till motsvarande vägavsnitt i Stockholm.

Figur 9. *Gårda avrinningsområde, Göteborg. Området domineras av motorvägen E6/E20.*

2.5. Kartering

För att bestämma förekomsten av de material som identifierats som möjliga källor till de utvalda organiska föroreningarna, besöktes de områden där provtagning av dagvatten skett. Innan inventeringen satte igång, studerades avrinningsområdet noggrant med hjälp av digitala kartor i ett GIS-verktyg. Genom att studera ledningssystemen, höjdkurvor och andra faktorer, kunde ett någorlunda korrekt avrinningsområde tas ut. Ute i fält kunde gränserna för avrinningsområdet eventuellt korrigeras, om det var uppenbart att vattnet rann en annan väg än vad som antagits med hjälp av kartorna.

Områdena undersöktes därefter grundligt och förekomsten av de intressanta materialen identifierades och deras areal noterades. De uppgifter som samlades in från bostadsområdena var material på tak och takavvattning, fasader, fönsterbleck, dörrar och portar, balkonger, vägar och gångbanor, samt andra detaljer, såsom cykelställ, lekplatser, plastdelar, sophus och återvinningsplatser (se Figur 10). De olika objekten delades upp i olika kategorier – exempelvis stora, medelstora och små fönster med bleck av belagd plåt – för att underlätta arbetet. Schablonvärden för dessa olika objekt användes för att räkna ut ytan på den intressanta källan – exempelvis antogs att ett medelstort fönsterbleck är 1,5 m långt och 1,5 dm brett, vilket ger en yta på 0,225 m^2. Dessa generaliseringar var nödvändiga att göra, eftersom det tidsmässigt skulle vara ohållbart att mäta exakt bredd och längd på alla ytor som var av intresse.

Figur 10. *Kartering av källförekomst. Från vänster: belagd plåt för avvattning i Nybohov, ”mänsklig aktivitet” i Skarpnäck samt fogmassa i bullermur i Gårda.*

Takytor och längden på hängrännor för takavvattning kunde tas fram genom att studera digitala kartor, medan höjden på stuprören uppskattades genom att multiplicera varje ränna med ett schablonvärde baserat på antal våningar på huset. Övriga detaljer, såsom plåttak vid portar och sophus, uppskattades genom att stega längd och bredd, eller endast genom ögonmått. Fogmassor, som kunde vara svåra att se, multiplicerades med schablonvärden beroende på om de satt runt fönster och dörrar eller mellan fasadelement. Andra mindre detaljer, såsom cykelställ, lekplatser och hur området såg ut i övrigt noterades för att kunna härleda deras betydelse för den totala föroreningsbelastningen i området.

Vid trafikområdet noterades om det fanns andra betydande källor än själva vägbanan, såsom broar, bullermurar samt diverse betongelement. Eftersom detta är ett område med få detaljer som var relativt lätt att kartera, kunde de digitala kartorna användas till att beräkna utbredningen av de flesta material. Resultaten från karteringen av de olika områdena finns samlade i Bilaga 4.

Karteringen kan underlättas om det finns tillgång till en digitalkamera, eftersom man då kan fotografera hela fasader, antal fönster och andra detaljer. På så sätt kan mycket av karteringsarbetet göras inomhus och det kan också göras mer effektivt om exempelvis antalet fönster och dörrar, balkonger och våningar på ett stort bostadshus kan räknas m h a ett fotografi. Själva karteringen av materialet måste dock göras på plats, eftersom det är svårt att med hjälp av bilder se vilket material det rör sig om. Att få känna på materialet, samt att kunna leta efter exempelvis fogar, är en stor fördel för att kunna göra en rättvis kartering.

2.6. Provtagning

SEWSYS arbetar med uppbyggnad av förorening innan regn samt nederbördstillfällen i diskret (motsatsen till kontinuerlig) form. Dagvattenprover från enskilda regntillfällen, som föregåtts av en torrperiod på minst ett dygn, gärna längre, har därför tillvaratagits. Eftersom en viss volym vatten krävdes för att kunna utföra alla analyser, kunde mindre regn inte tillvaratas på grund av för små dagvattenvolymer.

2.6.1. Stockholm

För flödesproportionell provtagning av dagvattnet har automatiska provtagare i kombination med flödesmätare använts. I Nybohov och Skarpnäck har flödesmätare av märket Mainstream respektive Level Control använts. Flödet på det inkommande vattnet mäts med avseende på vattennivån och -hastigheten i dagvattenledningen. När en bestämd volym passerat och flödet överstiger ett visst värde startar provtagningen av vatten. I Nybohov och Skarpnäck har vakuum-provtagare av märket Xian 1000 respektive Level Control WS 3000 använts. För att i möjligaste mån undvika kontaminering från provtagningsutrustningen samlades dagvattnet upp i glasflaskor och plastslangar byttes ut mot teflonbelagda slangar.

Figur 11. *Utrustning för provtagning av dagvatten i Nybohov (till vänster). Den fasta provtagningspunkten i Skarpnäck (till höger). Foton tagna av Klas Öster.*

Tabell 5. *Provtagningslogg för vatten- och sedimentprover i Skarpnäck, Nybohov och Gårda, ingående och utgående vatten.*

Datum	Skarp-näck	Nybo-hov	Gårda in	Gårda ut	Provtagen regn-mängd [a] [mm]	Avrunnen volym [b] [m^3]	Ungefärlig torrperiod innan regn [dagar]
Sommar							
2006-06-20			X		3,4	114	19
2006-06-21			X		5,8	225	2
2006-06-26	X				4	34	5
2006-06-26		X			18,4	102,8	2
2006-06-26			X		3,2	868	3
2006-06-29			sediment		-	-	-
Höst							
2006-10-06			X[c]	X[c]	17,5	451	2
2006-10-18			X	X	6,0	364	2
2006-10-19	X				7,4	45	12
2006-10-22	X				11,6	60	1
2006-10-22		X			7,0	61,0	1
2006-10-27	X				20,2	120	1
2006-10-31	X				14,6	85	4
2006-10-31		X			14,8	228,7	4
Summa	**5**	**3**	**5**	**2**			

[a] *Nederbörd som fallit under tiden provtagning utförts;* [b] *Avrunnen volym uppmätt med flödesprovtagare;* [c] *Ej filtrerat samt filtrerat prov skickades för analys.*

Vattnet samlades upp i en stor glasflaska, som skakades noggrant innan proven hälldes upp i flaskor som tillhandhölls av det analyserande laboratoriet. Även analyser av det totala innehållet av organiskt kol (TOC) och utvalda metaller har för några prover utförts vid Stockholm Vattens eget laboratorium.

2.6.2. Gårda, Göteborg

Vatten

Sedimentationsanläggningen i Gårda består av sju stycken seriekopplade brunnar placerade under markytan. Det ingående vattnet leds in till brunnarna för att efter 40 timmars uppehållstid i anläggningen pumpas ut till recipienten. Har mindre antal timmar förflutit och anläggningen är full, bräddas det inkommande vattnet direkt ut i Mölndalsån. Två automatiska provtagare av modellerna ISCO 6712 och ISCO 6700 har använts för att ta flödesproportionella prover av inkommande respektive utgående vatten i sedimentationsanläggningen. Flödet på det inkommande vattnet mättes med en flödesmodul (ISCO 750) som mäter vattennivån och -hastigheten i dagvattenledningen. Även här samlades dagvattnet upp i glasflaskor och plastslangar byttes ut mot teflonbelagda slangar för att undvika kontaminering från provtagningsutrustningen. Glasflaskorna hade innan provtagning diskats noga och skakats med organiskt lösningsmedel (heptan/aceton) för att minimera halterna av de undersökta föreningarna i

glasvarorna. Kontaminerig av glasvaror är dock möjlig, då flaskorna stod tomma i provtagaren mellan regntillfällena.

Utloppsprovtagningen styrdes av signaler från de pumpar som hjälper till att tömma anläggningen på vatten samt ett tidsschema baserat på vetskapen att utflödet är större från början av tömningen på grund av högre nivåer och kortare pumptid per volymenhet. Även vid denna provtagning användes teflonslang och noga diskade glasflaskor.

Alla vattenprover togs tillvara och transporterades till laboratoriet så snart som möjligt efter nederbördstillfällena. Eftersom provtagningen skett flödesproportionellt kunde delproverna slås samman till ett samlingsprov innan analys. De analyserade koncentrationerna är därför ett medelvärde av inkommande och utgående vatten för hela provtagningstillfället. Alla flaskor skakades noggrant före uppmätning eller blandning med andra delprover, för att få ett representativt prov.

För att undvika kontaminering av dagvattenproverna på laboratoriet, minimerades tiden för hantering. Dessutom användes bara utrustning av metall eller glas, som noga diskats före användning. Lock och korkar hölls stängda och gummi/latex-handskar undveks, då det finns risk att de innehåller mjukgörare. De prover som skickades för analys fylldes upp i glasflaskor som tillhandhölls av det analyserande laboratoriet. Proverna skickades, i möjligaste mån, till det analyslaboratoriet samma dag som de samlats in från provtagaren. Vid ett tillfälle förvarades de preparerade proverna i kylskåp under natten, för att dagen därpå skickas för analys.

Vid ett provtagningstillfälle (061009) sugfiltrerades både in- och utgående vatten från Gårda-anläggningen, innan proverna skickades för analys. Detta för att sedan kunna härleda hur stor andel av de analyserade halterna som binder till partiklar och hur stor andel som finns löst eller bundet till små kolloider i vattnet. Vid analys av ftalater och NF/E i vattnet ska, enligt det analyserande laboratoriet, även partiklar inkluderas. Ett filtrerat prov skulle därför kunna svara på hur stor del av de undersökta ämnen som binder till partiklar. Glasvarorna som användes för filtrering var diskade i organiskt lösningsmedel. Det filter som användes var ett glasfiberfilter med porstorlek 0,45 µm.

Sediment
Sedimentprover togs i varannan brunn i Gårda-anläggningen, d v s brunn 1, 3, 5 och 7. Då det ibland var svårt att få upp bra sediment användes både en Ekmanhuggare och en s k rörhämtare, se Figur 12. För att få ett representativt prov, blandades tre delprover från varje brunn noga innan de lades i provburkar av glas. Proverna skickades samma dag för analys.

Figur 12. *Sedimentprovtagning med rörhämtare i Gårda-anläggningen.*

2.7. Analysmetoder

Samtliga prover av dagvatten och dagvattensediment har analyserats av ett kommersiellt miljölaboratorium. Analyserna gav även resultat för några ämnen utöver de som ingår i denna studie. Resultaten för de övriga analyserade ämnena finns med i Tabell 3-5, Bilaga 2, men analysmetoderna beskrivs inte närmare i texten. Valet av analyslaboratorium var närmast slumpmässig då en tidigare utförd provningsjämförelse för dagvatten, dagvattensediment och avloppsslam, konstaterat att analysresultaten hade stora variationer för DEHP, NF och NFE mellan de fyra olika konsultlaboratorierna som utförde analyserna [Stockholm Vatten AB, 2006]. I rapporten efterlyses en skärpning vad det gäller kvaliteten på lämnade analysresultat och speciellt för dagvatten där halterna ofta ligger under eller nära metodernas detektionsgränser.

Provningsjämförelsen [Stockholm Vatten AB, 2006] visade att halten DEHP i dagvatten (tre prover) varierade mellan de fyra laboratorierna med en faktor upp till 160 ggr mellan den högsta och lägsta analyserade halten, för NF med en faktor upp till 5 ggr och för NFE med upp till 40 ggr. Detta indikerar att uppmätta halter av de organiska föroreningarna i detta projekt kan vara uppmätta med mycket stor osäkerhet, betydligt större än den mätosäkerhet som analyslaboratoriet har rapporterat. För dagvattensedimentet (tre prover) var de uppmätta halterna högre relativt metodernas detektionsgränser och resultaten mindre varierande mellan de olika laboratorierna. För NF varierade halten

mellan lägsta och högsta uppmätta halt i dagvattensediment 2 ggr, för NFE upp till 6 ggr och för DEHP upp till 5 ggr.

2.7.1. Dagvattenprover

Ftalaterna, nonylfenolerna och dess etoxilater har analyserats enligt de metoder som finns redovisade i Tabell 1, Bilaga 2. Proverna har ej filtrerats men eventuellt förekommande bottensats (sediment) har inte tagits med, vilket medför att uppmätta halter är lägre än de verkliga då ftalaterna och även NF/E binds till partiklar. I detta projekt hade det varit önskvärt att få med hela bottensatsen för att få totalhalten i hela vattenprovet.

Nonylfenolerna och dess etoxilater har av misstag analyserats med flera olika metoder med olika detektionsgränser. För detta projekt hade de känsligaste metoderna beställts och endast utförandet av dessa metoder redovisas i Tabell 1, Bilaga 2. 4-NF har analyserats i samtliga dagvattenprover enligt en ackrediterad metod [Wahlberg m fl, 1990]. För nio dagvatten har även proverna skickats vidare till ett konsultlaboratorium i Tyskland, där 4-NF har analyserats med en lägre detektionsgräns och där även koncentrationen av iso-NF rapporterats. Denna analys, där även iso-NF är inkluderad och 4-NF har analyserats med högre känslighet, hade även varit önskvärd för övriga åtta dagvattenprover och bör vara den metod som används i kommande projekt. Laboratoriet i Tyskland analyserade även nonylfenolmono-, -di-, -tri-, -tetra-, -penta- och -hexa-etoxilater, med samma metod som för NF. Tyvärr har den känsligaste metoden inte använts för analys av NF/NFE i alla dagvattenprover, varför de uppmätta halterna ofta är under detektionsgränsen för metoden.

2.7.2. Sediment

Sedimentproverna från Gårda analyserades för de parametrar och metoder som redovisas i Tabell 2, Bilaga 2. För både ftalater och 4-NF har sediment extraherats med aceton och en blandning av aceton/hexan. Därefter har extrakten analyserats med GC/MS. För 4-NF har en ackrediterad metod använts (SNV 3829).

2.8. Kalibrering av modellen

Kalibrering av SEWSYS-modellen har skett genom att jämföra modellerade resultat för dagvattenvolymer, flödesvariationer samt föroreningsmängder med värden uppmätta vid fältundersökningar, d v s uppmätta volymer och flöden från provtagning, samt kemiska analyser av dagvattnet.

Innan simulering av föroreningsmängder i dagvatten kunde köras, kalibrerades modulen för avrinning av dagvatten. Detta innebar att parametern K, vilken beskriver dämpning och fördröjning av avrinningen, justerades för ett visst avrinningsområde och regntillfälle [Ahlman, 2006]. Genom att justera K avpassas den tid det tar för hela avrinningsområdet att bidra till utflödet vid mynningen av dagvattenledningen.

Bildandet av dagvatten från nederbörd styrs av två processer; den initiala förlusten och omvandlingen av den effektiva nederbörden till avrunnet vatten, d v s avrinningskoefficienten, φ. Eftersom φ beror av områdets utseende och exploateringsgrad, samt regnets intensitet [Svenskt Vatten, 2004], kalibrerades denna parameter för samtliga regn som fallit över de tre olika avrinningsområdena. Kalibrering av avrinningen har skett genom att jämföra simulerade och uppmätta dagvattenvolymer samt utseendet på den i SEWSYS skapade hydrografen med uppmätta flödesdata.

Enligt Schnoor [1996] ska modeller kalibreras genom att ställa in och optimera modellparametrar inom den skala av värden som rapporterats i litteraturen. Eftersom de emissionsparametrar som inkluderats för de organiska ämnena i SEWSYS beräknats fram, i brist på publicerade värden, kalibrerades dessa parametrar på annat sätt. Detta har gjorts genom att antaganden och beräkningar av emissionsfaktorer noga granskats, för att undersöka möjligheten att göra andra antaganden och därmed beräkna nya emissioner. Då detta arbete är ett första försök att beräkna fram emissionsfaktorer för ftalater och NF/E från flera olika källor, är de framräknade resultaten relativt osäkra jämfört med exempelvis metaller, där mängder av undersökningar kan ligga som grund för framtagna emissionsfaktorer. Tanken med denna kalibrering var därför inte att få fram en modell som stämmer perfekt överens med verkligheten, utan att modellen resulterar i en rättvis spegling av faktiska förhållanden. Att ändra alla parametrar så att simulerade resultat stämmer med uppmätta värden, får inte ses som möjligt innan fler experimentella data finns som underlag till beräknade emissionsfaktorer. Osäkerheter i analysmetoderna bidrar också till att uppmätta halter förmodligen avviker från verkliga värden, se kapitel 2.7. Fokus har därför legat på att först och främst kalibrera de faktorer som varit mycket osäkra, där få rapporterade data eller många antaganden fått ligga som grund för vidare beräkningar. Exempelvis har emissioner av ftalater och NF/E från däck endast påträffats i en undersökning, samtidigt som många kunniga inom branschen hävdar att dessa ämnen inte (aktivt) sätts till det gummi som används i däck. De indata för däck som använts i modellen har därför ansetts som mycket osäkra. Kalibrering av emissionsfaktorer har också skett för de material som visats bidra i hög grad till den totala föroreningsbelastningen.

Kalibrering av emitterad mängd förorening har skett genom att justera emissionsfaktorerna en och en innan simulering, för att sedan avgöra vilken påverkan detta har på den totala föroreningsmängden. Slutligen har emissionsfaktorerna korrigerats och en ny simulering skett.

2.9. Validering av modellen

För att kunna validera simuleringsresultaten från SEWSYS-modellen, var tanken att kartering och dagvattenprovtagning av ytterligare ett område skulle genomföras. I Järnbrott, Göteborg, finns möjlighet att provta dagvatten från ett område av blandad karaktär. I och med underhållsåtgärder av den damm dagvattnet passerar, har dagvattnet letts om och ingen provtagning kunnat ske. På grund av yttre omständigheter har vattnet inte släppts på i dammen och den provtagningsserie som var planerad för validering av SEWSYS har därför inte kunnat genomföras.

2.10. Fugacitetsmodellering

SEWSYS-modellen simulerar spridning av kemiska ämnen från deras respektive källa i den urbana miljön till dagvattnet, men är i nuläget inte utvecklad för att simulera vad som händer med föroreningarna när de väl hamnat i dagvattnet. För att kunna studera detta steg, hur föroreningarna från dagvattnet fördelas mellan olika matriser som sediment, vatten och luft, kan s k kemiska ödesmodeller (Chemical Fate Models) användas. Inom detta projekt har en studie över de organiska föroreningarnas fördelning mellan sediment, vatten och luft i Gårda-anläggningen utförts. Modelleringen har utförts av Anna Palm Cousins, IVL Svenska Miljöinstitutet, med den s k QWASI-modellen (Quantitative Water Air Interaction, enligt [Mackay m fl, 1983]). Rapporten från IVL redovisas i sin helhet i Bilaga 3.

Inledningsvis gjordes modellsimuleringar för respektive ämne med uppmätta inkommande koncentrationer i Gårda dagvatten som indata och där utgående halter i dagvatten och dagvattensediment beräknades (se Bilaga 3). De beräknade/modellerade halterna jämfördes sedan med de uppmätta halterna i sediment och utgående vatten. Syftet med denna modellering var att bedöma modellens tillämpbarhet för tre olika sedimentationshastigheter. Ytterligare en simulering utfördes där samtliga ämnen ansattes till lika ingående koncentration på 1000 ng/l vardera, med syftet att kunna jämföra de olika ämnenas relativa fördelning mellan sediment, vatten och luft vid s k steady state (där inflödet antas lika med utflödet) i Gårda-anläggningen.

Om denna typ av simulering visar sig kunna användas med god tillförlitlighet, d v s att resultaten är jämförbara med uppmätta data, kan resultaten användas för att vidareutveckla SEWSYS genom att simulera föroreningars öde efter att de hamnat i dagvattnet. Detta kan användas bl a för att se avskiljningen av olika föroreningar i sedimentationsdammar eller fördelningen av dessa ämnen i miljön efter utsläpp i recipienten.

3. Resultat

3.1. Emissionsfaktorer

3.1.1. Ftalater

Material, särskilt polymera sådana, påverkas negativt av yttre faktorer som temperatur, syrehalt, solstrålning, fukt, mikrobiell attack och mekanisk påverkan [Gumargalieva m fl, 1996; ECB, 2004; OECD, 2004]. Eftersom tillsatserna inte är kemiskt bundna till molekylerna i plast [Fujii m fl, 2003], kan ovan nämnda faktorer leda till att substanser frigörs till omgivningen, vilket i sin tur leder till att materialet åldras och förlorar viktiga egenskaper. De fysikaliska processer som styr emissioner av ftalater från material kan sammanfattas i två steg: transport mellan matrisen och omgivningen samt transport av ämnet inom materialet till dess yta [Mrklic m fl, 1998; Kovacic m fl, 2002]. Från ytan kan substanserna avgå till omgivande luft eller vätska genom evaporation respektive extraktion, eller migrera till annat omgivande medium, exempelvis livsmedel om ftalaten tillsatts i ett förpackningsmaterial. Ftalaterna kan sedan sönderdelas genom fotonedbrytning i luft, hydrolys i vatten eller genom biologisk nedbrytning m h a mikroorganismer [Cadogan m fl, 1993].

Både ftalater och nonylfenoler kan också spridas till miljön genom mekanisk påverkan på det material där de tillsatts. Takfärg som spricker, plast som slits sönder och betong som skrapas leder till att ämnena sprids med större partiklar till omgivningen. Den partikulära spridingen är dock inte noga utredd och det är därför svårt att dra slutsatser om dess omfattning. Vid kemisk analys försummas ibland förekomsten av partiklar i vatten, vilket leder till osäkerhet i analyserade halter. Detta gör det svårt att beräkna emissionen av både ftalater och NF/E, samt att validera halter i miljön. OECD nämner i sitt ”Emission Scenario Document” [2004] att de emissionsfaktorer som beräknats fram för ftalater även inkluderar spridning som sker via partiklar, nedbrytning etc p g a yttre påverkan, trots att beräkningarna främst gäller för molekylär spridning,. Dessa emissionsfaktorer, som alltså används som grund för beräkning av ftalat-emissionen i denna rapport, antas vara överskattade om endast molekylär spridning inbegrips, men denna överskattning kan anses kompenserad då all sorts spridning av ftalater från materialen inkluderas. Hädanefter antas därför att den emission som beräknas fram innefattar all sorts spridning som har potential att nå dagvatten.

Hur snabbt mjukgörarna avlägsnas från matrisen bestäms bl a av substansens ångtryck, koncentrationen mjukgörare i matrisen, samt egenskaper hos omgivande medium [Kovacic m fl, 2002; Shashoua, 2003]. Ämnen med högre ångtryck, dit de kortkedjiga ftalaterna som DBP hör, avlägsnas lättare från matrisen än tyngre molekyler med lägre ångtryck [Marcilla m fl, 1996]. Man kan därför anta att emissionen ökar enligt ordningen DIDP < DINP < DEHP < DBP, vilket också visats. Man har också sett att stängda miljöer ger lägre emitterad halt ftalater, samt att material som varit i kontakt med andra fasta material, såsom plast och livsmedel, uppvisar högst migration av ftalater.

Högre temperaturer och initialkoncentration ftalater i matrisen leder till högre emissionskonstanter [Mrklic m fl, 1998; Kovacic m fl, 2002; Fujii m fl, 2003]. Försök har visat att temperaturen har större inverkan på förlusten av mjukgörare, än vad koncentrationen har [OECD, 2004]. Ett belagt eller målat plåttak kan under sommarmånaderna uppnå mycket höga temperaturer – uppemot 150°C är sannolikt [Berglund, 2006]. Man kan därför förvänta sig att emissionen av ftalater är som högst på sommaren [Wang m fl, 2007]. Låga temperaturer i vårt klimat kan leda till att evaporation till luften inte är lika uttalad som urlakning till vätska (nederbörd). Luftburna föroreningar kan dock transporteras långa sträckor innan de eventuellt når marken med nederbörd. Trots att emissionen från material kan variera med avseende på de faktorer som nämns ovan, är data för knapphändiga för att man ska kunna dra slutsatser om emissionen vid olika yttre förhållanden. Därför antas vid simulering i SEWSYS, att emissionen är konstant oberoende yttre omständigheter, såsom temperatur. Nyare produkter antas avge större mängder tillsatser, såsom ftalater och NF/E, eftersom koncentrationen av dessa är som högst från början [Fujii m fl, 2003]. Denna faktor tas inte i beaktande vid simulering i SEWSYS, eftersom det är svårt att uppskatta produkters ålder vid kartering.

Det finns flera undersökningar som visar emissionen av ftalater från olika matriser i inomhusmiljö [Uhde m fl, 2001; Fujii m fl, 2003; Afshari m fl, 2004], medan data beträffande emissioner från produkter som används utomhus är mycket sparsamma. Endast två referenser [Pastuska m fl, 1984; Pastuska m fl, 1988; Gustafsson, 2004], där emissioner från takmaterial av PVC undersökts, har hittats. Gustafsson refererar i sin tur till en norsk undersökning, som inte har gått att finna. Enligt Gustafsson, kan man i den norska rapporten läsa att takdukar av mjuk PVC, innehållande ftalaten ”911”, exponerats utomhus i 15-20 år. Halten mjukgörare uppskattades ha minskat med ca 0,10% per år. Då inga fler data går att hitta från denna undersökning, får Pastuskas resultat användas, som också används som referens i ECB:s Risk Assessment för de fyra ftalaterna [ECB, 2001, 2003a, 2003b, 2004], samt OECD:s Emission Scenario Document [2004], för att beräkna urlakningen av ftalater från olika plastmaterial. Från takmaterialet som exponerats utomhus i flera år beräknades det genomsnittliga utsläppet av ftalater till 0,16% per år, vilket kan likställas med de resultat man visat i Norge. Smutsiga ytor avger större mängder ftalater, de ytor som i Pastuskas undersökning var täckta med grus uppvisade en urlakning på 0,35% per år. Sot och annan smuts på dessa ytor kan också leda till högre urlakning jämfört med helt rena material. Det förutsätts dock att takmaterialet som exponerats utomhus inte var rent, utan att de 0,16% som emitterats speglar verkliga förhållanden.

Urlakning, d v s extraktion från material till vätska, tros vara den största emissionsprocessen för ftalater som exponeras utomhus [Pastuska m fl, 1988; OECD, 2004]. Det ska noteras att de 0,16% som emitteras per år antas spridas till vatten eller jord, medan siffran för förångning till luften endast beräknas vara 0,05% av tillsatsen ftalat (avser främst mer långkedjiga ftalater) under produktens livslängd [OECD, 2004]. Ovan nämnda antaganden stämmer överens med de slutsatser som gäller för ftalater i ECB:s Risk Assessments.

3.1.2. Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater

Även nonylfenoler kan nå miljön genom att urlakas eller på annat sätt migrera från bl a plastprodukter och färger [Berens, 1997]. Undersökningar av nonylfenolemissioner är än mer sparsamma än de för ftalater. De referenser som finns, inkluderar bl a urlakning från båtbottenfärger av epoxi eller vinylbaserad färg [Watermann m fl, 2005], samt från vattenreservoarer målade med latexfärg [Romero m fl, 2002]. Studier av migration av NF/E från olika plastförpackningar till livsmedel och vätskor [Kawamura, 1999; Ozaki m fl, 2003; Loyo-Rosales m fl, 2004] går också att finna, dock har inga undersökningar av emissioner vid utomhusbruk påträffats. Enligt Professor Thomas Hjertberg, Polymerteknologi vid Chalmers [2006], finns inte mycket – troligtvis inget alls – undersökt inom detta område. Inte heller hos SP, Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut, känner man till några referenser om emissioner av NF/E från olika byggnadsmaterial [Langer, 2006]. Togerö [2004] har undersökt emissionen av NFE från betong, vilket går att läsa i kapitel 3.2.6.

Under litteraturgenomgången uppdagades att det sällan särskiljs om exempelvis nonylfenoler eller nonylfenoletoxilater tillsatts i en produkt, vilket gör det svår att avgöra vilken av dessa ämnesgrupper som kan återfinnas i ett visst material. Det kan också vara svårt att skilja dessa ämnen åt när analyserade resultat studeras, eftersom nonylfenoletoxilaterna kan brytas ned till bl a nonylfenol. Det som emitteras från ett material behöver då inte vara samma ämne som sedan detekteras i dagvatten. Därför används en summafaktor för dessa grupper, vilken motsvarar den sammanlagda halten eller mängden nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i ett analyserat prov eller ett material. Denna summafaktor benämns hädanefter NF/E.

Endast en undersökning där migrationen av nonylfenol från styv plast beräknas, har påträffats [Berens, 1997]. Författaren har använt tidigare publicerade studier för att beräkna emissionshastigheten för några substanser från polymera matriser. Transporten i materialen följer Ficks lag [Burström, 2001], vilken säger att flödet av ett ämne är proportionellt med dess koncentrationsgradient, dc/dx, enligt:

$$F = -D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (1)$$

där D, diffusionskoefficienten, i detta fall är en temperaturberoende konstant för ett givet polymer-gas-par. D minskar med ökad molekylstorlek och varierar mellan 10^{-10} och 10^{-18} cm^2/s för organiska ämnen med ett till sex kol [Berens, 1997]. Inga studier för molekyler större än C_6 har utförts, varför D för bl a nonylfenol har uppskattas genom att korrelera publicerade data med molekylens storlek. Diffusionskoefficienten, för nonylfenol i PVC vid 30°C har av Berens uppskattats till $1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s.

För att beräkna desorptionen eller migrationen från en tunn polymeryta till dess omgivning har Berens använt ekvationen:

$$M = 4 \times \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot h^2}} \times \sqrt{t} \qquad (2)$$

där M är den andel av initiala mängden substans vilken migrerar från en polymerskiva som är h [cm] tjock under tiden t [s]. Man antar med denna ekvation att ämnet är jämnt distribuerad i polymeren vid tiden t_0 och att koncentrationen av substansen i omgivningen är mycket lägre än i själva polymeren. Vi ser att lägre D och tjockare material resulterar i långsammare migration. Samtidigt beror den emitterade mängden på initialkoncentrationen – högre initialkoncentration ger högre migration.

Berens hävdar att de uppskattade diffusionskoefficienterna är så låga att migrationen av NF/E från styva plastprodukter är extremt långsam, så långsamt att plast inte kan ses som en trolig källa för dessa ämnen i miljön. I brist på andra data får Berens undersökning ligga som grund för emissionsberäkningar av NF/E från diverse polymera material, såsom plast, färg och fogmassor.

3.1.3. Sammanfattande resultat – indata till SEWSYS-modellen

Ovan nämnda undersökningar, tillsammans med diverse kemikalie-, produkt- och branschdata har använts för att beräkna emissionsfaktorer för vardera källa och kemiskt ämne. Begreppet emissionsfaktor inbegriper emitterade mängder och halter från olika material och källor samt mängden atmosfärisk deposition. De data som presenteras i Tabell 5 är de emissionsfaktorer som gäller efter det att SEWSYS kalibrerats. Hur dessa faktorer beräknats, beskrivs utförligt i kapitel 3.2. Kalibrering av några faktorer går att läsa i kapitel 3.4.2. Dessa data användes sedan i SEWSYS-modellen för att simulera flöden och mängder föroreningar i dagvattensystemet.

Tabell 5. *Beräknade och justerade emissionsfaktorer för alla ämnen och källor. Används som indata i SEWSYS efter kalibrering.*

Källa	Enhet	DBP	DEHP	DINP	DIDP	NF/E
Atmosfärisk deposition; torr	µg/m^2·år	250	250	175	175	30
Atmosfärisk deposition; våt	µg/m^2·år	150	150	100	100	30
Mjuk plast	mg/m^2·år	119	366	195	171	$4{,}64 \cdot 10^{-6}$
Hård plast	g/m^2·år	0	0	0	0	$2{,}78 \cdot 10^{-9}$
Lackad/målad/belagd plåt	mg/m^2·år	12	101	70	49	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$
Fogmassa	mg/m^2·år	99	73	117	136	$116 \cdot 10^{-6}$
Betong	mg/m^2·år	0	0	0	0	0,2
Fordonskomponenter	µg/bil·km	14	28	42	21	0,14
Vägmaterial	ppm	0	0	0	0	0
Däck	ppm	0	0	0	0	0
Parkeringsplatser	mg/p-ruta·år	100	200	300	150	0,4
Övrig mänsklig aktivitet	mg/person·år	0	83	194	139	17,5

3.2. Beräkning av emissionsfaktorerna

3.2.1. Atmosfärisk deposition

Produktion, användning och avfallshantering av produkter som innehåller de studerade föreningarna är alla möjliga emissionsvägar för dessa ämnen till atmosfären [ECB, 2001, 2003a, 2003b, 2004]. Det har uppskattats att 91% av de totala industriella utsläppen av ftalater sker till luften [Thurén m fl, 1990] och att av alla toxiska emissioner från produkter till luft, tros 18% härstamma från byggnader och industrikomplex [Jacobsen, 2002]. För många föroreningar är atmosfärisk transport den största spridningsvägen till terrest och akvatisk miljö [Thurén m fl, 1990].

Både ftalater och NF/E kan evaporera från de material de används i [ECB, 2002; Xie m fl, 2004] och avgår till atmosfären. En annan identifierad källa är avloppsvatten och dess recipient, varifrån nonylfenoler kan evaporera [Van Ry m fl, 2000; Cincinelli m fl, 2003]. Med tanke på att ftalater också påvisats i avloppsvatten [Stales m fl, 1997], är detta en tänkbar källa för spridning av dem till luften. Kontaminerade områden, exempelvis förorenad jord och vattendrag vid mer omfattande användning eller tillverkningsplats för dessa ämnen, kan möjligtvis vara betydande källor för både ftalater och NF/E.

Luftburna föroreningar kan avskiljas och falla till marken genom både våt och torr atmosfärisk deposition [Hobbs, 2000]. Våt deposition sker när gaser, aerosoler och partiklar adsorberas till molnpartiklar, regndroppar och snöflingor och sedan faller till marken i form av nederbörd [Thomsen m fl, 1998]. Depositionen beror av ämnets inneboende egenskaper och ser olika ut beroende på om de återfinns i gasform, associerade med aerosoler eller är partikulärt bundna i atmosfären [Thurén m fl, 1990]. Ämnets molekylvikt och ångtryck, luftens temperatur samt partikelstorleken är andra faktorer som påverkar depositionen. De minst flyktiga ftalaterna, och därmed de tyngre, såsom DEHP, DINP och DIDP, återfinns oftare bundna till partiklar, medan mer flyktiga ftalater, dit DBP hör, till högre grad återfinns i gas- eller aerosolform [Thomsen m fl, 1998; Teil m fl, 2006]. Partikelbundna substanser sköljs i större omfattning med i regnet än ämnen i gas- eller aerosolform.

Torrdeposition är en process där gaser, aerosoler och partiklar transporteras genom sedimentation, diffusion och advektion till olika ytor, såsom byggnader, vägar och växter, där de antingen lägger sig på, binder till eller reagerar med ytan [Hobbs, 2000; Jacobsen, 2002]. Den torra depositionen är mycket långsammare än den våta, men sker kontinuerligt snarare än episodiskt. Torrdeposition är mer uttalad för partiklar än för gaser p g a deras högre vikt, vilket leder till att partikulärt bundna substanser har högre deposition vid torrt väder än ämnen i gasform [Thomsen m fl, 1998; Hobbs, 2000; Jacobsen, 2002].

Fördelningen av ftalater mellan gasfas och partikelbunden substans beror till stor del av den omgivande temperaturen [Thurén m fl, 1990; Teil m fl, 2006]. När temperaturen ökar, ökar också ångtrycket och därför har förhöjda koncentrationer ftalater analyserats i atmosfären under sommaren [Feng m fl, 1995; Wang m fl, 2007]. När temperaturen

Tabell 6. *Sammanställda data för undersökningar av total (våt + torr) eller våt respektive torr atmosfärisk deposition.*

Lokal	Typ av deposition	DBP	DEHP	DINP	DIDP	NF	NFE	Referens
		[µg/m^2·år]		[µg/m^2·år]		[µg/m^2·år]		
Sverige	Total	202	285	e.a[a]	e.a	e.a	e.a	Thurén, 1990
Blovstrød, DK	Total	<100-300	390-1000	e.a	e.a	e.a	e.a	Thomsen, 1998
Ganløse, DK	Total	<200-330	390-590	e.a	e.a	e.a	e.a	Thomsen, 1998
Lille Valby, DK	Total	120-290	210-250	17-33	e.a	7,9-110	0,3-0,7 (NPDE)[b]	Vikelsøe, 1999
Lille Valby, DK	Medel, total	206	228	17	e.a	61	0,3	Vikelsøe, 2001
Ulfborg, DK	Total	565	403	e.a	e.a	<30	<30	Vikelsøe, 1999
Århus, DK	Total	664	157	e.a	e.a	<30	<30	Vikelsøe, 1999
Lyngby, DK	Total	292	693,5	e.a	e.a	e.a	e.a	Müller, 1998
Toyota City, JP	*Torr*	*182,5*	*1000,1*	*e.a*	*e.a*	*e.a*	*e.a*	*Takanashi, 2002*
Toyota City, JP	Våt	697,2	2511,2	e.a	e.a	e.a	e.a	Takanashi, 2002
Paris, FR	*Torr*	*14,7*	*596*	*e.a*	*e.a*	*e.a*	*e.a*	*Teil, 2006*
Paris, FR	Våt	311,8	273,7	e.a	e.a	e.a	e.a	Teil, 2006

[a] *Ej analyserat;* [b] *Nonylfenoldietoxilat.*

sjunker, sker en adsorption av ftalater till partiklar och vattendroppar, vilket leder till en ökad chans för atmosfärisk deposition [Thomsen m fl, 1998]. I Sverige uppmättes de lägsta koncentrationerna av DEHP och DBP i luften under perioden oktober-januari [Thurén m fl, 1990]. I Paris var halten ftalater i regnvatten fyra gånger lägre under sommaren jämfört med vintern [Teil m fl, 2006]. En dansk undersökning visade högst halter deponerad ftalat under hösten och lägst halter under vintern [Thomsen m fl, 1998]. Varför man uppvisat lägre halter under sommaren i Paris, är svårt att svara på. De låga halterna man mätt under vintermånaderna i Danmark kan dock bero av flera olika orsaker, bl a att evaporationen från källorna under de kalla månaderna är lägre, som därmed ger låga halter ftalater i luften, vilket i sin tur leder till lägre deposition. En annan förklaring kan vara att aktiviteter där dessa ämnen är inblandade varierar med vädret. Exempelvis är användningen av fogmassor, som bl a innehåller DBP, högre under sommaren p g a fler nybyggnationer och renoveringar. En amerikansk undersökning visar att förhållandena för nonylfenol liknar dem för ftalater, d v s att halten nonylfenol i atmosfären är högre under den varma årstiden, än under höst och vinter [Van Ry m fl, 2000].

Det finns få undersökningar av atmosfärisk deposition gjorda i Sverige, därför har även material från andra länder fått stå som grund till uppskattningen av depositionsmängder i Sverige idag. Några av de undersökningar som hittas, redovisas nedan i Tabell 6. De flesta data visar halten av de undersökta ämnena i nederbörd, där ingen särskiljning mellan torr och våt deposition har gjorts. Dessutom redovisas resultaten oftast som ng substans per liter nederbörd, vilket är svårt att översätta till deponerad mängd per ytarea. Tillgången på data blir därför mycket begränsad.

Halterna som deponeras från atmosfären är temperaturberoende och varierar med årstider, men detta har inte tagits med i modellen, eftersom simuleringen i SEWSYS inte tar hänsyn till olika årstider. Dessutom är data för knapphändiga för att dra en sådan

slutsats. Vidare är flera av undersökningarna en sammanställning av resultat från olika tidpunkter och visar ett årsmedelvärde. En trend i dessa resultat är att halterna för DEHP överstiger de andra ftalaterna i den totala depositionen i de flesta undersökningar. Detta kan bero på att DEHP tills för några år sedan användes i mycket högre omfattning än övriga ftalater, en fördelning som numera har förändrats (se Figur 2). I en svensk undersökning visades att nedfallet per yta och tid var av liknande magnitud för både DBP och DEHP, trots att konsumtionen av DEHP vid den tiden (1990) var tio gånger högre än för DBP [Thurén m fl, 1990]. Detta tros beror på att DBP har närmare hundra gånger högre ångtryck och därför emitteras lättare till atmosfären. En annan bidragande orsak är att DBP har ca tre gånger längre halveringstid än DEHP i luft och därför har möjlighet att spridas längre sträckor. DINP och DIDP har något lägre ångtryck än DEHP [Staples, 2003] och är därmed mindre flyktiga än DEHP, vilket borde resultera i att en mindre andel av dessa ftalater evaporerar från ytor och transporteras till luften jämfört med DEHP.

För att uppskatta aktuella siffror för atmosfärisk deposition i Sverige har ovan nämna undersökningar använts. Ett medelvärde av de uppmätta halterna har uppskattats, vilket sedan korrigerats genom att uppskatta vilken inverkan respektive ämne har på depositionen idag, med avseende på dess användning i samhället. Flera av undersökningarna uppvisar mycket höga halter DEHP, vilken antas stämma sämre överens med dagens atmosfäriska deposition. Användningen av DEHP har minskat kraftigt under tiden sedan de refererade undersökningarna ägde rum – en minskning som antas spegla de halter som råder idag. Användningen av DINP och DIDP har överskridit den för DEHP (se Figur 2), men hur detta påverkar fördelningen i luften mellan de olika ftalaterna är svårt att avgöra då man inte vet hur stort förråd det finns av respektive ämne i samhället. Data gällande DINP och DIDP är mycket fåtaliga, vilket gör det svårt att rättvist uppskatta deras förekomst i deposition. De tros dock uppföra sig på liknande sätt p g a liknande egenskaper, dessutom förväntas förrådet av dessa två vara relativt lika i samhället. Eftersom nya produkter antas avge högre halter ftalater [Fujii m fl, 2003], kan det förväntas att halterna DINP och DIDP är lika, eller kanske t o m högre än de halter DEHP som idag avges från urbana miljöer till atmosfären. De halter DINP som uppmätts av Vikelsøe et al [1999], förmodas därför vara alldeles för låga jämfört med de halter som kan förväntas idag. Även om större kvantiteter DINP och DIDP än DEHP numera används, tros den historiska användningen av DEHP återspeglas i mängden atmosfärisk deposition. De uppskattade halterna DBP baseras på uppmätta halter och den låga användningen i samhället, som dock till viss del kompenseras av det höga ångtrycket, vilket leder till hög evaporation.

De halter nonylfenoler som uppmätts i Danmark var högre än halten dietoxilater, vilket verkar rimligt då etoxilaterna i atmosfären bryts ned till bl a nonylfenol [Vikelsoe m fl, 1998]. Det relativt höga ångtrycket tyder på att emissionen från produkter samt evaporationen från vatten bör vara högre för nonylfenoler än för ftalater. Dock används nonylfenolerna i mindre omfattning, vilket bör ge lägre halter i atmosfären.

Tabell 7. *Antagna värden på torr respektive våt deposition för ämnena att använda i SEWSYS.*

[µg/m^2·år]	DBP	DEHP	DINP	DIDP	NF/E
Torr	250	250	175	175	40
Våt	150	150	100	100	20

Det har varit svårt att dra slutsatser om skillnaderna mellan halter i torr respektive våt deposition, eftersom det endast hittats två undersökningar som visar detta. Därför har även ytterligare undersökningar av halten ftalater och nonylfenoler i regnvatten [Boutrup m fl, 2001; Peters, 2003; Vethaak m fl, 2005; Teil m fl, 2006], där ingen särskiljning mellan våt och torr deposition gjorts, fått stå som underlag till slutsatserna. Van Ry et al [2000] räknade på hur stor inverkan olika källor hade för den totala belastningen av nonylfenoler i Hudson Bay, USA. Det visades att den våta depositionen endast utgjorde 1%, medan torr deposition stod för 11% av belastningen. Detta beror troligtvis på att torr deposition sker under större del av året, jämfört med den våta som bara sker vid nederbörd. Detta har tagits i beaktande och den våta depositionen har därför antagits vara lägre än den torra för nonylfenoler och dess etoxilater, samt ftalater.

Med alla ovan nämnda data har slutsatser (se Tabell 7) dragits om förekomsten av ftalater, nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i torr, respektive våt deposition.

3.2.2. Generellt om plast, färg, lack och fogmassor

Följande beräkningar har använts för att härleda emissionsfaktorer för ftalater, nonylfenoler och nonylfenoletoxilater från plast, färg och lack samt fogmassor. Emissioner från andra källor behandlas under separata rubriker för vartdera material eller produkt.

Ftalater
Emissionshastigheterna som tagits fram av Pastuska et al [1988] gäller för ett takmaterial belagt med ett PVC-lager som är 1,5 mm tjockt, där urlakningen är begränsad till en sida av materialet. Eftersom störst utsläpp sker från tunna material [Pastuska m fl, 1988; OECD, 2004], måste utsläppsfaktorn bl a anpassas till materialets tjocklek samt ftalatinnehållet i produkten. De beräknade emissionsfaktorerna inkluderar både bidraget från avslitna partiklar och nedbrytning i form av vittring och erosion.

För att beräkna emissioner från material innehållande ftalater har följande antagits:

- emissionsfaktorerna som tagits fram av Pastuska gäller generellt för material innehållande ftalater, d v s mjukgjord plast, vissa färger samt fogmassa
- beräkningarna baseras på emissionskoefficienten för ”rena ytor” (ej grusbelagda) enligt Pastuska, d v s att 0,16 vikt-% (C_8-C_{10}) av ftalatinnehållet avges per år
- emissionen är proportionell med ytarean
- urlakningshastigheten är konstant med tiden
- materialet innehåller endast en ftalat, d v s ingen blandning av ftalater i en produkt/material

- mjukgjort material innehåller 25% mjukgörare, vilket är en sammanvägning av den rapporterade halten ftalater i diverse olika produkter
- fördelningen mellan olika ftalater i en produktgrupp liknar fördelningen i Produktregistret för respektive bransch

Dessa beräkningar visar den emitterade mängden ftalater från materialet, som alltså har potential att nå dagvattnet. Det antas att de urlakade mjukgörarna antingen kan sköljas med avrunnet vatten till dagvattensystemet, eller spridas till marken. Evaporation från materialets yta till luften innefattas eller beräknas inte, utan härleds från data rörande atmosfärisk deposition.

Pastuska har i sin undersökning analyserat utsläppet av ftalater, med en blandning av ftalater med mellan åtta och tio kol i sidokedjan, från PVC. Enligt ECB:s Risk Assessment antas att ftalaterna har en genomsnittlig sidokedjelängd på 9,5 kol [ECB, 2001]. Man har sett att migrationen av ftalater är högre för ftalater med korta sidokedjor [Kovacic m fl, 2002], varför emissionsfaktorn måste anpassas efter vilken ftalat man avser att undersöka. Emissionen av DBP och DEHP antas därför vara högre än den Pastuska beräknat, medan den för DINP och DIDP kan antas vara lika stor, p g a att sidokedjorna på dessa molekyler är lika som i Pastuskas undersökning. Det finns inga data på hur stor skillnaden i emissionen är för de olika substanserna, men i Risk Assessment [ECB, 2001] har antagits att utsläppet av DEHP är två gånger högre än Pastuskas värden, d v s att emissionen för DEHP är 0,3 vikt-% av innehållet per år. Detta antagande grundar sig på en undersökning där man jämfört evaporationen för DEHP respektive DBP. Urlakningen av DINP och DINP antas vara lika stor som i Pastuskas undersökning, se Tabell 8. DBP har kortare sidokedjor och högre ångtryck än de andra ftalaterna, men då data gällande emissionen saknas, antas denna vara fem gånger högre (ingen referens) än för DINP och DIDP. De uppskattade emissionerna för de olika ftalaterna kan ses i Tabell 8.

Följande beräkningar av emissionsfaktorer har baserats på dem som presentats i ECB:s Risk Assessment för DEHP i takmaterial, dock med vissa modifieringar.

Volymen på 1 m^2 takmaterial av PVC som är 1,5 mm tjockt är:
$1000 \times 1000 \times 1{,}5 = 1{,}5 \cdot 10^6$ mm^3

Andelen PVC i materialet är 75 vikt-% och andelen mjukgörare 25 vikt-%. Densiteten för de olika ämnena finns i Tabell 8. Vikten för 1 m^2 material (1,5 mm tjockt), mjukgjort med ftalat blir därmed:

$$\left(0{,}75 \times \delta_{PVC} + 0{,}25 \times \delta_{ftalat}\right) \times 1{,}5 \cdot 10^6 \text{ [mg]} \qquad (3)$$

För takmaterial mjukgjort med exempelvis DEHP blir vikten:
$\left(0{,}75 \times 1{,}406 + 0{,}25 \times 0{,}985\right) \times 1{,}5 \cdot 10^6 \rightarrow 1950\,\text{g/m}^2$

Tabell 8. *Egenskaper samt uppskattade och beräknade emissionsfaktorer för de undersökta ämnena i takmaterial där PVC-lagret är 1,5 mm tjockt [Pastuska m fl, 1988; Staples, 2003].*

	Molekylvikt [g/mol]	Antal kol i sidokedjan	Ångtryck [Pa]	Densitet [mg/mm^3]	Antagen emission [vikt-% per år]	Beräknad emission [g/m^2·år]
DBP	278	4	$5 \cdot 10^{-3}$	1,05	0,8	3,952
DEHP	391	8	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,985	0,3	1,463
DINP	419	9	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,975	0,16	0,7788
DIDP	447	10	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,966	0,16	0,7776
PVC				1,406		

Med en startkoncentration på 25% och en emission (reduktion) på 0,8%, 0,3% och 0,16% (se Tabell 8) för DBP, DEHP respektive DINP och DIDP, blir den årliga emissionen per kvadratmeter enligt:

$$(emission_{ftalat}/100) \times (andel_{ftalat}/100) \times vikt_{m2} \rightarrow emission\ [\mathrm{g/m^2}] \qquad (4)$$

För DEHP blir den årliga emissionen per kvadratmeter:
$(0{,}3/100) \times (0{,}25/100) \times 1950 = 1{,}463\ \mathrm{g/m^2}$
Och för de övriga ftalaterna: 3,952 g/m^2, 0,7788 g/m^2 och 0,7776 g/m^2 för DBP, DINP respektive DIDP (se Tabell 8). Dessa emissionsberäkningar kan jämföras med data från försök inomhus (25°C), där emissionen av DEHP från golv, tapeter etc beräknas till ca 7,25 g/m^2·år [Cadogan m fl, 1993]. Den högre emissionen kan bero på att högre temperaturer råder inomhus, vilket leder till högre migration.

För att härleda de framräknade emissionsfaktorerna till fler material, har man i ECB:s Risk Assessment [ECB, 2001] använts sig av olika omvandlingsfaktorer som beror av ytmaterialets tjocklek och antal sidor som exponeras. Tabell 9 visar de olika materialens tjocklek, omvandlingsfaktorer och förväntade livslängd.

Det finns inga emissionsdata beträffande icke-polymer användning av ftalater, varför data från ovanstående beräkningar och slutsatser får gälla tills vidare även för dessa användningsområden. Eftersom både fogmassor, lacker och färg kan förväntas vara i kontakt med vatten, antas urlakningskoefficienterna vara lika som för takmaterial, dock med korrigerad emission med avseende på materialets tjocklek.

Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater
För att beräkna emissionen av nonylfenol från plast och färg kommer Berens [1997] beräkningar att ligga som grund (se kapitel 3.1.2.), eftersom inga andra referenser har påträffats. Då emissionen bl a beror av materialet tjocklek, måste utsläppsfaktorn anpassas efter detta, samt initialkoncentrationen i materialet.

Tabell 9. *Tjocklek, uppskattade omvandlingsfaktorer för emissionen samt den ungefärliga livslängden (medelålder för bilar) för olika material innehållande ftalater. Data från ECB, om inget annat anges.*

	Tjocklek [mm]	Emitterande sidor	Omvandlings-faktor	Livslängd [år]
Polymer användning:				
Takmaterial (PVC-membran)	1,5	1	1	10-15 [a]
Plastisol, på plåt	0,20 [b]	1	7,5	10
Bilunderreden	1,5	1	1	9 [c]
Belagda textilier	1,5	2	2	10
Kablar	1,5	1	1	30
Slangar och profiler	3	1	0,5	10
Icke-polymer användning:				
Fogmassor	1,5	1	1	30 [d]
Lack och färg (grundfärg)	0,01 [e]	1	150	7
Lack och färg (täckfärg)	0,05 [e]	1	30	7

[a] *I Risk Assessment var livslängden för takmaterial belagd med PVC satt till tio år, men branschfolk uppskattar den till mellan 10-15 år [Berglund, 2006; Edfast, 2006];* [b] *Enligt produktdata bland från Plannja samt SSAB Tunnplåt;* [c] *Medelåldern för en bil är ca 9 år i Sverige idag [Myhr, 2006];* [d] *Funcke [2006] uppskattar livslängden till ca 30 år;* [e] *Antagen tjocklek efter produktblad från Plannja och SSAB Tunnplåt.*

För att beräkna emissioner från material innehållande nonylfenoler och nonylfenoletoxilater har följande antagits:

- de material som innefattas av följande beräkningar är plast, färg och lack samt fogmassor
- emissionsberäkningarna som använts av Berens gäller generellt för ovan nämnda material innehållande NF/E
- den mängd nonylfenol som emitteras, antas vara summan nonylfenolelement (NF/E), d v s olika isomerer av nonylfenol samt nonylfenoletoxilater
- de diffusionskoefficienter som Berens tagit fram för 30°C inomhus gäller också i det klimat som råder utomhus
- diffusionskoefficienten för nonylfenol i PVC, d v s $D = 1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s, får ses som ett medeltal och gäller därmed för alla material där NF/E ingår
- emissionen är proportionell med ytarean
- urlakningshastigheten är konstant med tiden

Om tjockleken på plastmaterialet är 1,5 mm (h = 0,15 cm), $D = 1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s, t = 60×60×24×365 = 31 536 000 s, blir migrationen M (ekvation 2) under ett år:

$$M = 4 \times \sqrt{\frac{1{,}9 \cdot 10^{-24}}{\pi \cdot 0{,}15^2}} \times \sqrt{31\ 536\ 000} = 1{,}16 \cdot 10^{-7}$$

eller $1{,}16 \cdot 10^{-5}$ % av initialkoncentrationen.

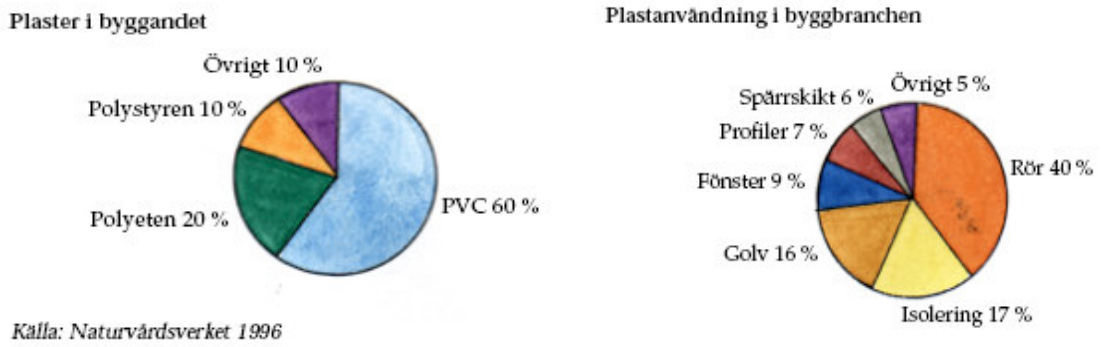
Sätter man exempelvis h = 0,001 cm (egna beräkningar för grundfärg) blir migrationen under ett år istället:
$M = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ eller $1{,}75 \cdot 10^{-3}$ % per år.

3.2.3. Plast

Plast är ett samlingsnamn för artificiella konstruktionsmaterial som vanligen framställs ur fossil olja [Krugloff, 1997; Carlstedt Sylwan, 2002; IVF Industriforskning och utveckling AB, 2006]. Plast består av en polymer samt tillsatser, såsom stabilisatorer, fyllmedel, brandskyddsadditiv och mjukgörare. Vissa plaster, exempelvis polyeten (PE), består nästan uteslutande av polymer medan andra, exempelvis PVC, kan innehålla upp till 70% tillsatser. Beroende på molekylkedjornas utseende och inbördes bindningar skiljer man på termoplaster och härdplaster.

De plaster som används i störst kvantitet idag är alla termoplaster. PE är den mest använda, följt av PVC, polypropen (PP) samt polystyren (PS) [APME, 1999b; KemI, 2006c], som tillsammans står för 70% av den totala produktionen av plast. Termoplaster används bl a till rörledningar, paneler, kabelisolering, förpackningar, hushållsartiklar, leksaker och plastpåsar. Exempel på härdplaster är epoxi, melamin och polyuretan (PUR). Vanliga användningsområden för härdplaster är lim, lack, kompositer, samt elektronikkomponenter.

Byggindustrin stod 1995 för ca 20% av Västeuropas totala plastkonsumtion på närmare 25 miljoner ton plast [APME, 1999b]. 1989 gick en fjärdedel av all plast i Sverige till byggindustrin [Carlstedt Sylwan, 2002]. Inom denna sektor dominerar PVC med 55% av all använd plast [APME, 1999b]. Andra viktiga plaster är PS och PUR, som tillsammans utgör 21% av konsumtionen, samt PE, vilket svarar för 13% av den totala mängden använd plast inom branschen. Det största användningsområdet för plast inom byggindustrin är rörledningar, följt av isolering, fönster och golvbeklädnad. Motsvarande fördelning av olika plaster i Sverige kan ses i Figur 13. Många plastprodukter som används inom byggindustrin förväntas ha en livslängd på mellan 20 och 40 år [ECB, 2001].



Figur 13. *Plastanvändningen inom byggbranschen, samt fördelningen mellan olika plaster (ur Bygg- och rivningsavfall [Carlstedt Sylwan, 2002]).*

För att underlätta kartering av plaster samt beräkningen av emissionsfaktorer från dessa material, har kategorin plast delats upp i endast två underkategorier – mjukgjord plast och hård plast. I mjukgjord plast har mjukgörare tillsatts för att materialet ska få de egenskaper som krävs för ett visst användningsområde. Hård plast innefattar alla andra plaster som inte innehåller mjukgörare. Detta är alltså en mycket heterogen grupp, där bl a både PE, PP, PS och hård PVC ingår.

Hård plast
Icke mjukgjord plast har stor användning inom byggnadsindustrin, där materialet bl a används till fönster- och dörrprofiler, skyltar, rörledningar, kabelskydd, profiler, bullerskydd, takavvattning, samt tak- och fasadbeklädnad [APME, 1999b; Carlstedt Sylwan, 2002; ECVM, 2006].

Hård plast antas inte innehålla några ftalater, däremot tillsätts både nonylfenol och nonylfenoletoxilater till vissa plaster. Plaster som bevisats innehålla och emittera NF/E är PVC [Sonnenschein m fl, 1998], polystyren [Soto m fl, 1991], epoxi [Watermann m fl, 2005], PET [Loyo-Rosales m fl, 2004] och polypropen [Mato m fl, 2001]. Epoxi är en härdplast som används som bindemedel i lim, färg, lack fogmassa och spackel [Carlstedt Sylwan, 2002], varför det materialet behandlas under rubriken lackad/målad/belagd plåt och inte under plast.

Det har visats sig vara svårt att få veta hur stor del av den plast som används inom byggindustrin som kan innehålla nonylfenoler och -etoxilater. De plastproducenter som kontaktats har inte kunnat lämna uppgifter om i vilken omfattning NF/E används och i vilka produkter de kan tänkas återfinnas. Enligt Åsa Andersson [2006], som gjort en omfattande substansflödesanalys över alkylfenoler, var det även svårt för branschorganisationerna att dra slutsatser om hur användningen inom plastindustrin ser ut idag. NF/E har troligtvis fasats ut från denna industri och det största användningsområdet är idag inom färgindustrin.

Thomas Hjertberg, professor inom polymerteknologi vid Chalmers [2006], gissar att halten NF/E i PVC, vilken är den plast där nonylfenoler främst använts, förut var 1-2% i den färdiga produkten, men säger också att det skulle förvåna om halterna var så höga idag. Minskad användning initierades, enligt Hjertberg, redan för 20-25 år sedan och idag bör halterna i produkten vara högst ca 0,1%. Det är troligare att dessa ämnen återfinns i produkter som akrylatfärg och trälim.

En japansk undersökning har beräknat att halten NF i plastpellets av polypropen varierade mellan 0.13 och 16 µg/g [Mato m fl, 2001]. I en studie utförd av Saito et al [2004], var halten nonylfenol i PVC mellan 13,0 och 22,8 µg/g. De alkylfenoler som påträffades i studien antogs antingen vara nedbrytningsprodukter av additiven i plasten, eller härstamma direkt från additiven.

Vid en undersökning av migration från olika inomhusmaterial [Saito m fl, 2004], avslöjades att PVC var den största källan till alkylfenoler i luften i nya hus, vilken är den plast där dessa ämnen främst använts som tillsats, enligt Hjertberg. Varken all plast inom byggindustrin eller all PVC innehåller nonylfenoler eller nonylfenoletoxilater, vilket måste tas med i beräkningarna för spridningen av dessa ämnen från plast.

För att underlätta beräkningar av emissioner, har ovanstående data rörande NF/E i olika plaster, samt de halter man visat i ovan nämnd undersökning använts för att anta följande:

- endast PVC innehåller NF/E
- den mängd nonylfenol som emitteras antas vara summan nonylfenolelement, d v s olika isomerer av nonylfenol samt nonylfenoletoxilater
- PVC utgör 60% av de plaster som används inom byggandet, vilket också antas spegla den exponerade plast som karteras för SEWSYS
- all PVC innehåller NF/E till en halt av 0,002%, vilket är ett skattat medeltal av de halter som hittats i litteraturen
- emissionen från plaster beräknas enligt Berens (ekvation 2) och alla antagande som gjorts i kapitel 3.2.2. gäller även för följande beräkningar
- alla plastmaterial antas vara 1,5 mm tjocka (en förenkling som antas för all plast eftersom emissionen från mjuka PVC-material beräknats för 1,5 mm tjocka material enligt Pastuska [1988])

Emissionen för nonylfenol från PVC-material som är 1,5 mm tjocka blir enligt ekvation 2:

$$M = 4 \times \sqrt{\frac{1{,}9 \cdot 10^{-24}}{\pi \cdot 0{,}15^2}} \times \sqrt{31\,536\,000} = 1{,}16 \cdot 10^{-7}, \text{ eller } 1{,}16 \cdot 10^{-5} \text{ \% per år.}$$

En kvadratmeter PVC-plast som är 1,5 mm tjock, antas väga ca 2000 g (se kapitel 3.2.2.). Med en startkoncentration på 0,002% och en emission på $1{,}16 \times 10^{-5}$ % (M = $1{,}16 \cdot 10^{-}7$) för NF per år blir den årliga emissionen per kvadratmeter enligt:

$$(emission_{NF}) \times (andel_{NF} / 100) \times vikt_{m2} \rightarrow emission \text{ [g/m}^2\text{]} \qquad (5)$$

För NF/E blir den årliga emissionen:
$(1{,}16 \cdot 10^{-7}) \times (0{,}002 / 100) \times 2000 = 4{,}64 \cdot 10^{-3}$ µg/m^2·år eller 4,64 ng/m^2·år
Eftersom endast 60% av all plast antas innehålla och emittera NF/E, blir den årliga emissionen för alla hårda plaster:
0,6×4,64 ng/m^2·år = 2,78 ng/m^2·år

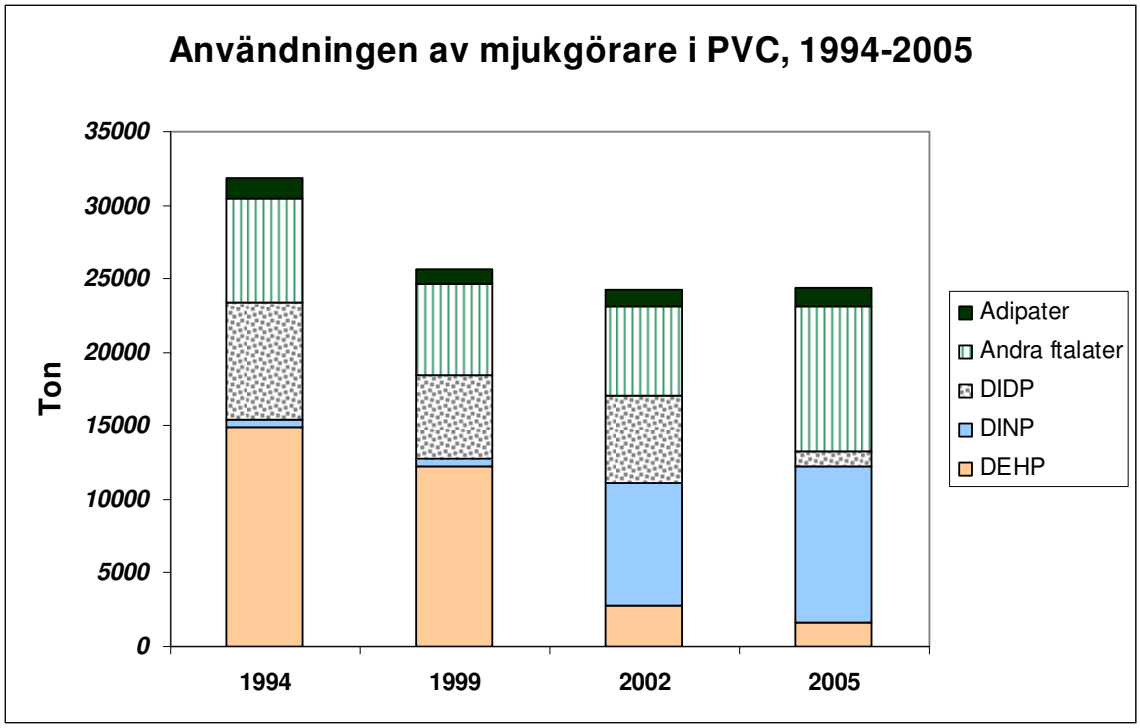
Detta är alltså mycket små mängder nonylfenol som emitteras från plaster per år. Resultatet kan jämföras med andra undersökningar där emissionen från plastmaterial också visat sig vara mycket låg. Lakförsök av båtbottenfärg innehållande epoxi visade att emissionen av NF till vatten varierade mellan 0,52 ng/m^2·dag och 97,3 ng/m^2·dag, vilket motsvarar ca 2 respektive 355 µg/m^2·år [Watermann et al., 2005]. Efter 48 timmars lakning var dock de flesta halter under detektionsnivån (0,09 ng/l). Med avseende på

dessa resultat, kan man anta att emissionen av nonylfenoler och nonylfenoletoxilater är mycket låg från plastmaterial, dels eftersom de tillsätts i låga halter och dels eftersom diffusionen är långsam.

Mjukgjord plast – Mjuk PVC
Så gott som all plast som mjukgörs är PVC – över 98% av mjukgörarna som brukas i plast tillsätts i PVC [OECD, 2004], därför antas hädanefter att alla mjuk plast är mjuk PVC. Mindre mängder ftalater kan också tillsättas andra plaster som polyvinylfluorid (PVF) och polyuretan [Miljø- og Energiministeriet, 1999]. Mjukgjord PVC kan bl a återfinnas i rör och slangar, kablar, takmembran, belagd byggplåt (behandlas under kapitel 3.2.4.) och presenningar [Greenpeace International, 2003; ECVM, 2006].

Internationellt sett är 95% av alla mjukgörare i PVC ftalater [OECD, 2004]. Fördelningen av användningen av de olika mjukgörarna i PVC finns illustrerad i Figur 14.

Användningen av DINP inom plastindustrin tog fart först år 2001, men är sedan dess det största förbrukningsområdet med ungefär 10 kton per år [KemI, 2006c]. DIDP har alltid använts till största delen som mjukmedel i plast och har legat ganska konstant på 5 till 7 kton per år. Tidigare användes 50-60 ton DBP per år inom plastindustrin, men dessa siffror har sedan 2000-talets början legat under tio ton per år. DBP har ersatts i många produkter p g a dess höga flyktighet, vilket gör att den relativt snabbt lämnar materialet och på så sätt försämrar dess kvalitet [Afshari m fl, 2004; OECD, 2004]. Mellan år 2000



Figur 14. *Användning av mjukgörare i PVC, 1994-2005. [KemI, 2006c]. 2005 års siffror är preliminära.*

Tabell 10. *Procentuell fördelning av mjukgörare i PVC inom olika årsintervall [KemI, 2006c].*

	1994-2005 [a]	1999-2005 [b]	2002-2005 [c]
DEHP	30	22	9
DINP	19	26	39
DIDP	20	17	14
Andra ftalater	27	30	33
Adipater	4	5	5

[a] *Data för åren 1994, 1999, 2002 samt 2005;* [b] *Data för åren 1999, 2002 samt 2005;* [c] *Data för åren 2002 och 2005.*

och 2002 sjönk DEHP-användningen i plast från ett relativt konstant värde på 10 kton per år till runt 2 kton per år. År 2005 var denna siffra nere på ca 600 ton.

Sammanfattningsvis kan man förvänta sig att i äldre mjukgjord PVC är DEHP den dominerande ftalaten, medan DINP är den substans som används i störst kvantitet under 2000-talet. DIDP har en jämn användning under det senaste decenniet medan DBP aldrig har använts i större mängder i plast. Den procentuella fördelningen mellan ftalaterna i PVC sedan 1999 kan ses i Tabell 10.

Eftersom de flesta mjukgjorda produkter som används utomhus förväntas ha en livslängd på ca 10 år, antas fördelningen mellan de ftalater som påträffas i samhället, fördela sig enligt de siffror som gäller för åren 1994-2005. Det antas att 75% av den mjukgjorda PVC som återfinns ute i samhället idag, och som kan ge upphov till föroreningar i dagvatten, innehåller ftalaterna DBP, DEHP, DINP eller DIDP som mjukgörare, medan resterande 25% antas vara mjukgjort med andra ftalater eller adipater m fl.

För att beräkna emissionen av ftalater från mjukgjord plast har följande antagits:

- endast mjuk PVC innehåller ftalater som mjukgörare
- materialet innehåller endast en ftalat, d v s ingen blandning av ftalater i en produkt/material
- fördelningen av ftalater i PVC är följande (skattat enligt Produktregistret, Tabell 10):
    - 3% DBP
    - 25% DEHP
    - 25% DINP
    - 22% DIDP
- den årliga emissionen från ett PVC-material som är 1,5 mm tjockt är följande (se Tabell 8):
    - DBP: 3,952 g/m^2·år
    - DEHP: 1,463 g/m^2·år
    - DINP: 0,7788 g/m^2·år
    - DIDP: 0,7776 g/m^2·år
- alla mjukgjorda plastmaterial är 1,5 mm tjocka (en förenkling som antas för all plast eftersom emissionen från mjuka PVC-material beräknats för 1,5 mm tjocka material enligt Pastuska [1988])

Tabell 11. *Antagen emission av ftalater och NF/E från mjuk PVC-plast respektive hård plast.*

Mjuk PVC-plast		Hård plast	
	[mg/m^2·år]		[ng/m^2·år]
DBP	119	**NF/E**	2,78
DEHP	366		
DINP	195		
DIDP	171		
NF/E	$4{,}64 \cdot 10^{-6}$		

Överlag antas alltså mjuk plast emittera:
$0{,}25 \times 1{,}46 \approx 0{,}366$ g DEHP per m^2 och år.
Emissionen för DBP blir 0,119 g/m^2·år, samt 0,195 och 0,171 g/m^2·år för DINP respektive DIDP (se Tabell 11).

Emissionen av NF/E antas vara lika från mjuk och hård plast, eftersom endast PVC antas emittera dessa ämnen (se Tabell 11). Observera att 100% av den mjuka plasten antas vara PVC, men endast 60% av den hårda plasten, därav skillnaden i beräknas emission.

3.2.4. Lackad/målad/belagd plåt

Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater
Nonylfenoletoxilater kan förekomma som komponent i färger och lacker [Ahlbom m fl, 1996; Ahlbom, 1997; Andersson, 2006], där de bl a hjälper till att dispergera pigment och hålla bindemedel i vattendispersion. Största delen av den tillsatta mängden hamnar i den färdiga färgfilmen. Etoxilaterna används som tensid i bl a vissa slamfärger, dit Falu rödfärg hör, och i latexfärg, vilket är en vattenburen, polymerbaserad färg [Ahlbom, 1997; Carlstedt Sylwan, 2000]. Polymererna i latex kan vara polyvinylacetat (PVA), polystyren och olika akrylater. Nonylfenoler kan också användas vid härdning av epoxi [KemI, 2006b], vilket är en härdplast som bl a används till målningsfärger, spackel och golvbeläggningar [Freilich, 2001]. Thomas Hjertberg [2006] säger att NFE kan återfinnas i vattenspädbara färger, såsom akrylatfärg, men att användningen har varit avtagande de senaste decennierna.

I mitten av 1990-talet använde färg- och lackindustrin ca 7% av all NF/E inom EU, fördelat på 4 kton NFE och 28 ton NF [ECB, 2002]. Oftast deklareras inte innehållet av tensider i produkten, vilket gör det svårt att avgöra om NF/E ingår i en viss produkt. Rapporterade halter NF/E i den färdiga produkten varierar mellan 0,7% [Miljöteknikdelegationen, 1999], 1% [Ahlbom m fl, 1996] och 0-5% [ECB, 2002]. 1993 uppskattade man i Storbritannien att 2/3 av alla emulsionsfärger innehöll NFE till en halt av 0,6-3%.

Ftalater
Mjukgörare sätts till vissa polymerer för att framkalla lämplig spröd- eller hårdhet [Ahlbom m fl, 1996]. Polymerer där mjukgörare tillsätts är bl a PVA, polyvinylkloridacetat (PVCA) och polystyrenakrylat. Användningen av mjukgörare har minskat de senaste åren och används främst för industrifärger. DBP och DEHP är några av de ftalater som används till bl a plastisol, akrylat, epoxi och latexfärg [Johansson m fl, 2000; Silva m fl, 2003].

Plastisol är ett beläggningssystem för byggplåt i stål och aluminium [Plannja, 2006]. Plastisol är uppbyggd av PVC och tillsatser, såsom mjukgörare, och lämpar sig för plåt som ska bearbetas eller beträdas ofta, eftersom beläggningen är tjock och slittålig. Den PVC-belagda plåten kallas hädanefter Plastisol.

Personlig kontakt med personer inom branschen samt miljövarudeklarationer och produktdatablad för färgbelagd plåt som används till tak- och väggbeklädnad, har använts för att dra slutsatser om vilka färger som används samt tjocklek på färgskiktet. Följande antaganden för lackad/färgad/belagd plåt har gjorts (se också kapitel 3.2.2.):

- alla plåtar är belagda med en grundfärg som antingen är av akrylat, epoxi, polyester eller polyuretan. Grundfärgslagret är 10 µm tjockt
- den mängd nonylfenol som emitteras antas vara summan nonylfenolelement, d v s olika isomerer av nonylfenol samt nonylfenoletoxilater
- 50% av grundfärgerna innehåller NF/E. Ingen grundfärg innehåller ftalater (inga referenser)
- halten NF/E i dessa grundfärger är 1%, vilket är ett skattat medeltal av de halter som hittats i litteraturen
- 15% av alla tak- och fasadplåtar är belagda med Plastisol som täckfärg, resten med andra material, såsom polyester och lack [Berglund, 2006; Edfast, 2006]
- av täckfärgerna är det endast Plastisol som innehåller ftalater och NF/E
- diffusionskoefficienten för nonylfenol i PVC, d v s $D = 1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s (se ekvation 2) får ses som ett medeltal och gäller därmed för både Plastisol (täckfärg) och grundfärg
- Plastisol-lagret är 200 µm tjock [Plannja, 2006; SSAB Tunnplåt, 2006]
- halten ftalater i Plastisol är 25%, och halten NF/E 0,002% (se kapitel 3.2.3.)
- andelen ftalater i Plastisol fördelar sig enligt ”övriga ftalater”: DBP: DEHP: DINP: DIDP 25:1:23:30:21 %. Skattat enligt Produktregistret
- emissionen är proportionell med ytarean
- urlakningshastigheten är konstant med tiden

För beräkning av emissionen av ftalater från Plastisol används samma princip som emission från mjukgjord plast (se kapitel 3.2.3.). Omvandlingsfaktorn för detta material är satt till 7,5, eftersom plasten antas vara 200 µm tjock (se Tabell 9).
Emissionen för exempelvis DEHP beräknas enligt:
$1{,}436 \times 7{,}5 = 10{,}77$ $g/m^2 \cdot år$
$10{,}77 \times 0{,}23 \rightarrow 379$ $g/m^2 \cdot år$ korrigerat för användningen
Beräkningsresultat av emissionsfaktorer för ftalater från lackad/målad/belagd plåt presenteras i Tabell 12.

Tabell 12. *Beräknad emission för ftalater från lackad/målad/belagd plåt* [a].

	Emission (1,5 mm)	Emission (200 µm)	Användning	Emissionsfaktor
	[g/m^2·år]	[g/m^2·år]	[%]	[mg/m^2·år]
DBP	3,952	29,64	1	44,46
DEHP	1,436	10,77	23	372
DINP	0,7788	5,841	30	263
DIDP	0,7776	5,832	21	184

[a] *Emissionsfaktorn är korrigerad för materialets tjocklek (200 µm), den procentuella användningen av de olika ftalaterna i Plastisol-material, samt antagandet att endast 15% av all lackad/målad/belagd plåt har täckfärg av Plastisol-typ.*

Emissionen av nonylfenoler antas härstamma både från grundfärg och Plastisol. För beräkning av emissioner av dessa ämnen, har ekvation (2) och (4) använts. För att beräkna migrationen M (ekvation 2) från Plastisol-belagda tak, antas Plastisolen och grundfärgen vara ett skikt, med tjockleken (h) 200 µm (Plastisol) + 10 µm (grundfärg) → h = 0,021 cm, samt $D = 1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s. Migrationen under ett år blir då:

$$M = 4 \times \sqrt{\frac{1{,}9 \cdot 10^{-24}}{\pi \cdot 0{,}021^2}} \times \sqrt{31\ 536\ 000} \approx 8{,}32 \cdot 10^{-7}$$

Vikten för 1 m^2 antas vara 270 g för Plastisol, samt 10 g för grundfärg, alltså 280 g sammanlagt [SSAB Tunnplåt, 2006]. Halten NF/E i Plastisolen antas vara 0,002 vikt-% och i grundfärgen 1 vikt-%. Detta ger att den sammanslagna halten i Plastisol samt grundfärg är 0,038 vikt-%. Emissionen från Plastisol samt grundfärg, blir, enligt ekvation (5):
$8{,}32 \cdot 10^{-7} \times (0{,}038/100) \times 280 \rightarrow \sim 88{,}5$ ng/m^2·år
Denna emission gäller endast för 15% av den målade/belagda plåten, vilket motsvarar en emission på 13,3 ng/m^2·år.

För att beräkna migrationen M (ekvation 2) från tak med täckfärg annan än Plastisol samt grundfärg, antas täckfärgen och grundfärgen vara ett skikt, med tjockleken (h) 50 µm (täckfärg) + 10 µm (grundfärg) → h = 0,006 cm, samt $D = 1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s. Migrationen under ett år blir då:

$$M = 4 \times \sqrt{\frac{1{,}9 \cdot 10^{-24}}{\pi \cdot 0{,}006^2}} \times \sqrt{31\ 536\ 000} \approx 2{,}91 \cdot 10^{-6}$$

Vikten för 1 m^2 antas vara 40 g för täckfärgen, samt 10 g för grundfärg, alltså 50 g sammanlagt [SSAB Tunnplåt, 2006]. Halten NF-element i grundfärgen antas vara 1 vikt-% och i täckfärgen 0%. Detta ger att den sammanslagna halten i täck- samt grundfärg är 0,2 vikt-%. Emissionen från täck- samt grundfärg, blir, enligt ekvation 5:
$2{,}91 \cdot 10^{-6} \times (0{,}2/100) \times 50 \rightarrow \sim 291$ ng/m^2·år
Endast 50% av grundfärgerna antas innehålla NF/E, vilket ger emissionen 146 ng/m^2·år.

Denna emission gäller endast för 85% av den målade/belagda plåten, vilket motsvarar en emission på 124 ng/m^2·år.
Den samlade emissionen av NF/E från lackad/målad/belagd plåt blir därmed (13+124) ~ 137 ng/m^2·år.

3.2.5. Fogmassor

Fogmassor förekommer bl a som tätning i dilatationsfogar, mellan betongelement (fasader, loftgångar, balkonger), bakom reklamskyltar, under trösklar och fönsterbleck samt som isolering runt glasrutor [Åstebro, 1999; Carlstedt Sylwan, 2000, , 2002; SSAB Tunnplåt, 2006]. Runt fönster- och dörrkarmar används ibland också fogskum. Fogmassorna används för isolering och tätning mot drag, ljud, fukt och vatten samt för att tillåta rörelse mellan olika byggelement. Vanligaste användningsområdet är fogning av prefabricerade betongelement. Livstiden för tätningsmedel kan vara mellan 30 och 35 år [Funcke, 2006], då de mist sin funktion p g a att lösningsmedel och mjukgörare lakats ur materialet [Hoffmann, 1996]. Hädanefter antas att fogmassor och injekteringsmedel, men inte tätningslister och -profiler, hör till denna källkategori.

Massorna delas ofta upp efter vilket bindemedel de innehåller – vanliga är akrylat, polyuretan, silikon eller MS-polymer (modifierad silan-polymer) [Carlstedt Sylwan, 2002]. Till de fogmassor som kan innehålla ftalater som mjukgörare hör bl a polysulfid, PUR, akryl och MS-polymer [Hoffmann, 1996; Nilson m fl, 2004]. Beroende på vilken marknad och vilka massor fogentreprenörer eller leverantörer av fogmaterial har fokuserat på, ser försäljningen av olika typer av fogmassor för utomhusbruk olika ut. Någon nämner silikon, andra butylbaserade och en tredje MS-polymer. Trots att några företag tagit bort PUR-massorna ur sortimentet p g a ”miljöskäl”, tros PUR-baserade fogmassor, tillsammans med MS-polymer, idag vara de två totalt dominerande produkterna för fogning av fasader [Funcke, 2006]. Björn Funcke uppskattar att så gott som alla PUR-massor innehåller ftalater som mjukgörare, medan 75-80% av MS-polymermassorna är ftalatfria. DBP återfinns ofta i PUR-baserade produkter som används för injekteringssyfte i tunnlar, avloppssystem och byggnader [Vägverket, 2000]. Ftalaten är inte kovalent bunden i massan och kan därför urlakas om massan kommer i kontakt med rinnande vatten. Man har vid ett tunnelbygge i Norge sett att av den totalt använda mängden DBP, kunde 0,3% urlakas och spridas till vattnet [Sverdrup m fl, 2000; Vik m fl, 2000]. Det fogskum som användes för detta ändamål innehöll 50% (w/w) DBP, men andra massor kan innehålla 20-30% ftalater [Carlstedt Sylwan, 2000; ECB, 2004]. En genomgång av miljödeklarationer och annan varuinformation gällande fogmassor, visar att produkterna som marknadsförs idag innehåller 5-30% mjukgörare i form av DIDP och DIDP. En dansk undersökning av halten tillsatser i fogmassor, visade att av de fyra ftalater som studeras i detta projekt återfanns DBP (3,2%) och DIDP (32%) i akryl- och MS-polymermassor [Nilson m fl, 2004].

DBP, DEHP, DINP och DIDP ingår alla, i olika omfattning, som mjukgörare i fogmassor [ECB, 2001, 2003a, 2003b, 2004]. Studeras produktregistret för produkttyperna ”fogmassor” samt ”tätningsmedel, kitt” under åren 1992-2004 [KemI, 1992-2004], ses att

fördelningen av de fyra ftalaterna är närmare 50% för DIDP, ca 43% för DINP samt 2% för DBP och ca 5% för DEHP. Observera att dessa siffror gäller användningen i all slags fogmassa och tätningsmedel och inkluderar t ex också de som ingår i fordon. Siffrorna för EU under mitten av 1990-talet fördelar sig på ett annorlunda sätt – 11 kton DEHP, 1 kton DINP samt 0,5 kton DIDP [ECB, 2001, 2003a, 2003b]. Enligt Funcke [2006] har fogbranschen i Sverige varit en självsanerande marknad, där man tidigt fasat ut användningen av ”svarta ftalater”, såsom DBP och DEHP. Idag dominerar DINP och DIDP som mjukgörare i dessa produkter. DEHP och DBP har inte använts i större omfattning sedan mitten av 1980-talet enligt Funcke, men finns, p g a den långa livstiden för fogmassor, kvar i många byggnader.

Det finns ingen fastställd statistik över hur stor andel av den totala mängden fogmassa som innehåller ftalater. Samtal med branschfolk samt uppgifter från Produktregistret har därför fått ligga som underlag för antaganden gällande fördelningen av olika ftalater i fogmassor.

För att beräkna emissioner av ftalater från fogmassor har följande antagits:

- emissionen av ftalater från fogmassor ser likadan ut som emissionen från mjuka plastmaterial (se kapitel 3.2.3.)
- fogmassor antas vara 1,5 mm tjocka, vilket ger omvandlingsfaktorn 1 (se Tabell 9) (denna tjocklek antas, på samma sätt som för plast, m a p att de ursprungliga beräkningarna enligt Pastuska [1988] är anpassade för ett material som är 1,5 mm tjockt)
- 75% av alla utomhusfogar är av PUR- eller MS-polymerbas. 1/3 av dessa är av MS-typ och 2/3 är PUR-baserade
- 20% av MS-polymermassorna innehåller ftalater, medan 90% av PUR-massorna gör det. Detta ger att 50% av alla fogmassor innehåller ftalater
- 20% av alla ftalater i fogmassor är ”övriga ftalater” och innefattar alltså inte DBP, DEHP, DINP eller DIDP
- Produktregistret visar att fördelningen av ftalater i fogmassor har sedan 1992 fördelat sig inbördes enligt DBP:DEHP:DINP:DIDP 2:5:43:50, dock antas gamla fogar där DBP och DEHP var vanliga ftalater finnas kvar i många byggnader
- alla dessa data leder till att den genomsnittliga fördelningen ftalater i fogmassor antas vara enligt: DBP 2,5%, DEHP 5%, DINP 15% samt DIDP 17,5%

Emissionen av ftalater från fogmassor beräknas enligt:

$$emission_{plast} \times (procentuell \cdot användning / 100) \times omvandlingsfaktor \quad (6)$$

→ emission [g/m^2·år]

Emissionsfaktorerna för plast går att finna i Tabell 8.
För exempelvis DEHP blir emissionen:
$1{,}463 \times (5/100) \times 1 \rightarrow 36{,}58$ mg/m^2·år
Övriga beräknade emissionsfaktorer finns i Tabell 13.

Tabell 13. *Beräknade emissionsfaktorer för ftalater, nonylfenol och nonylfenoletoxilater från fogmassa* [a].

	Emission (1,5 mm) [g/m^2·år]	Användning [%]	Emissionsfaktor [mg/m^2·år]
DBP	3,952	2,5	99
DEHP	1,463	5	73
DINP	0,7788	15	117
DIDP	0,7776	17,5	136
NF/E	$232 \cdot 10^{-9}$	50	$116 \cdot 10^{-6}$

[a] Emissionsfaktorn är korrigerad för den procentuella användningen av de olika ftalaterna i fogmassor, samt antagandet att endast 50% av fogmassor innehåller ftalater som mjukgörare eller NF/E.

Även NF/E återfinns som en mindre beståndsdel i fogmassor som en rest från tillverkningen av bindemedlet [Nilson m fl, 2004; Andersson, 2006]. Halten NF/E i fogmassa är okänd, men i en dansk undersökning av fogmassor uppvisade en massa en NFE-halt på 8% (w/w) [Nilson m fl, 2004]. Detta kan dock inte ses som ett representativt värde, eftersom endast en massa innehöll dessa mängder NFE. Eftersom inga flera data om förekomsten och halten NFE i fogmassor har hittats, antas att emissionen av dessa ämnen ser lika ut som emissionen från plast. Beräkningar av utsläppt mängd nonylfenol från materialet finns beskrivet under avsnittet för emissioner från plast (se kapitel 3.2.3.). Ekvation (2) används därför för att beräkna emissionen av NF/E ur fogmassor, trots att den är anpassad efter NF-emission från PVC-plast.

Halten NF/E tros vara lägre än den halt som analyserats i Danmark och antas därför vara 1% i den färdiga produkten (ingen referens). Sätts tjockleken på fogen till 1,5 mm (h = 0,15 cm) och $D = 1{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^2/s, ger det att M (se ekvation (2)) för ett år är:

$$M = 4 \times \sqrt{\frac{1{,}9 \cdot 10^{-24}}{\pi \cdot 0{,}15^2}} \times \sqrt{31536000} = 1{,}16 \cdot 10^{-7} \text{ eller } 1{,}16 \cdot 10^{-5}\ \%$$

En kvadratmeter fogmassa som är 1,5 mm tjock, antas väga 2000 g (se kapitel 3.2.2.). Med en startkoncentration på 1% och en reduktion på $1{,}16 \cdot 10^{-5}$% för NFE per år blir den årliga emissionen per kvadratmeter enligt ekvation (5):

$$\left(1{,}16 \cdot 10^{-7}\right) \times (1/100) \times 2000 = 0{,}232\ \mu\text{g/m}^2\cdot\text{år eller } 232\ \text{ng/m}^2\cdot\text{år}$$

Endast 50% (ingen referens) av all fogmassa antas innehålla och emittera NFE, vilket ger en årlig emission för alla fogmassor enligt:

$0{,}5 \times 232$ ng/m^2·år = 116 ng/m^2·år (se Tabell 13).

3.2.6. Betong

Nonylfenoletoxilat förekommer i mycket små mängder i vissa luftporbildande betongtillsatsmedel [Togerö, 2004; Sandahl, 2006]. Luftporbildare adderas för att skapa en mer beständig betong i klimat där materialet utsätts för omväxlande köld- och töväder [Ramachandran, 1995]. Luftporbildarna hjälper till att skapa mycket små bubblor som

kan pressas samman något och på så sätt reducera påfrestningen på materialet vid frysning. Det finns idag inget förbud mot användningen av NFE inom betongindustrin, men enligt tillsatsmedelsindustrin upphörde användningen av nonylfenoletoxilat i luftporbildare i mitten av 1990-talet [Sandahl, 2006]. Detta påstående verkar dock inte stämma, då det finns företag som fortfarande marknadsför luftporbildare innehållande dessa substanser [Miljövarudeklaration SikaAer-5, Sika]. Enligt Produktregistret användes så sent som år 2004 0,27 ton alkylfenoler och alkylfenoletoxilater inom betongindustrin i Sverige [Andersson, 2006]. Även om användningen upphört i Sverige de senaste åren, får man anta att huvudparten av det förråd av betong som finns i samhället idag, kan innehålla NFE som luftporbildare.

Luftporbildare introducerades på 1930-talet och majoriteten av den utomhusbetong som används idag innehåller dessa additivt, särskilt i områden där risken för minusgrader är överhängande. Alla betongprodukter innehåller dock inte dessa additiv, då de har ett så lågt vattencementtal att de klarar frostproblematiken utan frysa sönder [Sandahl, 2006]. Detta gäller bl a betongplattor, kantsten och betongrör. Däremot kan betong innehållande NFE återfinnas i vägbeläggning, broar, garage- och balkongplattor, loftgångar, väggelement, samt andra bärande eller stödjande konstruktioner i betong.

Laktester

Vid Chalmers har tidigare undersökts hur mycket av tillsatsmedlen som lakas ur betong [Togerö, 2004]. För NFE gjordes ett tillgänglighetstest (availability test), som visar hur mycket av en utvald komponent som kan lakas ur från ett malt material, exponerat vid icke naturliga förhållanden (Standard NEN 7371). Efter 24 timmar visade testen att ca 20-30% av de tillsatta etoxilaterna urlakats. Man såg också att trots att det är etoxilat som tillsätts betongen, var halten nonylfenol hög i lakvattnet. Detta kan vara ett resultat av att NFE har omvandlats till NF i den alkaliska miljön i cementfraktionen. Enligt Togerö [2006] finns det inga andra kända undersökningar som visar halten urlakad NFE ur betong. De branschfolk Åsa Andersson talat med för substansflödesanalys av alkylfenoler [2006], påstår att de siffror Togerös försök uppvisar är alldeles för höga. Bristen på andra data gör dock att Togerös data kommer att ligga som underlag för vidare beräkningar.

Antaganden för att överföra data från laboratorieförsök till verkliga förhållanden

För att kunna översätta siffrorna från laktesten till urlakning per tidsenhet, måste vissa antaganden göras. Inget diffusionstest har gjorts för NFE, varför de data som framkommit från tillgänglighetstestet måste översättas m h a de data man fått för andra substanser. I de försök som utförts är provet omgivet av vatten och urlakningen kommer därför att vara väsentligt snabbare än i verkligheten, då ytan exponeras för regn under mer begränsad tid, samt att exponeringen av utomhuskonstruktioner endast sker på en sida.

Togerö har i sin avhandling använt en matematisk modell för att ”översätta” data från laboratorieförsök, till resultat mer nära verkligheten. Laktiden korrigeras med en faktor som beror av provets tjocklek i förhållande till den verkliga betongkonstruktionens tjocklek, enligt följande:

$$t \approx t_{\exp}\left(\frac{L}{L_{eq}}\right)^2 \qquad (7)$$

där

t	=	laktid i verkligheten [h]
t_{exp}	=	laktid i experiment [h]
L	=	tjocklek på betongkonstruktion [m]
L_{eq}	=	motsvarande tjocklek av prov [m]

Togerö anger [2006] att NFE kan antas ha liknande egenskaper som tallolja, för vilka diffusionstest gjorts [Togeroe, 2006]. Tillgänglighetstesten visar att urlakning av talloljor ligger runt 17% av den tillsatta mängden, vilket är något lägre än den för NF/E, som ligger mellan 20 och 30%. Då dessa resultat är storleksmässigt jämförbara, antas diffusionen för NF/E likna den för talloljorna. Diffusionstesten visade i sin tur att 6,7% av talloljorna urlakades efter 30 dagars test. Det antas därför att runt 7% av NF/E urlakas vid liknande test.

Beräkning av urlakad mängd NFE
Togerö har satt L_{eq} = 0,0089 m, samtidigt som L antas vara 0,10 m, vilket ger faktorn $(L/L_{eq})^2$ = 126. Ett dygns laktest motsvarar alltså 126 dagars lakning i verkligheten, medan 30 dagars försök motsvarar drygt tio år. Under tio år kommer alltså ca 7% av den tillsatta mängden NFE att lakas ur materialet. För att underlätta beräkning, antas att lika stor mängd NFE urlakas varje år.

Enligt Sandahl [2006] utgör en typisk dosering av luftporbildande tillsatsmedel 0,1 % av cementvikten, vilket motsvarar 0,4 kg tillsatsmedel per kubikmeter cement, vilken i sin tur väger 2400 kg. Tillsatsmedlet i sig borde innehålla << 1% NFE, d v s att halten NFE maximalt borde vara 0,004 kg per 2400 kg cement. En kubikmeter betong innehåller ca 350 kg cement, vilket ger en NFE-mängd på ca 0,6 g per kubikmeter betong.

En konstruktion som är 10 cm bred och har en yta på 1 m^2, bör, enligt Sandahls beräkningar, innehålla 0,06 g NFE. Detta ger att, vid 7% urlakning, avges 4,2 mg NFE under en tioårsperiod. Vid antagandet att urlakningen är lika stor varje år, ger det 0,42 mg emitterad NFE per kvadratmeter betong och år.

Skulle tjockleken på konstruktionen (L) antas vara 0,20 m istället för 0,10 m, motsvarar 30 dagars laktester ca 40 års ”naturlig” urlakning. Om samma antagande som ovan görs för urlakningen, kommer ca 0,2 mg NFE att emitteras från materialet varje år. Det är mer troligt att de betongkonstruktioner som antas vara källor för NFE i dagvatten, har en tjocklek på 200 mm, snarare än 100 mm, varför emissionen för NFE ur betong sätts till 0,2 mg/m^2·år i SEWSYS.

3.2.7. Generellt om fordon och trafik

Man har länge känt till att en majoritet av de föroreningar som påträffas i dagvatten hänger samman med användningen av fordon och aktiviteter runt dessa, såsom parkering och underhåll, samt att dessa föroreningar är starkt associerade med den partikulära fasen i dagvatten [Pitt m fl, 2000]. Källor relaterade till fordonsanvändandet innefattar både vägmaterial och däckanvändning, men även fordonen i sig kan ses som en stor källa till många föroreningar i vägmiljön [Gustafsson, 2001]. Till föroreningar från fordon hör främst spill från vätskor, såsom drivmedel och oljor, avgaser, bilvårdsprodukter, samt slitage och korrosion. Vi börjar med att reda ut denna del, och fortsätter sedan med utsläpp från vägmaterial, däck och parkeringsplatser.

3.2.8. Fordon

Fordonsindustrin konsumerar ca 7,5% av den totala mängden använd plast inom Europa [APME, 1999a]. Nästan tio viktprocent av en bil, eller runt 105 kg, kan idag bestå av olika plaster. Många delar består av både mjuk och hård PVC och mängden PVC i en bil kan ligga runt 16 kg [ECB, 2001]. PVC återfinns både på insidan och utsidan av fordonen – på instrumentpanelen, i airbags och armstöd, kablage, dörr- och sidoskydd, stötfångare, vindrutetorkare och bilunderreden [Greenpeace, 2003; ECVM, 2006]. Ftalater återfinns även i andra fordonskomponenter, såsom lim, fogmassor, spackel, lack och färg, samt i vissa bilvårdsprodukter [Johansson m fl, 2000]. Den sistnämnda tros dock inte vara en källa av större betydelse [Ahlbom, 2006]. Även den presenning som används på lastbilars släp innehåller ftalater. Dock har det inte gått att finna några specifika referenser om detta, men kommande beräkningar av emissionen antas inbegripa denna källa.

Trots att den största användningen för ftalater eller PVC inte är inom fordonssektorn, räknar OSPAR att bilunderreden är den största diffusa källan inom EU för DIDP till ytvatten [OSPAR Commission, 2006]. 1994 räknade man med att ca 14,5 kton DIDP användes inom EU för just denna produkt [ECB, 2003b]. Denna siffra var 7,7 kton för DINP, samt 7 kton för DEHP under 1997 [ECB, 2001, 2003a]. Inga data finns för DBP.

Till Danmark importeras årligen ca 1 kton ftalater i mjuk PVC i bilar, varav 200 ton används till underreden [Nielsen m fl, 2000]. Utsläppet av ftalater från bilar tros ligga mellan 2-10 ton per år [Miljø- og Energiministeriet, 1999]. Jämförs dessa siffror med andelen bilar i Sverige (ca 1,9 miljoner personbilar i hela Danmark under 2005 [Statistikbanken, 2006b] jämfört med 4,1 miljoner i Sverige [Statens institut för kommunikationsanalys, 2006a]), kan det samlade utsläppet av ftalater från bilar ligga mellan 4,3-21,6 ton per år. I en skrift utgiven av Kemikalieinspektionen och Naturvårdsverket, befaras att utsläppet av ftalater från bilar kan vara så högt som 38 ton per år [Kolare, 1996]. Denna siffra kan idag vara lägre p g a minskad användning av PVC-baserad underredsmassa [Greenpeace, 2003; Fischer, 2006].

Nonylfenol kan användas som råvara vid framställning av additiv inom bränsle- och oljeindustrin [Gjessing m fl, 1984; Ahlbom m fl, 1992; ECB, 2002]. Nonylfenol och nonylfenoletoxilater används båda vid sammansättningen av olika additivpaket, som sedan blandas i smörjmedel eller bränsle. Denna blandning säljs sedan till allmänheten för användning i fordon. När additiven adderats till den slutgiltiga produkten är halten NF/E mycket låg. I produktdatablad för fordonssmörjmedel från bl a Preem kan man se att ”alkylerad fenol” tillsätts i mindre kvantiteter (<4%), vilken substans det rör sig om är dock konfidentiellt. Kontakt med flera av producenterna för dessa produkter har inte gett vidare information, eftersom det oftast krävs kemisk expertis för att ge denna typ av information, samtidigt som man är förtegna om att lämna ut data om produktinnehåll.

NF/E återfinns också i den färg som används för att lacka bilar, samt i bilvårdsprodukter, såsom biltvättmedel/bilschampo, avfettning, bilpolish och vax, samt fälgrengörare [Johansson m fl, 2000; ECB, 2002]. Olika plastkomponenter kan också innehålla mindre mängder NF/E.

Användningen av ftalater och NF/E i fordon är svår att uppskatta, eftersom Produktregistret oftast inte uttrycker inom vilka branscher de olika plasterna, färgerna och detergenterna används. Dock finns det flera studier, både från Sverige och Danmark, som visar på hur mycket ftalater och NF/E som släpps ut vid en biltvätt. I Tabell 14 redovisas resultaten som utsläppt mängd [mg] substans per tvätt. De halter som uppmätts i biltvättar tros härstamma från bilkomponenter, bilvårdsprodukter, tvättmedel, atmosfäriskt nedfall samt smuts från vägar [Nielsen m fl, 2000].

Biltvätt får ses som en värsta tänkbara situation, eftersom de ämnen som finns på bilens yta aktivt avlägsnas med hjälp av tvättmedel, borstar och högt tryck på tvättvattnet. De mängder som uppmätts i dessa undersökningar kommer troligtvis aldrig att uppnås vid regnfall på bilarna vid normal användning. Bristen på andra data leder dock till att dessa resultat får ligga som underlag till beräkningarna av utsläppt mängd substans per bil och kilometer.

Tabell 14. *Uppmätta mängder ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater vid biltvätt.*

[mg/bil·tvätt]	**Vikelsøe, 1998**	**Paxeus, 1996**	**Nielsen, 2000**
DBP	10	28-33	2,18
DEHP	16	95-130	16,77
DINP	38	e.a [a]	1,51
DIDP	e.a.	e.a.	e.a.
NF	20	65-150 [b]	e.a.
NFE kort[c]	0,03 (NFDE)[d]	e.a.	8,87
NFE lång[e]	e.a.	e.a.	7,11

[a] *Ej analyserat;* [b] *Personbilar;* [c] *Kortkedjiga nonylfenoletoxilater, mono- eller di-;*
[d] *Nonylfenoldietoxilat;* [e] *Långkedjiga nonylfenoletoxilater*

Paxéus [1996] tror att den nonylfenol som detekterats i undersökningen till större del härstammar från rengöringsmedlen som används för fordonstvätten, medan ftalaterna inte är produktrelaterade utan har sitt ursprung i den oljiga smuts som fastnat på fordonen. De etoxilater som finns i tvättmedel är långkedjiga, men kan i avloppssystemen brytas ned till kortkedjiga etoxilater och nonylfenol [Nielsen m fl, 2000]. De nonylfenoler som påträffats i tvättvattnet är troligtvis metaboliter från rengöringsprodukter innehållande NFE. Vidare antar Paxéus att de halter nonylfenol som uppmättes härstammade från tvättmedlet använt för personbilar. Detta medel användes dock inte för lastbilar, vars utsläpp också mättes. Lastbilar antas ge upphov till tio gånger högre föroreningsmängder, och mängden utsläpp per bil blir därför en tiondel av det som uppmättes från lastbilar, d v s 0,03-0,07 mg/bil.

Eftersom de data som finns om ftalater och NF/E i vatten från biltvättar är väldigt sparsamma, måste vissa antaganden göras. I de undersökningar som gjorts, kan ses att DEHP är den ftalat som detekteras vid flest analyser och oftast även i högst koncentrationer. Undersökningarna är gjorda 1996, 1998 respektive 1999, varför det kan förväntas en något annorlunda fördelningen mellan ftalaterna idag. Enligt OSPAR och Risk Assessment för ftalaterna [ECB, 2001, 2003a, 2003b; OSPAR Commission, 2006] var fördelningen i mitten på 1990-talet 2:1:1 mellan DINP, DIDP respektive DEHP för användning till bilunderreden. Enligt Produktregistret [Ljung, 2006] är DINP den absolut dominerande ftalaten inom tillverkning, handel och underhåll av motorfordon idag. Användningen av DEHP inom dessa kategorier är numera försumbar. Detta borde till viss del speglas i urlakningen från bilar och därmed även uppmätta halter i miljön. Med tanke på att medelåldern för en bil i Sverige idag är 9,1 år [Myhr, 2006], borde det på våra vägar finnas många nyare bilar där DEHP inte längre är den dominerande ftalaten. Användningen av DBP har varit ganska konstant de senaste tio åren [KemI, 1992-2004], varför utsläppsmängderna av denna ftalat tros ligga inom samma område idag.

Mängden förorening från varje bil (se Tabell 14) multipliceras med antalet biltvättar per bil och år, vilket i Sverige ligger runt 20 gånger [Nielsen m fl, 2000]. Med dessa fakta som underlag antas att utsläppen per år blir enligt Tabell 15.

Om mängden utsläppt ftalat per bil summeras fås emissionen 1,5 g ftalat/bil·år, vilket ligger inom det i Danmark uppskattade värde på mellan 1 och 6 gram ftalater/bil·år [Nielsen m fl, 2000]. Det är troligt att utsläppen från bilar vid körning, som detta gäller, ligger i den nedre delen av det i Danmark uppskattade intervallet, eftersom stora delar av den totala föroreningen släpps ut i biltvättar och i miljön runt vägarna, som atmosfäriska föroreningar eller partiklar runt vägbanan. För att konvertera dessa framräknade resultat till utsläpp per kilometer, divideras utsläppt mängd per år med medelantalet körda kilometer per bil och år i Sverige, vilket är 14 240 km [Statens institut för kommunikationsanalys, 2006b]. Dessa resultat, som finns i Tabell 15, kommer att användas som indata till SEWSYS. Utsläppet av ftalater vid körning blir, för hela Sveriges personbilpark (4,1 miljoner), strax över 6 ton per år.

Tabell 15. *Antagen mängd ftalater samt nonylfenoler och dess etoxilater vid biltvätt, utsläppt mängd per år samt per bil och körd kilometer.*

Emission		DBP	DEHP	DINP	DIDP	NF/E
per tvätt	[mg]	10	20	30	15	0,1
per år	[mg]	200	400	600	300	2
per km	[µg]	14	28	42	21	0,14

3.2.9. Vägmaterial

Icke-avgasrelaterade partiklar i trafikmiljöer uppkommer till stor del p g a slitage av vägbeläggningen, vars största orsak i Sverige är användningen av dubbdäck [Gustafsson, 2001]. Den bortslitna vägbeläggningen uppgick år 1999 till ca 110 000 ton per år och minskar för varje år p g a ändrade egenskaper hos och användning av dubbdäck, i kombination med mer beständiga vägar [Gustafsson, 2003]. I Sverige används betong som beläggningsmaterial på mindre än 1% av det nationella vägnätet [Vägverket, 2006]. Inga uppgifter om hur mycket betong det finns på vägar och gator i Stockholm har påträffats, varför detta utesluts som en betydande källa till de undersökta föreningarna. Asfalt är det överlägset mest använda beläggningsmaterialet på svenska vägar. Asfalt utgörs till 95% av stenmaterial och till resterande 5% av bitumen, som framställs genom destillation av råolja [Gustafsson, 2003; Andersson m fl, 2006]. Mindre mängder av tillsatsmedel kan också förekomma för att förbättra asfaltens egenskaper. De företag som anlägger asfalt [Persson, 2006; Ulmgren, 2006] påstår att de själva inte tillsätter några kemikalier i asfaltsmassan, utan att om detta sker, sker det hos bitumenleverantörerna. Enligt uppgift från miljöansvarig hos en av Europas större leverantörer av bitumen [Ekström, 2006], förekommer varken nonylfenoler eller ftalater i företagets bitumenproduktsortiment. Ftalater har aldrig förknippats med asfalt och bitumen, medan det under några på åttiotalet gjordes försök att använda nonylfenoletoxilat i dammbindningsemulsioner. Totalt salufördes man runt 200 ton av emulsionen. Detta torde dock vara en obetydlig källa jämfört med andra material. Sakkunniga på VTI, Statens väg- och transportforskningsinstitut [Jacobsson, 2006; Kalman, 2006], har inte heller hört om några kopplingar mellan ftalater och asfalt eller bitumen. Eventuellt kan några mindre försök ha gjorts med ftalater, men man har inte sett någon generell användning och man finner det inte troligt att dessa ämnen återfinns i vägmaterialet.

I en svensk undersökning av lakvatten från deponier av använd asfalt [Norin m fl, 2004] kunde både DEHP och DBP detekteras. DBP har i experiment använts i bitumen för att undersöka dess inverkan på materialets egenskaper [Zielinski m fl, 1995]. Det är dock okänt om dessa resultat lett till en verklig användning av DBP i bitumen. Vid sökning i diverse databaser efter information om detta, kunde ett flertal patent där man satt till ftalater i bitumen hittas. Det finns dock inget som säger att dessa patent sedan lett till användning av liknande produkter. Detta gäller även för NF/E, där igen indikation, förutom ett antal patent, finns för att nonylfenoler eller dess etoxilater har använts som tillsats i eller kan ha lakats ut från vägbeläggningsmaterial.

Det finns dock en möjligt att de ftalater som detekterats i lakvattnet i ovan nämna undersökning [Norin m fl, 2004], härstammar från föroreningar på själva asfalten, som i sin tur spridits från fordonsrelaterade material, såsom oljor, plaster och andra fordonskomponenter. Returasfalt samt gummigranulat från uttjänta gummidäck kan ibland inblandas i asfalt i mycket liten skala [Andersson m fl, 2006]. Om dessa material är förorenade med ftalater eller NF/E kan det ge upphov till att substanserna sprids vidare när den nya vägbanan nöts bort. Detta borde dock vara en mycket ringa källa – tillsatser av gummi ligger t ex under en promille i den färdiga asfalten [Jacobsson, 2006]. Ungefär 10-30% av den producerade asfaltmassan består idag av återvunnen asfalt, som kan innehålla en mindre mängd trafikrelaterade föroreningar [Klint, 2001; Andersson m fl, 2006; Jacobsson, 2006]. Det finns dock inga källor som visar om detta ger upphov till en spridning av ftalater eller NF/E i miljön.

Även polymerer tillsätts i små mängder för att göra asfaltsmassan mer beständig och lättarbetad [Nynäs, 2003; Andersson m fl, 2006; Jacobsson, 2006]. Några av de vanligaste polymererna är SBS (styren-butadien-styren) samt EVA (etylenvinylacetat). Det är dock inte känt att dessa polymerer ska innehålla några ftalater eller NF/E. Det finns en möjlighet att det finns rester av ftalater eller NF/E från tillverkningen av polymererna, men inga halter som är kända. Eurobitume [Southern, 2006], vilket är den organisation som representerar Europas bitumentillverkare, har inte heller några uppgifter om att ftalater eller NF/E ska ha använts som additiv i bitumen.

Det har dock visats att den färg som används för markeringar på vägbanan kan innehålla ftalater. Färgen är av termoplastisk typ och innehåller bindningsmedel i form av hartser, mjukgörare, gummi och plast [Gustafsson, 2001]. Vägmarkeringar utsätts för mekanisk nötning från trafiken, men kan också brytas ned av UV-ljus, temperatur och regn [Lindgren, 1998]. Innehållet av ftalater eller NF/E i vägmarkeringar och -färger är inget som bokförs eller noteras av Vägverket, vilket gör att man där inte kan tillhandahålla information om detta [Johansson, 2006b; Lindgren, 2006; Lindström, 2006]. En av de producenter av vägfärg som kontaktats [Johansson, 2006a], svarar att varken nonylfenol eller ftalater tillsätts deras produkter. Företagets råvaruleverantörer anger att de inte heller tillsätter dessa ämnen. Hur användningen ser ut historiskt kan Björn Johansson [2006] inte svara på, men nämner att om de använts tidigare är chansen stor att detta material nu är bortslitet från vägarna och inte längre någon intressant källa för ftalater eller NF/E.

Det finns alltså lite som tyder på att själva vägbeläggningen är en källa av betydelse för spridningen av ftalater och NF/E till dagvatten. Däremot kan detta material agera som transportör av andra ämnen från vägarna [Lindgren, 1996]. De studerade föreningarnas fysikaliska och kemiska egenskaper säger att dessa ämnen gärna vill binda till partiklar, varför de förväntas återfinnas på ytan på vägrelaterade partiklar. Beroende på partiklarnas storlek, men även väder och vind samt vägens omgivning, transporteras partiklarna olika långt och kan antingen hamna på vägbanan, i vägens närområde eller spridas som luftföroreningar [Klint, 2001].

3.2.10. Däck

Det årliga däckslitaget i Sverige beräknas ligga en tiopotens lägre än mängden bortsliten beläggning och uppgår alltså till ca 10 000 ton per år [Gustafsson, 2001]. Större delen av materialet hamnar på marken nära vägarna, varifrån det sedan spolas sedan bort med nederbörd. Däck består till ca 85% av gummiblandning, som varierar med däckets användning. Blandningen består upp till 60% av gummipolymer, men även förstärkningsmedel, mjukgörare, åldringsskydd och ett antal andra tillsatser [Ahlbom m fl, 1994]. Resterande 15% av däcket är textil och stål. Slitaget från däck varierar bl a med fordonstyp, däckets materialegenskaper, körbeteende samt väderlek och väglag [Gustafsson, 2003]. 5% av slitaget består av luftburna partiklar, 1% av gaser och resterande 94% av icke luftburna partiklar [Gustafsson, 2001]. Partklar från däck kommer, p g a sin storlek, snabbt att deponeras och utgör ingen större källa till föroreningar i luften [KemI, 2003].

Det är möjligt att gummidäck innehåller både ftalater och NF/E i mindre mängder [Ciesielski, 1999]. Ftalater, främst DBP men även DEHP, används som mjukgörare inom gummitillverkning [Chien m fl, 2003; Sarasa m fl, 2006]. Mjukgörare tillsätts i låga halter, främst för att minska viskositeten hos det icke förädlade gummit [Rogge m fl, 1993]. Mjukgörande estrar, dit ftalater hör, används oftast i nitril-, kloropren- och klorsulfonerat polyetylengummi, vilka alla används inom bilindustrin [Bhowmick m fl, 1994]. Alla de undersökta ftalaterna används, enligt Produktregistret, inom gummitillverkningsindustrin i Sverige [KemI, 1992-2004]. Det finns dock ingen däcktillverkning i Sverige, vilket betyder att ftalaterna används till andra gummiprodukter.

Enligt en rapport utförd av OSPAR [2003] används oktylfenol inom däcktillverkning för att öka klibbigheten hos gummit samt för att förbättra vidhäftningen mellan olika gummilager under vulkaniseringen. Inom EU används upp emot 98% av all oktylfenol till gummidäckstillverkning. Den maximala koncentrationen 4-tert-oktylfenol har beräknats till 0,3%, eller 3000 mg/kg, i gummidäck. I Risk Assessment för nonylfenol [ECB, 2002], nämns det att ämnet används inom gummidäckstillverkning, men inga halter rapporteras.

Uppgifterna om ftalaternas förekomst i gummi som används för bildäck går dock isär. I en stor produktstudie av gummidäck, utförd av KemI under 1990-talet [Ahlbom m fl, 1994], nämns varken ftalater eller NF/E som beståndsdelar i däck. En av författarna till rapporten hävdar att deras erfarenhet säger att det inte tillsätts ftalater i bildäcksgummi och att de ftalater som används inom gummiindustrin troligtvis ingår i andra gummiprodukter [Ahlbom, 2006]. Tommy Edeskär [2006], som forskar på användningen av uttjänta däck inom väg- och vattenbyggnad, påstår dock att dessa substanser inte tillsätts aktivt, men att de finns som rest efter all sorts gummiframställning. Halten ftalater i gummigranulat är mycket låg och ofta under detektionsgränsen.

Tabell 16. *Innehåll av ftalater, nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i gummigranulat, samt mobiliseringsgraden av dessa ämnen från matrisen [Thale m fl, 2004].*

	Innehåll	**Mobiliseringsgrad**
	[mg/kg]	[%]
DBP	1,6 - 3,9	0,081 - 0,097
DEHP	3,9 - 29	0,024 - 0,027
DINP	57 - 78	0,003 - 0,005
DIDP	<1	e.a
4-n-nonyfenol	$<5 \cdot 10^{-3}$	e.a.
iso-nonylfenol	1,120 – 21,6	0,003 - 0,005
4-t-oktylfenol	$49,8 \cdot 10^{-3}$ – 33,7	0,011

SGF, Sveriges Gummitekniska Förening, har hänvisat vidare kontakt med kunniga inom gummibranschen i Sverige. Alla kontakter [Andreasson, 2007; Gustavsson, 2007; Levin, 2007] anger att varken ftalater eller NF/E tillsätts i det gummi som används till fordonsdäck, däremot kan dessa ämnen eventuellt förekomma i andra gummityper. ETRMA (European Tyre and Rubber Manufacturers' Association) skickade runt en förfrågan till sina medlemmar, som svarade att inga ftalater används inom däcktillverkning [Leenaers, 2006].

Få undersökningar visar om det förekommer detekterbara halter ftalater eller NF/E i däck, däremot har återanvända däck granskats m a p dess kemikalieinnehåll. Luften i en anläggning där gummidäck strimlades uppvisade detekterbara halter av både DBP och DEHP [Chien m fl, 2003]. Kemikalieinnehållet i konstgräs som tillverkas av gummigranulat av uttjänta däck har rönt stor uppmärksamhet i Norge. DBP, DEHP och DINP detekterades med halter överstigande detektionsgränsen 1 mg/kg (se Tabell 16) [Thale m fl, 2004]. Vid laktester av gummigranulatet detekterades även DIDP i ett av proverna. Både 4-tert-oktylfenol och iso-nonylfenol kunde också detekteras i halter långt över 50 µg/kg. Varken ftalaterna eller alkylfenolerna är kemiskt bundna till gummipolymeren och kan därför förväntas lakas ur materialet [KemI, 2006a]. Från resultaten av laktesterna i den norska undersökningen kunde man dock konstatera att de organiska ämnena uppvisar låg mobilitet från gummigranulaten (se Tabell 16) [Thale m fl, 2004]. Även i Edeskärs rapport [2004] kan man läsa att urlakning av fenoler och andra organiska ämnen, såsom PAH:er, är låg från detta material. Edeskär [2006] antyder att spridningen från gummidäck till övervägande del sker via partiklar och inte genom urlakning. Hur mycket av de ingående substanserna i gummit som sedan är biotillgängliga eller tillgängliga för analys, finns inga uppgifter om.

Gustafsson [2007] anger att de halter ftalater som påträffats i den norska undersökningen är så låga, att de inte kan ses som en tillsats. Ftalaterna kan däremot vara en kontaminering, men inget som sätts aktivt till gummimassan. Gustafsson hävdar också att det kan finnas en möjlighet att de nonylfenoler som påträffats, är en rest från tillverkningen. Trots att flera experter inom branscher hävdar att dessa ämnen inte tillsätts i gummidäck, vittnar Edeskärs undersökningar om att NF/E kan lakas ur använda däck. Därför får de halter nonylfenoler som detekterats i norska Byggforsk undersökning

[Thale m fl, 2004], stå som underlag för indata om däckemissioner i SEWSYS. Halten nonylfenol i gummidäck antas vara 13 260 µg/kg, eller 13,26 mg/kg, vilket är medelvärdet av halterna som detekterades i Thales undersökning. I en rapport rörande kemikalier i gummitillverkningen [Naturvårdsverket, 1995], nämns att ftalater används som mjukgörare vid vulkningsprocessen, bl a för att modifiera gummimaterialets konsistens och friktionsegenskaper. Det uppges dock inte om ftalaterna används inom just däcktillverkningen. Mjukgörarna binds inte kemiskt till gummipolymeren och tros därför inte omvandlas i samband med vulkningen. Utdrag ur Produktregistret för år 1990 (bilaga till nämnd rapport) visar att det inom gummiindustrin användes drygt 1,3 kton ftalater, varav 900 ton DOP eller DEHP, 20 ton DBP samt 291 ton DIDP. Eftersom ftalater har påvisats i Thales [2004] undersökning, samt att dessa ämnen används inom gummiindustrin, antas halten ftalater i gummidäck vara ett medelvärde av de halter Thale uppmätt, vilket är 2,9 mg DBP/kg däck, 18,6 mg DEHP/kg samt 67,5 mg DINP/kg. Inga data om att DIDP används inom däckindustrin eller om dess förekomst i däck har funnits, och halten antas därför vara 0.

3.2.11. Parkeringsplatser

En bil står parkerad i genomsnitt 90% av tiden, vilket gör parkeringsplatser till potentiella källor för fordonsrelaterade föroreningar. Det har i flera undersökningar konstaterats att parkeringar och platser för fordonsservice är de områden där man uppvisat högst detektionsfrekvens och koncentration för några organiska föroreningar [Pitt m fl, 1995; Pitt m fl, 2000]. Dessa platser är extra utsatta för spill och läckage av bil(vårds)produkter, samt avgasemissioner från många startande fordon. Det finns dock få undersökningar gjorda som visar föroreningen på en parkeringsyta och de flesta visar uppmätta halter luftburna föroreningar, samt metall- och PAH-koncentrationer. Inga undersökningar beträffande spridningen av NF/E eller ftalater från dessa ytor har hittats i litteraturen.

Möjlig spridning av NF/E och ftalater på parkeringsplatser kan härstamma från urtvättning av bilvårdsprodukter i samband med nederbörd, urlakning och emission från fordonskomponenter samt dropp i form av smörjmedel och oljeläckage. Man har bl a sett att VOCs (flyktiga organiska ämnen) på parkeringsytor främst återfinns i olja och fett, sot och andra partiklar [Lopes m fl, 2000]. Hälften av den använda mängden motorolja ”försvinner” under användandet, antingen via avgaser till luften, eller genom spill på vägbana, parkeringsplatser eller vid fordonstvätt [Thörnelöf m fl, 2001]. Oljans viskositet minskar vid ökad temperatur, varför läckaget är störst då motorn är varm samt under sommaren [Ahlbom m fl, 1992].

Läckage av olja kan vara betydande på parkeringsytor. Enligt rapporten ”Föroreningsbelastning till sjön Trekanten” [Larm m fl, 1999], uppskattas 2/3 av läckaget av motorolja sker under körning och 1/3 under parkering. Uppskattningsvis är läckaget 80 g/bil·år för stillastående bilar. Man vet dock inte hur mycket som spolas bort med dagvattnet, eftersom de mindre molekylerna i oljan kan binda till bitumen i asfalten [Westlin, 2004].

Tabell 17. *Antagen emission ftalater, nonylfenoler och etoxilater per parkeringsruta och år.*

	Emission [mg/parkeringsruta·år]
DBP	200
DEHP	400
DINP	600
DIDP	300
NF/E	$2 \cdot 10^{-3}$

Det finns ingen information om det sker någon nedbrytning eller annan omvandling av additiven i oljan under dess användning. I EU:s risk assessment [ECB, 2002] påstås det att produkten (nonylfenoletoxilat) effektivt förstörs under användning. Det anges dock inte huruvida etoxilaten bryts ned till nonylfenol. Jan Ahlbom, Länsstyrelsen Västra Götaland [2006], har tidigare arbetat med flöden av och innehållet i smörjmedel. Han tror inte att NFE bryts ned under användandet av produkten, eftersom det är stabila ämnen som dessutom ska bibehålla sin funktion i produkten.

NFE i oljor agerar som dispergeringsmedel, vars halt i den färdiga oljan ligger runt 5% [Ahlbom m fl, 1992]. Det finns ingen information om hur stor andel av smörjmedlen som innehåller NF/E och enligt Ahlbom [2006] är det svårt att få tag på dessa data, eftersom de som säljer additiven ofta inte själva har den informationen, samtidigt som det är en sluten bransch som vill hålla på sekretessen. Ahlbom tror att eftersom det får anses som en konservativ bransch, har användningen av NFE inte fasats ut, som i många andra produkter, då de är användbara kemikalier som dessutom är stabila och billiga att använda. Därför antas 50% (ingen referens) av alla motoroljor innehålla NFE. Detta ger, om läckage per bil är 80 g/år:

$$80 \times 0{,}05 \times 0{,}5 = 2 \text{ g NFE/bil·år}$$

Andelen ftalater som härstammar från motorolja anses vara obetydlig [Ahlbom, 2006], och den största källan tros vara plastkomponenter på bilen. I brist på data rörande parkeringsplatser, antas spridningen av ftalater från denna källa vara lika stor som spridningen från bilar per år, se Tabell 5.

Sammanfattningsvis antas att de NFE som ansamlas på en parkeringsplats härstammar från spilld motorolja, medan ftalaterna sprids från plastkomponenter. Indata till SEWSYS blir enligt Tabell 17.

3.2.12. Övriga mänskliga aktiviteter

Alla föroreningar kan inte förväntas härstamma till fullo från byggnadsmaterial eller trafik, utan även den övriga mänskliga aktiviteten som sker i ett område antas kunna ge upphov till en mängd föroreningar. Ftalater förekommer i en rad produkter som dagligen används utomhus; skosulor och andra skodelar, stövlar, textiltryck, regnkläder, leksaker, barnvagnar och förpackningar [Hoffmann, 1996; Miljø- og Energiministeriet, 1999;

Larsen m fl, 2000; ECB, 2001, 2003a, 2003b; Skårup m fl, 2003; ECB, 2004; PVC Forum, 2006]. NF/E kan spridas från bl a plaster, kosmetika, papper och tryckfärg, textilier, kontorsprodukter och rengöringsmedel [Larsen m fl, 2000; ECB, 2002; Andersson, 2006]. Skosulor är bland de tio mest betydande diffusa källorna för ftalater i miljön [ECB, 2001, 2003a, 2003b]. Andra källor av betydelse inom denna kategori antas vara regnkläder och stövlar (ftalater), leksaker (ftalater), samt cyklar (NF/E i avfettningsmedel, smörjolja och andra produkter för vård, ftalater och NF/E i däck). Mycket av det skräp som hamnar på marken, såsom plast och papper, kan också innehålla de studerade föreningarna.

Enligt EU:s Risk Assessment för ämnena DEHP, DINP och DIDP [ECB, 2001, 2003a, 2003b], användes vid mitten till slutet av 1990-talet 40 kton, 8,3 kton respektive 15,8 kton per år för tillverkning av skosulor. Eftersom skor förväntas ha en livstid på fem år, samtidigt som användningen av ftalater har skiftat sedan 90-talet, antas fördelningen mellan de olika ämnena vara annorlunda idag. Data från Produktregistret särskiljer inte användningen av mjukgörare i plast för olika produkter, däremot har man i Danmark analyserat fördelningen av ftalater till olika produktgrupper. De finns två utredningar gjorda, som uppvisar något varierande resultat, se Tabell 18.

Jämförs de mängder ftalater som används inom sko-, kläd- och leksaksprodukter, med de mängder som används i bilar, som antas vara en betydande källa, ser man att dessa grupper har potential att vara stora källor till ftalater i dagvatten beroende på hur de används. Den totala användningen i Sverige antas vara större än i Danmark, p g a högre invånarantal, dock förväntas fördelningen mellan olika produkter vara lika.

Föroreningar kopplade till ”aktivitet” beräknas per person, där bl a skräp som slängs, samt användning av cykel, leksaker, kläder, skor och stövlar innefattas. Detta är en bred

Tabell 18. *Användningen av Σ-ftalater i Danmark, uttryckt i ton, fördelat på olika produktgrupper.*

Användningsområde	**Användning i ton**		
Regn- och arbetstyg	110	182	164
Textiltryck	15	52	29
Skor	80	80	80
Stövlar	140	140	140
Leksaker	380	244	180
Bassänger	i.u.[a]	484	450
Påsar och säckar	i.u.	-150	1
Väskor, baggage	320	320	320
Papper och papp	i.u.	256	294
Bilar	*1000*	*1000*	*565*
Golv och tapeter	*2000*	*306*	*294*
Referens	Miljø- og Energi-ministeriet, 1999	Skårup, 2003 (siffror för 2000)	Skårup, 2003 (siffror för 2001)

[a] *Ingen uppgift.*

Tabell 19. *Antagna utsläpp av Σ-ftalater från övriga mänskliga aktiviteter.*

Källa	Emission [mg Σftalat/person·år]
Skosulor	230
Regnkläder, textilier	125
Övriga källor	200
Summa:	**555**

grupp av källor, där man inte vet hur stor andel som används utomhus eller hur stor emissionsfaktorn är för vardera produkt, varför uppskattningen av spridningen är mycket grovt beräknad.

Hur stor mängd ftalater som sprids från utomhusaktiviteter beror av hur mycket tid som tillbringas utomhus. Den vuxna befolkningen i Sverige spenderar mindre än en timme per dag utomhus, medan barn är utomhus ca en timme [Faskunger, 2006; Jansson, 2006]. Av mängden aktiv transport under ett år står resor för gång och cykel för 12%, vilket har potential att sprida föroreningar av betydande kvantitet. I EU:s risk assessment för DEHP, DINP och DIDP [ECB, 2001, 2003a, 2003b] antas det totala utsläppet av dessa tre ämnen från skosulor till ytvatten utgöra ca 85 ton per år inom EU. Vid den tiden för rapportens publicering hade EU ca 370 miljoner invånare. Detta ger ett utsläpp på ca 230 mg ftalat/person·år.

Emissionen av ftalater till luft, vatten och tvättvatten från regn- och arbetstyg, antas ligga mellan 1-1,3 ton per år i Danmark [Miljø- og Energiministeriet, 1999]. Detta motsvarar nästan 200-250 mg ftalat/person·år (5,3 miljoner invånare år 2000) [Statistikbanken, 2006a]. Hur stor del som går till tvättvatten anges dock inte, varför hälften antas avlägsnas denna väg. Att stövlar brukas en mindre del av året än andra skor, större delen av leksakerna förväntas användas inomhus, samt att nötningen av dessa produkter inte kan jämställas med nötning av sulor, gör att spridningen av ftalater från vardera av dessa källor antas vara mindre än den från skosulor. En uppskattning är att alla resterande ftalat-källor bidrar lika mycket tillsammans som spridningen från regn- och arbetstyg, d v s ca 200 mg/person·år. De antagna utsläppen från ftalater sammanfattas i Tabell 19.

Eftersom spridningen från aktiviteter förmodas vara från produkter med relativt kort livslängd, antas fördelningen mellan de olika ftalaterna likna fördelningen enligt Produktregistret för de senaste fem åren. Registret anger att den ungefärliga fördelningen mellan övriga ftalater, DBP, DEHP, DINP och DIDP är 25%, 0%, 15%, 35% respektive 25%. Användningen tillsammans med summamängden för ftalater som beräknats i Tabell 19, har använts för att beräkna emissionen av ftalater från aktiviteter, se Tabell 20.

De mängder NF och NFE som används i de potentiella källorna för denna kategori, förväntas vara mycket lägre än ftalaterna. Utsläppet NF och NFE per person och dag har undersökts i gråvatten (bad-, disk- och tvättvatten) i Stockholm [Palmquist m fl, 2005; Almqvist m fl, 2006]. De uppmätta mängderna (se Tabell 20) tros härstamma främst från rengöringsprodukter. Eftersom ingen information om utomhusanvändningen av produkter innehållande NF och NFE finns, antas utsläppet utomhus vara 4% (d v s 1/24) av det som

Tabell 20. *Uppmätta mängder 4-nonylfenol (4-NF) och nonylfenoletoxilat (NFE, blandade etoxilater) i gråvatten.*

	Mängd	Referens
	[mg/person·dag]	
4-NF	0,3	Palmquist, 2005
4-NF	0,1	Palmquist, 2005
4-NF	0,12	Almqvist, 2006
NFE	0,28-2,7	Palmquist, 2005
NFE	0,073-0,13	Palmquist, 2005
NFE	0,25-0,99	Almqvist, 2006

Tabell 21. *Emission av ftalater samt nonylfenoler och nonylfenoletoxilater från övrig mänsklig aktivitet.*

	Användning	Emission
	[%]	[mg/person·år]
DBP	0	0
DEHP	15	83
DINP	35	194
DIDP	25	139
NF/E	-	17,5

härstammar från gråvatten. De främsta källorna för dessa ämnen utomhus antas vara cyklar, fönster- och annan tvätt, samt plast.

Den genomsnittliga halten nonylfenol i dessa undersökningar är ca 0,2 mg 4-NF/person·dag och ca 1 mg NFE/person·dag. Detta ger ett utsläpp på 73 mg 4-NF/person·år respektive 365 mg NFE/person·år. Antas det att emissionen utomhus är 4% av detta (se ovan), blir emissionen 2,92 mg 4-NF/person·år och 14,6 mg NFE/person·år. Summan NF/E som emitteras per person och år sätts till 17,5 mg. De totala utsläppen av ftalater, nonylfenoler och nonylfenoletoxilater från aktiviteter sammanfattas i Tabell 21.

3.3. Analysresultat

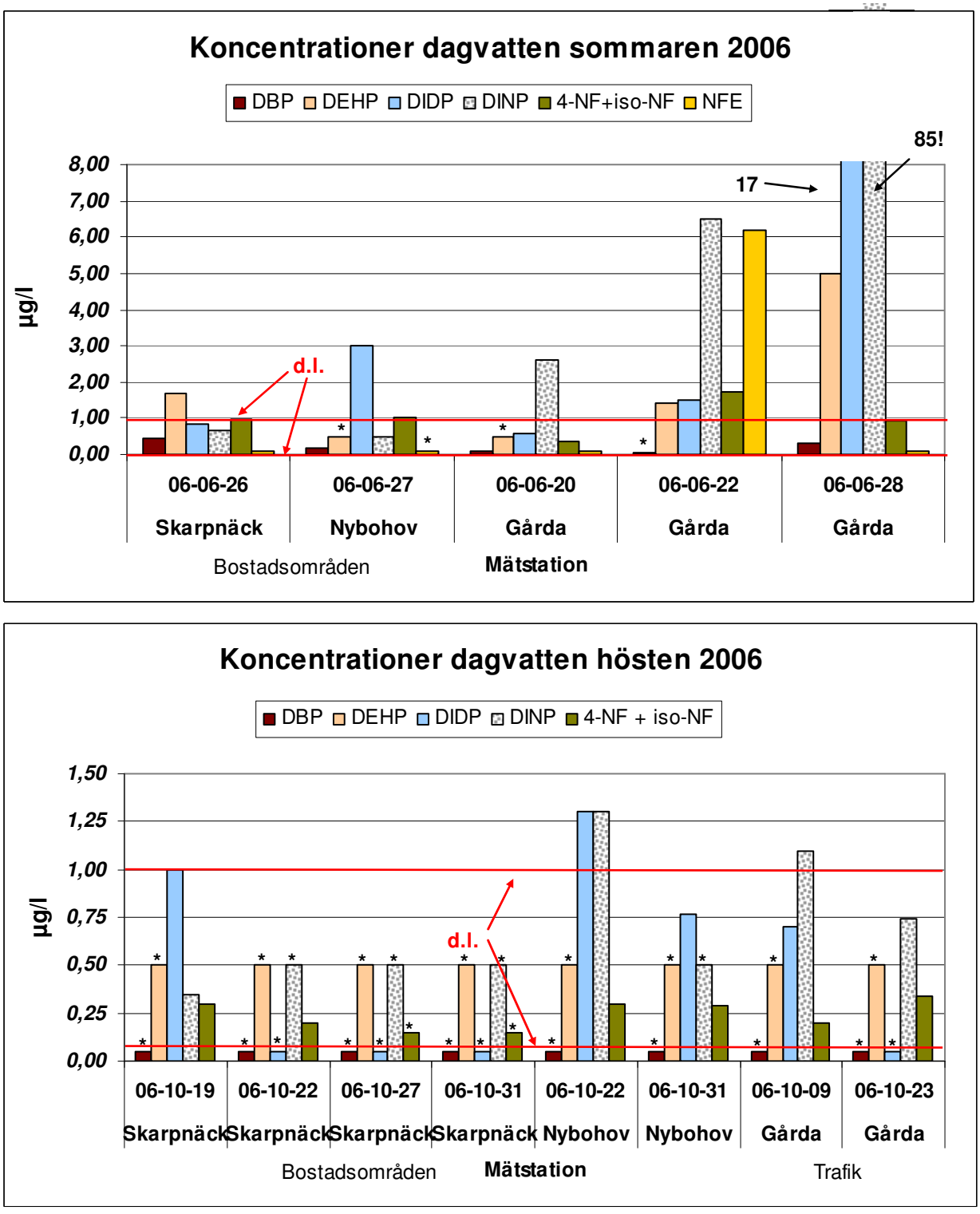
Resultatet från samtliga kemiska analyser utförda på dagvatten i Nybohov, Skarpnäck och Gårda, samt sediment från Gårda redovisas i Tabell 3-5, Bilaga 2. Antalet analyser är relativt få – 17 dagvattenprover och fyra sedimentprover – varför resultaten endast ger indikationer på föroreningstrender. Dessutom ligger koncentrationerna oftast nära eller under detektionsgränsen för analysmetoden, varför mätosäkerheten blir stor och resultaten svårtolkade. Analysresultaten har också använts som indata för den fugacitetsmodellering som utförts på sedimentationsanläggningen för dagvatten i Gårda, se kapitel 3.4.

3.3.1. Uppmätta koncentrationer i dagvatten

Sommar
På grund av att maj månad och början av juni var onormalt torra för årstiden kom mätningarna igång först i slutet av juni 2006. Det hade varit önskvärt att åtminstone en mätserie hade gjorts lite tidigare då halten föroreningar i dagvatten troligen sjunker med tiden/regnmängden under våren. Provningsjämförelsen som gjordes på dagvatten och dagvattensediment i Stockholm [Stockholm Vatten AB, 2006], tagna i början av februari 2006, visar halter av DEHP, NF och NFE som är i storleksordningen 2 ggr högre än för proverna tagna i detta projekt i juni. Dock bör noteras att dagvatten för provningsjämförelsen var tagna i andra områden i Stockholm än de som studeras i detta projekt. Hade mätningar utförts i samband med snösmältning och tidig vår hade halterna av samtliga ämnen förmodligen varit högre. I SEWSYS finns dock inte möjlighet att simulera snöfall och snösmältning, men en rekommendation för framtida studier är att komplettera med tidiga vårmätningar för att även fånga upp eventuella extremhalter.

I Figur 15 redovisas halter i dagvatten som uppmättes för de tre områdena under sommaren 2006. För DBP och NFE var halterna mycket låga i samtliga dessa prover. Dock ges en indikation på att halten DBP i bostadsområdena Skarpnäck och Nybohov var något högre än i trafikområdet Gårda, vilket kan förklaras med att denna ftalat används till stor del i bl a färger och limmer och andra produkter som återfinns i bostadsområden. Vid jämförelse mellan Skarpnäck och Nybohov var halterna i det först nämnda bostadsområdet högre med undantag för DIDP. För DEHP uppmättes den högsta halten i Gårda, men även i Skarpnäck var halten relativt hög. För DIDP uppmättes också den högsta halten, 17 µg/l, i Gårda och i Stockholm uppmättes högsta halten i Nybohov. DINP var det specifika ämne som uppmättes i allra högsta halter. I Gårda var halten DINP extremt hög, 85 µg/l, vid ett mättillfälle och där var också halten mycket högre än i bostadsområdena i Stockholm. För NF var halterna relativt lika för både Gårda och bostadsområdena i Stockholm.

Vad det gäller NFE var det endast ett prov i Gårda som visade på höga halter, dock är det svårt att dra slutsatser om halterna NF och NFE eftersom koncentrationerna i miljön antas vara låga i jämförelse med analysmetodens detektionsgräns. I Gårda utfördes tre provtagningar varav den sista hade allra högsta halter av samtliga ämnen. Då det sista regnet var det mest intensiva med störst regnmängd, kan detta vara en indikation på att de organiska föroreningarna behöver ihållande regn och höga vattenflöden för att transporteras till dagvatten.



Figur 15. *Koncentrationer av ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater i dagvatten i Skarpnäck och Nybohov i Stockholm samt Gårda, Göteborg, sommar och höst 2006. Observera de olika skalorna på axlarna. (d.l. = detektionsgräns = 1,0 µg/l för DEHP; övriga = 0,1 µg/l; förutom NFE = 0,2 µg; * innebär <d.l. – halva detektionsgränsen rapporteras) .*

Höst
Genomgående var halterna mycket lägre, 2-135 ggr, i höstproverna än de som uppmättes under provtagningarna i juni, se Figur 15. Samtliga halter låg under eller nära detektionsgränsen för de analyserade ämnena. Under denna provtagningsperiod uppmättes de högsta halterna DIDP och DINP i bostadsområdet Nybohov. I Skarpnäck var halterna av de organiska föroreningarna mycket låga eller under detektionsgränsen i samtliga prover. Halterna i Gårda var inte lika dominerande under hösten, detta kan tänkas bero på att trafikens emissioner har tvättats ut under något av de många regn som föll över Göteborg under hösten. Troligtvis är detta förklaringen till att de flesta prover från alla områden under denna mätserie uppvisade så låga koncentrationer ftalater och NF/E. Under hösten föll generellt också större regnmängder. Eftersom samlingsprover från hela provtagningstillfället analyserades, kan stora regn som gav mycket dagvatten ha lett till att föroreningsmängderna späddes ut av de stora vattenvolymerna. Då alla halterna var under detektionsgränsen, redovisas inga resultat för NFE i Figur 15.

NF-halterna var i alla prover mycket nära eller under detektionsgränsen. För NF antyds dock en trend att den relativa halten var något högre i bostadsområdena och för NFE att trafiken kan ha varit en mer betydande källa.

Analysen av de filtrerade proverna från Gårda (se Tabell 4, Bilaga 2) visade för vissa ämnen högre halt än de prover som ej filtrerats, vilket tyder på att kontaminering kan ha skett i samband med filtreringen. Halterna DINP och DIDP var dock lägre i de filtrerade proverna, något som är logiskt då dessa ämnen är lipofila och binder till partiklar. Dock har det analyserande laboratoriet inte inkluderat alla partiklar i analysen, varför skillnaden i halter mellan filtrerat och ej filtrerat prov egentligen kan vara större än det som rapporterats.

Jämförelse med andra undersökningar
Det finns få undersökningar att jämföra uppmätta halter i dagvatten med, speciellt vad det gäller ftalaterna. Några danska undersökningar [Boutrup m fl, 2001] har visat på högre halter DEHP (1,3-60 µg/l) och DBP (<0,5-1,6 µg/l) än vad som uppmättes i detta projekt. Den högre halten DEHP beror troligtvis på när testerna utfördes, eftersom denna ftalat tidigare användes i högre kvantiteter. I den screening av alkylfenoler som skett i Skåne [Rosqvist, 2003], uppmättes låga halter i nivå med dem som uppmätts i Stockholm och Göteborg. Inga referenser har hittats för DINP och DIDP, varken i dagvatten eller sediment.

3.3.2. Relativ sammansättning av ftalater, nonylfenoler och etoxilater i dagvatten

I Tabell 22 redovisas den procentuella sammansättningen av ftalater och nonylfenoler i några utvalda prover tagna i juni och oktober 2006. I proverna från Skarpnäck dominerade DEHP, 26-36 %, och DIDP, 18-53 %. För Nybohov och Gårda dominerade DIDP, 41-56 % respektive 47-79 %, i samtliga prover, vilket speglar dagens höga användning av dessa mjukgörare. Nybohov har under 2000-talet genomgått en större

Tabell 22. *Relativa sammansättningen (%) av ftalater [a], nonylfenoler och dess etoxilater[b] i dagvattenprover tagna i juni och oktober 2006.*

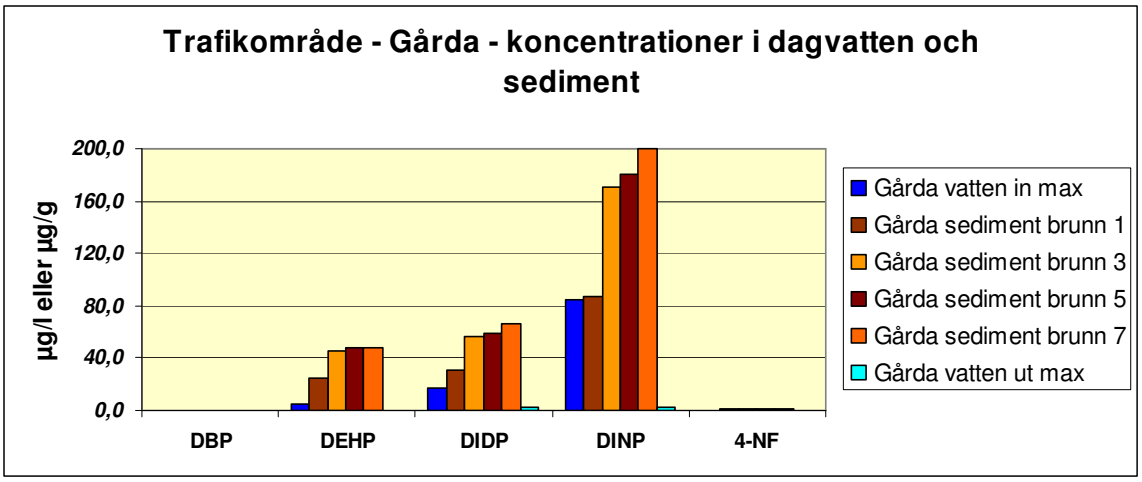
	Trafik			**Bostadsområden**						
	Gårda					**Skarpnäck**		**Nybohov**		
	20/6	**22/6**	**28/6**	**9/10**	**23/10**	**26/6**	**19/10**	**27/6**	**22/10**	**31/10**
DBP %	2,9	0,53	0,28	2,1	3,7	9,5	2,6	4,3	16	3,7
DEHP %	13	15	4,6	21	37	36	26	12	16	37
DIDP %	15	16	16	30	3,7	18	53	72	41	56
DINP %	69	69	79	47	55	14	18	12	41	3,7
∑Ftalater [µg/l]	*3,8*	*9,5*	*108*	*2,4*	*1,3*	*4,8*	*1,9*	*4,2*	*3,2*	*1,4*
NF %	8,0	9,9	-	7,6	19	17	13	19	11	28
NFE %	2,4	57	-	-		1,7	-	1,9	-	-
∑NF+NFE [µg/l]	*0,44*	*9,9*	*-*	*0,30*	*0,44*	*1,1*	*0,40*	*1,1*	*0,40*	*0,53*
∑Ftalater +NF+NFE [µg/l]	*4,2*	*17*	*109*	*2,7*	*1,8*	*5,8*	*2,3*	*5,3*	*3,6*	*1,9*

[a] Beräknat som procentuell andel av ∑DBP+DEHP+DIDP+DINP; [b] Beräknat som procentuell sammansättning av ∑ftalater+NF+NFE.

renovering av takplåt, fönsterbleck m m, där koppar har bytts ut mot belagd plåt. Detta kan vara förklaringen till att man i detta område kunde se högre halter DINP och DIDP än i Skarpnäck, där äldre material innehållande DEHP kan dominera.

3.3.3. Uppmätta koncentrationer i sediment

I Gårda sedimentationsanläggning för vägdagvatten analyserades även sediment för halter av de organiska föroreningarna, se Figur 16. Resultaten för NFE redovisas ej, då halterna var lägre än metodens detektionsgräns. Halterna i sedimenten ökade genomgående för samtliga analyserade ämnen, från de lägsta halterna i brunn 1 till de högsta i brunn 7. Dessa resultat kan korreleras till andelen TOC, vatten och sedimentens partikelstorleksfördelning [Jacobsson m fl, 2005]. I första brunnen i Gårda var halten TOC lägst, vattenhalten högst och i denna brunn förekom också de största partiklarna. I den sista brunnen var partiklarna mycket mindre, halten TOC högre och vattenhalten lägre. De organiska föroreningarna binds mest effektivt till sediment med hög TOC halt, låg vattenhalt och det finns också en större aktiv bindningsyta på sedimentet i sista brunnen, vilket ger större möjligheter till inbindning av ftalater och NF/E.



Figur 16. *Koncentrationer av DBP, DEHP, DIDP, DINP och NF i sediment (µg/g) och ingående/utgående dagvatten (µg/l) i Gårda sedimentationsanläggning för vägdagvatten.*

Jämförelse med andra undersökningar
Under mitten av 1990-talet genomförde IVL en undersökning av ftalat-halter i sediment i ett antal vattendrag [Parkman, 1995]. Resultaten visade att varken DINP eller DIDP kunde detekteras. Sedimentprover från bl a Skåne [Rosqvist, 2003], Stockholm [Parkman, 1995; Remberger m fl, 2003; Sternbeck m fl, 2003] och Göta Älv [Parkman, 1995] visade på mycket lägre halter DBP, DEHP samt NF (dessa resultat presenteras bl a i Tabell 15 och 18, Bilaga 5) än vad som analyserats i detta projekt. Ingen av dessa referenser innehöll dock analys av dagvattensediment, vilket kan förklara skillnader i halter. En sedimentundersökning i Mölndalsån, Göteborg, visade vid några provtagningspunkter på mycket höga halter 4-nonylfenol (median 12 mg/kg TS, max 510 mg/kg TS) och DEHP (median 25 mg/kg TS, max 590 mg/kg TS) [SWECO VIAK, 2004]. De förhöjda halterna NF kan sannolikt kopplas till Akzo Nobels tidigare tillverkning av nonylfenol. DEHP har troligen använts av f d SOAB, Beckers färgfabrik, men även av Forbo Forshaga (golvtillverkare).

3.3.4. Relativ sammansättning av ftalater och nonylfenoler i sediment, Gårda

Studeras den relativa sammansättningen av ftalater i Tabell 23, ses att även i sedimenten var förekomsten av DINP dominerande med 61-64%, därefter DIDP (21-22%) och DEHP (15-17%). DBP fanns i betydligt mindre andel, 0,096-0,21%. Det går också att se en antydande trend att DINP, som är mest lipofil, återfanns i högst halt i sista brunnen. DEHP, och särskilt DBP, som är mer lågmolekylära än DINP och DIDP, påträffades i lägre halter i sista brunnen. Brunnarna tömdes i slutet av 2003 [Pettersson, 2007], sedimentet visar därmed sammansättningen av de olika ftalaterna under de senaste åren. Det kan med resultaten från sedimentprovtagningen därför dras slutsatsen att ftalaterna DINP och DIDP har fått stor spridning i miljön under 2000-talet.

Andelen NF var lägre i sedimentet än i vattenproverna, vilket kan förklaras av att ämnet har relativt sett högre vattenlöslighet än ftalater, men en förklaring kan också vara att NF

Tabell 23. *Relativ sammansättning (%) av ftalater [a] och nonylfenoler [b] och andra kemiska parametrar i Gårda dagvattensediment från trafik i juni 2006.*

	Brunn 1	Brunn 3	Brunn 5	Brunn 7
DBP %	0,21	0,15	0,14	0,096
DEHP %	17	17	17	15
DINP %	22	21	21	21
DIDP %	61	62	63	64
∑ftalater [µg/g]	*143*	*272*	*287*	*314*
NF %	0,55	0,48	0,49	0,41
∑ftalater +NF [µg/g]	*144*	*274*	*289*	*316*
∑alifater C_8 - C_{35} [µg/g]	*1720*	*3528*	*3671*	*3391*
Organisk halt % [c]	*5,3*	*8,2*	*12,3*	*14,5*
Partikelstorlek [mm] [c]	*92% > 0,074*	-	-	*94% < 0,074*
Torrsubstans %	*71*	*59*	*55*	*52*

[a] Beräknat som procentuell andel av ∑DBP+DEHP+DIDP+DINP; [b] Beräknat som procentuell andel av ∑ftalater+NF+NFE; [c] Värden från prover tagna 2004 [Jacobsson m fl, 2005].

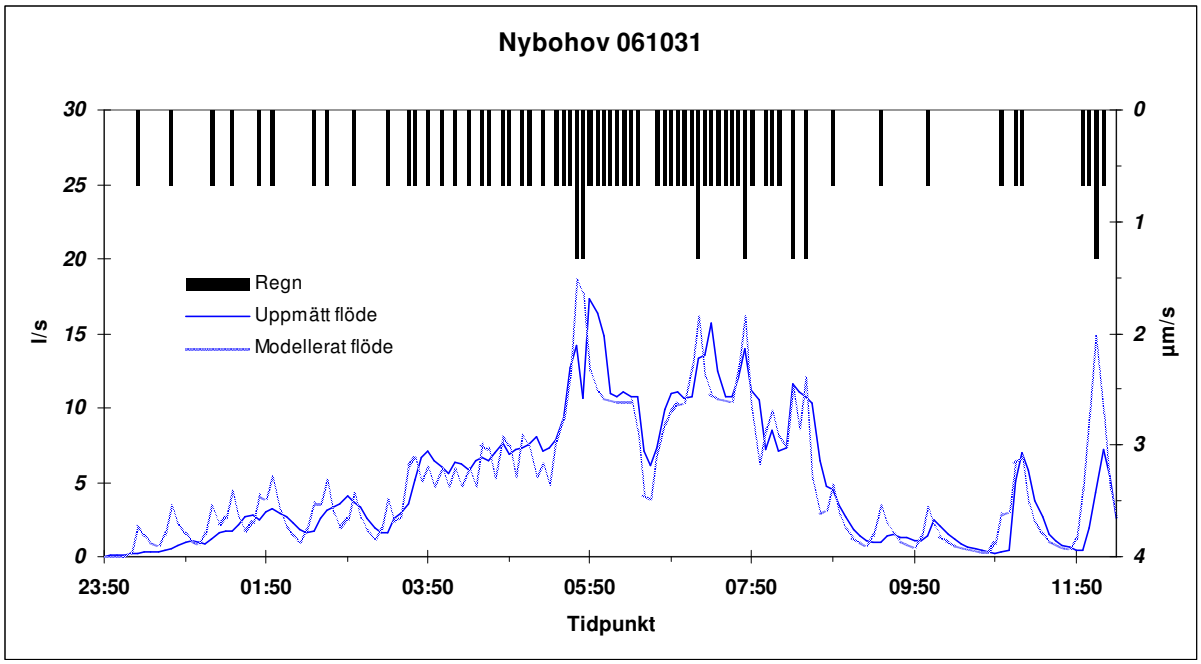
analyserades med en mindre känslig metod. Sammansättningen på alifaterna C_8-C_{35}, som har uppmätts i extremt höga halter 1,72-3,67 mg/g (~ 0,2-0,4 % av sedimenten), visade i den s k oljescreeningen att merparten bestod av motorolja.

3.4. SEWSYS-modellering

3.4.1. Kalibrering av avrinningen

Den avrinningskoefficient, φ, som gett bäst överensstämmelse med avrunnen volym skiljer sig för Nybohov och Skarpnäck avrinningsområde. För Nybohov definierades ett högre φ än i Skarpnäck, vilket tyder på att förlusterna från nederbörd till avrunnet dagvatten är lägre i Nybohov. Detta är rimligt eftersom det fallna regnet har färre möjligheter till infiltration och absorption p g a högre andel hårdgjorda ytor i Nybohov. Detta område har också något större marklutning, vilket kan ge högre avrinning samt att takavvattningen i Nybohov sker direkt till dagvattensystemet. Avrinningskoefficienten varierade också något för de olika regntillfällena, beroende på regnets intensitet.

Efter att avrinningskoefficienten kalibrerats med den totala avrunna volymen, jämfördes simulerade och uppmätta värden för att kontrollera hur bra SEWSYS simulerar avrinningen. I Figur 17 visas modellerad respektive uppmätt hydrograf för ett regn som provtagits i Nybohov i oktober. Figuren visar att SEWSYS skapat en hydrograf som stämmer bra överens med uppmätta värden. Tidigare kalibrering av avrinningen i SEWSYS har visat att modellens simulerade flöden överensstämmer bra med observerade värden [Ahlman, 2006]. Tyvärr fanns det inte möjlighet att göra samma jämförelse i Skarpnäck, eftersom endast totala volymer kunde mätas där.



Figur 17. *Uppmätt respektive modellerad hydrograf för regn i Nybohov 061031.*

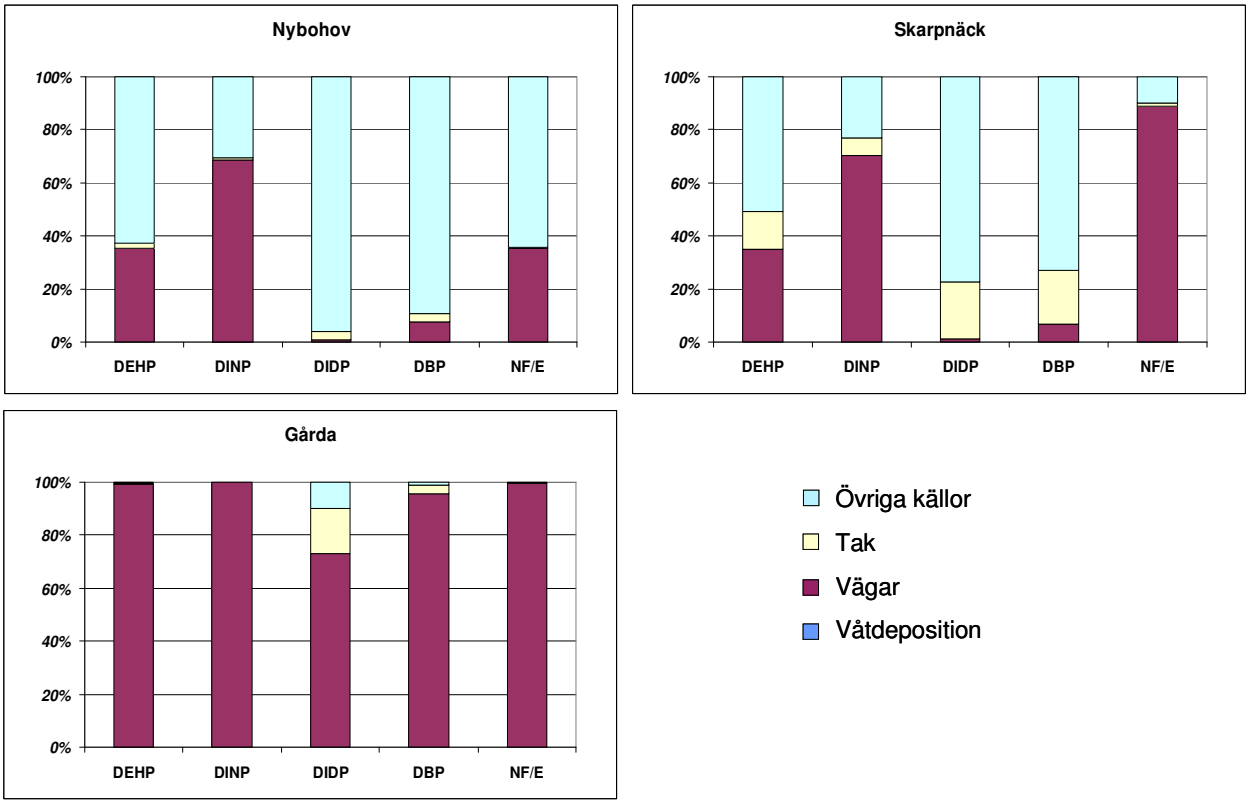
Kalibreringen av avrinningen i Gårda gav inte lika goda resultat som Nybohov och Skarpnäck avrinningsområde. Simulerade och observerade volymer avvek i några fall väldigt mycket, vilket kan bero på flera felkällor. En trolig orsak är att man tidigare i Gårda-anläggningen observerat ett konstant inläckage av grund- och markvatten till ledningssystemet, vilket ger ett förhöjt flöde gentemot enbart dagvattnet [Jacobsson m fl, 2005]. Detta inläckage, eller basflöde, har dock identifierats vid några av regntillfällena och använts i simuleringen. Resultaten från dessa simuleringar har visat på volymer och flödesvariationer som överensstämmer med uppmätta värden.

3.4.2. Simulering och kalibrering av föroreningsmängder och -halter

För att se hur bra SEWSYS kan simulera föroreningshalter i dagvattnet, har de simulerade värdena jämförts med uppmätta halter. Eftersom halterna ftalater och NF/E många gånger är mycket nära eller under detektionsgräns, har de högsta uppmätta värdena från varje område använts. Eftersom analyserade halter kan tänkas ha så stor osäkerhet, har de uppmätta halterna använts mer som ett rättesnöre vad gäller rimliga halter i dagvatten.

De simulerade mängderna ftalater och NF/E skilde sig stort mellan Nybohov och Skarpnäck. I Skarpnäck var halterna närmare tio gånger högre än i Nybohov. En förklaring till detta kan vara att det i Skarpnäck finns större möjligheter till infiltration av avvattning, vilket innebär att föroreningarna hindras att spridas till dagvattensystemet.

Kvoten modellerad/mätt halt var genomgående högre i Skarpnäck än i Nybohov – i Nybohov var den modellerade halten 6-200 gånger högre än den uppmätta och i



Figur 18. *Procentuell fördelning mellan olika källkategorier i Nybohov, Skarpnäck respektive Gårda. Simulering före kalibrering av SEWSYS-modellen.*

Skarpnäck mellan 140 och 1 000 gånger högre. I båda områdena var kvoterna högst för NF/E, DBP samt DINP. Kvoterna i Gårda var mycket höga för alla ämnen, utom DIDP. Detta resultat beror på att DIDP inte antas finnas i däck, vilket är en mycket stor källa till övriga ämnen i Gårda.

Vidare användes denna introducerande simulering för att utröna vilka de mest betydande källorna är i respektive avrinningsområde. I Figur 18 finns den procentuella fördelningen mellan olika källor presenterad för Nybohov, Skarpnäck respektive Gårda.

I Nybohov är dominerande källor vägar och övriga ytor, dit däck och fordonskomponenter respektive lackad/målad/belagd plåt och parkeringsplatser hör. På vägarna bidrar däckslitaget med över 95% för DEHP, DINP, DBP och NF/E. Från övriga ytor sker störst emission av ftalater från lackad/målad/belagd plåt, medan parkeringsplatser är största källan till NF/E. Liknande mönster kan ses för källfördelningen i Skarpnäck, med undantaget att förekomsten av belagd takplåt är större här och därmed också emissionen från takytor. I Gårda dominerar föroreningar från däck totalt, följt av en liten belastning från plastbehandlad plåt.

För att se om de beräknade emissionsfaktorerna är sannolika, jämfördes det totala föroreningsbidraget från källan med dess utbredning i avrinningsområdet. Bland annat kan man se att parkeringsplatserna utgör en relativt stor källa för NF/E i Skarpnäck, trots att de är få till antalet. Kvoten modellerad/mätt halt är högst för NF/E, vilket är det ämne

som har högst utsläpp mängd per parkeringsplats, i alla områden. Detta visar på att emissionsfaktorerna för p-platser bör ses över.

Däckslitaget är en annan källa som enligt simuleringen bidrar med stora mängder ftalater och NF/E, trots att både Nybohov och Skarpnäck är områden med låg trafikbelastning. I Gårda, där trafiken och därmed förorening från däck är högst, stämmer modellerade halter mindre bra överens med analyserade halter. Eftersom emissionsdata för däck baserats på endast en undersökning, samt att personer kunniga inom branschen anger att varken ftalater eller nonylfenoler används vid produktion av gummidäck, får dessa värden ses som mycket osäkra och en justering av dessa bör ske.

Simuleringen i SEWSYS visar att urlakningen av NF/E från betong står för mindre än en procent av den totala mängden NF/E i bostadsområdena, och är mycket låg i jämförelse med föroreningen från bilar och parkeringsplatser. I Gårda finns stora ytor betong, som därför är en relativt betydande källa till spridningen av NFE i detta område. Det finns i litteraturen endast en undersökning gjord för urlakning från betong som fått ligga som grund för beräkning av emissionsfaktorn för NFE från detta material. Tills vidare får därför utförda beräkningar av emissionen bestå, i brist på andra data.

Andra källor som antogs vara intressanta källor till NF/E och ftalater var hård och mjuk plast, fogmassor samt övrig mänsklig aktivitet. Simuleringsresultaten visar att mjuk PVC är en källa av relativ liten betydelse för det totala bidraget, dock förekommer detta material i mycket liten omfattning – något som tyder på att emissionen är hög per ytenhet. Vidare är fogmassor en annan källa av mindre vikt i alla undersökta områden, vilket är rimligt då förekomsten (ytan) är liten. Utsläppet från den mänskliga aktiviteten var mycket låg i alla områden, vilket är ett resultat av att det är uppskattat relativt få människor i rörelse i områdena, samtidigt som emissionsfaktorerna är mycket lågt värderade. I framtiden kan det vara av intresse att se över dessa faktorer, eftersom de baseras på mycket osäkra antaganden. Även bidraget från hård plast och våtdeposition var så lågt att de i dessa simuleringar kunde uteslutas som intressanta källor.

Enligt simuleringen ger lackad/målad/belagd plåt ett betydande bidrag till den samlade föroreningen, varför emission från denna källa, tillsammans med den från parkeringar och däck, vidare har granskats och eventuellt justerats med nya antaganden och beräkningar. De omräknade emissionsfaktorerna har sedan använts för att kalibrera modellen m a p föroreningsmängder. Nedan beskrivs vilka antagande som gjorts för att räkna om några av emissionsfaktorerna, samt resultat från simulering med dessa.

Däck

I brist på ytterligare undersökningar som visar på förekomsten av ftalater och nonylfenoler i däck, sattes emissionen av dessa ämnen till noll (0). Efter simulering med de nya emissionsfaktorerna sänktes utsläppet på vägar i de två bostadsområdena med nära 100% för både ftalaterna och nonylfenolerna, eftersom bidraget från fordon och torrdeposition tidigare var så små i jämförelse med däck. Den sammanlagda mängden ftalater sänktes med 35%, 70% samt 7% för DEHP, DINP respektive DBP. Bidraget från NF/E sjönk mer i Skarpnäck (90%) än i Nybohov (35%), där parkeringsplatser är största

källan. Kvoten modellerad/mätt halt sjönk mest för simuleringarna av Skarpnäck (bl a med 88% för NF/E och 34% för DEHP), eftersom antalet fordonskilometer och därmed bidraget från denna källa, är mycket högre än i Nybohov.

I Gårda minskade den totala mängden förorening med över 90% för DEHP, DINP, DBP och NF/E och simulerade koncentrationer för dessa ämnen låg hädanefter på mer rimliga nivåer – 2-8 gånger högre än uppmätta värden för DEHP, DINP, DIDP och NF/E. DBP-koncentrationerna var fortfarande ca 50 gånger högre än de som uppmätts.

Parkeringsplatser
Då utsläppet av främst NF/E, men till viss del även ftalater, är så högt från parkeringsplatser, har emissionsfaktorerna för alla ämnen setts över. Enligt litteraturen [Ahlbom m fl, 1992] kan NFE fungera både som dispergeringsmedel och detergent i motoroljor, men tillsätts då i olika halter. Sätts halten NFE i oljan till 2% istället för 5%, sänks mängden NFE som återfinns i läckt olja på en parkeringsruta från 2 (se kapitel 3.2.11.) till 0,8 g/år. Larm [1999] beräknade att mängden läckt olja är ca 80 g/år för stillastående bilar. Om man antar att p-platser inte alltid är upptagna, utan bara 50% av tiden (ingen referens), ger detta att 40 g olja kan läcka ut på parkeringsrutan. Dessa nya antaganden ger att utsläppet NFE per ruta och år blir 0,4 g, vilket är en sänkning av emissionsfaktorn med 80%.

Det är antaget att emissionen ftalater per parkeringsruta och år är lika stor som emissionen per bil i rörelse och år. Det är dock troligt att anta att, trots att en bil står parkerad 90% av tiden, bilar i rörelse genererar högre utsläppta mängder ftalater än parkerade bilar p g a nötning från sand, grus nederbörd etc. Om det antas att ftalatföroreningen från denna källa är 50% (ingen referens) av mängden från bilar i rörelse, blir emissionsfaktorerna 100, 200, 300 och 150 mg/parkeringsruta·år för DBP, DEHP, DINP respektive DIDP (se Tabell 5 och 24).

Simulering med de omräknade emissionsfaktorerna visade att justeringen av ftalaterna hade liten betydelse för den totala utsläppta mängden ftalater i alla områden. Mer angeläget var att justera emissionen av NFE, då denna mängd var mycket hög. Korrigeringen av NFE ledde till att den sammanlagda föroreningen sjönk med 50% i Nybohov, men endast 4% i Skarpnäck. I Gårda var förändringen för den totala föroreningsmängden ännu mindre, endast några tiondels procentenheter. Dessa skillnader beror på att antalet p-platser är mycket högre i Nybohov, och därför en mer betydande källa.

Lackad/målad/belagd plåt
Eftersom emissionen av främst ftalater från färg- eller plastbehandlad plåt är så hög, granskades emissionsfaktorerna för detta material. Först och främst antas att grundfärgen inte bidrar till emissionen av NF/E, utan endast det täckande lagret. Eftersom detta endast gäller emission från Plastisol (se kapitel 3.2.4.), blir den omräknade emissionsfaktorn för NF/E 0,7 ng/m^2·år, d v s en mycket låg halt.

Tabell 24. *Justerade emissionsfaktorer efter kalibrering.*

Källa	Enhet	DBP	DEHP	DINP	DIDP	NF/E
Lackad/målad/belagd plåt	mg/m^2·år	12	101	70	49	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$
Däck	ppm	0	0	0	0	0
Parkeringsplatser	mg/p-ruta·år	100	200	300	150	0,4

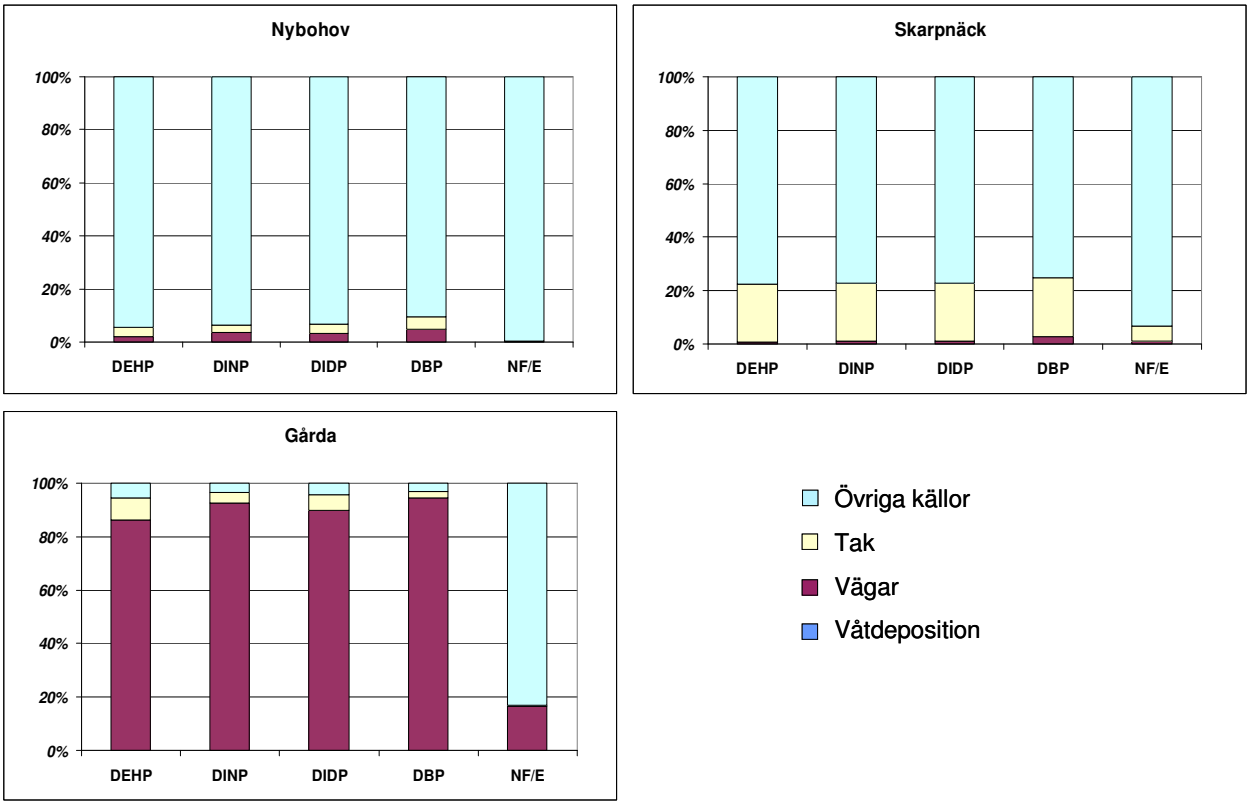
För att beräkna emissionen av ftalater från plåt täckt med Plastisol har en omvandlingsfaktor, beskriven i en EU-rapport rörande emissionen av DEHP [ECB, 2001], använts (se kapitel 3.2.2.). I denna rapport finns dock ingen information om hur faktorerna tagits fram. Eftersom det inte finns några belägg för hur dessa omvandlingsfaktorer ska beräknas, antas att faktorn är 2, d v s dubbelt så hög emission från det 200 µm tjocka Plastisol-lagret jämfört med en 1,5 mm tjock plastfilm. Denna faktor var tidigare beräknad till 7,5. Emissionsfaktorerna blir då 12, 101, 70 och 49 mg/m^2·år för DBP, DEHP, DINP respektive DIDP (se Tabell 5 och 24).

Mängden NF/E från tak och övriga ytor av lackad/målad/belagd plåt sjönk med nästan 100% när de omräknade emissionsfaktorerna användes i simuleringen. Dock sjunker den totala halten samt kvoten modellerad/mätt halt inte nämnvärt, eftersom detta material inte var någon dominerande källa för dessa ämnen. För ftalaterna var förändringen mer drastisk, då mängderna förorening från dessa ytor sjönk med ca 75% för DEHP, DINP och DIDP samt över 95% för DBP. Justeringen av emissionen av ftalater bidrar till en modell som simulerar värden mer jämförbara med de halter som uppmätts.

Kalibrering av modellen då alla omräknade emissionsfaktorer används
Simulering med justerade emissionsfaktorer ger ftalat-halter i Nybohov som korrelerar bättre med de halter som uppmätts i det området – från 2 µg/l för DBP till 10 µg/l för DEHP, med DINP- och DIDP-halter däremellan. Däremot är halterna för NF/E fortfarande höga – mellan 2,1 och 4,3 µg/l för de olika regntillfällena jämfört med ca 0,2 µg/l i analyserade prover. I Skarpnäck ligger ftalat-halterna också högt – mellan 3 µg DBP/l och 100 µg DEHP/l för de olika regntillfällena. NF/E-halten är lägre än i Nybohov – ca 0,5-2 µg/l, d v s jämförbara för något av regnen.

Fortfarande är p-platser den största källa till NF/E i alla områden (se Figur 19 och 20). Detta kan vara troligt i Nybohov, där det finns många p-platser på en liten yta, men kanske mindre troligt i Gårda där man kanske förväntat sig att trafiken skulle har större inverkan. I Nybohov, där antalet p-platser är störst, är också kvoten mellan modellerade och analyserade NF/E-halter störst, vilket kan tyda på att emissionen från p-plaster är något överskattad. En framtida granskning av NF/E:s emissionsfaktor för denna källa kan därför vara befogad.

Korrelationen mellan uppmätta och simulerade halter är svagast i Skarpnäck, ca 20-70 gånger högre koncentration för ftalaterna, dock stämmer halterna för NF/E relativt bra

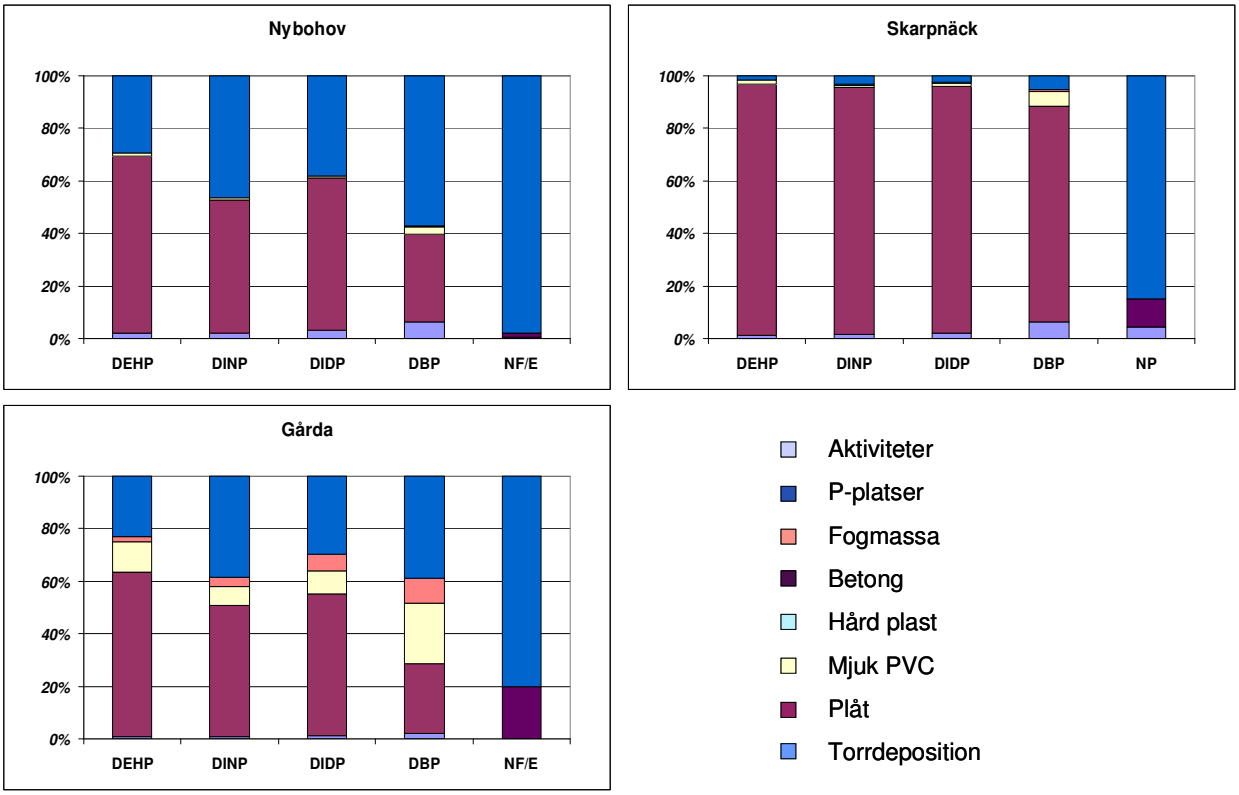


Figur 19. *Fördelning av källor för ftalater och NF/E i Nybohov, Skarpnäck respektive Gårda. Kalibrering med omräknade emissionsfaktorer.*

överens. Denna divergens kan bero på att det sker en högre reduktion av föroreningar från exempelvis takavvattning i Skarpnäck. NF/E som dock främst sprids från parkeringsplatser genomgår inte samma ”reningsprocess” som ftalaterna, som härstammar från plastbelagd plåt, eftersom nederbörd på p-platser leds mer direkt till dagvattensystemet än avvattning från tak och fasader.

Efter kalibrering av modellen, simulerar SEWSYS koncentrationer i Gårda som stämmer bra med de uppmätta värdena. Halterna ftalater varierar mellan 6 µg/l för DBP och 19 µg/l för DINP, samt 0,5 µg NF/E/l, vilket är ca två gånger högre än uppmätt halt NF/E. Här uppmättes de högsta halterna av alla i dagvatten och skillnader mellan uppmätt och modellerad halt är små (2-7 gånger högre vid simulering undantaget de extrema halter DINP och DIDP som uppmättes i ett prov) för alla ämnen utom DBP.

För ftalaterna är lackad/målad/belagd plåt även efter denna justering den största källan i Nybohov (se Figur 20), i konkurrens med parkeringsplaster, vilket är rimligt då det finns få andra tänkbara källor i området (lite trafik, så gott som ingen plast). På vägarna bidrar fordonen starkt till spridningen av ftalater, dock är deras totala bidrag litet i jämförelse med plåt. I Skarpnäck dominerar emissionerna från plastbehandlad plåt mängderna ftalater (se Figur 20). Detta är också troligt eftersom det i Skarpnäck återfinns få ytterligare källor till dessa ämnen. I Gårda är trafiken den absolut dominerande källan för



Figur 20. *Fördelning av källor på övriga ytor för ftalater och NF/E i Nybohov, Skarpnäck respektive Gårda. Kalibrering med omräknade emissionsfaktorer.*

ftalater, vilket är rimligt då trafikbelastningen är hög och det finns en liten utbredning av andra intressanta källor.

Skillnaden mellan simulerad och analyserad halt ligger för alla ämnen och områden inom det osäkerhetsintervall som uppdagats i den provningsjämförelse Stockholm Vatten [2006] genomfört. Vidare kalibrering av modellen görs därför inte för tillfället.

3.4.3. Resultat från SEWSYS-simuleringar jämfört med observerade och rapporterade halter i dagvatten

Kvoterna mellan simulerad och uppmätt halt är lägst för Gårda avrinningsområde, vilket tyder på att de emissionsfaktorer som räknats fram för fordonsutsläpp stämmer bra med verkligheten. Då endast DBP har hög kvot modellerad/analyserad halt, bör utsläppet av detta ämne från fordon ses över vid vidare kalibrering av modellen. I Gårda och Skarpnäck, där det finns få öppna parkeringsplatser (p-hus), är spridningen av NF/E bra uppskattad jämfört med uppmätta halter. I Nybohov är p-platser den dominerande källan till NF/E, vilket är det ämne vars halt är högst jämfört med analyserad halt.

Kolare [1996] uppskattade utsläppet av ftalater från belagd väv till 26 ton/år i Sverige. Detta låter som en hög siffra, jämfört med de mängder som förväntas spridas från mjuk plast i undersökta områden. Möjligtvis inkluderas den presenning som används på

lastbilar i denna siffra. Från bilars underredsmassa och PVC-belagd plåt tror man att 38 respektive 75 ton ftalater avges varje år. Detta är också de källor som simulerats fram m h a SEWSYS som de mest betydande. Tyvärr har inte utsläppt mängd per år simulerats i SEWSYS, då nederbördsdata för hela 2006 saknades vid simuleringstillfället.

En trend i alla simuleringar i SEWSYS är att DEHP och DBP är de ftalater vars simulerade halter är högst i jämförelse med analyserade resultat. Modelleringsresultaten säger att DEHP är den ftalat som bör förekomma i högst halter, vilket bara stämmer med ett av alla analyserade prover. Övriga prover visar på högre halter DIDP och DINP, och då allra högst halter för DINP. DEHP har ju, enligt Produktregistret, fått lämna plats för de ”nya” ftalaterna DIDP och DINP. Analyserade halter i dagvattnet tyder på att användningen av dessa ämnen direkt speglas i förekomst i miljön.

3.5. Fugacitetsmodellering

För att undersöka fugacitetsmodellens applicerbarhet, ansattes tre olika sedimentationshastigheter beräknade för olika kornstorlekar. Resultatet visade att sedimentationshastigheterna endast gav små variationer i de simulerade vatten- och sedimenthalterna. Därför redovisas endast resultat för 790 g/m^2 per dygn i Tabell 25. Här görs också en jämförelse mellan uppmätta och modellerade halter. Resultaten visade att för ftalater stämde uppmätta värden och modellerade väl överens, med en faktor mellan 0,2-4,0. För NF var kvoten högre, 8,9-26, och likaså för NFE 3,3-17. För NFE kan förklaringen ligga i att uppmätta halter låg under metodens detektionsgräns, varför ett värde på halva detektionsgränsen antogs, vilket ger en stor osäkerhet. Modelleringen visade att QWASI-modellen kan användas med relativt god tillförlitlighet avseende ftalater, men att halterna av nonylfenoler underskattas.

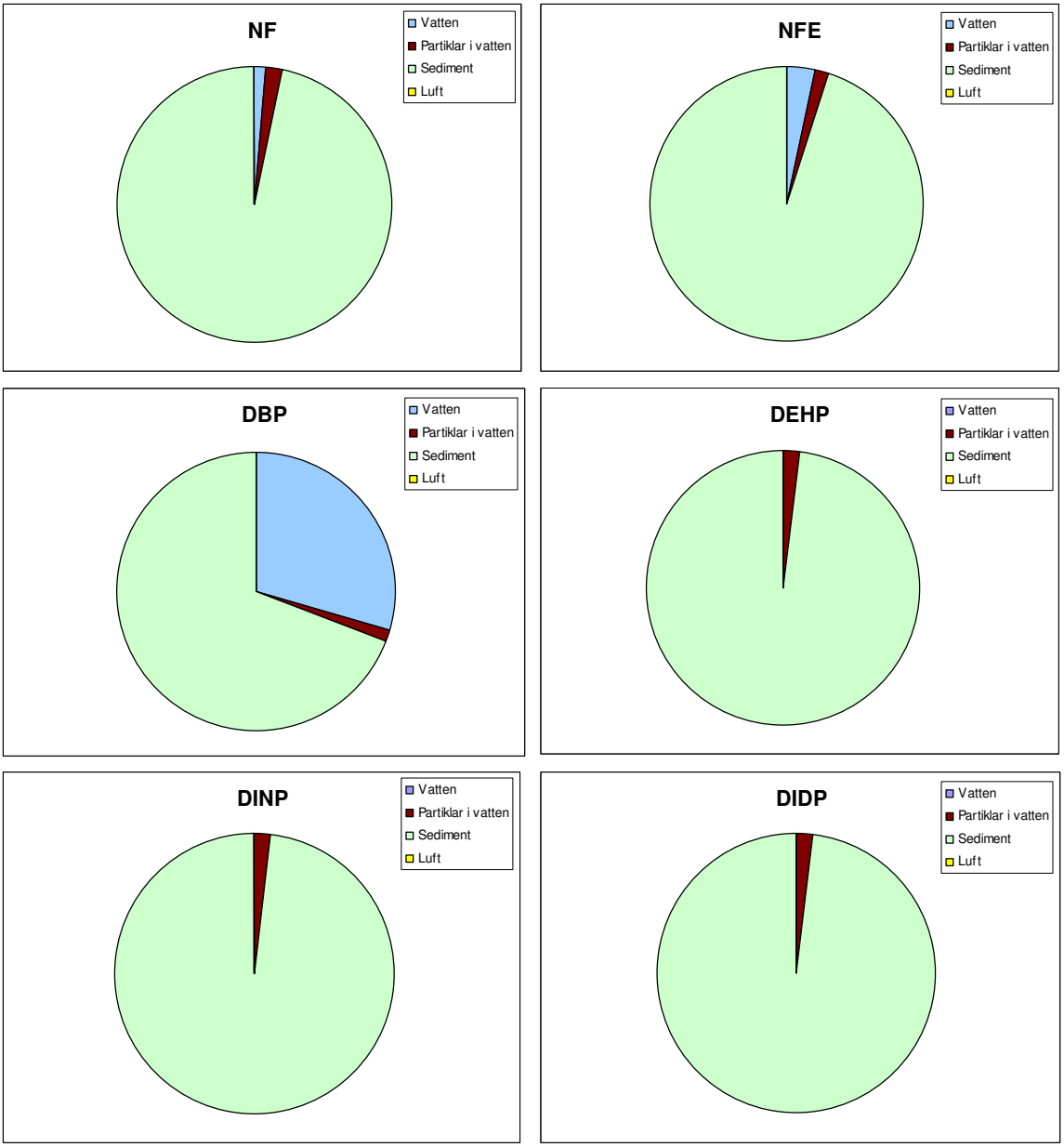
Tabell 25. *En jämförelse mellan modellerade och uppmätta koncentrationer i utgående vatten och sediment i Gårda-anläggningen.*

	Uppmätt konc	**Modellerad konc för 790 g/m^2 och dygn**	**Kvot mätt/mod**
Utgående dagvatten [µg/]			
DBP	0,050	0,228	0,22
DEHP	0,500	0,388	1,3
DIDP	1,50	0,724	2,1
DINP	1,95	3,50	0,56
NF	0,215	0,0082	**26**
NFE (monoetoxilat)	0,100 [a]	0,030	3,3 [b]
Sediment [µg/g]			
DBP	0,350	0,280	1,3
DEHP	41,8	10,5	4,0
DIDP	53,0	19,7	2,7
DINP	159	95,5	1,7
NF	1,20	0,135	8,9
NFE (monoetoxilat)	5,00 [a]	0,300	**17** [b]

[a] *Halva detektionsgränsen;* [b] *Halva detektionsgränsen har ansatts som uppmätt värde i beräkningen av kvoten.*

För den andra simuleringen där ämnenas koncentrationer sattes till 1000 ng/l för vardera ämne redovisas bl a relativa koncentrationer, transport från vatten till luft, fördelning på partiklar, fastläggning i sediment, nebrytning/kemisk omvandling och uppehållstid i vatten i Tabell 4 i Bilaga 3. Vid steady state där inflödet = utflödet ur anläggningen var beräknade koncentrationer i vatten högst för DBP >> DEHP > DINP ~ DIDP > NF > NFE. DBP var också det ämne som uppvisade högst uppehållstid i vattnet (5 dygn), varför risken för spridning från Gårda-anläggningen till recipienten Mölndalsån är störst för detta ämne eftersom vattnet står kortare tid (40 timmar) i brunnarna innan tömning sker.

Modelleringen visade att DEHP, DINP och DIDP kommer att binda in till sediment, eller jord, beroende på var de sprids i miljön (se Figur 21). DBP binder främst till sediment eller partiklar i vattnet, men är den substans som har högst koncentration i vatten vid jämvikt (se Figur 26). DBP har också potential att evaporera till luft, dock i mycket liten omfattning (se Tabell 4, Bilaga 3). NF och NFE fastläggs i sediment, men uppehåller sig även till viss del i vattenfasen. Alla substanser har potential att brytas ned eller genomgå kemisk omvandling i den omgivande miljön.



Figur 21. *Relativ fördelning av NF, NFE, DBP, DEHP, DIDP och DINP mellan olika matriser vid s k steady state där inflödet = utflödet i Gårda-anläggningen. Startkoncentrationen sattes 1000 ng/l för vardera ämne.*

4. Osäkerheter

SEWSYS-modellen har byggts upp genom att på ett förenklat sätt beskriva naturliga processer, såsom nederbördens omvandling till dagvatten samt emissionen av föroreningar till vattnet. De parametrar som bygger upp modellen kan innehålla olika grader av fel och osäkerheter, vilket påverkar simuleringsresultaten. En osäkerhetsanalys av en datormodell syftar till att fastställa inom vilka intervall resultatet av en simulering kan variera, beroende av osäkerheter i ingångsdata eller i själva modellen. Analysen innebär att alla aktuella osäkerheter varieras samtidigt och sedan beräknas den sammanlagda osäkerheten [Cacuci m fl, 2003]. Någon sådan analys har inte gjorts för detta inledande projekt, men kommer att genomföras i och med att SEWSYS-modellen vidareutvecklas. Ahlman [2006] har genomfört en osäkerhetsanalys för SEWSYS där fokus låg på att undersöka osäkerheten i simulerade dagvattenvolymer, föroreningsbelastning samt halten tungmetaller. Resultaten visade att modellen kan prediktera avrunnen volym samt hydrografer med hög noggrannhet och låg osäkerhet. Osäkerheten som rör föroreningsspridningen visades dock vara väsentligt högre. Nedan följer en genomgång av några av de parametrar i SEWSYS som inbegriper mer eller mindre stora osäkerheter. Vissa av dessa osäkerheter har redan diskuterats i texten och hänvisas då dit.

4.1. Beräkning av emissionsfaktorer

Emissionsfaktorerna för NF/E och ftalater har i detta projekt baserats på många antaganden och enklare beräkningar, eftersom det i många fall varit svårt att få fram information om bl a experimentella data från litteraturen. Dessa brister i dataförekomst har lett till att uppskattningar och antaganden många gånger fått ligga som grund för att bedöma emissionen från material. Dessa uppskattningar och antagande har alltid baserats på fakta, gärna från olika källor då detta varit möjligt, men är dock alltid förenade med osäkerheter. Emissionsfaktorerna har en mycket avgörande roll i simuleringsresultaten från SEWSYS, varför osäkerheter kring dessa måste redas ut och tillförlitligheten fastställas.

Information om ämnenas förekomst och halter i olika material och produkter har i vissa fall varit sparsam, samtidigt som rapporterade halter sällan ger enhälligt svar – branschen kan säga en sak, medan rapporter och artiklar visar på ett annat svar. I vissa produkter har därför ett medelvärde på halten fått användas för vidare beräkningar. Emissionsfaktorn ska helst gälla för alla material som kan avge föroreningar till dagvattnet, oavsett ålder. Då användningen av vissa ftalater och även NF/E varierat mycket med tiden, kan det vara svårt att försöka ta fram en medelhalt av dessa ämnen i en viss produkt. Framför allt har fördelningen mellan olika ftalater varierat under det senaste decenniet och svårigheten har därför varit att bestämma hur stor inverkan tio år gamla produkter (som främst innehåller DEHP) har i jämförelse med dagens produkter (som innehåller DINP och DIDP) för den sammanlagda emissionen av ftalater. Några av de frågor som tagits ställning till är bl a hur många års förbrukning av olika ftalater det ska tas hänsyn till,

d v s vilket förråd av olika ftalater det finns ute i samhället idag? Är det ett stort förråd av äldre produkter, eller ersätts de snabbt av nya, och vilka ger högst emission av ftalater?

För att försöka fastställa vad en ”medelprodukt” som finns ute i samhället idag innehåller, har många företag och andra branschföreträdare kontaktats. Då dessa inte har kunnat bistå med information om innehåll av olika ämnen i produkter, har den information som finns tillgänglig från Kemikalieinspektionen använts. Alla kemiska produkter som yrkesmässigt importeras, tillverkas i Sverige eller som det byts namn på finns med i Produktregistret. Registret innehåller bl a uppgifter om de kemiska produkternas funktion, användningsområde, samt produktionsvolymer. Däremot finns ingen offentlig information om kemikalieinnehållet i olika varor och enskilda produkter. Det går inte att med registret särskilja vilka ämnen som används i vissa produkter i en specifik bransch. Exempelvis finns inga tillgängliga data om hur mycket DBP som eventuellt används i lack inom motorfordonsindustrin. Däremot finns data för hur mycket DBP som används i lack respektive hur mycket som används inom bilindustrin.

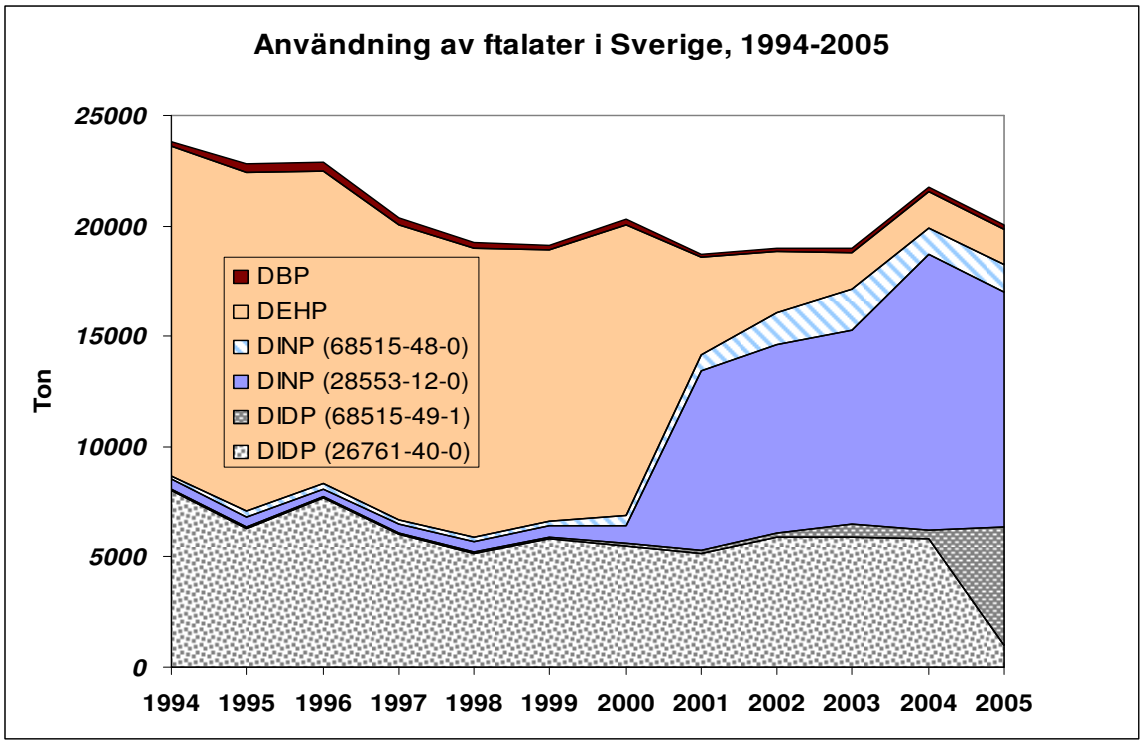
Osäkerheter i uppgifterna i Produktregistret kan härledas från flera olika håll, trots att de uppgifter som inrapporteras av företag fortlöpande granskas och rättas. Några av dessa osäkerheter är:

- Eftersom både importörer och tillverkare måste lämna uppgifter till produktregistret kan mängden av samma ämne bli rapporterad flera gånger och kvantiteten av enskilda ämnen blir därmed dubbelräknade. Dessa uppgifter kan därför inte användas som ett mått på tillförd mängd ämne i samhället, utan är snarare ett mått på omsättningen, d v s import, tillverkning och ev namnbyte, av en kemikalie.
- Produkter med liknande egenskaper kan ha många olika namn och beteckningar och sorteras därför in i någon av de ca 500 olika koderna för produkttyp. De rapporterande företagen kan ha svårt att avgöra vilken produkttyp som bäst representerar korrekt deras produkt och produkten kan då rapporteras med en liknande funktion.
- För enstaka produkter kan ibland mer än en produkttyp anges, vilket leder till en viss dubbelräkning vid summering av antalet produkter. För att undvika detta har en jämn fördelning av produktens kvantitet gjorts mellan alla de angivna funktionerna, något som kan innebära en över- eller underskattning.
- Halten av ett ämne, främst färg, redovisas ibland till registret med ett procentintervall, vilket gör att kvantiteten av ämnet också blir ett intervall. I statistiken redovisas kvantiteten som ett medelvärde om inte annat anges.
- Vissa företag underlåter sig att rapportera att de importerar eller tillverkar kemiska produkter.
- Produkter som tillverkas eller importeras av ett företag i mindre mängd än 100 kg/år behöver inte anmälas, vilket kan leda till att småskaliga produkter ”faller bort”.
- Alla data i Produktregistret finns inte tillgängliga för allmänheten. Däremot går det att göra en förfrågan om utdrag ur registret, vilket prövas enligt sekretesslagen. Uppgifter får inte lämnas om det kan antas att det kan orsaka skada för den som lämnat uppgiften om uppgiften blir känd. Vid enskilda uttag

bedöms varje uppgift för sig och så mycket som möjligt utlämnas i en sammansatt form. Endast uppgifter som rapporterats av minst tre företag publiceras, eftersom själva kopplingen mellan ett ämne och dess användning skulle kunna skada uppgiftslämnare och hela uppgiften utelämnas ur statistiken.

Kemikalieinspektionen har under början av 2007 ändrat i sin statistik, så att DINP och DIDP numera utgörs av två CAS-nummer vardera [Ljung, 2006]. Detta leder till att de använda mängderna av dessa ämnen är högre än vad som tidigare antagits i detta projekt (se Figur 2). Figur 22 visar fördelningen mellan de fyra ftalaterna om man inkluderar de nya CAS-numren för DIDP och DINP. Tyvärr har dessa nya uppgifter inte hunnit implementeras vid beräkning av ftalaternas inbördes fördelning och därför inte heller vid beräkning av emissionsfaktorer. Dessa nya substanser är något som måste tas hänsyn till om emissionsfaktorerna ska kalibreras och justeras ytterligare.

Att det är osäkert att använda Produktregistret som databank för antagande av emissioner visar sig bl a i att simulerade halter ftalater inte överensstämmer med de analyserade halterna. Emissionen av DBP och DEHP har troligen överskattats i beräkningarna, vilket tyder på att dessa ämnen inte sprids till så hög grad längre, utan det får antas att nyare produkter avger större mänger av de ”nya” ftalaterna.



Figur 22. *Användningen av olika ftalater i Sverige under åren 1994-2005 med DIDPs och DINPs två CAS-nummer.*

Lak- och andra emissionsförsök är mycket fåtaliga i litteraturen. Undersökningar rörande emission från bl a fogmassor och hård plast har inte påträffats, varför resultat för andra ämnen och andra material har fått användas för att dra slutsatser. Detta leder förstås till mycket osäkra emissionsfaktorer för dessa ämnen och varor. Det kan dock förväntas att vissa substanser migrerar och emitteras på liknande sätt från olika material, men de beräknade emissionsfaktorerna som används i SEWSYS blir ändå osäkra. Dessa beräkningar baseras också på molekylär spridning från matrisen till omgivningen, trots att det i många fall kan tänkas att partikulär spridning också sker. Eftersom några data beträffande partikulär spridning inte har hittats, får de framräknade faktorerna inbegripa även dennas sorts emission av ftalater och NF/E från material.

Migrationshastigheten för en substans genom ett material beror bl a på materialets tjocklek – tunnare material ger snabbare migration. I emissionsberäkningarna har ett försök att kompensera för materialens olika tjocklek gjorts genom att använda en omvandlingsfaktor. Denna faktor används även i ECB:s Risk Assessment för de olika ftalaterna. Dock finns inga undersökningar som bekräftar hur stor denna faktor kan vara för skillnader mellan olika tjocka material. För att emissionsfaktorerna ska bli mer tillförlitliga, måste tjocklekens påverkan på migrationen av både ftalater, nonylfenoler och nonylfenoletoxilater från olika material redas ut.

Man vet idag litet om vad som sker mellan det att ett ämne emitteras från dess matris, till dess att den når dagvattnet. De emissionsfaktorer som beräknats gäller mängden substans som lämnar det material som tillsätts, och inte vad som senare sprids till miljön. Hur stor nedbrytningen, evaporationen till luft och vidare atmosfärisk transport, samt andra förluster på vägen till miljön är, finns idag inga data om. I SEWSYS används en allmänt satt reduktionsfaktor för att kompensera för dessa förluster, eftersom allt som emitteras inte tros transporteras till dagvattnet. Denna faktor är en antagen siffra, som vägts samman genom att vikta förluster från olika processer från källa till dagvatten och är alltså inte styrkt genom försök. För att minska osäkerheten i denna faktor måste alla förluster i miljön (nedbrytning, evaporation, fastläggning i marken etc) utredas mer noggrant i kommande undersökningar

4.2. Dagvattenprovtagning och kemiska analyser

Provtagning och analyser innebär alltid att osäkerheter tillförs till resultaten. Tidpunkt för provtagning påverkar bl a om man fångar ”normala” eller kanske extrema händelseförlopp, exempelvis höga halter föroreningar efter lång tids uppehåll eller mycket låga halter som ett resultat av urssköljning efter en period av mycket nederbörd. Föroreningsmängder varierar inte bara med nederbörden, utan också med årstiden. I detta projekt provtogs dagvatten under sommaren, efter en lång torrperiod, samt under hösten då regnet varit ihållande och intensivt. Detta kan ha gett dagvattenprover som inte är representativa för resten av året. Fler prover tagna med större spridning över året kan ge svar på hur föroreningshalterna förändras med yttre förhållanden och är önskvärt för att kunna dra fler generella slutsatser om haltvariationer.

Något som också uppdagats i detta arbete, är att nederbörds- och flödesdata måste vara korrekt uppmätta för att vara användbara. Vid simulering av avrinning i Gårda upptäcktes att uppmätta flöden och volymer var mycket högre än de simulerade. Detta kan, förutom att simuleringarna inte stämmer med verkligheten, vara ett resultat av att flödesprovtagaren var något felkalibrerad, vilket gav ett felaktigt registrerat flöde i dagvattenledningen. Nederbördsmätarens placering kan också ge skillnader i uppmätt kontra verklig nederbörd. I Gårda är provtagaren för nederbörd placerad flera kilometer från provtagningsplatsen för dagvatten. Uppmätt nederbörd kan därför skilja sig mot den verkliga om lokala skurar förekommer. Nederbörds- och flödesdata har en kritisk roll i SEWSYS-modellen, eftersom de används för att simulera bildandet av dagvatten från regn till avrinning och styr alltså värdet på den totala avrunna volymen. Denna volym påverkar i sin tur simulerad halt förorening i dagvattnet och kan därför ge upphov till osäkerhet i de simulerade resultaten.

Provtagning och analys av ftalater, nonylfenoler och etoxilater är speciellt känsliga för kontaminering, då potentiella källor till dessa ämnen är allestädes närvarande – exempelvis kan provtagningsutrustning, laborationsutrustning och den omgivande luften innehålla halter höga nog för att kontaminera proverna med dessa ämnen. Ftalater och NF/E förekommer dessutom oftast i så låga halter att dagens analysmetoder har svårt att detektera dessa ämnen. En önskan är att utvecklingen inom analysbranschen leder till att även låga halter kan analyseras med lägre osäkerheter, samtidigt som listan av nonylfenoletoxilater som kan analyseras utökas. Idag finns endast metoder för att identifiera nonylfenoler med kortare etoxikedjor, vilket innebär att en stor del av de långkedjiga etoxilater som används i stora mängder i olika produkter inte detekteras. Dagens analyser visar endast en bråkdel av de NFE som verkligen används och har potential att spridas till dagvatten. Provningsjämförelsen av bl a dagvatten mellan fyra laboratorier [Stockholm Vatten AB, 2006] (se även kapitel 2.7) visar på att dessa ämnen är svåra att analysera och resultaten mycket osäkra, varför det kanske inte alltid går att lita på de resultat som rapporteras. Detta leder i sin tur att osäkerheten i att jämföra simulerade med uppmätta halter blir hög.

4.3. Kartering av källförekomst

Kartering av källförekomsten är också en källa till osäkerhet, eftersom den karterade ytan inte bara styr simulerad avrunnen volym dagvatten, utan också hur stort bidrag de olika källorna har till den totala föroreningsbelastningen i ett avrinningsområde. Felkarteringar leder till att simulerade halter samt källans bidrag till föroreningsbelastningen antingen över- eller underskattas. Kartering är en avgörande punkt för att kunna lita på de resultat SEWSYS genererar och måste därför genomföras noggrant. Detta var dock ett tidskrävande jobb som krävde att vissa generaliseringar gjordes (se kapitel 2.5).

Några av de svårigheter som stötts på vid materialinventering av avrinningsområden områden är främst:

- Att veta gränserna för avrinningsområdet. Detta kan vara dåligt utsatt i de kartunderlag som finns, vilket leder till rena gissningar om vilka ytor som ger bidrag till avrinningen. På de kartor de kommunala VA-verken förfogar över,

finns ledningar inom tomtgränser inte utsatta, vilket ytterligare försvårar gränsdragningen. Ett avrinningsområdes gränser kan också förskjutas vid större nederbördsintensitet, då vattnet inte har möjlighet att transporteras bort nog snabbt och flödar över mot andra brunnar.

- Att veta om det avrunna vattnet leds ned till dagvattensystemet, eller om det sker lokalt omhändertagande av dagvatten, d v s att vattnet leds till gräs eller andra permeabla ytor.
- Att identifiera och skilja mellan olika material. Det kan ex vara svårt att se om stuprören är av plåt belagda med plast eller endast hård plast. Avstånd kan göra det svårt att med blotta ögat avgöra vilket material som används på olika ytor.
- Att uppskatta utbredningen av vissa ytor. Det kan vara svårt att med ögonmått och senare m h a foto beräkna arean på olika ytor.
- Att väga noggrannhet mot tidsåtgång. Hur noga ska man vara med karteringen utan att det tar alldeles för mycket tid?

För att se hur känslig modellen är för bl a feluppskattning av källors förekomst, d v s felkartering, gjordes flera simuleringar genom att modifiera källornas area. De källor som var av störst betydelse i vardera avrinningsområde studerades. Några av de inställningar som gjordes, var att ändra andelen belagd plåt i Skarpnäck, antalet p-platser i Nybohov och dygnstrafiken i Gårda. De inställningar som gjordes i Skarpnäck, visade att en felkartering på ca 10% inte ger några större förändringar i simulerad halt i dagvattnet. Om däremot uppskattningen av antalet p-platser i Nybohov är 10% fel, får dessa större konsekvenser i halten NF/E, beroende på att denna källa är den totalt dominerande i området. Är den totala hårdgjorda ytan fel uppskattad, vilket är troligt då det sällan finns tydliga gränser för avrinningsområdet, ger det förändrade mängder förorening endast för depositionen, medan halterna för alla ämnen ändras något p g a ändrade avrinningsvolymer. Förändringarna är dock fortfarande små – ändras ytan 10% ger detta koncentrationsförändringar på under en procent för alla ämnen. Fördelningen mellan de olika källorna förändras inte heller nämnvärt om flera källor är felkarterade, såvida man inte har en dominerande källa i området, såsom parkeringar i Nybohov och även antal fordon i Gårda.

4.4. Validering av modellen

Under projekttiden var det inte möjligt att provta och kartera ytterligare område för validering av modellen. Valideringen är en nödvändig del av modellutvecklingen och måste genomföras för att modellen ska ge en rättvisande bild av spridningen av ftalater och NF/E, så att resultaten från modellsimuleringar kan användas som underlag till beslutsfattande inom bl a åtgärdsförfarande. Provtagning i och kartering av ett nytt område ska genomföras så snart alla yttre omständigheter tillåter och validering av modellen är därefter högsta prioritet.

5. Slutsatser

Det finns idag få undersökningar att jämföra både uppmätta och simulerade halter ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater med. Att dra slutsatser om de uppmätta halterna uppvisar några trender eller om uppmätta och simulerade koncentrationer är ovanligt höga, låga eller ”normala” blir därför osäkert. Det går dock att antyda att ftalat-halterna i Gårda var något högre än i Nybohov och Skarpnäck. Halten DBP i Gårda var dock lägre än i bostadsområdena, där färger och lim är tänkbara källor till detta ämne. I alla områden uppvisat DIDP och främst DINP högst halter i dagvattnet, men även i sedimentet i Gårda. Dessa resultat tros vara en direkt effekt av att dessa ftalater idag används i störst kvantiteter, på bekostnad av DEHP som förut dominerade. I Nybohov, där renovering av fastigheter nyss skett och nyare material förekommer, var halterna DINP och DIDP högre än i Skarpnäck. NF och NFE har detekterats i mycket låga halter i dagvatten, vilket till viss del kan förklaras med svårigheter att analysera dessa ämnen samt att de metoder som använts medför höga detektionsgränser. Det är därför svårt att avgöra om dessa ämnen främst återfinns i trafik- respektive bostadsområden.

Under hösten var de detekterade halterna lägre än vid sommarprovtagningen. Detta beror troligtvis på att större nederbördsmängder under hösten har sköljt bort föroreningarna från tak, vägar och andra ytor. För att visa en mer säker bild av hur föroreningarna varierar med typområde (trafik/bostad), årstider, regnmängd och temperaturer, måste betydligt fler mätningar utföras i kommande projekt. Säkrare analysmetoder är också ett önskemål, då en provningsjämförelse mellan olika laboratorier visar på mycket varierade analysresultat.

Den kalibrering som skett av SEWSYS visade att modellen är bra på att simulera avrinningen av dagvatten i de olika områdena. Modellerade halter ftalater och NF/E var, efter att några av emissionsfaktorerna beräknats om, jämförbara med dem som analyserats i dagvattenprover. SEWSYS kan därför användas för att modellera spridningen av ftalater och NF/E från källa till dagvatten i ett trafik- eller bostadsområde. Någon vidare kalibrering av SEWSYS görs inte för tillfället, då antalet mätdata att jämföra med är så få till antalet och dessutom så osäkra. De halter som simulerats ligger nu inom intervallet av de halter som analyserats av de olika laboratorierna i en provningsjämförelse utförd av Stockholm Vatten [2006].

Simuleringsresultaten visade att i ett trafikområde som Gårda är utsläppet från fordon den absolut dominerande källan för ftalater, följt av takmaterialet på de få fastigheter som finns i området. NF/E sprids i stor omfattning från parkeringsplatser och betong. I bostadsområden är själva byggnadsmaterialen de stora källorna, och då främst belagd plåt på tak och fasader (fönsterbleck, vindskivor, takavvattning). Parkeringsplatser är en stor källa till både ftalater men främst NF/E, särskilt i områden där man inte har parkeringshus till förfogande.

Betong kan vara en relativt stor källa till NF/E i dagvatten om dess utbredning är stor, som i Gårda. Både fogmassa och mjuk PVC har höga emissionsfaktorer, men deras ytor i undersökta områden har varit små och de anses därför inte vara betydande källor. Så länge dessa material används sparsamt är dessa källor av mindre betydelse, vilket gör att åtgärder kan fokuseras på annat håll. Hård plast samt övrig mänsklig aktivitet bidrar mycket litet till föroreningsbelastningen. De stora mängderna förorening som sprids från fordon och belagd plåt tyder på att dessa källor är mest angelägna att begränsa om man vill sänka ftalat- och NF/E-halterna i miljön.

Inför kalibreringen justerades bl a emissionen från däck och parkeringsplatser. Resultaten från simuleringarna korrelerade därefter bättre med uppmätta föroreningshalter, vilket motiverar korrigeringen av dessa faktorer. Fortfarande är nonylfenolemissionen från p-platser hög, varför denna källa bör undersökas vidare och emissionsfaktorn eventuellt justeras ytterligare. Urlakningen av ftalater från plastmaterial måste också ses över, då det inte finns vetenskapliga belägg för den omvandlingsfaktorn som används för olika tjocka material (se kapitel 3.2.2.). DEHP och DBP gav i simuleringarna de halter som avvek mest från uppmätta halter. Användningen och fördelningen mellan ftalater varierar med åren, vilket gör det mycket svårt att uppskatta deras utbredning i produkter som kan ge spridning till miljön. För att SEWSYS-modellen korrekt ska kunna användas för att simulera spridningen av olika ftalater, måste emissionsfaktorerna hållas uppdaterade vid svängningar i ftalatanvändningen. Förändringarna i denna bransch gör det svårt att förutse halterna av de olika ftalaterna i miljön. Troligtvis kommer högre halter av de ”nya” ftalaterna att detekteras i miljön, då allt fler tillverkare väljer bort de ämnen som klassificeras som reproduktionstoxiska eller giftiga för miljön, d v s DEHP och DBP. Idag används främst DINP och DIDP, vilket redan speglas i analyserade dagvatten- och sedimentprover. Detta tyder på att spridningen av ftalater är högst från nya material.

Analyserna av nonylfenoler och nonylfenoletoxilater visade på mycket låga halter av dessa ämnen, vilket kan bero på att de metoder som användes har allt för höga detektionsgränser. Det är också problematiskt att detektera etoxilater med längre etoxikedjor. Hur höga de totala summahalterna av NF/E går därför inte dra några säkra slutsatser om – förmodligen är problemet med dessa ämnen i miljön större än vad mätningarna visar idag.

I Skarpnäck, där andelen icke hårdgjorda ytor är något högre, korrelerade simulerade och uppmätta halter något sämre än i de andra undersökta områdena. Detta tros bero på att en viss avskiljning av föroreningar kan ske p g a infiltration av avvattning från tak och fasader i detta område. När SEWSYS modifierades för de nya ämnena, togs det med i beräkningarna att avvattning från intressanta källor kan ske till annat än hårdgjorda ytor, varför en faktor som ska kompensera för dessa förluster introducerades. Dock kan det med dessa simuleringar som underlag, dras slutsatsen att denna faktor inte bara ser olika ut för Stockholm och Göteborg, beroende av varierande orientering av nederbörden, utan också mellan olika områden. Då avvattningen kan se mycket olika ut. Eftersom det finns litet underlag för att dra slutsatser om förluster beroende på ett områdes utseende, bör detta vidare undersökas, så att det exempelvis kan sätta ett generellt värde på förlusterna m a p avrinningsområdets karaktär.

Fugacitetsmodelleringen visade att de långkedjiga ftalaterna (DEHP, DINP och DIDP) främst binder till sediment, medan DBP även har en viss potential att evaporera till luft och uppehålla sig i vattenfas. NF och NFE har också hög inbindning till partiklar och fördelar sig som DEHP, DINP och DIDP i miljön, dock med något högre andel i vatten. Resultaten från modelleringen kan bl a tillämpas för att komplettera SEWSYS med moduler för olika åtgärdsalternativ, exempelvis sedimentationsdammar, eller visa på hur fördelningen i miljön ser ut efter utsläpp i recipienten. Modelleringen kan även utröna vilka ämnen som avlägsnas till högst grad i en viss anläggning – i Gårda avskiljs huvudsakligen DEHP, DINP och DIDP, följt av NF och NFE. DBP har lägre inbindning till sediment samt lång uppehållstid i vatten, vilket leder till lägre avskiljning. I och med att dessa substanser främst binds till partiklar som sedimenterar eller finns i marken, kommer tillgängligheten för vattenlevande organismer att vara låg. Däremot kan de organismer som lever i sedimenten utsättas för dessa ämnen.

SEWSYS kan användas för att ge en vägledning om vilka källor som är de mest betydande i ett område som skall undersökas. Denna information kan i sin tur vara till god hjälp vid planering av diverse åtgärder för att sänka föroreningshalterna i ett område. Genom att variera förekomsten av olika källor går det att fastställa vilken effekt detta har på mängden föroreningar som sprids samt vidta åtgärder för de källor som är mest angelägna att åtgärda. Vid planering av nybyggnation kan liknande synsätt vara till hjälp för att planera materialval på byggnader, eller tekniska åtgärder som anläggningar för dagvattenrening.

Simulering av olika åtgärder (kapitel 6) visade att val av ”rätt” byggnadsmaterial kan hjälpa till att sänka emissionen med icke oansenliga mängder, främst då i bostadsområden där byggnadsmaterial är största källorna till ftalater, nonylfenoler och -etoxilater. I trafikområden kan ett införande av trängselskatt hjälpa till att minska spridningen av föroreningar. Olika tekniska barriärer som visat sig kunna sänka föroreningsbelastningen är sedimentationsanläggningar och infiltration i mark. För att utreda effektiviteten hos dessa barriärer krävs dock fler undersökningar av bl a avskiljningsgrad. De simuleringar som gjorts får bara ses som en indikation på att det är möjligt att med dessa åtgärder minska halterna i miljön.

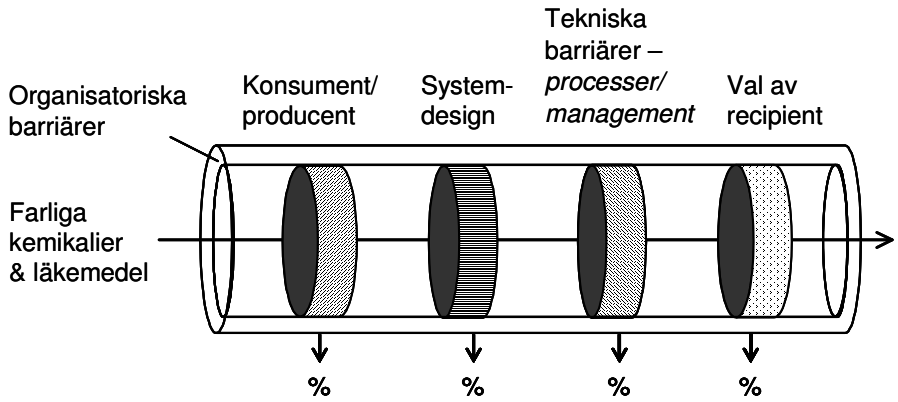
Då SEWSYS har potential att bli än mer användbar, tar utvecklingen av modellen inte slut här, utan kalibrering och validering fortsätter när nya data finns till förfogande. En av prioriteringarna är att se över antaganden och beräkningar av emissionsfaktorer, som baserats på ibland mycket knapphändiga data. För att kunna arbeta vidare med att beräkna fram mer exakta emissionsfaktorer, behövs hjälp från branschfolk som är insatta i produkternas sammansättning. Några branscher har ställt upp exemplariskt, men huvudintrycket är att man inte gärna vill läcka information om produkter och ämnen som man vet har dåligt rykte. Förhoppningsvis kommer denna rapport att leda till att mer information tillhandahålls, så att mer korrekta antaganden och beräkningar för emissionen från diverse material kan utföras.

6. Åtgärder och ansvar

6.1. Barriärer mot föroreningar i dagvattensystem

Idén kommer från den barriärsyn som finns inom t ex dricksvattenförsörjningen där man eftersträvar ett antal, gärna tre, oberoende barriärer mot sjukdomsalstrande mikroorganismer i dricksvattenberedningen. Om motsvarande resonemang tillämpas beträffande barriärer mot kemikalier i avlopps- och dagvattensystem finns olika typer av barriärer på olika nivåer (Figur 23).

Organisatoriska barriärer handlar om lagar, förordningar, strategier och bestämmelser. Dessa är av övergripande karaktär och styr delvis möjligheten att utnyttja och styra övriga barriärer. Principen för organisatoriska barriärer är att verka förebyggande och motverka källor till föroreningar. Exempelvis skulle Stockholm Stads miljöprogram och dagvattenstrategi i framtiden leda till separerade avlopps- och dagvattensystem, vilket i sin tur minskar risken för bräddningar och även ger en bättre avloppsslamkvalitet, eftersom trafikdagvatten inte leds till reningsverket. Miljöprogrammet påverkar även val av byggnadsmaterial, tillgång till parkeringsplatser etc. Ett annat viktigt exempel på en organisatorisk barriär är den nya kemikalielagstiftningen Reach inom den Europeiska unionen. Med en stringent lagstiftning som innebär kontroll och styrning i produktionsleden kan farliga substanser stoppas redan innan de kommer ut på marknaden. Organisatoriska barriärer kan också handla om gränsvärden för utsläpp till miljön och hur man styr användningen av slutprodukter från avlopp – exempelvis spridning av urin på åkermark eller slamgödsling. I Figur 23 visualiseras de organisatoriska barriärerna som en mantel utanpå övriga barriärer, detta ska åskådliggöra att denna barriär är överordnad de övriga, eftersom lagar och regler (principiellt) kan användas för att detaljstyra utformningen av övriga barriärer.



Figur 23. *Principskiss som illustrerar olika typer av barriärer i avloppssystem (spill- och dagvatten). Varje barriär kan medföra en procentuell reduktion av det totala flödet av föroreningar.*

Nästa nivå är barriärer där producenter (tillverkare) och konsumenter kan vara med och påverka spridningen av ämnen från produktions- och användarled till omgivande miljö.

Producenter och konsumenter som barriär och sluss handlar om hur vi konsumenter både väljer och använder olika typer av konsumtionsprodukter och dessutom hur vi använder, påverkar och förstår VA-systemen. Generellt är det svårt som konsument att dels välja produkter, men inte minst att förstå konsekvenserna av sina val för miljön. Som miljömedveten konsument kan man i bästa fall välja miljömärkta produkter och kanske hålla rätt på ett fåtal kemiska ämnen som bör undvikas. Men den oerhörda mängden substanser i produkter och material, gör det omöjligt att fullt ut ha kontroll över detta. Vidare är prissättningen, trender etc viktiga faktorer när vi gör våra val. När det gäller producenterna som tillverkar varor och produkter finns lagar, förordningar och föreskrifter som reglerar vissa farliga substanser, men viktigast är naturligtvis produktens gångbarhet på marknaden – det handlar om funktion, design, säkerhet, åtråvärdhet, trygghet etc. I bästa fall tillämpas substitutions- och försiktighetsprincipen vid tillverkningen. Men produktens gångbarhet på marknaden står alltid i första rummet och det är tyvärr inte alltid givet att när man byter ut en komponent alltid lyckas byta till något bättre – kanske bara till något mer okänt som ännu inte klassats som farligt. För att producenter och konsumenter ska fungera som en barriär mot spridning av farliga substanser måste kunskap och information finnas och vara tydlig. Ett önskvärt scenario vore att miljöpåverkan kunde bli en seriös marknadsfaktor.

Systembarriärer. VA-systemens design styr delvis var de farliga flödena hamnar – ytterligheterna är källsorterande avloppssystem kontra kombinerade system där alla flöden blandas. I Stockholm separeras ungefär hälften av allt uppkommet dagvatten från övrigt spillvatten, och leds i egna ledningar direkt till sjöar och vattendrag och ger där upphov till en okontrollerad spridning av föroreningar. Ett punktutsläpp av dagvatten kan dock åtgärdas i olika typer av lokala behandlingsanläggningar (se tekniska barriärer nedan). I det kombinerade ledningssystemet leds dagvatten tillsammans med spillvatten till reningsverken där det behandlas. Metaller och persistenta organiska substanser som inte bryts ned följer antingen med det behandlade avloppsvattnet ut i vattenrecipienten eller hamnar i slammet. Barriärer genom systemdesign är i princip kopplat till stadens fasta infrastruktur och således till stadsplaneringen. Vägar (genom sin fordonstrafik), p-platser, andelen gröna respektive hårdgjorda ytor, materialval för beläggningar (t ex genomsläpplig asfalt), tak och fasader etc, bidrar med tillflöden av dagvatten, med varierande föroreningsinnehåll, till kombinerade eller separerade VA-ledningar som styr var de farliga flödena hamnar. Att införa barriärer genom systemdesign handlar i första hand om implementering vid exploatering av nya områden och vid nybyggnationer. Med ett helhetsgrepp på stadens infrastruktur kan man påverka var de farliga flödena uppkommer och var de hamnar.

Tekniska barriärer – processer och management. *Processer* är kanske den allra tydligaste barriärmetaforen och innefattar behandlingsprocesser i t ex avloppsreningsverk och lokala behandlingsanläggningar för dagvatten (s k BMPs – Best Management Practice). Behandlingsprocesser kan ses som fysiska barriärer där substanser bryts ned och/eller omfördelas till gas-/vattenfas eller binds till partiklar och hamnar slam. Exempel

på processbarriärer kan vara olika typer av biologisk behandling, sandfiltrering, sedimentering, membranfiltrering, kemisk fällning och våtmarker.
Management är tekniska åtgärder som inte är kopplade till någon specifik anläggning men som kräver drift och underhåll och är t ex gatusopning, slamtömning av dagvattenbrunnar, snöröjningsstrategier och trafikreglering – t ex hastighetsreglering, fordonsförbud och biltullar.

Val av recipient kan vara en strategi för att skydda särskilt känsliga recipienter. Det kan handla om utsläpp av dagvatten eller om avsättning av slam. Det gäller att försöka hitta de miljöer/mottagare som bäst kan tåla de belastningar dessa massflöden för med sig. I Stockholms stads dagvattenstrategi klassas recipienterna mark/grundvatten, samt ytvatten i kategorierna mycket känsliga, känsliga och mindre känsliga. Dessa recipienter kopplas till rekommenderade åtgärder för dagvatten med låga, måttliga och höga föroreningsmängder. För kombinationen höga föroreningshalter/mycket känslig recipient rekommenderas att dagvattnet ska behandlas och/eller avledas till annan recipient.

Idén om barriärer mot kemikalier i avlopps- och dagvattensystem är framlagd på en konceptuell nivå – ”ett sätt att tänka” – för att möta den komplexa hotbild som dagens kemikaliesamhälle medför. För att utveckla detta angreppssätt måste olika möjliga barriärer identifieras och beskrivas – t ex vilka ämnen de ”fångar”, hur stor del som slinker igenom, hur regler kan utformas etc. Både enskilda barriärer såväl som kombinationer är intressanta – t ex trafikreglering för att minska trafikbelastningen, byte av takplåt samt anläggande av en sedimentationsanläggning för behandling av dagvattnet. För ett befintligt system kan man analysera vilka barriärer som redan finns och hur effektivt dessa fungerar. Vid planering av nya avlopps- och dagvattensystem går det att i förväg simulera och jämföra vilken systemlösning som för med sig det mest effektiva barriärskyddet.

En barriäruppsättning är sannolikt kontextberoende, vilket innebär att en barriärmodell som utvecklas för en kommun kanske inte är fullt ändamålsenlig in en annan kommun p g a olikheter i infrastruktur, antalet invånare, politiska ambitioner och miljöengagemang. Vidare måste olika barriärsorter utarbetas och genomföras på olika nivåer i samhället. Organisatoriska barriärer kräver t ex åtgärder inom nationell och internationell rättsväsende, medan systembarriärer kan beslutas om och genomföras av politiker, samhällsplanerare och tekniska förvaltningar på regionala och kommunala nivåer. Beteendebarriärer påverkas av marknadens utbud av varor och produkter liksom av våra individuella konsumtionsval. Allt detta belyser återigen att användningen och flödet av kemikalier och farliga ämnen är en komplex fråga, inte bara för VA-sektorn utan för samhället som helhet. Många typer av åtgärder kommer att krävas för att motverka en accelererande spridning av giftiga ämnen från samhället till omgivande miljö.

6.2. Dagvattenstrategi för Stockholms stad

Enligt Stockholms stads dagvattenstrategi [2002] gäller följande principer:
Dagvattensystemet ska avleda nederbörden (regn och snö) i staden på ett säkert, miljöanpassat och kostnadseffektivt sätt så att invånarnas säkerhet, hälsa och ekonomiska intressen inte hotas, till exempel genom att motverka översvämningar, säkerställa framkomligheten i trafiken och förhindra sjukdomar.
Dagvattnet får inte försämra miljön.

I första hand ska åtgärder därför sättas in mot föroreningarnas källor, så långt det är tekniskt, ekonomiskt och juridiskt möjligt.
I andra hand ska dagvattnet i bebyggd miljö hanteras eller separeras så att mark och sjöar kan tillföras så mycket vatten som möjligt, utan att belastningen av föroreningar når kritiska nivåer. En recipients behov av nytt vatten och dess känslighet för föroreningar ska vägas mot varandra.
I tredje hand ska förorenat dagvatten, som inte kan tas emot av en viss recipient, renas lokalt eller ledas till mindre känsliga recipienter eller till avloppsreningsverken. Samtidigt finns krav på att minska föroreningarna i reningsverkens slam, så att inte föroreningarna sprids på åkermarken.

Stadens metoder för att driva arbetet enligt strategins principer är:

1. Myndighetsutövning med stöd av Miljöbalken, Plan- och bygglagen, trafiklagar samt Va-lagen. ***Organisatoriska barriärer***
2. Åtgärder i egna fastigheter, trafikanläggningar, parker och hus vid ny bebyggelse, större förändringar eller underhåll. ***Barriärer genom Systemdesign, Management***
3. Att ställa krav vid köp och skötsel av egna fordon och vid upphandling av entreprenörer med fordon. ***Barriärer genom Konsument, Management***
4. Ekonomiska styrmedel såsom Va-taxan. ***Organisatorisk barriär***
5. I avtal då staden säljer mark, upplåter med tomträtt, eller arrenderar ut mark. ***Barriärer genom Systemdesign, Management***
6. Information till fastighetsägare, företag och allmänheten. ***Barriärer genom Management, Konsument***

Stockholms stad har genom den av kommunfullmäktige antagna dagvattenstrategin en uttalad taktik för att hantera dessa frågor. Principerna ovan kan också kategoriseras enligt barriärkonceptet. Det är dock en utmaning att tillämpa dessa principer och att på ett konkret sätt finna effektiva åtgärder. I denna studie är fokus på sex organiska substanser som återfinns i dagvatten. Dessa substanser – deras förekomst och uppträdande i dagvattensystem – är emellertid bara exempel på farliga organiska ämnen. Eftersom dessa sex existerar kan man betrakta det som en garanti att väldigt många fler substanser också finns i omlopp – enligt Eriksson et al. [2005] finns fler än 650 farliga organiska ämnen i dagvatten.

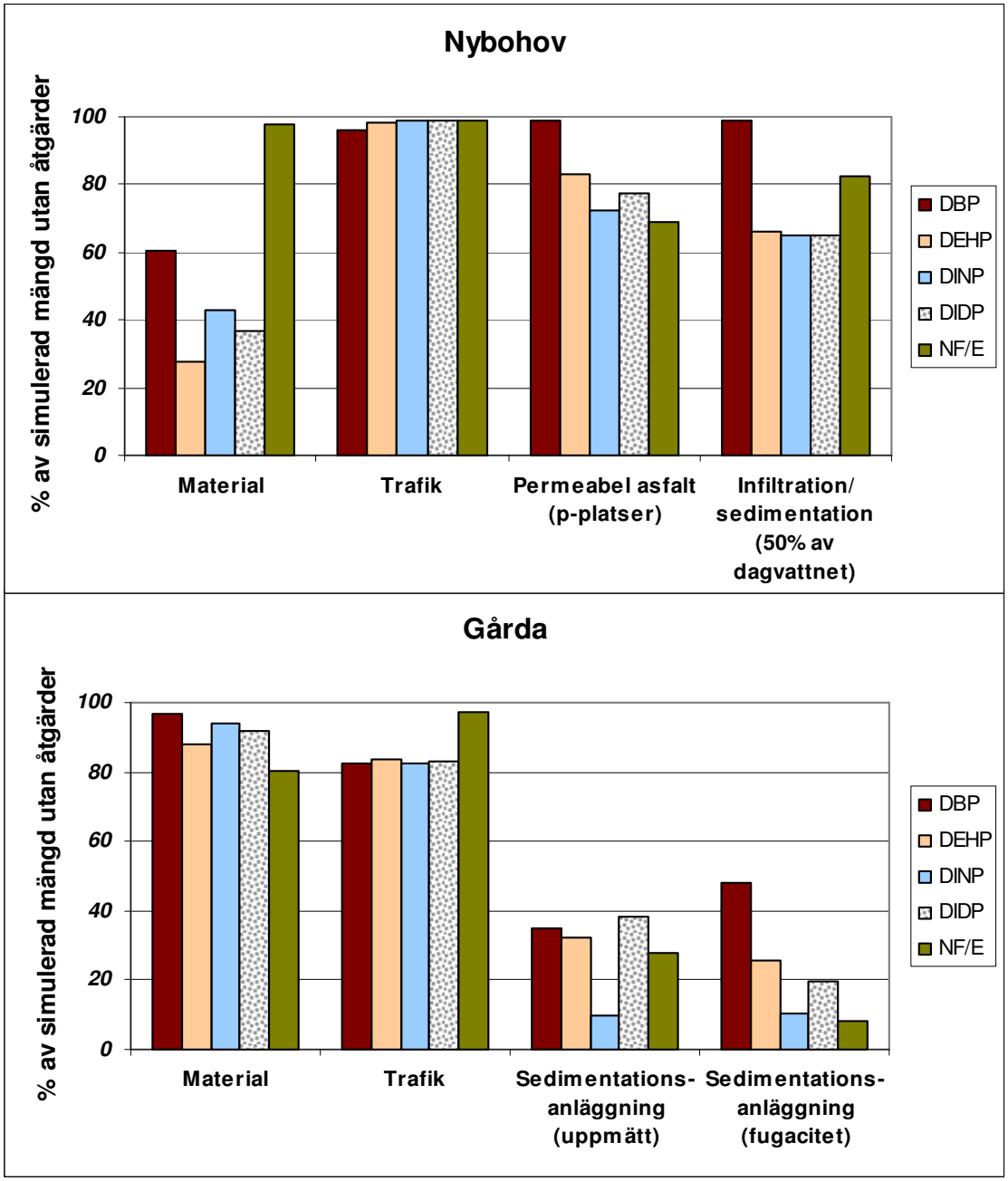
6.3. Simulering av hur mängderna ftalater och NF/E kan ändras vid olika typer av åtgärder (barriärer)

Nybohov – ett utpräglat bostadsområde – och Gårda – ett utpräglat trafikområde – har valts ut för att simulera några olika åtgärder för att hindra spridningen av ftalater och NF/E till omgivande miljö via dagvatten. I Stockholm stads dagvattenstrategi betonas vikten av att i första hand begränsa källorna till spridning av olika föroreningar. Sådana åtgärder kan bl.a. innebära att välja material som inte innehåller farliga ämnen, vilket kan leda till sänkta föroreningsmängder i dagvatten. Byggentreprenörer och fastighetsägare kan exempelvis välja bort takplåt belagd med Plastisol för att sänka emissionen av ftalater. Vidare finns möjlighet att använda fogmassor utan ftalater samt att välja betong som inte innehåller nonylfenoletoxilater (fungerar som luftporbildare). För att se effekten av dessa tre materialval (takplåt, fogmassor och betong) simulerades i SEWSYS två olika scenarier – före och efter det att materialen bytts ut. Simuleringsresultaten användes för att illustrera föroreningsreduktionen av denna åtgärd, se Figur 24.

Eftersom stora mängder föroreningar sprids via trafiken kan även en begränsning av trafikflödet leda till förbättring av dagvattnets kvalitet. Försöket med trängselskatter i Stockholm har visat sig sänka trafikflödet genom innerstadens gator med 10% och på större vägar med 19% [Bång m fl, 2006]. Liknande förslag är under diskussion i Göteborg, varför denna åtgärd simuleras för både Nybohov och Gårda. Trafiken i Nybohov antas sänkas med 10%, medan flödet i Gårda sätts till 19%. Simuleringsresultat för denna åtgärd presenteras i Figur 24.

I Sverige används idag ett flertal olika typer av anläggningar (BMPs) för att hindra föroreningar, både metaller och organiska ämnen, att med dagvatten nå andra delar av miljön [Karlsson, 2006]. Till dessa åtgärder hör bl a dammar, våtmarker och diken som avlägsnar föroreningarna genom sedimentation, infiltration, adsorption, absorption, upptag i växter eller biokemisk nedbrytning av mikroorganismer. Emellertid finns det idag väldigt få undersökningar som visar på avskiljningseffekten för organiska substanser i dessa anläggningar. Inga data rörande reduktion av de studerade ftalaterna eller NF/E har hittats för brunnar eller sedimentationsdammar. För att bedöma sedimentationsanläggningens effektivitet används därför uppmätta halter i ingående respektive utgående vatten från Gårda-anläggningen (en sedimentationsanläggning) samt en fugacitetsberäkning. Eftersom så få analyser gjorts, samtidigt som många av de uppmätta halterna är mycket nära eller under detektionsgränsen, får de uppmätta halterna ses som ett första indikation på hur effektivt sedimentationsanläggningen i Gårda är på att avlägsna ftalater och NF/E. Resultaten från fugacitetsmodelleringen används för att jämföra med uppmätta halter (se Figur 24).

En fransk undersökning har visat att halten suspenderat material i dagvatten minskade med 64% i områden där genomsläpplig asfalt användes [Legret m fl, 1996]. Då parkeringsplatser kan vara en betydande källa till både ftalater och NF/E, är det av intresse att se hur genomsläpplig asfalt kan hjälpa till att sänka halterna av dessa ämnen i dagvatten. För att simulera denna åtgärd, gjordes antagandet att ftalater och NF/E binder



Figur 24. *Förändring av emitterade föroreningsmängder vid simulering av olika åtgärder i Nybohov* [a] *respektive Gårda* [b].

[a] *I Nybohov simulerades utbyte av material (takplåt, fogmassor, betong), trafikminskning (10%), samt effekten utan/med permeabel asfalt på parkeringsytor samt infiltration eller sedimentation av 50% av dagvattnet (partikelavskiljning).*

[b] *I Gårda simulerades utbyte av material (takplåt, fogmassor, betong), trafikminskning (19%), samt effekten av en sedimentationsanläggning. För den sistnämnda uppskattades avskiljningen genom att jämföra uppmätta halter med en fugacitetsberäkning.*

till det suspenderade materialet i samma grad som simulerad inbindning till partiklar i fugacitetsmodelleringen (varierar mellan 4 och 100%, se Tabell 4, Bilaga 3), samt att reduktionen av det suspenderade materialet är 64%. Resultatet för simulering med genomsläpplig asfalt på parkeringsplatserna i Nybohov redovisas i Figur 24.

Tyvärr har inga värden på avskiljningsgrader av ftalater eller NF/E hittats i litteraturen för andra processåtgärder, såsom infiltration i mark och effekter i våtmarker. Man har däremot dokumenterat att dessa typer av processer ofta kan avlägsna ca. 70% av totalt suspenderat material (TSS) [Larm, 1994]. På samma sätt som ovan antas att inbindningen av ftalater och NF/E till partiklar sker i enlighet med fugacitetsmodellen och att de substanser som är bundna till TSS, avlägsnas med dessa. Simuleringsresultat då man antar att 50% av avrinningen från ett bostadsområde får genomgå någon av ovan nämnda avskiljningsprocesser visas i Figur 24.

Eftersom trafikflödet i bostadsområden ofta är relativt lågt, leder en trafikreglering likvärdigt Stockholmsförsöket inte till en stor emissionssänkning i Nybohov. I sådana områden är det mer betydelsefullt vilka byggnadsmaterial som väljs vid ny-, till- eller ombyggnad för att sänka mängderna ftalater i miljön. Genom att aktivt byta ut vissa material mot sådana som inte innehåller ftalater eller NF/E, kan en omfattande sänkning av mängderna ftalater som sprids från Nybohov uppnås. Har man parkeringsplatser under bar himmel, kan permeabel asfalt vara ett alternativ för att minska spridningen av föroreningar, eftersom denna åtgärd inte bara hjälper till att minska mängden avrunnet vatten, utan också klarar av att avskilja föroreningar till en viss grad [EPA, 1999]. Detta gäller också för andra ämnen än ftalater och NF/E, eftersom genomsläpplig asfalt har visat sig sänka även halten metaller och PAH:er i dagvatten. Permeabel asfalt fungerar bäst i områden där trafikflödet är måttlig, och borde därför kunna vara ett alternativ på både p-platser, vägbanor och trottoarer i bostadsområden.

Flera undersökningar [Mikkelsen m fl, 1997; Clark m fl, 2007] visar att infiltration av dagvatten har potential att kontaminera grundvatten. I Göteborg har man visat att PAH-halterna i stadsgrundvattnet är höga, något som tros bero på hög infiltration av förorenat dagvatten [Strömvall m fl, 2006]. Om denna typ av åtgärd ska användas, måste flera aspekter tas i åtanke för att utröna dess lämplighet i ett visst område. Clark et al. har listat tre avgörande faktorer för att avgöra om infiltration är lämpligt; koncentration och typ av förorening i dagvattnet, markens karaktär samt eventuella reningssteg före infiltration för att hindra grundvattenkontamination. Trots att DEHP har uppvisat relativt låg mobilitet i marken, är det idag oklart i vilken omfattning denna typ av förorening kan spridas till grundvattnet. Innan dessa frågetecken är klargjorda, bör infiltration användas sparsamt och endast för mindre förorenade vatten.

Att byta ut byggnadsmaterial i Gårda skulle ha en mindre betydelse, eftersom det där är trafiken som antas vara den största källan till ftalaters spridning. I ett trafikområde som Gårda skulle däremot en trafikreglering (likvärdigt Stockholmsförsöket) leda till betydande sänkning av ftalater till trafikdagvattnets recipient. Förutom att tränselavgifterna leder till minskade köer och mindre avgasutsläpp, blir alltså utsläpp av andra föroreningar kopplade till fordon också mindre.

Genom att simulera att 50% av dagvattnet i ett bostadsområde får passera en våtmark, ledas till en icke hårdgjord markyta, eller på något annat sätt tillåtas sedimentation eller infiltration, kan man sänka mängden föroreningar som sprids. De antagande som gjorts i denna simulering, liksom för permeabel asfalt, är mycket förenklade – men resultaten visar på att dessa åtgärder kan var ett alternativ för att sänka föroreningsbelastningen på dagvattenrecipienten. För DBP antas dessa anläggningar ge en lägre avskiljning eftersom DBP har – relativt de övriga ftalaterna – en lägre förmåga att binda till partiklar. Emellertid har man i ett pilotförsök med en våtmark sett att bakterier effektivt kunde bryta ned DBP [Zhou m fl, 2005]. Både ftalater, nonylfenoler och dess etoxilater bryts till olika grad ner i jord [ECB, 2001, 2002, 2003a, 2003b, 2004], varför infiltration till mark kan leda till att sänka halterna av dessa ämnen i dagvatten. Man har bl a sett att nonylfenoletoxilater ganska snabbt kan brytas ned till moderstrukturen nonylfenol, som dock har högre persistens i dessa miljöer [Ahel m fl, 1996]. Ett annat försök med en våtmark i pilotskala visade att över 75% av NF/E avlägsnades från vattnet, främst genom sedimentation [Belmont m fl, 2006]. Trots att de gjorda SEWSYS- och fugacitetssimuleringarna ger en förenklad bild av avskiljningen av ftalater och NF/E, finns det stöd för att anläggningar som avskiljer partiklar har potential att sänka halterna av dessa substanser i dagvatten.

När man utvärderar simuleringsresultaten och jämför effekten av de olika åtgärderna som redovisas i Figur 24, framgår det tydligt att den tekniska barriären i form av en sedimentationsanläggning har den enskilt största barriäreffekten för dagvattnet. Beräkningarna av avskiljning med resultat från fugacitetsmodellering och uppmätta ingående/utgående halter, visar att denna åtgärd är effektiv – med omkring 60-90% avskiljningsgrad. Problemet med denna sorts anläggning är att de kan vara dyra att anlägga och kräva stora markytor. Erfarenheten från anläggningen i Gårda, Göteborg, är dock att den hittills varit en effektiv och billig åtgärd [Jacobsson, m fl., 2005] som dessutom tar upp lite markyta, då den ligger under mark. Innan man undersökt och utvärderat effektiviteten hos olika anläggningstyper för organiska ämnen i dagvatten, är det svårt att rekommendera någon åtgärd framför någon annan. Men många PBT-substanser är per definition lipofila och har därmed en stark förmåga att binda till partikulärt material. Förmodligen kan man därmed generellt säga att sådana åtgärder och anläggningstyper som avskiljer partiklar bör ha en god effekt för både metaller och organiska PBT-substanser.

6.3.1. Total barriäreffekt

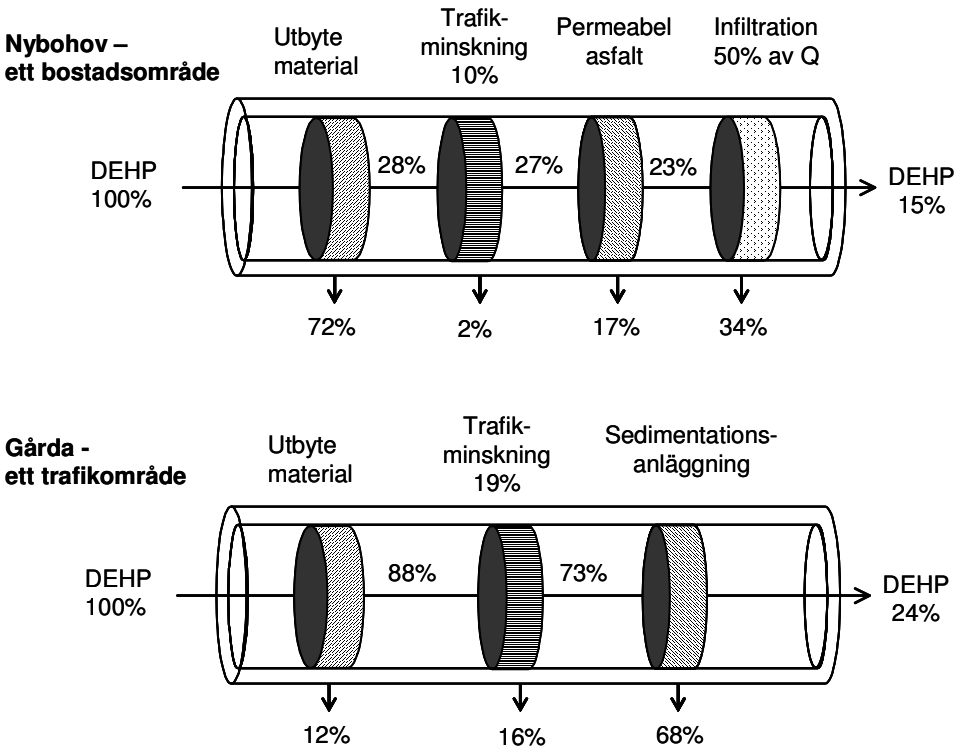
En barriärbetraktelse gjordes av simuleringsresultaten som redovisas i Figur 24. Varje åtgärd i de bägge områdena gav upphov till en barriäreffekt för respektive substans. Resultaten av respektive åtgärd, samt den totala barriäreffekten redovisas i Figur 25 för exemplet DEHP i de bägge områdena samt i Tabell 27 och 28 för samtliga sex substanser.

Det kan vara svårt att kvantifiera barriäreffekter av olika åtgärder – särskilt när det rör sig om organisatoriska åtgärder och konsumenter/producenter som barriär. Tekniska barriärer är enklare, då man genom bl a provtagningar och kemiska/biologiska

analysmetoder kan mäta sig till avskiljningsgrader för olika substanser och typer av processer. Genom att som i denna studie simulera substansflöden i SEWSYS kunde effekterna av flera olika typer av åtgärder belysas. Särskilt effekter av trafikminskningar och utbyte av byggmaterial är svåra att kvantifiera på annat sätt än genom simuleringar.

Genom att analysera den totala barriäreffekten blir det tydligt att vissa åtgärder ger bättre barriärverkan än andra. För exemplet Nybohov (bostadsområdet) gav en simulerad trafikminskning ingen signifikant effekt för spridning av ftalater och NF/E, medan utbyte av byggmaterial var en tämligen kraftfull barriär för spridning av ftalater. Sådana resultat kan vara till god hjälp när man ska prioritera vilka åtgärder som ska vidtas.

Den totala barriäreffekten visar att en kombination av åtgärder kan bidra till att hindra spridningen av miljögifter. De studerade barriärerna ger olika effekter på olika substanser men genom att kombinera barriärer kan man hindra spridningen av ett helt spektra av olika ämnen.



Figur 25. *Barriäreffekter av de i SEWSYS simulerade åtgärderna för DEHP i de bägge områdena Gårda och Nybohov. Med föreslagna åtgärder kunde 76% (Gårda) och 85% (Nybohov) av massflödet av DEHP hindras att nå recipienten.*

Tabell 27. *Barriäreffekter av de i SEWSYS simulerade åtgärderna för samtliga sex substanser i bostadsområdet Nybohov.*

Nybohov – bostadsområde									
	Utbyte material	→	**Trafikminsk-ning 10%**	→	**Permeabel asfalt**	→	**Infiltration 50% Q**	→	**Total barriäreffekt**
%	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*
DEHP	72	28	2	27	17	23	34	15	85
DINP	57	43	1	43	28	31	35	20	80
DIDP	63	37	1	37	22	29	35	19	81
DBP	40	60	4	58	1	57	1	56	44
NF/E	2	98	1	97	31	67	17	56	44

Tabell 28. *Barriäreffekter av de i SEWSYS simulerade åtgärderna för samtliga sex substanser i trafikområdet Gårda.*

Gårda – trafikområde							
	Utbyte material	→	**Trafikminsk-ning 19%**	→	**Sedimentations bassäng**	→	**Total barriäreffekt**
%	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*	*Kvar*	*Avskiljd mängd*
DEHP	12	88	16	74	68	24	76
DINP	6	94	17	78	90	8	92
DIDP	8	92	17	76	62	29	71
DBP	3	97	18	80	65	28	72
NF/E	19	81	3	79	72	22	78

6.4. Åtgärder vid källan – val och utbyte av ytskikt i byggnader och fordon

När det gäller åtgärder för att begränsa emissioner av ftalater visar simuleringarna i SEWSYS att det är fordon och PVC-belagd plåt är betydelsefulla källor och som således kan vara lämpliga att åtgärda. För NF/E sker spridningen främst från parkeringsplatser och betong. Ett effektivt sätt att begränsa spridningen av ftalater och NF/E är därför att begränsa källans utbredning. Att välja ”rätt” material kan dock vara lättare sagt än gjort. I litteraturstudien som föregick uppbyggnaden av SEWSYS för de organiska ämnena, uppdagades hur svårt det är att få tag på information rörande olika material och produkters innehåll. I de fall produktdatablad fanns, gav de ofta litet information om innehållet, samtidigt som små tillsatser i bl a plaster sällan finns noterade i dessa blad. Mycket av den information som anges i innehållsförteckningen kan vara svår att tyda om man inte är mycket kunnig om kemikalier, eftersom en och samma substans kan ha flera olika namn och beteckningar. För att underlätta ett aktivt val måste denna information göras mer lättillgänglig för konsumenter, tillverkare och byggbranschen. Stockholm Stad, eller andra kommunala förvaltningar, skulle kunna avhjälpa dessa problem genom att ställa högre krav på kemikalie- och byggbranschen. Ett sätt är att kräva att byggnadsentreprenörer förtecknar kemikalieanvändning och gör produktinformation tillgänglig vid nybyggnationer eller större renoveringar.

För att underlätta materialval har byggbranschen de senaste åren bl.a. initierat två nya hjälpmedel, BASTA [2007] och Byggarnas BVD-plats [2007]. BASTA har som syfte att fasa ut användningen av särskilt farliga kemiska ämnen och är en förteckning över byggvaror som uppfyller grundläggande krav baserat på miljö- och hälsokriterier på de ingående ämnenas egenskaper. Databasen innehåller de byggvaror som klarat BASTA-systemets krav och omfattar alla typer av varor och kemiska produkter som används vid byggen. Byggarnas BVD-plats är en internettjänst med en sökfunktion för byggvarudeklarationer för olika typer av produkter med relevans för byggverksamhet. Man vill med denna tjänst skapa en gemensam sökmotor och databas för att öka tillgängligheten till säkerhetsdatablad och byggvarudeklarationer inom sektorn. Här får man som användare själv bedöma vilka ämnen och varor som man vill undvika i byggandet. Både BASTA och Byggarnas BVD-plats tillhandahålls gratis.

När man väljer byggnadsmaterial ställs man lätt inför svåra överväganden – är det t ex bättre att välja en takplåt belagd med Plastisol (källa till ftalater) än ett koppartak? Vilket material har minst negativ effekt på miljön? Vanligtvis är detta en fråga som är mycket svår att besvara, då man sällan kan väga substansernas effekter mot varandra. Förutom miljöhänsynen finns det givetvis mängder av andra överväganden som också måste göras. Därför tvingas man väga in flera aspekter och försöka avgöra vilka alternativ som ger minst sammanlagd negativ effekt – för miljön, hållbarheten på konstruktionen och ur ett ekonomiskt perspektiv. Nedan följer förslag på några av de material som kan vara angelägna att byta ut, med avseende på dess spridning av ftalater och NF/E. Någon utredning om alternativens eventuella påverkan på miljön har inte genomförts.

6.4.1. Belagd plåt

Plastisol (källa till ftalater) är ett material där det idag finns bra alternativ vid om- eller nybyggnation. Enligt Mikael Berglund, Swedish Profile, samt Fredrik Edfast, Plannja, kan man säga att branschen varit lite självsanerande när det gäller Plastisoltak p g a kort livslängd (det flagar och tappar färg), samt att leverantörerna klagar på dålig lukt vid lagring. Idag har Plastisol ersatts av polyester, som inte innehåller mjukgörare. Denna beläggning är dock mycket tunnare än Plastisol och inte lika populär bland takläggare, eftersom risk för repor och andra skador i lacken är större. Polyvinylidenfluorid (PVDF) är mer kulörbeständig än Plastisol, men ger en tunnare beläggning som därmed har sämre beständighet [KemI, 1996].

6.4.2. PVC

PVC har överlag fått dåligt rykte med åren, bl a för att tillverkningen kräver stora mängder miljöfarliga mellanprodukter och tillsatser, såsom vinylklorid, kvicksilver och mjukgörare [KemI, 1996]. Vid förbränning bildas dioxiner, en grupp mycket giftiga ämnen som kan orsaka cancer och ge reproduktionsstörningar. Fullgoda alternativ till PVC finns idag inom alla områden i byggsektorn och många av dessa går att hitta i skriften ”Additiv i PVC”, utgiven av Kemikalieinspektionen. Marknaden för alternativa

mjukgörare ökar för varje år, i och med att ftalater fått alltmer dåligt rykte, dels p.g.a. att de lätt frigörs från matrisen och därmed försämrar materialet egenskaper, samt att några av ftalaterna visat sig vara miljöfarliga. Adipater är en grupp som ofta får ersätta ftalater i PVC, men det finns också andra alternativ som utvecklats av bl.a. tyska BASF och danska Danisco.

6.4.3. Fogmassa

Flera av de leverantörer av fogmassa som kontaktats, säger att sådana massor som innehåller ftalater tagits ur sortimentet ”ur miljösynpunkt”. Ftalaterna har fått så dåligt rykte att man valt att marknadsföra fogmassor som baseras på andra mjukgörare. Idag är MS-polymer en stor produkt. Enligt Funcke [2006], såg man inom fogbranschen ganska snart nackdelarna med de ”svarta” ftalaterna DBP och DEHP, varför dessa numera förekommer sparsamt. De dominerade ftalaterna i PUR och MS-polymerbaserade massor är numera DINP och DIDP, men det finns också många ftalat-fria alternativ, exempelvis vissa av MS-polymertyp, akrylatbaserade massor samt silikonmassor.

6.4.4. Fordon

Det finns idag mycket begränsade möjligheter för konsumenter att påverka föroreningsspridning från fordon genom att göra ett aktivt materialval. Innehållet i smörj- och motorolja är ofta belagt med sträng sekretess, varför det är svårt att försöka välja NFE-fria oljeprodukter på bensinstationen. Det som idag benämns miljöbilar syftar endast till det bränsle – sort och mängd – som förbrukas vid användning av bilen. Det finns dock flera billtillverkare som också börjat se till kemikalie- och materialanvändningen från ett miljöperspektiv. En genomgång som Greenpeace [2003] gjort bland biltillverkare, visar att flera av företagen numera har en policy mot användningen av PVC i sina bilar. Flera europeiska och japanska tillverkare, exempelvis Ford, Peugeot, Daimler Benz, Mitsubishi samt Daihatsu, har eller är på väg att utesluta delar av den PVC som används i eller utanpå bilen. General Motors, som bl.a. äger Saab, gick redan 1999 ut med att man vill fasa ut användningen av PVC i bilens interiör [ENDS Report, 1999]. Kontakt med Saab i Sverige gav dock ingen klarhet i om detta nu skett. Hos Volvo har man upprättat en ”svart lista” med ämnen som man helt vill undvika i sina fordon – dit hör bl.a. ftalater och nonylfenoler [Kloo, 2007]. Den ”grå listan” innehåller ämnen som ska fasas ut eller undvikas, där ytterligare vissa PVC-additiv finns med. Enligt Fischer [2006] använder de svenska biltillverkarna numera en underredsmassa som baseras på bitumen istället för PVC. Även Daimler Benz har även slutat använda PVC i underredsmassa [Greenpeace, 2003].

Dessa åtgärder visar att bilindustrin vaknat något när det gäller att använda material utan tillsatser av farliga kemikalier. Dock finns det ofta inte en uttalad policy om att man genomgående försöker undvika skadliga material. Detta är något som bör efterfrågas i framtiden – en helhetssyn på fordonens negativa miljöpåverkan. Vid miljömärkning av fordon bör även tillverkningsprocesser och materialanvändning inbegripas och inte bara bränsleförbrukningen. Den debatt som idag pågår runt förbrukningen av fossila bränslen och utsläpp av växthusgaser kan dock påverka spridningen av andra fordonsrelaterade

föroreningar på ett positivt sätt. Väljer fler och fler att inte använda sin bil lika ofta, minskar man inte bara utsläpp av växthusgaser, utan andra utsläpp minskas också. I syfte att minska trängseln, öka framkomligheten och förbättra miljön genomfördes 2006 det så kallade Stockholmsförsöket [2007]. Trängselskatterna som infördes var en succé om man ser på minskningen av trafiken i staden. Miljön har därför mycket att vinna på en sådan åtgärd.

6.4.5. Betong

När Togerö publicerade sina resultat rörande urlakning av NFE från betong, var reaktionerna från branschen mycket negativa [Togerö, 2006]. Dessa resultat kan dock ha bidragit till att det idag finns alternativ till nonylfenoletoxilaterna som luftporbildare i betong.

6.4.6. Dåligt rykte fasar ut ftalater och NF/E?

Det finns idag många alternativa material och kemikalier om man vill undvika att använda ftalater, men samma valmöjligheter finns tyvärr inte för nonylfenoler och dess etoxilater. NF/E finns ofta tillsatta i så små mängder, att de som tillverkar slutprodukten sällan vet vad som finns i råvarorna. I framtiden kan man dock hoppas att NF/E samt vissa av ftalaternas dåliga rykte leder till att tillverkare själva väljer att ta bort dessa ämnen ur sortimentet. Detta verkar vara fallet i många av de verksamheter Andersson [2006] varit i kontakt med vid substansflödesanalysen av alkylfenoler i Stockholm.

Miljömedvetandet inom byggbranschen har definitivt ökat under det sista decenniet. I samband med bomässan Bo01 i Malmö, krävde man från bl a HSB, Vägverket, Sveriges Fastighetsägare samt andra förbund i en debattartikel i Aftonbladet (publicerad 28/5, 2001), att en ”avgiftning” av byggandet genast ska påbörjas. Man har sedan denna artikels publicering satt ihop en skrift, ”Avgifta Byggandet” [Fastighetsägarna m fl, 2002], vars syfte är att minska användandet av farlig ämnen, arbeta förebyggande och påverka byggindustrin och leverantörer så att mer miljöanpassade alternativ finns tillgängliga på marknaden. Som stöd i processen har en förbuds- respektive avvecklingslista skapats – där förbjudna ämnen inte ska användas i byggandet och andra prioriterade ämnen bör avvecklas genom gemensamma ansträngningar. På avvecklingslistan finns bl a ftalater, alkylfenoletoxilater och PVC. ”Avgifta byggandet” arbetar bl a enligt försiktighetsprincipen – då kunskap om ämnens hälso- och miljöeffekter sällan är fullständig ska vetenskapligt grundade misstankar, snarare än fullständiga bevis, vara tillräckligt för att åtgärder ska vidtas. För att undvika att ett farligt ämne ersätts med ett annat skadligt väljer man att i vissa fall avveckla en hel grupp kemiskt besläktade ämnen, vilket ska minska risken för att liknande problem ska uppstå i framtiden. Man anser att försiktighetsprincipen bör användas på ftalater, då risken för att andra, mindre undersökta ftalater får ersätta de som byts ut. Därför rekommenderas att alternativen ska vara helt fria från ftalater. Många bostadsföretag, exempelvis Svenska Bostäder och Stockholmshem, har själva tagit fram avvecklingslistor som ska medverka till att vissa ämnen inte byggs in i fastigheter. Ofta förekommer ftalater och alkylfenoler på dessa listor.

6.5. Organisatoriska barriärer för ftalater och NF/E

Ovan beskrivs rekommendationer och frivilliga åtgärder för att byta ut och fasa ut användningen av ftalater och NF/E. Det finns också organisatoriska styrmedel i form av t.ex. lagstiftning.

6.5.1. Ftalater

Inom EU är det enda förbudet mot användandet av ftalater följande:
”Leksaker av PVC-plast och andra produkter avsedda för barn kan innehålla ftalater. Europeiska kommissionen har bestämt om förbud för ftalaterna DEHP, DBP och BBP i leksaker och barnvårdsartiklar om halten överskrider 0,1 procent. Ftalaterna DINP, DIDP och DNOP är förbjudna att användas i leksaker och barnvårdsartiklar som barn kan stoppa i munnen om halten överskrider 0,1 procent.” Detta uttrycks i Direktiv 2005/84/EG. Direktivet är införlivat i svenska föreskrifter genom [KIFS 1998:8] (se 10 kap. 4b§).

En ny kemikalielagstiftning REACH (registrering, utvärdering, godkännande och begränsning av kemikalier) ska införas inom EU [2007]. Den nya kemikalielagstiftningen träder i kraft den 1 juni 2007. Förordningen kommer att gälla omgående i samtliga EU-länder.
Syftet med den nya lagstiftningen är att ta ett helhetsgrepp på kemiska hälso- och miljörisker. Inom REACH jobbar man idag med handlingsplaner för ett antal utvalda ämnesgrupper där DEHP är ett s.k. utfasningsämne. ”Det finns en samsyn om att förbjuda användning av DEHP i plastvaror för utomhusbruk och i plastbearbetande anläggningar utan tillräcklig utsläppskontroll varför det är möjligt att sådana förslag snart kan börja diskuteras inom ramen för begränsningsdirektivet.”

DINP och DIDP har utvärderats av EU [ECB, 2003a, 2003b]:
Man har sett vissa negativa effekter av dessa ämnen, men drar ändå slutsatsen att man med nuvarande kunskaper om ämnenas effekter i omgivande miljö *inte* behöver begränsa användningen. Därför finns det inga restriktioner i att använda ftalater, förutom i barnleksaker. De är heller inte föremål för någon vidare granskning och kommer därför troligtvis att öka i användning hädanefter.

6.5.2. Nonylfenol och dess etoxilater

Andersson [2006] beskriver utförligt regleringen av användningen av alkylfenoler/-etoxilater inom både EU och Sverige. Med olika handlingsplaner arbetar man för att begränsa användningen av alkylfenol/-etoxilater. Bl a slås det fast i Europaparlamentets och rådets direktiv 2003/53/EG att EU:s medlemsländer bör genomföra begränsningar i användandet av nonylfenol inom åtminstone följande områden:

- Rengöring av industrier och offentliga lokaler samt bostäder
- Textilproduktion
- Läderbearbetning

- Jordbruk (biocider, i synnerhet användning av spendoppsmedel)
- Metallbearbetning
- Massa- och pappersindustri
- Skönhetsmedel – även schampon och andra produkter för personlig hygien

Men det handlar också om begränsningar av utsläpp från punktkällor.

Dessa är ytterligare exempel på överenskommelser och förordningar som reglerar användningen av NF/E:

- OSPAR
- Nordsjökonferensen
- Förordningen om existerande ämnen (Förordning 793/93/EEG och 1488/94/EG).
- IPPC-direktivet (direktiv 96/61/EG)
- Vattendirektivet (direktiv 2000/60/EG)
- Kemikalieinspektionens ”begränsningsuppdrag”
- Sveriges Regerings propositioner:
- Prop 1990/91:90
- Prop 1997/1998:145
- Slamöverenskommelsen 1994 (Naturvårdsverket)
- LVFS 2004:18
- KIFS 2005:1

6.6. Kortfattat om åtgärder och barriäreffekter för ftalater och NF/E

- När det gäller materialval har man störst möjlighet att påverka vid nybebyggelse eller vid förnyelse. I Stockholms stads dagvattenstrategi finns en uttalad princip att ”angripa källorna” och man säger att byggnadsmaterial med tungmetaller bör undvikas. Denna policy bör kompletteras med vissa plastbelagda material samt betong som innehåller NF/E.

- Eftersom det finns ett stort antal substanser i vår omgivning – organiska såväl som oorganiska – bör försiktighetsprincipen få råda när det gäller materialval och utbyte av material. Det är dessvärre inte givet att när man byter ut en komponent alltid lyckas byta till något bättre – kanske bara till något mer okänt – som ännu inte klassats som farligt eller vars effekter man ännu inte känner till. Viktigt här med tydlig information till konsumenter, tillverkare och byggbransch.

- Det finns lite forskning kring avskiljningen av organiska ämnen vid olika tekniska barriärer. Det finns dock indikationer på att effekten av olika typer av behandlingsanläggningar för ftalater och NF/E är starkt kopplade till partikelavskiljning. Man bör kunna förvänta sig ungefär samma resultat som för metaller.

- För organiska substanser med relativ hög vattenlöslighet (DBP och till viss del även NF/E) fungerar partikelavskiljning sämre. Sådana substanser kan istället vara mottagliga för biologisk nedbrytning. Här bör biologiskt aktiva miljöer såsom våtmarker och diken vara lämpliga som behandlingsanläggningar.

- Stockholms stads dagvattenstrategi är, om den efterlevs, ett mycket ändamålsenligt styrdokument (en organisatorisk barriär) för att på ett övergripande sätt kunna planera och ta beslut om dagvatten i Stockholm. För att uppnå kombinerade barriäreffekter krävs många olika typer av åtgärder på olika nivåer – vilket främjas av denna uttalade strategi och dess principer.

- I stadsplaneringen är det viktigt att tänka på stadens påverkan på sin omgivning (emissioner) och få med hela kedjan från källa till recipient och försöka identifiera och prioritera barriärer. Vilka åtgärder är möjliga och lämpliga? Viktigt också att analysera kombinationer av åtgärder som ger en total barriäreffekt.

7. Fortsatta studier

Projektet ”Källor och flöden av nya organiska miljögifter i Stockholms dagvatten” är ett inledande arbete inom en doktorandtjänst vid Chalmers tekniska högskola. Projektet har varit omfattande och innefattat både studier av kemiska ämnens användning och egenskaper, emission från varor och material, spridning till miljön och förekomst i dagvatten och -sediment. Arbetet har bl a inneburit en intensiv litteraturstudie, fältarbete samt utveckling av och simulering i datormodellen SEWSYS. I och med att arbetet varit omfattande, har flera kunskapsluckor uppdagats. En önskan är att utreda de många frågetecknen rörande spridningen av organiska föroreningar från källa till miljön, så att det m h a SEWSYS kan klarlägga om och vad som kan göras för att minska effekterna av dessa ämnen i miljön. Några av de frågor som identifierats som särskilt intressanta för fortsatta studier presenteras nedan.

- Validera SEWSYS-modellen för de organiska föreningarna med dagvattenprovtagning samt kartering av ytor i ytterligare område.
- Fortsatta undersökningar av förekomsten av ftalater och NF/E i dagvatten och -sediment av olika karaktär. Går det att identifiera och visa att vissa av dessa ämnen är områdes- eller källspecifika? Provtagning av sediment kan också ge en fingervisning om variationen av dessa ämnen med avseende på tid, detta kan sedan kopplas ihop med användningen.
- Lakförsök och emissionsstudier av de undersökta ämnena från identifierade källor. Ta fram emissionsfaktorer från experimentella data samt verifiera förekomst och halter av ftalater och NF/E i intressanta material och produkter.
- Utveckling av säkrare och bättre analysmetoder. Gärna även för fler etoxilater med längre kedjor. Kvalitetssäkra metoder genom att analysera referensprover.
- Mätningar av bakgrundshalter i miljön, d v s atmosfärisk deposition och urban film, av de undersökta ämnena idag. Bakgrundshalterna tros direkt påverkas av användningen av olika ämnen i samhället. Dessa halter kan eventuellt se olika ut i olika delar av landet, exempelvis Stockholm och Göteborg. I Göteborgsområdet har tidigare skett tillverkning av nonylfenoler någon km från Gårda-anläggningen, dessutom finns här plastindustrier där ftalater kan förekomma i produktionen. Dessa verksamheter kan leda till att bakgrundsnivåerna är något förhöjda i Göteborg jämfört med exempelvis Stockholm.
- Utveckla en metodik för att generalisera karteringsarbetet. Idag är källinventering och -kvantifiering av ett avrinningsområde mycket tidskrävande. För att göra modellen mer användbar och karteringen mer tidseffektiv, krävs att förekomsten och utbredningen av de olika källorna kan generaliseras, beroende på vilket typ av område som skall undersökas. Faktorer som markanvändning samt tid för uppförande av byggnader kan inkluderas.
- Anpassa modellen för fler årstider – modellen är idag inte anpassad för vinterförhållanden. Går det att identifiera mönster i förekomsten av de undersökta ämnen beroende på årstid? Halterna i miljön kan förväntas variera med bl a

temperatur, eftersom evaporationen av både ftalater och NF/E ökar med ökad temperatur.

- Koppla ihop resultat från fugacitetsmodellering med SEWSYS. Eventuellt använda fugacitetsmodeller för att simulera effektiviteten hos fler sedimentationsanläggningar, med olika dimensionering och uppbyggnad, för dagvatten. Dessa resultat kan sedan användas för att bygga moduler för sedimentering av dagvatten i SEWSYS.
- Undersöka effektiviteten för olika reningsåtgärder av dagvatten. Idag finns nästan inga studier av hur organiska ämnen kan avskiljas m h a diverse anläggningar.
- Genomföra en matematiskt baserad osäkerhetsanalys liknande den som Ahlman [2006] tidigare gjort för simulerad avrinning och föroreningsmängd (tungmetaller) i SEWSYS.

Ordlista

Ftalater och nonylfenoler

BBP	Bensylbutylftalat
DBP	Dibutylftalat
DEHP	Di(2-etylhexyl)ftalat, i vissa fall även kallad dioktylftalat
DIDP	Diisodecylftalat
DINP	Diisononylftalat
DMP	Dimetylftalat
EO	Etoxigrupp
NF	Nonylfenol
NFE	Nonylfenoletoxilat
NF/E	Nonylfenol eller nonylfenoletoxilat
NFS	Nonylfenolsulfid
TNFF	Tris(nonylfenol)fosfit

Övriga ord

BCF	Bioconcentration factor. Beskriver hur en kemisk substans kan koncentreras i en organism. Definieras ofta som kvoten mellan substansens koncentration i organismen och det omgivande vattnet.
BMP	Best Management Practice
ECB	European Chemicals Bureau
Emissionsfaktor	Den emitterade mängden av ett ämne från material eller produkter där den ingår. Omfattar även atmosfärisk deposition. Emissionen av ett ämne från dess matris uttrycks oftast som mängd per ytenhet och tid.
Fugacitet	En matematisk beräkning av hur en substans tenderar att föredra att befinna sig i en viss fas, såsom vätska, fast, gas.
Fugacitetsmodellering	Modell som används för att fastställa hur en kemisk substans uppträder i miljön. Innefattar bl a hur ämnet fördelar sig och transporteras mellan olika matriser samt väsentliga mekanismer för borttransport eller nedbrytning.
GIS	Geografiska informationssystem. Ett datorbaserat system för att samla in, lagra, analysera och presentera lägesbunden information.
Lipofil	Fettlöslig, även hydrofob
PAH	Polyaromatiska kolväten (polyaromatic hydrocarbons)
PBT	Persistent, Bioaccumulative, Toxic, d v s långlivat, bioackumulerande och giftigt
QWASI	Quantitative Water Air Sediment Interaction. En modell utvecklad för att förstå transporten och ödet av organiska ämnen i ett sediment-vatten-luft-system.
TSS	Suspenderat (partikulärt) material (total suspended solids)
VOCs	Flyktiga organiska ämnen (volatile organic compounds)

Referenser

(KIFS 1998:8). Kemikalieinspektionens föreskrifter om kemiska produkter och biotekniska organismer. Kemikalieinspektionens författningssamling.

(KIFS 2005:5). Kemikalieinspektionens föreskrifter med EG-harmoniserad bindande klassificering och märkning (Klassificeringslistan). Kemikalieinspektionens författningssamling.

Afshari, A., m fl. (2004). Emission of phthalates from PVC and other materials. Indoor Air 14(2): 120-128.

Ahel, M., m fl. (1996). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. Water Research 30(1): 37-46.

Ahlbom, J. (1997). Säkra stryktips. Göteborgsregionens Kommunalförbund, Länsstyrelsen i Göteborgs och Bohus län. ISBN: 91-630-5686-0.

Ahlbom, J. (2006). Miljöingenjör, Miljöskyddsenheten, Länsstyrelsen Västra Götaland. Personlig kommunikation.

Ahlbom, J., m fl. (1992). Rena smörjan? Smörjmedel - möjlighet till förändring. KemIs rapportserie 8/92.

Ahlbom, J., m fl. (1994). Nya hjulspår - en produktstudie av gummidäck. KemIs rapportserie 6/94.

Ahlbom, J., m fl. (1996). En nyans grönare. KemIs rapportserie 2/96.

Ahlman, S. (2006). Modelling of Substance Flows in Urban Drainage Systems. Doktorsavhandling. Department of Civil and Environmental Engineering, Chalmers University of Technology.

Almqvist, H., m fl. (2006). Organic hazardous substances in graywater from Swedish households. Journal of Environmental Engineering 132(8): 901-908

Andersson, A., m fl. (2006). Tillsatsmedel i asfalt - påverkan på arbetsmiljö och omgivning. Slutrapport. Statens väg- och transportforskningsinstitut (VTI).

Andersson, Å. (2006). Substansflödesanalys av alkylfenoler/-etoxilater i Stockholms stad 2004. Nya Gifter - Nya Verktyg. Miljöförvaltningen Stockholm samt Stockholm Vatten AB.

Andreasson, L. (2007). Marknadschef, Polimeri Europa A/S. Personlig kommunikation.

APME (1999a). A material of choice for the automotive industry. Insight into consumption and recovery in Western Europe. www.apme.org

APME (1999b). A material of choice in building and construction. Plastics consumption and recovery in Western Europe 1995. http://www.apme.org

BASTA (2007). Byggsektorns avveckling av särskilt farliga ämnen. http://www.bastaonline.se/

Belmont, M., m fl. (2006). Presence of nonylphenol ethoxylate surfactants in a watershed in central Mexico and removal from domestic sewage in a treatment wetland. Environmental Toxicology and Chemistry 25(1): 29-35.

Berens, A. R. (1997). Predicting the migration of endocrine disrupters from rigid plastics. Polymer Engineering & Science 37(2): 391-395.

Berglund, M. (2006). Platschef, Swedish Profile Int. Personlig kommunikation.

Bhowmick, A. K., m fl., Eds. (1994). Rubber products manufacturing technology. New York, Marcel Dekker, Inc.
Blom, L., m fl. (2006). Källor och flöden av nya organiska miljögifter i Stockholms dagvatten – del 1. Nya Gifter - Nya Verktyg. Miljöförvaltningen Stockholm samt Stockholm Vatten AB
Boutrup, S., m fl. (2001). Miljøfremmede stoffer i Århus Amt 1998-2001. Spildevand, overfladisk afstrømning fra befæstede arealer og atmosfærisk deposition. Natur og miljø, Århus Amt.
Burström, P. G. (2001). Byggnadsmaterial. Uppbyggnad, tillverkning och egenskaper, Studentlitteratur. ISBN: 91-44-01176-8.
Byggarnas BVD-plats (2007). Säkerhetsdatablad (SDB) och byggvarudeklarationer (BVD). http://www.byggarnas-bvdplats.com/index.php
Bång, K.-L., m fl. (2006). Biltrafikeffekter av Stockholmsförsöket med trängselskatter. Avdelningen för trafik och logistik, Institutionen för transporter och samhällsekonomi, KTH
Cacuci, D. G., m fl. (2003). Sensitivity and uncertainty analysis. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC Press. ISBN: 1584881151
Cadogan, D. F., m fl. (1993). An Assessment of the Release, Occurrence and Possible Effects of Plasticisers in the Environment. PVC 93: The Future, Brighton, West Sussex; UK; 27-29 Apr. 1993, The Institute of Materials.
Carlstedt Sylwan, J. (2000). Hållbara val: Färg, fog, lim. Sveriges Byggindustrier. www.bygg.org
Carlstedt Sylwan, J. (2002). Bygg- och rivningsavfall. Sveriges Byggindustrier. http://ov.byggare.com/studentsidorna.asp
Chien, Y.-C., m fl. (2003). Assessment of occupational health hazards in scrap-tire shredding facilities. The Science of The Total Environment 309(1-3): 35-46.
Ciesielski, A. (1999). Introduction to Rubber Technology. Rapra. ISBN: 1-85957-150-6.
Cincinelli, A., m fl. (2003). Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). Atmospheric Environment 37(22): 3125-3133.
Clark, S. E., m fl. (2007). Influencing Factors and a Proposed Evaluation Methodology for Predicting Groundwater Contamination Potential from Stormwater Infiltration Activities. Water Environment Research 79(1): 29-36.
DOSE (2006). The Dictionary of Substances and their Effects Database. The Royal Society of Chemistry http://www.rsc.org/Publishing/CurrentAwareness/DOSE/DOSESearchPage.cfm
ECB (2001). Risk Assessment: Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) Consolidated Final Report: September 2001. European Chemicals Bureau. R042_0109_env_hh_0-3, R042_0109_env_hh_4-6.
ECB (2002). 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. European Chemicals Bureau. EUR 20387 EN.
ECB (2003a). 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-“isononyl” phthalate (DINP). European Chemicals Bureau. EUR 20784 EN.
ECB (2003b). 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich and di-“isodecyl” phthalate (DIDP). European Chemicals Bureau. EUR 20785 EN.

ECB (2004). Dibutyl Phthalate. European Chemicals Bureau. EUR 19840 EN.
ECVM (2006). The Home of European PVC Producers. European Council of Vinyl Manufacturers. http://www.ecvm.org/pvc.cfm
Edeskär, T. (2004). Technical and Environmental Properties of Tyre Shreds Focusing on Ground Engineering Applications. Luleå tekniska universitet. Technical report 2004:05.
Edeskär, T. (2006). Doktorand, Avdelningen för geoteknologi, Luleå tekniska universitet. Personlig kommunikation.
Edfast, F. (2006). Produktchef, Plannja. Personlig kommunikation.
Ekström, L.-G. (2006). Ansvarig HSE-relaterade frågeställningar, Nynäs. Personlig kommunikation.
ENDS Report (1999). General Motors phases out PVC from vehicle interiours. 297: 39-40.
EPA (1999). Storm Water Technology Fact Sheet: Porous Pavement. Office of Water, United States Environmental Protection Agency.
Eriksson, E., m fl. (2005). Chemical hazard identification and assessment tool for evaluation of stormwater priority pollutants. Water Science and Technology 51(2): 47-55.
Faskunger, J. (2006). Utredare, Statens folkhälsoinstitut. Personlig kommunikation.
Fastighetsägarna, m fl. (2002). Avgifta Byggandet. Finns bl a under länken http://www.fastighetsagarna.se/_files/_Sv_avgifta_byggandet_2003.pdf
Feng, S., m fl. (1995). Study on atmospheric phthalate ester in Hohhot. Shanghai Huanjing Kexue 14(5): 36-36.
Fischer, S. (2006). Miljökemist, Kemikalieinspektionen. Personlig kommunikation.
Freilich, D. (2001). Kemikalier på bygget. Sveriges Byggindustrier. www.bygg.org
Fujii, M., m fl. (2003). A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler. Atmospheric Environment 37(39-40): 5495-5504.
Funcke, B. (2006). Kanslichef och sekreterare, SFR, Svenska Fogbranschens Riksförbund. Personlig kommunikation.
Gjessing, E., m fl. (1984). Effect of highway runoff on lake water quality. Science of The Total Environment 33(1-4): 245-257.
Greenpeace (2003). PVC-free future: A review of restrictions and PVC free policies worldwide.
Gumargalieva, K. Z., m fl. (1996). Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride). Polymer Degradation and Stability 52(1): 73-79.
Gustafsson, H. (2004). Miljövärdering av utvändiga byggmaterial i ett europeiskt perspektiv: praktikfall, laboratorieundersökningar och regelverk. Sveriges provnings- och forksningsinstitut AB (SP). SP rapport 2004:20.
Gustafsson, M. (2001). Icke-avgasrelaterade partiklar i vägmiljön. Statens väg- och transportforskningsinstitut. VTI meddelande 910 - 2001.
Gustafsson, M. (2003). Emissioner av slitage- och resuspensionspartiklar i väg- och gatumiljö. Statens väg- och transportforskningsinstitut. VTI meddelande 944.
Gustavsson, A. (2007). Material R&D Manager, Trelleborg Forsheda Building AB. Personlig kommunikation.
Hjertberg, T. (2006). Professor, Polymerteknologi, Chalmers tekniska högskola. Personlig kommunikation.

Hobbs, P. V. (2000). Introduction to atmospheric chemistry, Cambridge: Cambridge University Press. ISBN: 0-521-77143-9.
Hoffmann, L. (1996). Massestrømsanalyse for phthalater. Miljøstyrelsen, Danmark. Rapport 320.
IVF Industriforskning och utveckling AB (2006). Konstruktörslotsen. www.ivf.se, http://lotsen.ivf.se/
Jacobsen, M. Z. (2002). Atmospheric pollution: history, science, and regulation, New York: Cambridge Univ. Press,. ISBN: 0-521-81171-6.
Jacobsson, A., m fl. (2005). Tungmetaller och PAH i ett efterbehandlingssystem för vägdagvatten i Gårda. Examensarbete, Vatten miljö teknik, Chalmers tekniska högskola.
Jacobsson, L. (2007). Chalmers tekniska högskola. Personlig kommunikation.
Jacobsson, T. (2006). Forskningsledare, Statens väg- och transportforskningsinstitut (VTI). Personlig kommunikation.
Jansson, A. (2006). Utredare, Avdelningen för levnadsvanor/Projekt Mat och fysisk aktivitet, Statens folkhälsoinstitut. Personlig kommunikation.
Johansson, B. (2006a). R&D Manager, Cleanosol AB. Personlig kommunikation.
Johansson, H., m fl. (2000). Tox-info handboken. D. 14, Bilvårdsprodukter, Lund: Toxinfo, 2000. ISBN: 91-88889-08-4.
Johansson, M. (2006b). Driftsektionen, Vägverket. Personlig kommunikation.
Kalman, B. (2006). Forskare, Statens väg- och transportforskningsinstitut (VTI). Personlig kommunikation.
Karlsson, K. (2006). Pathways of pollutants in stormwater systems. Licenciatavhandling. Department of Civil and Environmental Engineering, Luleå University of Technology.
Kawamura, Y. (1999). EDCs in food containers and packages. Asian Medical Journal 42(11): 493-498.
KemI (1992-2004). KemI-stat. Kemikalieinspektionen. http://apps.kemi.se/kemistat/start.aspx
KemI (1996). Additiv i PVC. Märkning av PVC. KemIs rapportserie 6/96.
KemI (1994 och 1998). Flödesanalys, ftalater. Kemikalieinspektionen. http://apps.kemi.se/flodessok/floden/flodessok.cfm
KemI (1999). Miljökvalitetsmål 12 - Giftfri miljö. Kemikalieinspektionen.
KemI (2003). HA oils in automotive tyres. Kemikalieinspektionen. Rapport 5/03.
KemI (2006a). Konstgräs ur ett kemikalieperspektiv - en lägesrapport. Kemikalieinspektionen. Rapport 2/06.
KemI (2006b). Nonylfenol (ämnesbeskrivning). Kemikalieinspektionen. http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/nonylfenol.htm
KemI (2006c). Plastvaruindustri. http://www.kemi.se/templates/Page.aspx?id=3752
Kjølholt, J., m fl. (1997). Miljøfremmede stoffer i overfladeafstrømning fra befæstede arealer. Litteraturgennemgang og konkrete undersøgelser. Miljøstyrelsen, Danmark. Rapport 355.
Klassificeringsdatabasen (2006). Kemikalieinspektionen. http://apps.kemi.se/klassificeringslistan/default.cfm
Klint, M. (2001). Vägmaterialets bidrag till dagvattenföroreningarna inom Stockholms stad. Stockholm Universitet. Rapport 25-2001.

Kloo, H. (2007). Miljöchef, Volvo Lastvagnar. Personlig kommunikation.
Kolare, S. (1996). Miljön, hälsan och tillsatser i PVC-plast. Naturvårdsverket och Kemikalieinspektionen. ISBN: 91-7932-017-1.
Kovacic, T., m fl. (2002). The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly(vinyl chloride). Thermochimica Acta 381(1): 49-60.
Krugloff, O. (1997). Plastordlista. Plast- och kemibranscherna. http://www.plastinformation.com/ordlista/ordlista_index.html
Langer, S. (2006). Forskningschef, SP Kemi och Materialteknik. Personlig kommunikation.
Larm, T. (1994). Dagvattnets sammansättning, recipientpåverkan och behandling. Svenska vatten- och avloppsverksfören. (VAV) i samarbete med Tekniska högsk. (KTH) och Stockholm Vatten AB. Rapport 1994:06.
Larm, T., m fl. (1999). Föroreningsbelastning till sjön Trekanten. Utvärdering av beräkningsmodell för dagvatten. Stockholm Vatten AB. Rapport nr 44/9.
Larsen, H. F., m fl. (2000). Kemikalier i tekstiler. Miljøstyrelsen, Danmark. Miljøprojek nr. 534.
Leenaers, J. (2006). Technical adviser Health, Safety & Chemicals policy, European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (ETRMA). Personlig kommunikation.
Legret, M., m fl. (1996). Effects of a porous pavement with reservoir structure on the quality of runoff water and soil. Science of The Total Environment 189-190: 335-340.
Levin, N. (2007). Kemiingenjör, NML Rubber Consult. Personlig kommunikation.
Lindgren, A. (1996). Asphalt wear and pollution transport. Science of The Total Environment 189-190: 281-286.
Lindgren, Å. (1998). Road construction materials as a source of pollutants. Doktorsavhandling. Division of Traffic Engineering, Luleå University of Technology.
Lindgren, Å. (2006). Vägavdelningen, Vägverket. Personlig kommunikation.
Lindström, A. (2006). Funktionsansvarig Miljö, Vägverket Produktion, Umeå. Personlig kommunikation.
Ljung, E. (2006). Kontaktperson, Produktregistret Kemikalieinspektionen. Personlig kommunikation.
Lopes, T. J., m fl. (2000). Volatile Organic Compounds in Storm Water from a Parking Lot. Journal of Environmental Engineering 126(12): 1137-1143.
Loyo-Rosales, J. E., m fl. (2004). Migration of nonylphenol from plastic containers to water and a milk surrogate. Journal of agricultural and food chemistry 52(7): 2016-20.
Mackay, D., m fl. (1983). A Quantitative Water, Air, Sediment Interaction (QWASI) Fugacity Model for Describing the Fate of Chemicals in Rivers. Chemosphere 12: 1193-1208.
Marcilla, A., m fl. (1996). Kinetic models for the thermal decomposition of commercial PVC resins and plasticizers studied by thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability 53(2): 251-260.
Mato, Y., m fl. (2001). Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. Environmental Science & Technology 35(2): 318-324.

Mikkelsen, P. S., m fl. (1997). Pollution of soil and groundwater from infiltration of highly contaminated stormwater - a case study. Water Science & Technology 36(8-9): 325-330.
Miljø- og Energiministeriet (1999). Handlingsplan for at reducere og afvikle anvendelsen af phthalater i blød plast. Miljø- og Energiministeriet, Danmark.
Miljömålsportalen (2007). Sveriges miljömål. Miljömålsrådet. www.miljomal.nu
Miljöteknikdelegationen (1999). Miljöteknik i byggsektorn – erfarenhet och potential. Rapport 1999:4.
Mrklic, Z., m fl. (1998). Thermogravimetric investigation of volatility of dioctyl phthalate from plasticized poly(vinyl chloride). Thermochimica Acta 322(2): 129-135.
Myhr, A. (2006). Statistiker, Statens institut för kommunikationsanalys (SIKA). Personlig kommunikation.
Naturvårdsverket (1995). Gummikemikalier: användning - behov av utbyte/begränsning. Rapport 4437.
Naturvårdsverket (2005a). Höga halter av miljöfarliga ämnen i miljön? Resultat från Miljöövervakningens Screeningprogram 1996 - 2003. Rapport 5449.
Naturvårdsverket (2005b). Litteraturstudie av prioriterade ämnen. Information om prioriterade ämnen listade i bilaga 10 till ramdirektivet för vatten. Rapport 1003-02/10/01/rap001.
Nielsen, U., m fl. (2000). Bilvaskehaller - Status og strategier. Miljøstyrelsen, Danmark. Miljøprojekt Nr. 537
Nilson, N. H., m fl. (2004). Kortlægning og afgivelse af kemiske stoffer i fugemasser. Miljøstyrelsen, Danmark. Rapport nr. 38.
Norin, M., m fl. (2004). Leaching of Organic Contaminants from Storage of Reclaimed Asphalt Pavement. Environmental Technology 25(3): 323-340.
Nynäs (2003). Nynäs guide till polymermodifierat bitumen. http://www2.nynas.com/start/article.cfm?Art_ID=2594&Sec_ID=103
Odnevall Wallinder, I., m fl. (2000). Effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs. Corrosion Science 42(8): 1471-1487.
OECD (2004). Emission scenario document on plastic additives. Number 3, JT00166678, ENV/JM/MONO(2004)8.
OSPAR Comission (2003). Octylphenol - OSPAR background document on octylphenol. ISBN 1-904426-19-0.
OSPAR Commission (2006). OSPAR Background Document on Phthalates. Publication Number: 270/2006.
Ozaki, A., m fl. (2003). Alkylphenol and bisphenol A levels in rubber products. Food Additives and Contaminants 20(1): 92-98.
Palmquist, H. (2004). Hazardous Substances in Wastewater Management. Doktorsavhandling. Division of Sanitary Engineering, Departement of Civil and Environmental Engineering, Luleå University of Technology.
Palmquist, H., m fl. (2005). Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. Science of The Total Environment 348(1-3): 151-163.
Parkman, H. (1995). Phthalates in Swedish sediments. IVL Report B1167.

Pastuska, G., m fl. (1984). Long-Time Behavior of Sheetings Made of Plastified PVC: Part 2. Changes in Material-properties by Aging. Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 37(7): 613-617.
Pastuska, G., m fl. (1988). Long-time behavior of PVC-P sheetings (Langzeitverhalten von PVC-P-Dachbahnen). Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 41(5): 451-454.
Paxeus, N. (1996). Vehicle washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater. Water Science and Technology 33(6): 1-8.
Persson, B.-O. (2006). Miljöchef, Peab Asfalt. Personlig kommunikation.
Peters, R. J. B. (2003). Hazardous chemicals in precipitation. TNO Environment, Energy and Process Innovation. TNO-report 2003/198.
Pettersson, T. (2007). Forskarassistent, Vatten miljön teknik, Chalmers tekniska högskola. Personlig kommunikation.
Pitt, R., m fl. (1995). Urban stormwater toxic pollutants: assessment, sources, and treatability. Water Environment Research 67(3): 260-275.
Pitt, R., m fl. (2000). The Role of Pollution Prevention in Stormwater Management. Models and Applications to Urban Water Systems, Monograph 9. W. James, CHI, Guelph, Ontario, Canada. 9**:** 1-20.
Plannja (2006). Produktdatablad. http://www.plannja.com
PVC Forum (2006). Plast- och Kemiföretagen. http://www.pvc.se
Ramachandran, V. S. (1995). Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science, and Technology. William Andrew Publishing/Noyes. ISBN: 0-8155-1373-9.
REACH (2007). EU:s nya kemikalielagstiftning. http://www.regeringen.se/sb/d/6043
Remberger, M., m fl. (2003). Screening tertiary butylphenols, metylphenols and long-chain alkylphenols in the Swedish environment. IVL Report B1594.
Rogge, W. F., m fl. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. Environmental Science & Technology 27(9): 1892-1904.
Romero, J., m fl. (2002). Characterization of paint samples used in drinking water reservoirs: Identification of endocrine disruptor compounds. Journal of Chromatographic Science 40(4): 191-197.
Rosqvist, L. (2003). Screening av fenoler i Skånes miljö: Utvärdering av provtagning 2003 i reningsverk, sjöar och hav. Länsstyrelsen Skåne Län. ISBN 91-85363-21-9.
Saito, I., m fl. (2004). Indoor air pollution by alkylphenols in Tokyo. Indoor Air 14(5): 325-332.
Sandahl, E. (2006). VD, Fabriksbetong. Personlig kommunikation.
Sarasa, J., m fl. (2006). Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. Journal of Hazardous Materials 136(3): 874-81.
Schnoor, J. L. (1996). Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil, New York: Wiley, cop. 1996. ISSN 0194-0287.
Shashoua, Y. R. (2003). Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride). Polymer Degradation and Stability 81(1): 29-36.
Silva, G. V., m fl. (2003). Comparison of the substrate effect on VOC emissions from water based varnish and latex paint. Environmental Science and Pollution Research International 10(4): 209-216.

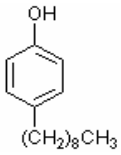
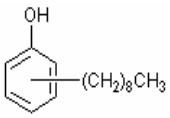
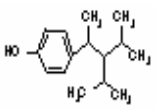
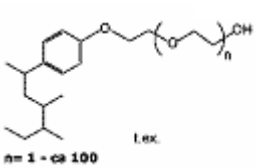
Skårup, S., m fl. (2003). Forbruget af PVC og phthalater i Danmark år 2000 og 2001. Miljøstyrelsen, Danmark. Rapport 35 2003.
Sonnenschein, C., m fl. (1998). An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 65(1-6): 143-150.
Soto, A. M., m fl. (1991). p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic released from "modified" polystyrene. Environmental Health Perspectives 92: 167-173.
Southern, M. (2006). Technical Director, Eurobitume. Personlig kommunikation.
SSAB Tunnplåt (2006). Produktdatablad. http://www.prelaq.com/templates/Page.aspx?id=4246
Stales, C. A., m fl. (1997). The environmental fate of phthalate esters: A literature review. Chemosphere 35(4): 667-749.
Staples, C. A. (2003). The handbook of environmental chemistry. Vol. 3. P. Q, Anthropogenic compounds. Phthalate esters. Berlin: Springer, 2003. ISBN: 3-540-00992-2.
Statens institut för kommunikationsanalys (2006a). Fordon vid årsskiftet 2005/2006. Rapport 2006:5.
Statens institut för kommunikationsanalys (2006b). Körsträckor år 2005. Rapport 2006:25.
Statistikbanken (2006a). BEF1A07: Folketal pr. 1. januar efter kommune/region, civilstand, alder og køn (2005-2007). Danmarks Statistik. http://www.dst.dk/
Statistikbanken (2006b). Bestand af motorkøretøjer. Danmarks Statistik. http://www.dst.dk/
Sternbeck, J., m fl. (2003). WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL Report B1538.
Stockholm Vatten AB (2006). Provningsjämförelse. Nya Gifter - Nya Verktyg. Miljöförvaltningen Stockholm samt Stockholm Vatten AB.
Stockholms Stad (2002). Dagvattenstrategi för Stockholms Stad.
Stockholmsförsöket (2007). http://www.stockholmsforsoket.se/
Strömvall, A.-M., m fl. (2006). Organic Contaminants in Urban Sediments and Vertical Leaching in Road Ditches. 8th Highway and Urban Environment Symposium, Nicosia, Cyprus.
SWECO VIAK (2004). Sedimentprovtagning i Mölndalsån. Fastighetskontoret, Göteborgs Stad.
Svenskt Vatten (2004). Dimensionering av allmänna avloppsledningar. Publikation P90.
Sverdrup, L. E., m fl. (2000). Leakage of Chemicals from Two Grouting Agents Used in Tunnel Construction in Norway: Monitoring Results from the Tunnel Romeriksporten. Environmental Science and Technology 34(10): 1914-1918.
Teil, M. J., m fl. (2006). Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). Science of The Total Environment 354(2-3): 212-223.
Thale, S. W., m fl. (2004). Potensielle helse- og miljøeffekter tillknyttet kunstgressystemer - slutrapport. Byggforsk. Rapport O-10820.
Thomsen, M., m fl. (1998). Phthalater i miljøet - Opløselighed, Sorption og Transport. Danmarks Miljøundersøgelser, Miljø- og Energiministeriet. Rapport 249.
Thurén, A., m fl. (1990). Phthalate esters in the Swedish atmosphere. Environmental Science and Technology 24(4): 554-559.

Thörnelöf, S., m fl. (2001). Källor till föroreningar i dagvatten i Stockholm stad Del 2: Organiska miljögifter, Olja, Näringsämnen och bakterier. Miljöförvaltningen, Stockholm och Stockholm Vatten AB.
Togeroe, A. (2006). Leaching of Hazardous Substances from Additives and Admixtures in Concrete. Environmental Engineering Science 23(1): 102-117.
Togerö, Å. (2004). Leaching of hazardous substances from concrete constituents and painted wood panels. Doktorsavhandling. Department of Building Technology, Building Materials, Chalmers University of Technology.
Togerö, Å. (2006). Tekn Dr, Avdelningen för byggnadsmaterial, Lund tekniska högskola. Personlig kommunikation.
Uhde, E., m fl. (2001). Phthalic Esters in the Indoor Environment - Test Chamber Studies on PVC-Coated Wallcoverings. Indoor Air 11: 150-155.
Ulmgren, N. (2006). FoU-chef asfalt, NCC. Personlig kommunikation.
Wahlberg, C., m fl. (1990). Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota. Chemosphere 20(1-2): 179-195.
Van Ry, D. A., m fl. (2000). Atmospheric Seasonal Trends and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. Environmental Science and Technology 34(12): 2410 -2417.
Wang, G., m fl. (2007). Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. Atmospheric Environment 41(2): 407-416.
Watermann, B. T., m fl. (2005). Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. Chemosphere 60(11): 1530-1541.
Westlin, A. (2004). Dagvatten från parkeringsytor. Examensarbete, KTH. R nr 27-2004.
Vethaak, A. D., m fl. (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. Chemosphere 59(4): 511-524.
Vik, E., m fl. (2000). Experiences from Environmental Risk Management of Chemical Grouting Agents Used during Construction of the Romeriksporten Tunnel. Tunnelling and Underground Space Technology. 15(4): 369-378.
Vikelsoe, J., m fl. (1998). Sources of Phthalates and Nonylphenols in Municipal Waste Water. National Environmental Research Institute. NERI Technical Report No. 225.
Vikelsoe, J., m fl. (1999). Phthalates and Nonylphenols in soil. National Environmental Research Institute. NERI Technical Report No. 268.
Vägverket (2000). Tätning av bergtunnlar – förutsättningar, bedömningsgrunder och strategi vid planering och utformning av tätningsinsatser. Rapport 2000:101.
Vägverket (2006). Betongväg. http://www.vv.se/templates/page3____3854.aspx
Xie, Z., m fl. (2004). Henry's law constants measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and [gamma]-hexachlorocyclohexane between 278 and 298 K. Atmospheric Environment 38(29): 4859-4868.
Zhou, Q. H., m fl. (2005). Enzymatic activities in constructed wetlands and di-n-butyl phthalate (DBP) biodegradation. Soil Biology and Biochemistry 37(8): 1454-1459.

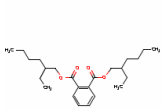
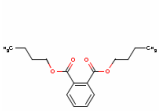
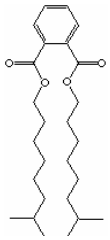
Zielinski, J., m fl. (1995). An effect of polymers on thermal stability of bitumens. Journal of thermal analysis (heter numera Journal of thermal analysis and calorimetry) 43(1): 271-277.
Åstebro, A. (1999). Inventering av Fogmassor med PCB - Handbok för fastighetsägare. Miljöförvaltningen i Stockholm.

Bilaga 1. Kemiska och fysikaliska data för nonylfenoler, nonylfenoletoxilater och ftalater

Tabell 1. *Kemiska och fysikaliska data för nonylfenoler och nonylfenoletoxilater. Alla referenser finns i Bilaga 5.*

Kemiskt namn **CAS-nr** **Strukturformler**	**4-nonylfenol** **104-40-5**	**Nonylfenol** **(mixed isomers)** **25154-52-3**	**4-nonylfenol** **(grenad)** **84852-15-3**	**Nonylfenol-** **etoxilater** **9016-45-9**
				
Molekylvikt	220,35	220,35	220,35	264
Kokpunkt, °C	288 - 302	293 - 297	295	
Syrakonstant, pK_a	5	5	5	4,7
Ångtryck, Pa	0,11	0,0031	0,013	5,5·10-5
Löslighet i vatten, mg·l^{-1}	7,0 4,6 resp 11,9 µg l^{-1} vid pH=5,0 resp pH= 9,0	6,35	6,0	1,4
Halveringstider sediment, dagar	28 - 104 60	60	150	60
Nedbrytningsprodukter	-	-	-	Nonylfenoler
Fördelningskonstant oktanol/vatten log K_{ow}	6,35; 5,99	5.99	5,92	5,5
Fördelningskonstant organiskt kol/vatten log K_{oc} (L/kgoc)	5,15 g	3,73 (135 $m^3 \cdot m^{3-1}$)	3,73 (135 m3·m3^{-1})	

Tabell 2. *Kemiska och fysikaliska data för ftalater. Alla referenser finns i Bilaga 5.*

Kemiskt namn **CAS-nr** **Strukturformler**	**Di(2-etyl-hexyl)-ftalat (DEHP)** **117-81-7**	**Dibutyl-ftalat (DBP)** **84-74-2**	**Diisononyl-ftalat (DINP)** **28553-12-0**	**Diisodecyl-ftalat (DIDP)** **26761-40-0**
				
Molekylvikt	390,56	278,35	418,68	446,7 [a]
Kokpunkt, °C	384	340	-	-
Ångtryck, mmHg	$1{,}42 \cdot 10^{-7}$ $6{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2{,}01 \cdot 10^{-5}$ $1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$5{,}1 \cdot 10^{-8}$ [a]	$5{,}4 \cdot 10^{-8}$ [a]
Löslighet i vatten, $mg \cdot l^{-1}$	0,27 0,003	11,2 20	olöslig $6 \cdot 10^{-5}$ [a]	$2 \cdot 10^{-5}$ [a]
Halveringstider, dagar	långsam (vatten) 550 (vatten)[a] 5 500 (sediment)[a]	1-23 (sediment)	50 (vatten)[a] 3 000 (sediment)[a]	50 (vatten)[a] 3 000 (sediment)[a]
Fördelnings-konstant log K_{ow}	7,6 5,11	4,5 4,9	8,6 [a]	9,46 [a]
Fördelnings-konstant organiskt kol/vatten log K_{oc} (L/kgoc)	4,80-5,95	-	-	-

[a] Referens för dessa data: Staples, 2003

Bilaga 2. Analysmetoder och -resultat

Tabell 1. *Sammanställning av analysmetoder och detektionsgränser för ftalater, nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i vatten.*

	Extraktions-medel	Derivati-sering	Analys	Detektions gräns [µg/l]	Mät-osäkerhet	Ackred. metod	Anm /Metod
DBP	Etylacetat/ cyklohexan (1:1)	nej	GC/MS	0,1	–	nej	Prov ej filtrerat, men ev sediment i flaskan ej medtaget
DEHP				1,0			
DIDP				1,0			
DINP				1,0			
4-NF	Vattenprov surgjort till pH<2, extraherat 2 ggr med diklormetan	Pentafluor-bensoylklorid	GC/MS	0,1	+- 25 %	ja	Prov ej filtrerat, men ev sediment i flaskan ej medtaget *Metod enligt Wahlberg et al., 1990.*
4-NF + iso-NF	Diklormetan	MSTFA (N-metyl-N-trimetylsilyltrifluoroacetamid)	GC/MS	0,02 µg/l + 0,2 µg/l	–	nej	Analys utförd av konsultlaboratorium i Tyskland.
NFE (mono – hexa)	Diklormetan	MSTFA (N-metyl-N-trimetylsilyltrifluoroacetamid)	GC/MS	0,2 µg/l	–	nej	Analys utförd av konsultlaboratorium i Tyskland.

Tabell 2. *Sammanställning av analysmetoder och detektionsgränser för torrsubstans, alifater, ftalater och 4-nonylfenol i sediment.*

	Extraktions-medel	Derivati-sering	Analys	Detektions-gräns mg/kg TS	Mät-osäkerhet	Ackred. metod	Anm /metod
TS	–	–	–	–	+-10%	ja	A328:8, SS 028113, utg 1, mod
Alifater >C8-C35	–	nej	GC/MS	< 10	–	nej	A 209:23 +24
DBP	Aceton samt hexan/aceton (1:3)	nej	GC/MS	< 0,01	–	nej	-
DEHP				< 0,1			
DIDP				< 0,1			
DINP				< 0,1			
4-NF	Aceton samt hexan/aceton (1:3)	–	GC/MS	< 0,1	+- 25 %	ja	SNV 3829

Tabell 3. *Analysresultat – dagvattenprovtagning Skarpnäck och Nybohov*

Substans	Enhet	DL	Skarp-näck 060626	Skarp-näck 061019	Skarp-näck 061022	Skarp-näck 061027	Skarp-näck 061031	Nybo-hov 060626	Nybo-hov 061022	Nybo-hov 061031
DMP	µg/l	0,1	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,23	<0,1	<0,1
DEP	µg/l	0,1	0,30	0,18	0,12	<0,1	<0,1	0,39	<0,1	<0,1
DnBP	µg/l	0,1	0,45	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,18	<0,1	<0,1
BBP	µg/l	0,1	0,15	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DEHP	µg/l	1,0	1,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DnOP	µg/l	0,1	0,16	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DIDP	µg/l	1	0,84	1,0	<0,1	<0,1	<0,1	3,0	1,3	0,77
DINP	µg/l	1	0,67	0,35	<0,1	<0,1	<0,1	1,0	1,3	<0,1
4-NF	µg/l	0,1	0,5	0,2	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	0,20	<0,1
Nonylfenoletoxilat	µg/l	10		<10	<10				<10	
4-tert-oktylfenol	ng/l	20	<20	-	-	-	20	20	-	31
4-n-nonylfenol	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
iso-nonylfenol	ng/l	200	318	-	-	-	<200	<200	-	235
4-t-OF-mono-EO	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
4-t-OF-di-EO	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
4-t-OF-tri-EO	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
4-t-OF-tetra-EO	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
4-t-OF-penta-EO	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
4-t-OF-hexa-EO	ng/l	20	<20	-	-	-	<20	<20	-	<20
iso-NF-mono-EO	ng/l	200	<200	-	-	-	<200	<200	-	<200
iso-NF-di-EO	ng/l	200	<200	-	-	-	<200	<200	-	<200
iso-NF-tri-EO	ng/l	200	<200	-	-	-	<200	<200	-	<200
iso-NF-tetra-EO	ng/l	200	<200	-	-	-	<200	<200	-	<200
iso-NF-penta-EO	ng/l	200	<200	-	-	-	<200	<200	-	<200
iso-NF-hexa-EO	ng/l	200	<200	-	-	-	<200	<200	-	<200
TOC	mg/l		77				15	32		8,5
DOC	mg/l									
TSS	mg TSS/l		150				31	830		17
GF	%									

(-) Innebär att fel metod använts och halterna har ej rapporterats.

Tabell 4. *Analysresultat – dagvattenprovtagning Gårda. Halter i inkommande och utgående vatten från anläggningen.*

			Gårda	Gårda	Gårda	Gårda	Gårda	Gårda UT	Gårda UT	Gårda	Gårda UT
Substans	**Enhet**	**DL**	**060620**	**060622**	**060628**	**061009**	**061009**	**061009**	**061009**	**061023**	**061023**
						Ej filtrerat	Filtrerat	Ej filtrerat	Filtrerat		
DMP	µg/l	0,1	0,19	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,16	<0,1	<0,1
DEP	µg/l	0,1	0,20	0,15	0,10	<0,1	3,5	0,13	2,4	0,18	<0,1
DnBP	µg/l	0,1	0,11	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	<0,1	<0,1
BBP	µg/l	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DEHP	µg/l	1,0	<1	1,4	5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
DnOP	µg/l	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DIDP	µg/l	1 (?)	0,58	1,5	17	0,70	<0,1	1,1	<0,1	<0,1	1,9
DINP	µg/l	1 (?)	2,6	6,5	85	1,1	0,24	1,5	0,16	0,74	2,4
4-NF	µg/l	0,1	0,10	<0,1	<0,1	0,10	0,16	0,20	0,20	0,24	0,23
4-tert-oktylfenol	ng/l	20	97	91	351	-	-	-	-	155	164
4-n-nonylfenol	ng/l	20	<20	<20	<20	-	-	-	-	<20	<20
iso-nonylfenol	ng/l	200	241	1220	438	-	-	-	-	<200	314
4-t-OF-mono-EO	ng/l	20	<20	51	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4-t-OF-di-EO	ng/l	20	<20	75	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4-t-OF-tri-EO	ng/l	20	<20	53	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4-t-OF-tetra-EO	ng/l	20	<20	<20	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4-t-OF-penta-EO	ng/l	20	<20	<20	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4-t-OF-hexa-EO	ng/l	20	<20	<20	-	<20	<20	<20	<20	<20	<20
iso-NF-mono-EO	ng/l	200	<200	1140	-	<200	<200	<200	<200	<200	<200
iso-NF-di-EO	ng/l	200	<200	2000	-	<200	<200	<200	<200	<200	<200
iso-NF-tri-EO	ng/l	200	<200	2160	-	<200	<200	<200	<200	<200	<200
iso-NF-tetra-EO	ng/l	200	<200	897	-	<200	<200	<200	<200	241	203
iso-NF-penta-EO	ng/l	200	<200	<200	-	<200	<200	<200	<200	<200	<200
iso-NF-hexa-EO	ng/l	200	<200	<200	-	<200	<200	<200	<200	<200	<200
TOC	mg/l		65,52	21,0	15,77	6,95		5,61		10,6	8,01
DOC	mg/l		ej analyserat	21,1	13,74	7,27		6,15		9,52	7,66
TSS	mg TSS/l		ej analyserat	ej analyserat	308	97,3		38,4		149	70,0
GF	%		ej analyserat	ej analyserat	8,82	4,77		3,05		4,03	3,82

Tabell 5. *Analysresultat – sedimentprovtagning Gårda-anläggningen (060629).*

Substans	Enhet	DL	Brunn 1	Brunn 3	Brunn 5	Brunn 7
TS	%		70,9	58,8	54,6	51,8
Alifater >C8-C10	mg/kg TS		<10	<10	<10	27
Alifater >C10-C12	mg/kg TS		18	33	26	24
Alifater >C12-C16	mg/kg TS		97	190	140	140
Alifater >C16-C35	mg/kg TS		1600	3300	3500	3200
S:a toluen, etybensen och xylener	mg/kg TS		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PAH >C10-C35	mg/kg TS		ej påvisad	ej påvisad	ej påvisad	ej påvisad
Oljetyp			Motorolja	Motorolja	Motorolja	Motorolja
DMP	mg/kg TS	0,01	0,03	0,02	<0,02	0,02
DEP	mg/kg TS	0,01	0,03	0,05	0,04	0,02
DnBP	mg/kg TS	0,01	0,3	0,4	0,4	0,3
BBP	mg/kg TS	0,01	0,45	0,7	0,8	0,8
DEHP	mg/kg TS	0,1	25	46	48	48
DnOP	mg/kg TS	0,01	0,6	0,2	0,1	0,3
DIDP	mg/kg TS	0,1	31	56	59	66
DINP	mg/kg TS	0,1	87	170	180	200
4-NF	mg/kg TS	0,1	0,79	1,3	1,4	1,3
4-nonylfenol	mg/kg TS	10	<10	<10	<10	<10
4-NF-monoetoxilat	mg/kg TS	10	<10	<10	<10	<10
4-NF-dietoxilat	mg/kg TS	10	<10	<10	<10	<10

Bilaga 3. Modellering av ftalater och nonylfenoler i Gårda dagvattenanläggning

RAPPORT

Modellering av ftalater och nonylfenoler i Gårda dagvattenanläggning

För Vatten Miljö Teknik vid Chalmers tekniska högskola

Anna Palm Cousins

2006-12-07 Arkivnummer: U2035

Rapporten godkänd
2007-02-01

Eva Brorström-Lundén
Avdelningschef

IVL Svenska Miljöinstitutet

Box 21060, SE-100 31 Stockholm
Valhallavägen 81, Stockholm
Tel: +46 (0)8 598 563 00
Fax: +46(0)8 598 563 90
www.ivl.se

Box 5302, SE-400 14 Göteborg
Aschebergsgatan 44, Göteborg
Tel: +46 (0)31 725 62 00
Fax: + 46 (0)31 725 62 90

Inledning och bakgrund

Substansflödesmodellen SEWSYS har vidareutvecklats för att kunna hantera organiska ämnen. Modellen simulerar spridningen av kemikalier från deras respektive källor i den urbana miljön, och beräknar halter och mängder av dessa ämnen som transporteras med dagvatten och spillvatten från dess källa och ut i miljön. SEWSYS är framför allt inriktad på att hantera och kvantifiera mängder och halter som transporteras till dagvattnet och är i nuläget inte utvecklad för att simulera vad som händer när föroreningarna väl hamnat i dagvattnet. Med hjälp av s k ”kemiska ödesmodeller” (’chemical fate models’) kan man studera hur organiska ämnen fördelas i den akvatiska miljön och transporteras vidare ut i miljön, vilket är intressant exempelvis för att bedöma effekten av olika behandlingsmetoder för dagvatten avseende organiska ämnen.

Inom utvecklingsprojektet studeras dagvatten som har möjlighet att passera en sedimentationsanläggning i Gårda i Göteborg, där partikelbundna ämnen kan avlägsnas. Vattnet transporteras sedan vidare ut i Mölndalsån, som sedan mynnar ut i Göta Älv. Gårda-anläggningen används som ett typområde för ren trafikmiljö och dagvattnet som kommer hit består till stor del av vägdagvatten. De ämnen som valts ut för utvecklingsarbetet av SEWSYS är fyra ftalater – DEHP, DBP, DINP samt DIDP – samt nonylfenoler och nonylfenoletoxilater. Analyser har konstaterat att halterna av dessa föroreningar i dagvattensediment är mycket höga.

I syfte att ta reda på hur nämnda organiska ämnen transporteras vidare från dagvatten och ut i miljön genomförs en modelleringsövning med den s k ”QWASI-modellen” (Quantitative Water Air Sediment Interaction; Mackay et al., 1983).

Beskrivning av modellen

QWASI-modellen (Quantitative Water Air Sediment Interaction) av Mackay m fl. (1983) är ett verktyg som kan användas för att bedöma ödet av organiska ämnen i ett sediment-vatten-luftsystem. Modellen, som är programmerad i Visual Basic for Applications® är tillgänglig gratis via internet och kan laddas ner från http://www.trentu.ca/cemc. Modellen är en s k ”steady state”-modell, dvs man antar att systemets egenskaper inte förändras över tid och den kan anpassas till valfritt system genom att man lägger in parametrar som är specifika för det system man vill studera. I fallet Gårda, är antagandet om steady state egentligen inte realistiskt, då anläggningen töms på vatten regelbundet, följaktligen förändras flöden och volymer kontinuerligt. Trots detta bedöms en inledande simulering med ”steady state”-inställningar vara relevant, då det ändå ger en uppfattning om i vilken mån de studerade ämnena kan förväntas fastna i anläggningen, och kan illustrera skillnaden mellan de olika ämnena vad det gäller deras tendens att fastläggas i anläggningen. Fördelen är att modellen ar tillgänglig gratis, lätt att använda och inte kräver någon modellutveckling. Resultatet kan ge en indikation på om det är av intresse att utarbeta en mer sofistikerad modell för Gårda-systemet eller andra dagvattenreningsanläggningar.

Som indata i modellen används fysikalisk-kemiska egenskaper av valt ämne samt halter i ingående vatten till systemet, direkta utsläpp till vatten samt eventuella förekommande bakgrundskoncentrationer i luft. Tabell 1 visar de fysikalisk-kemiska egenskaper som använts för respektive substans vid modelleringen och i påföljande kapitel följer en beskrivning av hur modellen parameteriserats för Gårda-anläggningen.

Tabell 1. Fys-kemdata för modellerade substanser

Namn	Dibutyl-ftalat	Di(2-etylhexyl)-ftalat	Diisononyl-ftalat	Diisodecyl-ftalat	Nonylfenol, grenad	Nonylfenol-monoetoxilat
Förkortning	DBP, DnBP	DEHP	DINP	DIDP	NF, NP	NFE, NPE
CAS-nr	84-74-2	117-81-7	28553-12-0	26761-40-0	84852-15-3	27986-36-3
Mw	278.4	390.6	418.6	446.7	220.4	264.4
Smältpunkt (°C)	-35	-46	-48	-46	-8[a]	42[c]
Vattenlöslighet (mg/L)	10.9	0.23	6.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	6.0[a]	1.4[b]
Ångtryck (Pa)	5.0×10^{-3}	2.6×10^{-4}	7.2×10^{-4}	6.8×10^{-6}	0.013[b]	$5.5\text{x}10^{-5}$[b]
Log K_{ow}	4.4	7.3	8.6	9.5	5.9[b]	5.5[b]
$T_{1/2}$ vatten (h)	170	550	50	50	5[b]	4.7[b]
$T_{1/2}$ sediment (h)	5500	5500	3000	3000	3600[b]	1440[b]
Referenser	Staples (2003)	Staples (2003)	Staples (2003)	Staples (2003)	[a]ECB, 2002 [b]Remberger et al., 2004	[b]Remberger et al., 2004 [c]Gangolli, 2005

Vattensystemets egenskaper

Gårda-anläggningen består av 7 sammankopplade brunnar om vardera ca 5 m^2 med varierande enskilda egenskaper. I modellen har dock en teoretisk förenkling gjorts, såtillvida att brunnarna behandlas som en enda enhet och genomsnittliga, representativa värden har sökts för att parameterisera modellen enligt detta. Använda värden har markerats nedan med kursiv fetstil.

Den sammanlagda ytarean av de 7 brunnarna är ***35 m²*** och den sammanlagda totala lagringsvolymen av vatten är ***122 m³***. Detta innebär inte att volymen vid varje enskild tidpunkt är just denna, men värdet har i modellen använts som ett mått på vattenvolymen. Sedimentdjupet sattes till 0.5 cm, eller ***0.005 m,*** då detta är det djup som antas delta i ett aktivt utbyte av material och kemiska substanser med vattenfasen. Det aktuella djupet vid provtagningstillfällena var visserligen 30 cm, men detta djup avspeglar snarare en sammanlagd bild av belastningen under en längre tidsperiod, än den momentana belastningen vid en enskild simulering. Om man antar att tillförseln varit konstant under en längre period torde dock koncentrationen av enskilda ämnen i det översta skiktet vara av samma storleksordning som koncentrationen i de nedre skikten. Därför är det ändå relevant att göra en jämförelse med dessa data.

Halten suspenderat material i vattenpelaren har antagits vara lika stor som halten i utgående vatten, vilken varierade mellan 38-70 mg/L vid provtagningstillfällena 2006 (K Björklund). Ett medelvärde baserat på dessa mätningar, samt mätningar utförda av Jacobsson et al. (2003) på ***35 mg/L*** valdes för modelleringen. Halten i inkommande vatten är generellt betydligt högre, och ett genomsnitt av uppmätta värden 2006 samt 2003 (Björklund, Jacobsson et al., 2003) på ***165 mg/L*** ansattes. Halten torrsubstans i sediment varierade mellan 51-70 % vid provtagningen 2006 (Björklund) och mellan 47 och 68 % år 2003, vilket gav ett genomsnitt på 58 vikts-%. Detta värde omvandlades till ***37 volyms-%*** genom multiplikation med kvoten av genomsnittlig skrymdensitet (1515 kg/m^3; Jacobsson et al., 2003) och genomsnittlig torrdensitet (***2360 kg/m³***; Jacobsson et al., 2003).

Utöver uppgifter om partikelinnehåll krävs för modelleringen även data på innehåll av organiskt kol i fast material, då fördelningen av organiska ämnen till partikulärt material i stor utsträckning styrs av detta. Tre mätningar fanns tillängliga (Björklund) där totala halten organiskt kol (TOC) i

ingående vatten mätts samtidigt som halten suspenderat material (TSS). Baserat på dessa mätningar antogs organiskt kol utgöra i snitt ***6 %*** av TSS i ingående vatten. För vattenpelaren i anläggningen antogs halten organiskt kol vara densamma som den i utgående vatten, då inga mätningar gjorts på detta inne i anläggningen. Endast två mätningar fanns tillgängliga avseende organiskt kol i utgående vatten (K Björklund, pers komm) och gav ett värde motsvarande ***13 %*** av TSS-halten. Andelen organiskt kol i sedimenten beräknades utifrån mätningar av glödförlust (Jacobsson et al., 2003). Glödförlust brukar betecknas som totala innehållet av organiskt material, vilken i sin tur kan antas innehålla ca 50 % organiskt kol (Mackay, 2001). Jacobsson et al. (2003) visade att innehållet organiskt material i sedimentets torrsubstans varierade mellan 5 och 14 %, vilket resulterade i ett genomsnittligt OC-innehåll på ***5 %***.

Förutom ovan beskrivna egenskaper rörande vattenmiljön, krävs även ett antal parametrar som beskriver den angränsande luftens beskaffenhet. För Gårda är detta lite speciellt, då anläggningen består av 7 slutna brunnar, så den enda kontakt som finns med luften är med brunnsluften ovan vattenytan, vars höjd är ca 2 m (Björklund, pers. komm). Det är i QWASI-modellen inte möjligt att bestämma höjden på luftpelaren, men däremot ansattes koncentrationen i atmosfären till 0 pg/m^3, vilket medför att tillförseln från luften blir noll. Partikelhalten i luft sattes till 10 μg/m^3 och aerosolens densitet till 1500 kg/m^3, men dessa parametrar får i praktiken ingen betydelse då atmosfärens påverkan antas vara försumbar i systemet.

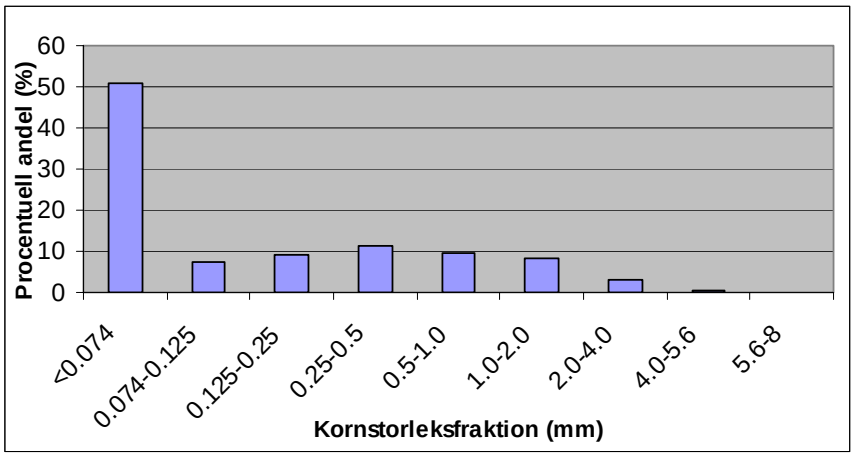
Interna flöden

Utöver de egenskaper för vattensystemet som beskrivits ovan, måste även de interna vatten- och partikelflödena beskrivas.

Det genomsnittliga inflödet i anläggningen är ca 25-30 l/min (Björklund), och ett värde på ***1.6 m^3/h*** (27.5 l/min) användes. Utflödet är mestadels försumbart, då anläggningen är stängd fram tills den fylls upp. Ett utflöde på 0 är inte möjligt att sätta, därför valdes ett mycket litet utflöde, motsvarande ***0.0000001 m^3/h.*** I tömningssituationen är utflödet betydligt snabbare, då det är kontrollerat och styrt av en pump och uppgår till 36 m^3/h. Denna utflödeshastighet varar under 4-5 timmar, varefter utpumpningen avbryts och anläggningen långsamt fylls upp igen. I tolkningen av resultaten har det antagits att beräknad halt i vattenpelaren i anläggningen är lika stor som den i utgående vatten, då det är just detta vatten som pumpas ut.

Sedimentationshastighet

Inga mätningar har gjorts på sedimentationshastigheten i Gårda-anläggningen. Denna är framför allt beroende av kornstorleken på partiklarna. Enligt Jacobsson et al. (2003) varierar kornstorleken i sedimenten stort i anläggningen, med betydligt större andel grovkornigt material i de första brunnarna, och huvudsakligen finkornigt sediment i brunn 7. I modelleringen har antagandet gjorts att kornstorleken i sedimenten är representativ även för det suspenderade materialet. Jacobsson et al. (2003) mätte kornstorleken på sedimenten i brunn 1 samt 7 genom siktning och resultaten delades upp i form av procentuell förekomst av olika fraktioner. Genomsnittlig förekomst av olika storleksfraktioner i dessa två brunnar visas i Figur 1.



Figur 1. Genomsnittlig förekomst av olika kornstorleksfraktioner i Gårda-anläggningens sediment, baserat på mätningar i brunn 1 och brunn 7.

Som framgår av figuren är förekomsten störst av de finaste partiklarna, medan de riktigt grova partiklarna förekommer i mindre utsträckning. Det bör dock påpekas att figuren visar ett genomsnitt av den relativa förekomsten i de två brunnarna. Det är emellertid så, att brunn 1 totalt sett innehåller en större mängd partiklar som är fördelade på fler fraktioner, medan brunn 7 innehåller färre partiklar, men till största delen mycket fina sådana. Därför blir det lite problematiskt att ansätta en typiskt representativ kornstorlek. Av denna anledning användes tre olika kornstorlekar i beräkningen av sedimentationshastighet: den minsta fraktionen, där diametern ansattes till ***0.074 mm***, den dominerande fraktionen i brunn 1 (0.25 – 0.5) med en genomsnittlig diameter på ***0.375 mm*** och en av de större fraktionerna på ***3 mm.***

Sedimentationshastigheten beräknades sedan genom en ekvation som beskrivits av Baban (1995) och som kan användas oberoende av om vattenflödet är turbulent eller laminärt:

$$V_s = \frac{\left[9\upsilon_k^{\,2} + gd^2(G_S - 1)(0.03869 + 24.80d)\cdot 10^{-3}\right]^{1/2} - 3\upsilon_k}{(0.11607 + 74.405d)\cdot 10^{-3}} \qquad (1)$$

Där V_s är sedimentationshastigheten i m/s, g gravitationsaccelerationen i m/s², d partikeldiametern i m, G_S den specifika gravitationen för partikeln i vätskan, υ_k vätskans kinematiska viskositet i m²/s och g=9.81 m/s² . G_S är dimensionslös och beräknades enligt (2) (Biosystems and Agricultural Engineering –University of Kentucky, 2004).

$$G_S = \frac{\rho_s}{\rho_v} \qquad (2)$$

där ρ_v är densiteten för vatten = 1000 kg/m³ . ρ_s sattes till ett medelvärde för torrdensiteten i anläggningens sediment som bestämts av Jacobsson et al. (2003), dvs 2360 kg/m³.

Den kinematiska viskositeten beräknades enligt:

$$\nu_k = \frac{\nu_d}{\rho_v} \qquad (3)$$

där υ_d är vätskans dynamiska viskositet i Ns/m² (Fox & McDonald, 1994). Den dynamiska viskositeten för vatten sattes till $1.025 \cdot 10^{-3}$ Ns/ m² (Physics Handbook, 1987).

Beräknat för de tre olika kornstorlekar som beskrivits ovan resulterade detta i tre alternativa sedimentationshastigheter på 0.09, 0.26 respektive 0.52 mm/s eller multiplicerat med TSS-halten (35 mg/L): ***270, 790*** respektive ***1600 g/m² dygn***.

Fastläggningen ('burial rate'; g/m² dygn) i anläggningens sediment beräknades genom:

$$Fastläggning = f_{in} \frac{TSS_{in} - TSS_{ut}}{A} \quad (4)$$

där f_{in} är vattenflödet in i m³/h, TSS_{in} och TSS_{ut} är koncentrationen av suspenderat material i in- och utgående vatten (medelvärden, se ovan) och A är den totala ytarean i anläggningen. Fastläggningen beräknades därmed till ***140 g/m² dygn***. Mellanskillnaden mellan sedimentationshastigheten och fastläggningen antogs utgöras av resuspension, vilken sattes till ***130, 650*** respektive ***1460 g/m² dygn,*** beroende på kornstorleken.

Transportkoefficienter

Tre transportparametrar som krävs som indata till QWASI-modellen rör atmosfären: Regnhastighet, torrdepositionshastighet, samt "ursköljningskvot". Dessa parametrar sattes till 0.7 m/år, 7.2 m/h samt 200000, men har i praktiken ingen betydelse då inflödet från luft ej beaktas i simuleringarna. Vad som däremot är relevant är avgången från vatten till luft, då man trots anläggningens slutna karaktär kan förvänta sig en avgång av flyktiga ämnen som antingen ansamlas i brunnsluften ovan vattenytan eller fastnar på brunnens väggar och/eller lock. Eventuellt kan man också tänka sig en återgång till vattenfas i det fall att brunnsluften blir "mättad". Detta sista fall kan dock inte beaktas i simuleringarna då det ej är möjligt att definiera volymen på lufthavet.

Den diffusiva transporten mellan vatten och luft bestäms av transporthastigheten över gränsskiktet mellan vatten och luft. Denna hastighet bestäms av s k masstransportkoefficienter, vilka kan mätas experimentellt. Så har inte gjorts i fallet Gårda och därför ansattes värdena 1 m/h för luftsidan och 0.01 m/h för vattensidan, då dessa värden använts för övriga modellområden i QWASI-modellen. Likaså ansattes värdet för masstransportkoefficienten för sediment-vatten diffusion till 0.0004 m/h, vilket är det värde som används för övriga modellområden i QWASI-modellen.

Simuleringar

Inledningsvis gjordes modellsimuleringar för respektive ämne med uppmätta ingående koncentrationer som indata, och modellerade utgående halter samt halter i sediment noterades och jämfördes med uppmätta värden. Syftet med denna övning var framför allt att bedöma modellens tillämpbarhet. Samtliga tre sedimentationshastigheter användes för att se betydelsen av denna för resultaten. Tabell 2 visar ingående halter som använts vid simuleringarna, samt referensvärden på sediment och utgående vatten som använts för jämförelse med modellvärden.

Tabell 2. Uppmätta koncentrationer i Gårda-anläggningen, som använts vid simuleringarna

Substans	NF	NF-Etox	DnBP	DEHP	DINP	DIDP
Ingående vatten (ng/L)	108	360	112	1580	19188	3966
Utgående vatten (ng/L)	215	100*	50	500	1950	1500
Sediment (ng/g TS)	1200	5000*	350	41750	159250	53000

*Halva detektionsgränsen

Då de ingående halterna varierar från ämne till ämne är det svårt att enbart utifrån dessa data uttala sig om anläggningens förmåga att rena bort de olika substanserna från vattenfasen. Därför ansattes som ett andra steg ett fiktivt värde på ingående koncentration (1000 ng/L) för samtliga ämnen i syfte att undersöka den relativa effekten av sedimentationsanläggningen på de olika ämnena.

Resultat

Modellens applicerbarhet

Tabell 3 visar uppmätta samt modellerade halter och den genomsnittliga kvoten mellan dessa för tre olika sedimentationshastigheter. Det framgår av tabellen att modellen stämmer relativt väl överens med uppmätta värden när det gäller ftalater, med en avvikelse på mellan en faktor 0.2 till 4.0 i genomsnitt. Detta kan anses vara en god överensstämmelse. För nonylfenol är diskrepansen större, med en faktor 9 i sediment och en faktor 29 i vatten. För nonylfenoletoxylater ligger uppmätta halter i utgående vatten och sediment under detektionsgränsen. Det är inte omöjligt att de faktiska halterna ligger i nivå med modellerade halter, men i nuläget är det inte möjligt att uttala sig om modellens tillförlitlighet avseende dessa ämnen. Tabellen visar också att valet av sedimentations-hastighet inte har någon avgörande betydelse för resultaten, utan att det finns andra faktorer som är viktigare (t ex sedimentdjup).

Tabell 3. Jämförelse mellan modellerade och uppmätta värden för olika substanser och tre olika sedimentationshastigheter, samt genomsnittlig kvot av uppmätt/modellerat värde.

	Mätt	Modellerat			Mätt/Mod
Sedimentations-hastighet ($g/m^2/dygn$)		***270***	***790***	***1600***	
VATTEN (ng/L)					
NF	215	8.3	8.2	8.2	29
NF-Etox	100*	30	30	30	3**
DnBP	50	233	228	226	0.2
DEHP	500	407	388	384	1.3
DINP	1950	3750	3500	3440	0.5
DIDP	1500	775	724	710	2
SEDIMENT (ng/g TS)					
NF	1200	130	135	140	9
NF-Etox	5000*	280	300	310	17**
DnBP	350	270	280	280	1.3
DEHP	41800	10520	10530	10540	4.0
DINP	159000	93900	95500	95900	1.7
DIDP	53000	19406	19737	19825	2.7

* Halva detektionsgränsen

** Halva detektionsgränsen har ansatts som uppmätt värde i beräkning av kvoten

Slutsatsen från denna övning blir att modellen kan användas med relativt god tillförlitlighet avseende ftalater, men att halterna av nonylfenol underskattas.

Jämförelse av utvalda substanser

Med utgångspunkt från ovanstående resonemang om modellens applicerbarhet, gjordes en simulering där ingående halter ansattes till 1000 ng/L för samtliga substanser i syfte att undersöka anläggningens sannolika effekt på de olika substanserna. I denna simulering användes inställningen med den lägre sedimentationshastigheten på 270 g/m^2 dygn, då denna i de flesta fall ansågs ge den bästa överensstämmelsen med uppmätta halter.

Tabell 4 visar resultaten från simuleringarna med QWASI-modellen med samma ingående koncentration. Vid steady state beräknas DnBP ge högst koncentration i vatten, följt av DEHP, DINP/DIDP och därefter nonylfenoletoxylater samt nonylfenol. Den beräknade uppehållstiden i vattenfas är som störst för DnBP (5 dygn), följt DEHP (0.5 dygn) och DINP/DIDP (0.4 dygn). Kortast uppehållstid bedöms nonylfenol samt dess etoxylater ha. Om man beaktar att tömningsintervallen av anläggningen är ca 2 dygn så medför detta att risken för vidare spridning ut i miljön är som störst för DnBP, medan övriga ftalater samt nonylfenol och dess etoxylater i större utsträckning hinner fastläggas i sedimenten/brytas ner innan tömning sker. Detta har också ett samband med fördelningen till partiklar, vilken beräknas vara som störst för DEHP/DINP/DIDP (mellan 98 och 100 %), medan den uppgår till endast 4 % för DnBP.

Tabell 4. Resultat från steady state modellering antaget en inflödeskoncentration på 1000 ng/L. En sedimentationshastighet motsvarande 270 g/m^2 dygn har använts. NF = nonylfenol.

	NF	NF-Et	DnBP	DEHP	DINP	DIDP
TOTALT INFLÖDE g/h	**0.0016**	**0.0016**	**0.0016**	**0.0016**	**0.0016**	**0.0016**
Halt i vatten vid steady state (ng/L)	77	83	2085	258	196	195
Total mängd i vatten vid steady state (g)	0.009	0.01	0.25	0.031	0.024	0.024
Fördelning på partiklar (%)	60	37	4	97	100	100
Fastläggning i sedimenten (g/h)	2.4×10^{-4}	1.6×10^{-6}	4.9×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Nedbrytning/kemisk omvandling (g/h)	1.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.4×10^{-4}	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}
Transport vatten-luft (g/h)	2.1×10^{-7}	7.6×10^{-9}	3.6×10^{-6}	4.1×10^{-8}	8.8×10^{-8}	4.8×10^{-9}
Sedimentation (g/h)	5.2×10^{-4}	3.5×10^{-4}	1.1×10^{-3}	2.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}
Resuspension (g/h)	2.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}	5.2×10^{-4}	1.3×10^{-3}	9.3×10^{-4}	9.3×10^{-4}
Residenstid i vattenfas (dygn)	0.21	0.24	5	0.5	0.4	0.4
I relation till inflödet (%)						
Fastläggning	15	10	4.9	85	63	63
Nedbrytning/kemisk omvandling	85	90	95	15	38	38
Transport till luft	0	0	0.2	0	0	0

Det framgår också av Tabell 4 att nedbrytning/kemisk omvandling i anläggningen är den mest betydande bortförselmekanismen för DnBP samt nonylfenol/nonylfenoletoxylater, medan fastläggning är av störst betydelse för DEHP samt DINP/DIDP. I posten nedbrytning/omvandling ingår såväl nedbrytning i vattenfas som i sediment. För DnBP uppskattas en liten andel avgå till luft/brunnsluft, motsvarande ca 0.2 % av inflödeshastigheten.

Diskussion

Utifrån den ovan beskrivna modellsimuleringen kan man sluta sig till att QWASI-modellen med relativt bra tillförlitlighet på ett generellt plan kan beskriva spridning och fördelning av organiska ämnen i en sedimentationsanläggning liknande den i Gårda. Modellen har visat sig vara mer tillämpbar för att simulera fördelning och spridning av ftalater än t ex nonylfenol. Modellövningen indikerar att anläggningens effektivitet är något sämre för DnBP och att här finns det en risk för vidare spridning ut i miljön. Detta baserat på den beräknade uppehållstiden i vattenfas på 5 dygn vilket är 2.5 gånger längre än tömningsintervallet. För DEHP, DINP, DIDP, nonylfenol samt dess etoxylater bedöms spridningsrisken vara mindre, dock ej helt obefintlig. För DnBP ger resultaten även en indikation om begränsad potential för spridning till luft, vilket kan vara intressant i andra typer av anläggningar som inte är slutna som den i Gårda. Det kan även vara relevant för Gårda-anläggningen då spridning till luft/brunnsluft kan medföra återförsel till vattenfasen i ett senare skede.

Simuleringen som utförts skall ses som en inledande undersökning över tillämpbarheten av s k ”kemiska ödesmodeller” (chemical fate models) i dagvattensammanhang. Det framgår av studien att metoden är användbar, men för att kunna användas fullt ut krävs en anpassning till de dynamiska förhållanden som råder i dagvattenanläggningar. Med tanke på den stora variation som finns i vattenflöden, ingående halter samt annan belastning vore det särskilt intressant att använda en tidsupplöst modell för att kunna göra en mer realistisk simulering och framställa realdata. Dessutom vore det av stort intresse att inkludera än osäkerhetsanalys då det är uppenbart att vissa parametrar (fys-kem data samt miljödata som t ex sedimentdjup) har stor betydelse för resultaten. En dylik modell skulle med fördel kunna användas för organiska ämnen i dagvattensammanhang för att bedöma vidare spridning ut i miljön efter det att ett ämne hamnat i dagvatten. Kopplingen till materialflödesmodeller såsom t ex SEWSYS är därmed uppenbar, vill man uppnå en komplett bild av organiska ämnens väg ifrån den urbana punktkällan och vidare ut i miljön är kemiska ödesmodeller en alldeles nödvändig länk i modellsammanhang.

Referenser

Baban, R., (1995). *Design of Diversion Weirs -Small Scale Irrigation in Hot Climates*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, ISBN 0 471 95211 7

Biosystems and Agricultural Engineering –University of Kentucky (2004). Density and Specific Gravity, http://www.bae.uky.edu/~snokes/BAE549thermo/physicalproperties/density.htm (12/12 2005)

Björklund K. Personlig kommunikation. December 2006

ECB (European Chemicals Bureau), 2002. 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. European Union Risk Assessment Report. Report number EUR 20387 EN

Fox, R.W., McDonald, A.T., (1994). *Introduction to Fluid Mechanics*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, Inc., USA, ISBN 0-471-59274-9.

Gangolli, S. 2005. Editor. DOSE - Dictionary of Substances and Their Effects, 3rd Electronic edition.

Jacobsson A., Pettersson T., Strömvall A-M. 2005. Tungmetaller och PAH i ett efterbehandlingssystem för vägdagvatten i Gårda. Examensarbete vid Vatten Miljö Teknink Chalmers Tekniska Högskola, 2005

Mackay D. 2001. Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. Second Edition. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.

Mackay, D., Paterson, S., and Joy, M. 1983. A Quantitative Water, Air, Sediment Interaction (QWASI) Fugacity Model for Describing the Fate of Chemicals in Rivers. Chemosphere, 12, 1193-1208

Randall, D. A., (2004). *The Shallow Water Equations*, Department of Atmospheric Science, Colorado State University, Fort Collins, Colorado 80523.

Remberger, M., Kaj L., Palm, A.,Sternbeck, J., Kvernes, E., Brorström-Lundén (2004) Screening tertiary butylphenols, methylphenols, and long-chain alkylphenols in the Swedish environment, IVL Rapport B1594

Staples, C. A. (2003) Phthalate esters. The handbook of environmental chemistry. Volume 3 Anthropogenic compounds, Part Q. Springer-Verlag, ISBN 3-540-00992-2

Bilaga 4. Karteringsresultat samt indata till SEWSYS

Alla källors utbredning har beräknats fram m h a flygfoton och övriga kartor från Stockholm Vatten AB respektive Göteborg Vatten AB.

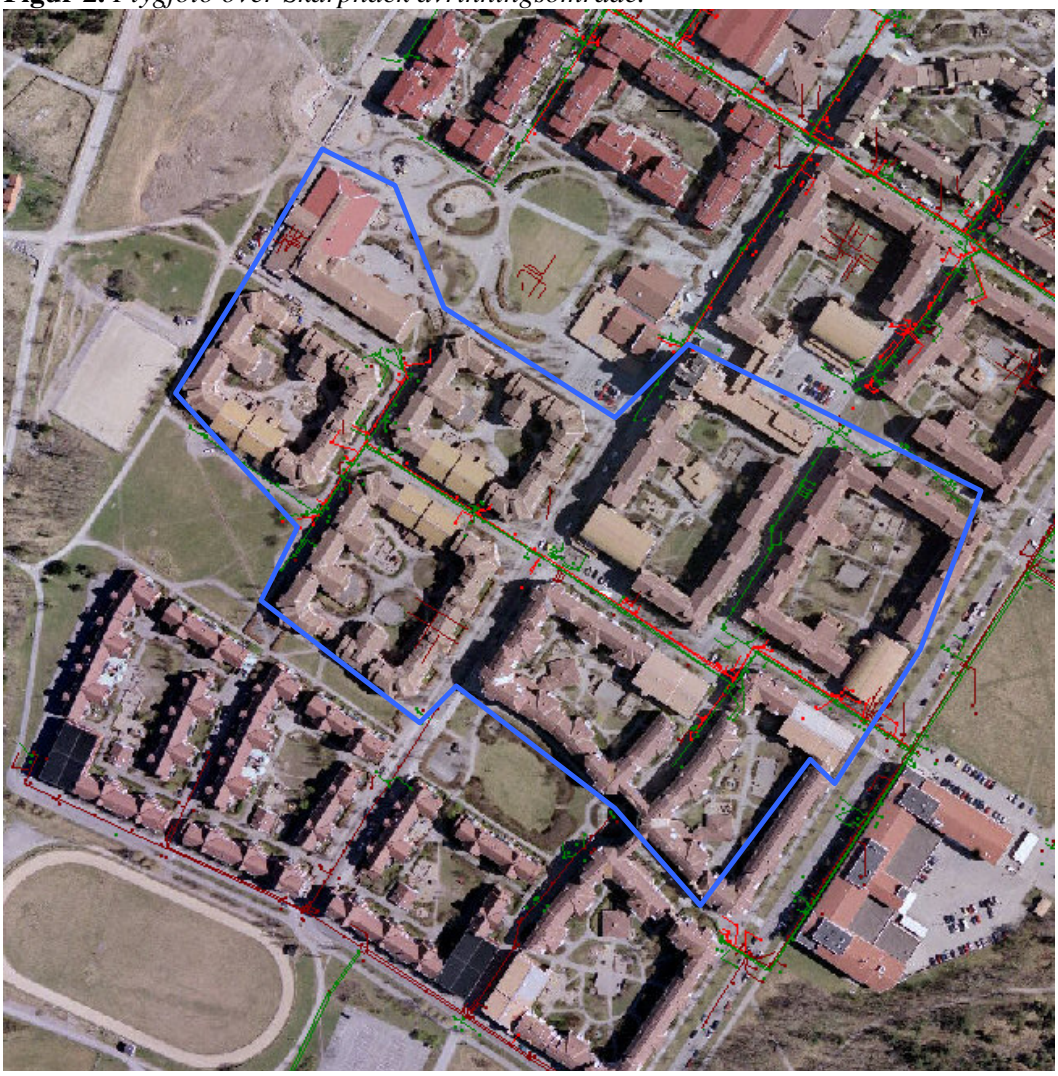
Tabell 1. *Indata till SEWSYS för Nybohov, Skarpnäck och Gårda avrinningsområde.*

Indata	Enhet	Nybohov	Skarpnäck	Gårda
Total hårdgjord yta	m^2	39 000	62 000	30 000
Vägar	m^2	1 786	7 757	24 600
Tak	m^2	7 676	26 719	1 872
Andel belagd plåt på tak	%	1	10	40
Övriga ytor				
Belagd plåt	m^2	1 190	4 970	195
Mjuk PVC	m^2	6	20	10
Hård plast	m^2	13	50	20
Betong	m^2	745	950	1 720
Fogmassa	m	260	1 800	2 750
Parkeringsplatser	antal	255	40	35
Övrig hårdgjord yta	m^2	12 500	27 000	500
Övrig mänsklig aktivitet [a]	antal personer	1 890	8 500	175
Övriga data				
Årlig nederbörd [b]	mm	539	539	725
Fordonskilometer [c]	km/dag	480	2 180	56 135
Tunga fordon [c]	%	6	6	10
Basflöde [d]	m^3/s	0	0	varierar

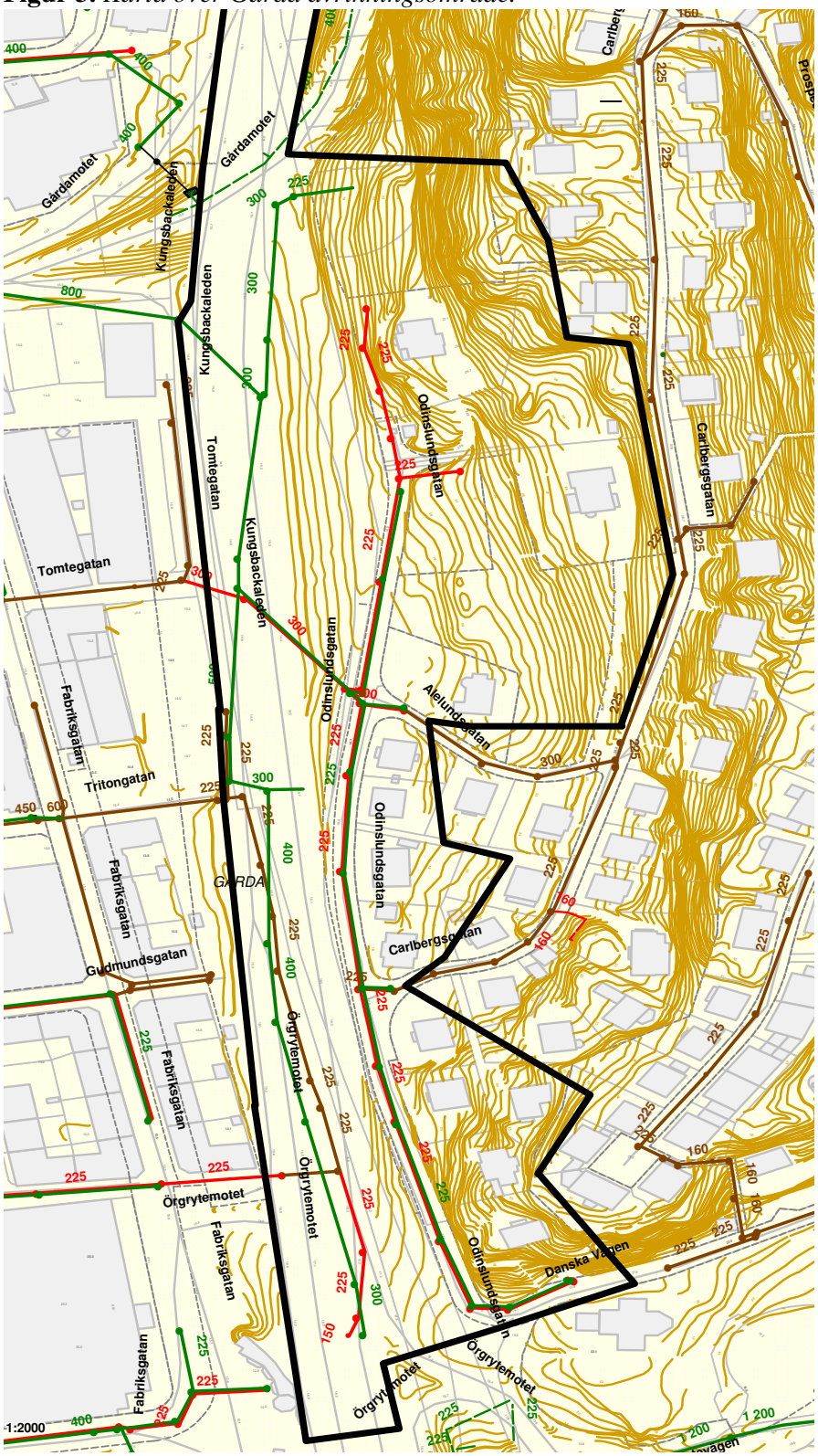
[a] Ungefärlig siffra för Stockholm hämtat från Stockholm Stads hemsida [www.stockholm.se], Utrednings- och Statistikkontoret, Serien Statistik om Stockholm, Befolkning. Siffra för Gårda grovt uppskattad m a p låg förekomst av bostäder och arbetsplatser, [b] Data för Stockholm från SMHI. Data för Göteborg från rapporten "Extrema vädersituationer - Hur väl rustat är Göteborg?" utförd av Stadskansliet, Göteborgs Stad, [c] Data för Nybohov från Maria Berger, Trafikkontoret, Stockholm. Inga uppgifter finns för Skarpnäck, dock har dessa siffror uppskattats m h a trafikflödesdata för omgivande kvarter och gator. Data för Gårda från Johan Elfving, Vägverket samt Trafikkontoret, Göteborg Stad, [d] Basflöde i dagvattenledningar endast identifierat i Gårda. Detta varierade dock med regntillfälle och kunde inte fastställa för alla regn.

Figur 1. *Flygfoto över Nybohov avrinningsområde.*

Figur 2. *Flygfoto över Skarpnäck avrinningsområde.*

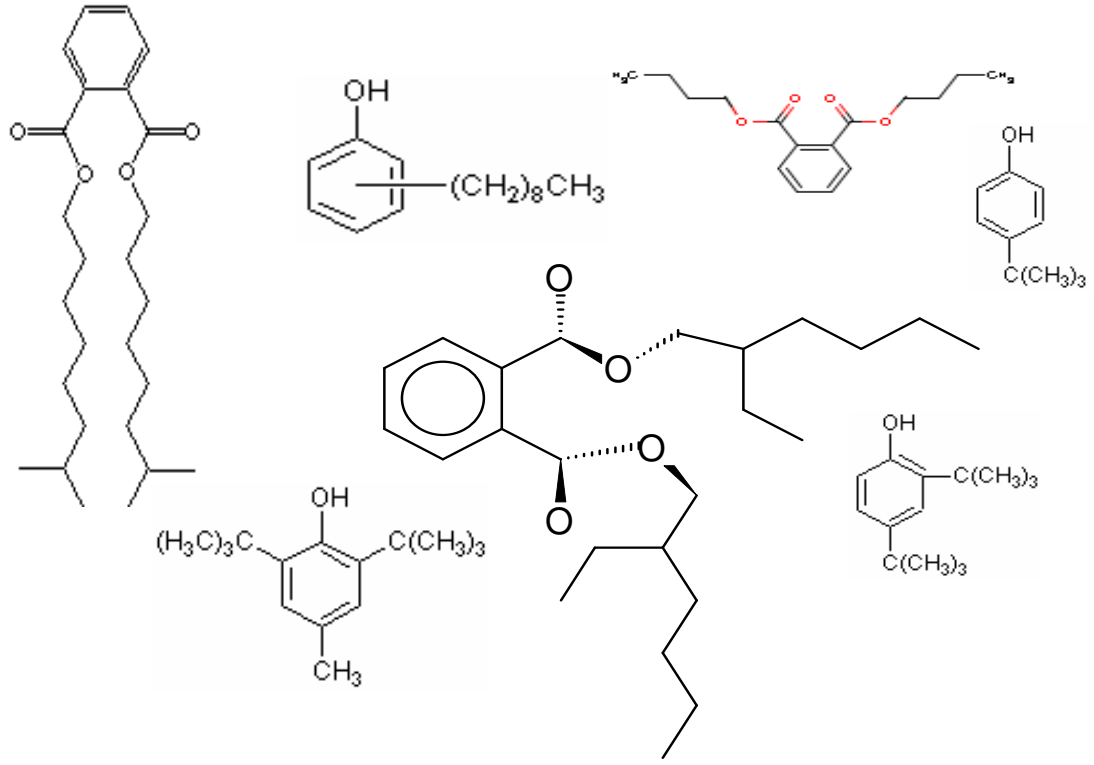


Figur 3. *Karta över Gårda avrinningsområde.*



Bilaga 5. Källor och flöden av nya organiska miljögifter i Stockholms dagvatten – del 1

CHALMERS



Källor och flöden av nya organiska miljögifter i Stockholms dagvatten – del 1

Lena Blom*, Ann-Margret Strömvall och Per-Arne Malmqvist

Vatten Miljö Teknik, Institutionen för Bygg- och miljöteknik,
Chalmers tekniska högskola, Göteborg
* IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Göteborg

06 – 08 - 30

Sammanfattning
Syftet med detta projekt är att utveckla en metod för att undersöka flöden av några utvalda organiska miljögifter i Stockholms dagvatten. Specifika ämnen har valts ut inom grupperna alkylfenoler, antioxidanter och ftalater för vidare studier genom flödesmodellering med SEWSYS och mätningar i fält. I denna rapport redovisas resultaten av projektets del 1, som omfattar en litteraturstudie för att ta fram underlag för val av specifika ämnen. I studien har ingått att söka emissionskoefficienter i litteraturen samt att utveckla en metodik för att bestämma koefficienter från mätningar i fält.

Baserat på resultaten från litteraturstudien har följande ämnen valts ut för fortsatta studier och modellering av flöden i Stockholms dagvatten: dietylhexylftalat (DEHP), dibutylftalat (DBP), diisononylftalat (DINP), nonylfenoler (blandade isomerer) och gruppen nonylfenoletoxilater. Antioxidanter som 4-*tert*-butylfenol, 2,4–di-*tert*-butylfenol och 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxitoluen (BHT) är av stort intresse, men ingår inte i den fortsatta studien i projektets del 2.

Av de utvalda ämnena är ftalaterna de ämnen som används i särklass största mängder i Sverige, med en förbrukning ~ 50 000 ton för DEHP och ~ 12 000 ton för DINP år 2004. För nonylfenoler, nonylfenoletoxilater och antioxidanter ligger den årliga användningen av specifika ämnen 100 - 200 ton eller lägre. Användningen av nonylfenoler och nonylfenoletoxilater har minskat rejält i Sverige under senaste åren, men för antioxidanterna antyds en trend med ökad förbrukning i samhället.

För ftalaterna är användningen av plast, gummi, färger och lim den största identifierade källan för emissioner till dagvatten. För nonylfenoler och nonylfenoletoxilater är den största källan användningen av bindemedel, härdare, färger, plast, lim och lacker samt rengöringsmedel. Antioxidanterna har ett bredare användningsområde och kan emitteras vid användning av petroleumprodukter, gummi och plastmaterial, men även färger och korrosionsskyddade metaller kan läcka ämnen som t ex BHT till dagvatten.

Nonylfenoler och de tre antioxidanterna har samtliga analyserats i svenska dagvatten eller i urbana sediment i bl a Stockholm, dock är antalet utförda analyser få. För ftalaterna har inga resultat från analyser på dagvatten redovisats, men höga halter av DEHP och DBP har identifierats i urbana sediment och dagvattensediment. Utifrån resultaten av en tidigare utförd fugacitetsmodellering antas ~ 70 % av nonylfenolerna och ~ 40 % av antioxidanterna att fördelas till sediment efter ett utsläpp av ämnena till vatten.

I rapporten beskrivs en metodik för att bestämma emissionskoefficienter med hjälp av provtagning och kemiska analyser på dagvatten och sediment. Mätningarna är nödvändiga då relevanta indata för SEWSYS saknas i litteraturen. Ett bostadsområde i Skarpnäck samt Nybohov i Stockholm och en trafikled E6 intill Gårda i centrala Göteborg föreslås som geografiska typområden, för att bestämma emissionskoefficienterna genom mätningar. En metod för att vidare använda/anpassa koefficienterna för SEWSYS substansflödesmodellering i Stockholm presenteras. I projektets del 2 ingår bestämning av emissionskoefficienter, anpassning av SEWSYS modellen och verifiering genom fältmätningar, men även att ta fram en plan för konkreta åtgärder för att förhindra spridning av de nya ämnena i både befintliga områden och nybyggnadsområden.

Innehållsförteckning **sid**

1. Bakgrund 6

2. Syfte och mål 7

3. Val av prioriterade ämnen 8
   Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater
   Val av antioxidanter
   Val av ftalater

4. Källor till emissioner i urbana miljöer 15
   Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater
   Källor antioxidanter
   Källor ftalater

5. Förekomst av prioriterade ämnesgrupper i dagvatten 24
   Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater
   Förekomst av antioxidanter
   Förekomst av ftalater

6. Metodik för bestämning av emissionskoefficienter för projektets del 2 28
   Val av specifika ämnen
   Val av geografiskt typområde
   Provtagning dagvatten
   Provtagning sediment
   Kemiska analyser
   Metodik för bestämning av fördelning mellan olika medium
   Emissionskoefficienter relaterade till källor

7. Tillämpning och anpassning av SEWSYS för projektets del 2 35
   Kartering
   Framtagning av emissionskoefficienter
   Utveckling av SEWSYS med anpassning till de nya ämnena
   Val av område för verifiering
   Kartering av detta område
   Provtagning och analys
   Simuleringar med SEWSYS
   Verifieringar, justering av modellen

8. Förslag till principiella åtgärder och rapportering 36
   Rapportering

9. Slutsatser 37

   Referenser 40

1. Bakgrund

I samhället används tusentals olika kemiska organiska ämnen i stora kvantiteter som kemiska produkter eller i mindre mängder som tillsatsmedel i material och produkter. Tusentals organiska ämnen bildas också som oönskade biprodukter i många tillverknings- och förbränningsprocesser. Många av dessa organiska föreningar förekommer inte naturligt utan är skapade av människan och de kan vara bioackumulerbara i näringskedjor, giftiga, cancerogena eller hormonstörande ämnen. Kunskaper om dessa tusentals ämnens förekomst och spridning i det urbana vattenkretsloppet saknas.

I Stockholm, liksom i de flesta andra stora och gamla städer, har föroreningar sedan länge ackumulerats i jord, vatten och sediment och de har under en lång tid blivit en källa för diffus spridning av föroreningar. Förutom efterbehandling av gamla synder vid förorenade områden, vidtas också åtgärder för att förebygga och hindra spridning av nya miljögifter. Detta projekt "Källor och flöden av nya organiska miljögifter i Stockholms dagvatten" är ett av en rad projekt som behandlar källor, spridningsvägar och miljöeffekter för nya giftiga organiska miljögifter. Projektet ingår som en del i "Nya gifter – nya verktyg", Stockholms miljöförvaltning och Stockholm Vatten AB. Projektet utförs vid Vatten Miljö Teknik, Institutionen för bygg och miljöteknik, Chalmers tekniska högskola och projektets del 1 i samarbete med IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Göteborg.

Ett av huvudflödena för urbana föroreningar är dagvattensystemen, där en blandning av ämnen från trafik, byggnadsmaterial och atmosfärisk deposition samlas. "När staden tar sig ett bad, hur skall vi då behandla det smutsiga vattnet?" I stadens dagvattensystem transporteras stora mängder av tungmetaller och organiska föroreningar till olika recipienter. Förekomst, källor och flöden av olika tungmetaller i de urbana dagvattensystemen har undersökts och är idag väl kända. Flöden av tungmetaller i urbana dagvatten har analyserats med SEWSYS, en substansflödesmodell som har utvecklats inom Mistra programmet "Urban Water". Dock har inga motsvarande eller omfattande studier och undersökningar utförts för organiska föroreningar i dagvatten. För polycykliska aromatiska kolväten (PAH) har mätningar utförts, men för övriga prioriterade organiska föroreningar och miljögifters förekomst och spridning i dagvatten är kunskapen begränsad.

Substansflödesmodellen SEWSYS (Ahlman m fl, 2005a-c) hanterar flöden av ämnen i stadsdagvatten och ger resultat som visar ämnenas källor och spridning. Fosfor, kväve, olika tungmetaller och PAH är ämnen/ämnesgrupper som har studerats med modellen. Verifikationer genom mätningar i fält har utförts för varje specifikt ämne, men också för modellen som helhet. Resultaten visar att modellen är tillämpbar för de ämnen som har studerats och att fortsatt utveckling och forskning bör inkludera fler typer av organiska föroreningar.

2. Syfte och mål

Syftet med detta projekt är att utveckla en metod för att undersöka flöden av några utvalda organiska miljögifter i Stockholms dagvatten. Specifika ämnen kommer att väljas ut inom grupperna alkylfenoler, alkylfenoletoxilater, antioxidanter samt ftalater och studeras genom modellering och mätningar i fält.

Del 1: I denna del av projektet kommer några få ämnen att prioriteras för fortsatta studier i projektets del 2. Ämnen väljs utifrån en litteraturstudie som omfattar ämnenas förekomst i dagvatten, spridning, källor, urlakningskoefficienter och fördelningskonstanter. En metodik för att bestämma emissionskoefficienter genom mätningar i fält för de utvalda ämnena i olika urbana miljöer kommer att föreslås.

I denna rapport redovisas resultaten av projektets Del 1.

Del 2: Emissionskoefficienter för olika urbana miljöer kommer att bestämmas med utvecklad metodik genom mätningar i fält. Ekvationer för att bestämma ämnenas emissioner och urlakning i tid och fördelningar och transporter mellan sediment och vatten tas fram för att kunna användas i SEWSYS modellen. Modellen kalibreras genom provtagningar och analyser på vatten och sediment i olika urbana miljöer. Denna del av projektet kommer också att omfatta kartläggning av trafik- och bostadsområden, men inkluderar även olika konstruktions- och byggnadsmaterial. Möjligheten att använda GIS för att få in rätt data om de geografiska områdena i modellen utreds. Kartläggning i fält för att kalibrera metoden och substansflödesmodellen kommer att testas på dagvattensystem i Stockholm.

3. Val av prioriterade ämnen

De ämnen som omfattas av denna studie har valts genom diskussioner med representanter från Stockholms Miljöförvaltning och Stockholm Vatten AB. Alkylfenoler och alkylfenoletoxilater samt antioxidanter (butylfenoler eller liknande fenoler) har påvisats i Stockholms miljöer (Sternbeck 2003; Remberger et al., 2003), varför dessa grupper är prioriterade för miljöåtgärder i Stockholms urbana miljö. Ftalater är också av stort intresse då dess spridning och användning i dagens samhälle är mycket stort (Remberger et al., 2003).

Val av ämnen för denna litteraturstudie har skett utifrån:

- användning och kvantiteter i urbana miljöer.
- risk för urlakning/emission till akvatiska system.
- skaderisker för akvatiska system.
- uppmätta halter i dagvatten/sediment eller andra urbana miljöer.
- listan över EU:s prioriterade ämnen.
- dagvattenrelevans.

Baserat på ovanstående kriterier har följande ämnen valts ut för denna litteraturstudie inom gruppen:

- alkylfenoler
    - nonylfenoler (NF), CAS-nr: 104-40-5; 25154-52-3; 84852-15-3
    - nonylfenoletoxilater (NFE), CAS-nr: 68412-54-4; 9016-45-9; 37205-87-1
- antioxidanter
    - 4-*tert*-butylfenol (4-TBP), CAS-nr: 98-54-4
    - 2,4-di-*tert*-butylfenol (2,4-DTBP), CAS-nr: 96-76-4
    - 2,6-di-tert-butylfenol (2,6-DTBP), CAS-nr: 128-39-2
    - *tert*-butylhydrokinon (TBHQ), CAS-nr: 1948-33-0
    - 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxitoluen (BHT), CAS-nr: 128-37-0
- ftalater
    - dietylhexylftalat (DEHP), CAS-nr: 117-81-7
    - dibutylftalat (DBP), CAS-nr: 84-74-2
    - dimetylftalat (DMP), CAS-nr: 131-11-3
    - diisononylftalat (DINP) , CAS-nr: 28553-12-0
    - dicyclohexylftalat (DCHP) , CAS-nr: 84-61-7

Inom ramen för "Nya gifter – Nya verktyg" har också ett projekt "Val av fokus ämnen för miljögiftsarbetet i Stockholm" genomförts för att identifiera och prioritera "riskämnen" som kan förekomma i urbana flöden i Stockholms miljö. I detta projekt har CHIAT (Chemical hazard identification and assessment tool) används som verktyg (Baun et al., 2004; Ledin et al., 2004). Metoden är baserad på en metodik "Technical guidance document in support of Comission Directive 93/67/EEC" som utvecklats inom EU (European Commission, 2004; 2003). Enligt preliminära resultat finns flertalet av de utvalda alkylfenolerna, antioxidanterna och ftalaterna med på listan över de ämnen för dagvatten som eventuellt kommer att ges hög prioritet för åtgärder i Stockholm (Eriksson, 2006). Den slutliga bedömningen och prioritetslistan för Stockholm kommer att presenteras i slutet av januari 2006.

Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater

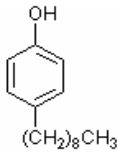
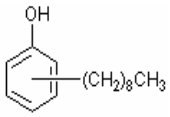
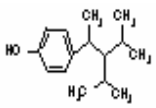
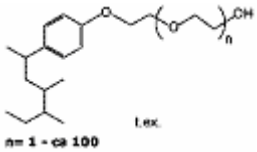
Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater är främst valda utifrån att de har uppvisat hormonstörande effekter på vattenorganismer, samt att de finns uppmätta i dagvattenmiljöer (KemI, 2005; Rosqvist, 2004; SWECO, 2004). Nonylfenoler ingår i gruppen långkedjiga alkylfenoler och karakteriseras av att antingen ha en rak alkylkedja eller en grenad alkylgrupp bunden till en fenolgrupp (Remberger et al., 2003). Nonylfenoler ingår i EU:s Water Framework Directive (WFD) lista på 33 prioriterade ämnen eller grupper av ämnen: 2000/60/EC och Annex X, decision 2455/2001/EC (European Commission, 2004). Nonylfenoletoxilater är ofta grenade nonylfenoler med en olika lång etoxilatkedja. Nonylfenoler är en nedbrytningsprodukt av nonylfenoletoxilater. I Tabell 1 redovisas kemiska data för nonylfenoler och nonylfenoletoxilater.

Nonylfenoler används till stor del för tillverkning av ytaktiva ämnen, framförallt nonylfenoletoxilat. Nonylfenoler används t ex i produkter som bindemedel, färger och lacker och härdare av epoxiharts, golvbeläggningsmaterial, fognings- och tätningsmedel, stabilisator i gummi och plast, värmestabilisatorer i plast och flamskyddsmedel (KemI, 2005; SPIN 2005). Nonylfenoler är mycket giftiga för vattenorganismer och kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön, de utgör dessutom en möjlig risk för nedsatt fortplantningsförmåga samt också en möjlig risk för fosterskador (KemI, 2005). EU föreslår Environmental Quality Standards (EQS) för nonylfenoler för ytvatten, sjöar och vattendrag och andra ytvatten på 0,3 $\mu g\ l^{-1}$ (årsmedelvärde) och 2,0 $\mu g\ l^{-1}$ (maxkoncentration) (Naturvårdsverket/EnviroPlanning, 2005). Kanadensiska kvalitetskriterier anger värden för interim sediment quality guidelines (ISQG) för nonylfenoler på 1,4 mg kg^{-1} torrvikt i sötvatten och 1,0 mg kg^{-1} torrvikt i havsvatten och i estuarier (CCME, 2001). Motsvarande kvalitetskriterievärde i Canada för vatten (WQG) är för NP 1,0 $\mu g\ l^{-1}$.

I vattenmiljöer förväntas nonylfenoler främst binda till partiklar och därmed återfinnas till största delen i sediment. Nonylfenoler biokoncentreras i akvatiska organismer från låg till hög grad. Dock förväntas biomagnifikationen, d v s ackumulering i näringskedjor, vara låg då nonylfenol inte lagras i någon större utsträckning i högre organismer (HSBD, 2005).

Alkylfenoletoxilater är ytaktiva ämnen som används i produkter som t ex bindemedel, råvara till färg, lim, plast, avfettnings- och rengöringsmedel, smörjmedel, medel till metallbearbetning, emulgeringsmedel, vätmedel, dispergeringsmedel, bekämpningsmedel, biocid, lim, impregneringsmedel, fällningsmedel, flyttillsatser och släppmedel (KemI, 2005; SPIN 2005). De är biologiskt nedbrytbara men bildar stabila nedbrytningsprodukter som är mycket giftiga för vattenlevande organismer (KemI, 2005). Förbrukningen av NFE har minskat med 95 % mellan 1993 och 2003 till en årlig förbrukning på 77 ton i Sverige (KemI, 2005).

Tabell 1. Kemiska data för nonylfenoler och nonylfenoletoxilater möjligen förekommande i urbana dagvatten.

Kemiskt namn **CAS-nr** **Strukturformler**	**4-nonylfenol** **104-40-5**	**nonylfenol** **(mixed isomers)** **25154-52-3**	**4-nonylfenol** **(grenad)** **84852-15-3**	**nonylfenol-** **etoxilater** **9016-45-9**
				
Molekylvikt	220,35 [a]	220,35 [a]	220,35 [a]	264 [b]
Kokpunkt, °C	288 - 302 [a]	293 – 297 [a]	295[c]	
Syrakonstant, pK_a	5 [c]	5 [c]	5 [d]	4,7 [b]
Ångtryck, Pa	0,11 [c]	0,0031 [c]	0,013 [d]	$5,5x10^{-5}$ [b]
Löslighet i vatten, mg l^{-1}	7,0 [c] 4,6 resp 11,9 µg l^{-1} pH=5.0 resp pH= 9,0 [e]	6,35 [c]	6,0 [d]	1,4 [f]
Halveringstider sediment, dagar	28 - 104 [d] 60 [c]	60 [c]	150 [d]	60 [b]
Nedbrytningsprodukter	-	-	-	Nonylfenoler [g]
Fördelningskonstant oktanol/vatten log K_{ow} [c]	6,35 [a]; 5,99 [c]	5.99 [c]	5,92 [d]	5,5 [f]
Fördelningskonstant organiskt kol/vatten log K_{oc} (L/kg_{oc})	5,15 [g]	3,73 (135 m^3 $m^{3\ -1}$)	3,73 (135 m^3 $m^{3\ -1}$)	-
BCF	0,9 - 3400 [i]	1280 [j]	1280 [j]	< 1,4 [k]

[a] DOSE, 2005.
[b] EPIWIN, Meylan, 1999.
[c] SRC, 2003.
[d] SCR, 2003; ECB, 2002.
[e] Strömvall, 2002.
[f] Remberger et al., 2003.
[g] Ahel et al., 1994; Manzano et al., 1999; Sekela et al., 1999
[h] Fördelningskonstant sediment/vatten: $K_p = K_{oc} \cdot f_{oc}$, Foc= andelen organiskt kol
[i] EPA ECOTOX database, 2005.
[j] WFD Substance data sheet draft 010304
[k] Togerö, 2004

Val av antioxidanter

Antioxidanter är ämnen som förhindrar material och produkter att oxidera genom att de reagerar med luftens syre och bildar radikaler. De används som tillsatser i petroleumprodukter, jetbränslen, plast och gummimaterial, men även i kosmetika och livsmedel (Verschueren, 1983). I en studie av fenolers förekomst i Skånes miljö identifierades förekomsten av tretton olika antioxidanter i form av butylfenoler eller liknande fenoler (Rosqvist, 2004). Den årliga användningen av butylfenoler i Sverige uppskattades till minst 400 ton och då som tillsatts i ett tusental olika produkter (KemI, 2001). Butylfenolerna användes främst som smörjmedelstillsatser, isoleringsmaterial, transmissionsmedel, färger inkl råvaror, smörjmedel, antioxidant, stabilisator, vulkningsmedel och lim. I en senare studie har en screening av totalt 14 butylfenoler eller liknande fenoler utförts i olika miljöer i Sverige (Remberger et al., 2003).

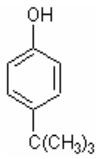
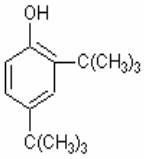
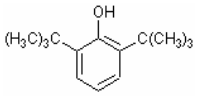
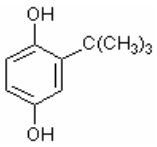
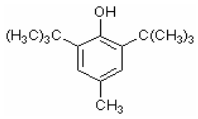
Följande antioxidanter inkluderas i denna litteraturstudie då de har påvisats i förhöjda halter i dagvatten i Skåne och är möjligen förekommande i urbana miljöer: *4-t-butylfenol, 2,4-di-t-butylfenol, 2,6-di-t-butylfenol* och *t-butylhydrokinon.* Även *BHT (3,5-di-t-butyl-4-hydroxitoluen),* omfattas av studien då denna antioxidant har omfattande användning och har identifierats i lakvatten från asfaltupplag, i dagvatten samt i stadsgrundvatten i Göteborg (Norin och Strömvall, 2004).

Kemiska data för de utvalda antioxidanter som möjligen är förekommande i urbana dagvattenmiljöer presenteras i Tabell 2. Ämnena kan kemiskt klassas som alkylfenoler och innehåller minst en tertiär butylgrupp. För antioxidanterna finns endast ett fåtal ekotoxikologiska data att hitta i litteraturen (DOSE, 2005; EPA ECOTOX database, 2005). Ingen av antioxidanterna som ingår i denna studie har klassificerats som hälso- eller miljöskadlig i Sverige.

4-t-butylfenol (4-TBP) tas relativt lätt upp av organismer och har för olika akvatiska organismer visat på en bioackumuleringsfaktor, BCF, i intervallet 30 – 120 (EPA ECOTOX database, 2005). 4-TBP har visat sig vara svårnedbrytbar (McLeese et al., 1981), har visat toxicitet på fisk (US EPA, 1987; Holcombe, G.W. et al., 1984; McLeese et al., 1981) och klassas som ett ämne med möjlig östrogen påverkan (Jobling et al., 1995). *2,4-di-t-butylfenol (2,4-DTBP)* tas relativt lätt upp av akvatiska organismer och har visat en bioackumuleringsfaktor, BCF, i intervallet 660 – 880 (EPA ECOTOX database, 2005). Övriga toxicitetsdata för vattenlevande organismer saknas för 2,4-DTBP i litteraturen. *2,6-di-t-butylfenol (2,6-DTBP)* är svårnedbrytbar och har visat på hög toxicitet för vattenorganismer (US EPA, 2003). Även 2,6-DTBP tas relativt lätt upp av akvatiska organismer med BCF i intervallet 600 – 880 (EPA ECOTOX database, 2005). För *t-butylhydrokinon (TBHQ)* har inga uppgifter om miljöpåverkan på akvatiska organismer hittats i litteraturen.

BHT (3,5-di-t-butyl-4-hydroxitoluen) är ett ämne med hög potential att bioackumuleras kombinerat med låg nedbrytbarhet och hög giftighet för vattenlevande organismer (Rosqvist, 2004). Det kan inte uteslutas att BHT kan orsaka cancer (OECD SIDS, 2000) och BHT har också misstänkt hormonstörande verkan (NIEHS, 2003; Soto et al., 1995;

Tabell 2. Kemiska data för antioxidanter möjligen förekommande i urbana dagvattenmiljöer.

Kemiskt namn **CAS nr** **Strukturformler**	**4-*tert*-butylfenol (4-TBP)** **98-54-4** 	**2,4-di-*tert*-butylfenol (2,4-DTBP)** **96-76-4** 	**2,6-di-tert-butylfenol (2,6-DTBP)** **128-39-2** 	***tert*-butylhydrokinon (TBHQ)** **1948-33-0** 	**3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxi-toluene (BHT)** **128-37-0** 
Molekylvikt	150,22 [a]	206,33 [a]	206,33 [a]	166,22 [a]	220,36 [a]
Kokpunkt, °C	238 [a]	261 [a]	253 [a]	-	265 [a]
Syrakonstant, pK_a	10 [b]	12 [b]	12 [b]	-	12 [b]
Ångtryck, Pa	5,1 [b]	0,63 [b]	0,97 [b]	0,029 [c]	1333 [a] 0,69 [b]
Löslighet i vatten, mg l^{-1}	580 – 700 [a,b]	35 [b]	2,5 [b]	750 [c]	0,4 - 0,6 [b,d]
Halveringstider sediment, dagar	150 [b]	150 [b]	150 [b]	150 [c]	150 - 540 [b,d]
Halveringstider vatten, dagar	37,5 [b]	37,5 [b]	37,5 [b]	37,5 [c]	37,5 [b]
Nedbrytning och produkter	[e]	[f]	-	-	BHT-CHO [g]
Fördelnings-konstant, log Kow	3,31 – 3,65 [a,b]	5,19 [b]	4,92 [b]	2,9 [c]	5,10 [b]
BCF, akvatiska organismer	30 – 120 [h]	660 – 880 [h]	660 – 800 [h]	-	25 [i]

[a] DOSE, 2005.
[b] SRC PhysProp, 2003.
[c] EPIWIN, Meylan, 1999.
[d] Verschueren, 1983.
[e] Di Palma et al., 1998.
[f] Burman et al., 2005.
[g] Fries and Püttmann, 2004. BHT-CHO = 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxi-bensaldehyde
[h] EPA, ECOTOX database, 2005.
[i] Norin and Strömvall, 2004.

1998). Metaboliter av BHT har bildat peroxider i möss och råttor och har på så sätt inducerat skador på DNA (Matsuo, 1984; Oikawa et al., 1998). Kunskaper om BHTs nedbrytning i vattenmiljöer är ofullständig (Inui et al., 1979a,b; Mikami et al., 1979a,b). BHT och dess nedbrytningsprodukter har dock identifierats i jord och grundvatten (Muszkat et al., 1994), samt i dricksvatten med ledningar klädda med petroleumasfalt (Miller et al., 1982). Dess nedbrytningsprodukter har också påvisats i akvatiska system (Varner and Breder, 1985). I en senare studie har BHT och dess nedbrytningsprodukt BHT-CHO (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxibensaldehyd) analyserats i regn-, tak-, älv- och grundvatten i Tyskland (Fries och Püttmann, 2004).

Val av ftalater

Ftalater är diestrar av orto-ftalsyra. De är uppbyggda av en syra som innehåller en aromatisk ring och alkoholer (en eller två), t ex etanol eller butanol. Kolvätekedjorna i

alkoholerna kan vara raka eller aromatiska ringar. Ftalaterna har varierande fysikaliska och kemiska egenskaper se Tabell 3, deras egenskaper har gjort dem lämpliga som mjukningsmedel i polymerer som plast och även gummi. Mjukningsmedel är den helt dominerande användningen, och bland ftalaterna dominerar dietylhexylftalat (DEHP), diisononylftalat eller diisononyl-1,2-benzendikarboxylat (DINP) och diisodecylftalat eller diisodecyl-1,2-benzendikarboxylat (DIDP) i Sverige (KemI, 2005b).

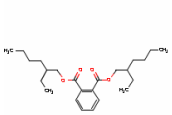
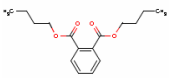
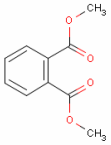
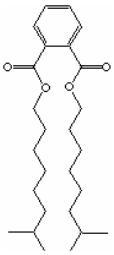
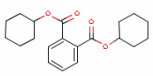
Ftalaterna är användbara inom många tillämpningar, särskilt för PVC, och är dessutom billiga. Största mängderna av dessa ftalater återfinns i produkter för golvbeläggning, tapeter, kabel, folie och vävplast. Butylbensylftalat (BBP) används speciellt för tillverkning av skummad PVC, som främst används som golvmaterial. Ftalater ingår också som mjukningsmedel för bindemedel i olika slags färg och lim (KemI, 2005), de används också som mjukgörare i skor (Sandström, 2003). Dibutylftalat (DBP) används t ex för tillverkning av vattenbaserat lim (KemI, 2005). Den vanligaste användningen för ftalaterna med kortare kedjor är exempelvis som lösningsmedel i parfymer och bekämpningsmedel (KemI, 2005b).

DEHP ingår i EUs Water Framework Directive (WFD) i listan för de 33 prioriterade ämnena eller grupper av ämnen (European Comission, 2004) och enligt KemIs PRIO-listan är DEHP ett utfasningsämne (KemI, 2005). Förslag på gränsvärden för DEHP är enligt EUs förslag på Environmental Quality Standards (EQS) för ytvatten, sjöar och vattendrag (inland surface vaters) 1,3 $\mu g\ l^{-1}$ som årsmedelvärde och 15,6 $\mu g\ l^{-1}$ som maximal koncentration (Naturvårdsverket/EnviroPlanning, 2005). För andra ytvatten (other surface waters) ligger föreslaget EQS värde också på samma nivåer. WHO:s riktvärde för dricksvatten är 8 $\mu g\ l^{-1}$.

Totala mängden DEHP i produkter i Stockholms stad år 2002 uppskattas till 23 000 ton (Sandström, 2003). I en studie av lakvatten från asfalt hittades DBP, asfalten var från en tungt trafikerad väg och upplagd i högar för att studera utläckage av organiska ämnen (Norin, 2004; Norin and Strömvall, 2004).

DEHP har bedömts ha låg akuttoxisk effekt men kan ha reproduktionsstörande effekter (Naturvårdsverket, 2005). Bioackumuleringen och bindning till sediment av DEHP bedöms vara hög och den biologiska nedbrytningen bedöms vara viktig under aeroba förhållanden (HSDB, 2005). Ftalater har uppvisat hormonstörande effekter (KemI, 2005).

Tabell 3. Kemiska data för ftalater möjligen förekommande i urbana dagvattenmiljöer.

Kemiskt namn **CAS nr** **Strukturformler**	**Dietylhexyl ftalat DEHP** **117-81-7** 	**Dibutyl-ftalat DBP** **84-74-2** 	**Dimetyl-ftalat DMP** **131-11-3** 	**Diisononyl-ftalat DINP** **28553-12-0** 	**Dicyclohexyl ftalat DCHP** **84-61-7** 
Molekylvikt	390,56 [a]	278,35 [a]	194,19 [a]	418.68 [a]	330,42 [a]
Kokpunkt, °C	384 [a]	340 [a]	283,7 – 284 [a]	-	222 – 228 [a]
Ångtryck, mmHG	1,42 x -07 [b] $6,45x10^{-6}$ [a]	2,01 x -05 [b] $1,4x10^{-5}$ [a]	0,00308 [b] <0,01 [a]	-	$8,68x10^{-7}$ [a]
Löslighet i vatten, mg l^{-1}	0,27 [b] 0,003 [a]	11,2 [a] 20 [c]	4000 [b] 4200 [a]	olöslig [b]	940 [a]
Halveringstider sediment, dagar	långsam (vatten) [b]	1 – 23 [c]	-	-	-
Fördelningskonstant Log Kow	7,6 [b] 5,11 [a]	4,5 [b] 4,9 [a]	1,66 [b] 1,56 [a]	-	6,20 [b]
Fördelningskonstant organiskt kol/vatten log K_{oc} (L/kg_{oc})	4,80-5,95 [b]	-	-	-	-
BCF	842±105 (fish) [b] 21,5 – 858 [a]	12 – 5000 [d] 12 – 32 [a]	4,7 – 57 [a]		640 [a]

[a] DOSE, 2005.
[b] Chem ID, Syracuse research corporation, EC EQS data sheet
[c] Verschueren, 1983.
[d] Norin and Strömvall, 2004.

4. Källor till emissioner i urbana miljöer

I denna rapport har underlag för användning med risk för läckage i urbana miljöer och använda kvantiteter sökts via Kemikalieinspektionens, samt i SPIN databasen (Substances in Preparations in Nordic Countries). Sökning i SPIN ger data om ämnenas användning i Norge, Sverige, Danmark och Finland och underlaget kommer från de olika ländernas produktregister. SPIN finansieras av .

Den totala användningen av kemiska ämnen som finns angivet i produktregistret beräknas vara underskattad. Anmälan till registret behöver endast rapporteras om koncentrationen av det kemiska ämnet normalt överskrider 1 %. Anmälan skall också göras av företag som tillverkar eller importerar anmälningspliktiga kemiska produkter om den årliga volymen är minst 100 kg. Då alkylfenolerna, ftalaterna och antioxidanterna används som tillsatser i en mängd olika kemiska produkter och material, ofta i halter lägre än 1 % behöver de inte anmälas till KemI. Vissa användningsområden för de sökta ämnena är också sekretessbelagda varför det inte går att få ut information från produktregistret.

Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater

Svensk produktion av nonylfenoler har idag upphört men import sker fortfarande för tillverkning av nonylfenoletoxilater (Remberger et al., 2003). Möjliga källor för nonylfenoler i urbana miljöer till dagvatten är användning av lacker och färg, fognings- och tätningsmedel, smörjmedel, oljespill och läckage, gummi och plast (Remberger et al., 2003; KemI 2005). För nonylfenoletoxilater kan också användning av avfettningsmedel, tensider, skär- och borrvätskor, rengöringsmedel, smörjmedel, färg, lim, plast, impregneringsmedel, bekämpningsmedel vara källor som kan hamna i dagvatten. Nonylfenoletoxilater kan också emitteras till luft vid målning med vattenbaserad färg på t ex hus, som möjligen kan hamna i dagvattnet (Remberger et al., 2003).

I Tabell 4 redovisas en sammanställning av användningen av nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i Sverige under år 2004 och i Tabell 5 och 6 visas en mer detaljerad användning av grenade 4-nonylfenoler (CAS 84852-15-3) och nonylfenoletoxilater (CAS 68412-54-4). Från SPIN databasen går även att få fram motsvarande redogörelse för övriga nonylfenoler och nonylfenoletoxilater redovisade i Tabell 4.

Nonylfenoletoxilater används också i produkter som luftporbildare vid tillverkning av betong (Rixom and Mailvaganam, 1999). I en studie har konstaterats att både nonylfenoler och nonylfenoletoxilater urlakas från betong i mängder 0,144 – 0,189 mg kg^{-1} betong motsvarande 22 – 29 % av tillsatt mängd (Togerö, 2004). Då produkterna som används som luftporbildare innehåller låga halter av nonylfenoletoxilater behöver ämnet inte deklareras även om produkterna används i stora mängder. Betong som källa för emissioner av NF har inte gått att spåra i data från KemI.

Tabell 4. Användning i Sverige under år 2004 av nonylfenoler och dess etoxilater (SPIN, 2005, rapporterat som "Total use").

Kemiskt namn, CAS nr	ton, år 2004	antal produkter, år 2004
4-nonylfenol, 104-40-5	7,0	4
nonylfenol blandisomer, 25154-52-3	10,0	131
grenade 4-nonylfenoler, 84852-15-3	4,0	15
nonylfenoletoxilater, 68412-54-4	130,0	288
nonylfenoletoxilater, 9016-45-9	80,0	398
nonylfenoletoxilater, 37205-87-1	17,0	100

Tabell 5. Användning av nonylfenol, blandade isomerer (CAS 25154-52-3) i Sverige under år 2004 (SPIN, 2005).

Produkttyper SPIN, användarkategori UC62	**Mängd år 2004 (ton)**	**Produkter år 2004 (antal)**
Fyllnadsmaterial	7,0	8
Processregulatorer	5,0	29
Färg, lacker och fernissa	2,0	23
Byggnadsmaterial	1,0	20

Branscher SPIN, nationell industriell användning	**Mängd år 2004 (ton)**	**Produkter år 2004 (antal)**
Byggindustri	4,0	59
Färgindustri	2,0	12
Båtbyggerier, cykel-, flygplan-, rälsfordonsindustri	1,0	10

Tabell 6. Användning av nonylfenoletoxilater (CAS 68412-54-4) i Sverige under år 2004 (SPIN, 2005).

Produkttyper SPIN, användarkategori UC62	**Mängd år 2004 (ton)**	**Produkter år 2004 (antal)**
Ytaktiva ämnen	167,0	39
Färger, lacker och fernissa	26,0	49
Färgningsmedel	15,0	63
Rengörings- och tvättmedel	6,0	41
Klister, lim och bindemedel	4,0	29
Övrigt	3,0	10
Fyllnadsmedel	2	11
Korrosionsionsinhibitorer	1.0	3
Ytbehandling	1.0	6

Produkttyper SPIN, användarkategori nationell	**Mängd år 2004 (ton)**	**Produkter år 2004 (antal)**
Övriga ytaktiva ämnen	82,0	21
Pigmentpastor	7,0	51
Bindemedel för färger, lim mm	2,0	10
Inomhusfärger och lacker	1,0	9
Utomhusfärger och lacker	1,0	11
Rengöringsmedel/bilvårdsprodukter	1,0	10
Övriga rengöringsmedel	1,0	22

Branscher SPIN, nationell industriell användning	**Mängd år 2004 (ton)**	**Produkter år 2004 (antal)**
Färghandel	23,0	66
Färgindustri	8,0	25
Byggnadsindustri	7,0	39
Industri för behandling och beläggning av metaller	2,0	9
Förlag och tryckerier	1,0	6
Grossister för kemiska produkter	1,0	5
Textilindustri	1,0	27

Branscher SPIN, industriell användning NACE	**Mängd år 2004 (ton)**	**Produkter år 2004 (antal)**
Tillverkare av kemikalier och kemiska produkter	92,0	4
Detaljhandel, ej motorfordon och ej underhåll av produkter och hushåll	24,0	80
Byggnader och konstruktioner	7,0	39
Tillverkning av metallprodukter, ej maskiner och utrustning	2,0	17
Förlag, tryckerier och inspelning	1,0	6
Tillverkning av textilier	1,0	27
Grossister och uppdragshandel, ej motorfordon	1,0	8

Källor antioxidanter

I Sverige finns ingen känd tillverkare av antioxidanterna, utan de importeras som rena kemikalier eller som tillsatser i kemiska produkter. Den årliga förbrukningen i Sverige är ~ 400 ton/år och för möjliga emissionskällor se Tabell 8 (KemI, 2001). De antioxidanter som används i största mängder och där användningen kan innebära en risk för urlakning till dagvatten är: 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxi-toluene (BHT), följt av 2,6-di-*t*-butylfenol (2,6-DTBP), 4-t-butylfenol (4-TBP), *t*-butylhydrokinon (TBHQ) och 2,4-di-*t*-butylfenol (2,4-DTBP).

Enligt denna litteraturstudie är följande möjliga källor för antioxidanter i urbana miljöer:

- BHT - trafik, asfalt, oljor, bränslen, gummi och plastmaterial, färger och metaller.
- 2,6-DTBP – oljespill.
- TBHQ - gummi- och plastmaterial.
- 4-TBP - motorolja, färger och bygglim.
- 2,4-DTBP – petroleumprodukter.

3,5-di-t-butyl-4-hydroxitoluen, BHT

BHT är den mest använda antioxidanten i Sverige och år 2003 förbrukades 197 ton i 749 olika produkter och förbrukningen i Sverige har ökat under de senaste fem åren (SPIN, 2005). Produktionen av BHT i Europa 1989 uppskattades till 18 000 ton (KemI, 1994). BHT har ett brett användningsområde som antioxidant/stabilisator, rostskyddsmedel, lim och bindemedel, oljor för smörjning och bearbetning, hydraulmedium och ytaktiva ämnen, se Tabell 9. Den används industriellt främst för tillverkning av gummiprodukter, i tryckerier och färgindustrin, för tillverkning av elektriska maskiner och apparater, organiska baskemikalier, kemiska produkter, samt i petroleumindustrin (SPIN, 2005). BHT används i låga halter som stabilisator/antioxidant i många typer av produkter och huvuddelen, 70 – 80 % för stabilisering av gummi och plast (KemI, 1994). Synonymt används BHT under namn som: 2,6-bis(1,1-dimethyletyl)-4-methylfenol; *p*-kresol, 2,6-di-*tert*-butyl-; antioxidant 4; E321; Improval; Tropanol; DBPC; Deenax; Ionol; Ralox BHT food grade; Vanox PCX; Nipanox.

Tabell 8. Möjliga emissionskällor för butylfenoler i urbana miljöer i Sverige år 2001, BHT, 2,6–DTBP, 4-TBP, 2,4-DTBP inkluderade (Kemi, 2001).

Emissionkällor	**Användning år 2001 (ton/år)**
Smörjmedelstillsatser	139
Isoleringsmaterial, transmissionsmedel	74
Färger inkl råvaror	41
Smörjmedel	33
Antioxidant, Stabilisator	19
Vulkningsmedel	7
Lim	4
Övrigt	18

Tabell 9. Möjliga emissionskällor för BHT (3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxitoluen) i urbana miljöer i Sverige.

Emissionkällor	Användning år 2001 (ton/år) [a]	Användning år 2003 (ton/år) [b]	Emissiondata/ laktester
Antioxidant, stabilisator	87	101	-
Korrosionsinhibitor	-	14	-
Färger inkl råvaror	23	-	-
Oljor till smörjning och bearbetning	4	12	-
Lim och bindemedel	-	5	-
Hydraulmedium och additiv	-	2	-
Ytaktiva ämnen	-	2	
Övrigt	4	4	-
Asfaltupplag (använd asfalt för återanvändning)			0,5 – 2,1 μg kg $år^{-1}$ [c]

[a] Kemi, 2001.
[b] SPIN, 2005.
[c] Norin och strömvall, 2004.

BHT kan också användas som antioxidant i bitumen och i asfalt som ett bindemedel i form av petroleumharts. Vid tillsats ~ 1 % till asfalt fungerar BHT som mjukgörare för att underlätta inblandning av sten och för att förhindra skinnbildning under hetlagring (Pitchford, 1976). Polymera material i fordonsinredningar är också en möjlig källa till BHT i vägmiljöer (Loock et al., 1995). BHT kan också användas som tillsats till olika petroleumprodukter och jetbränslen (Verschueren, 1983). Plastmaterial från karosser, bilavgaser och oljespill är därför också möjliga källor för BHT i urbana miljöer.

BHT används också som konserveringsmedel och antioxidant (E321) i livsmedel, men eftersom ämnet inte är klassat som hälsofarligt finns ingen skyldighet att rapportera användningen till produktregistret. Därför antas den registrerade användningen i Sverige vara grovt underskattad (KemI, 1994). BHT används också i kosmetiska produkter som olika hårprodukter, tvål och hudkrämer (SNF, 2001; 2004).

Möjliga emissionskällor för BHT i urbana miljöer presenternas i Tabell 9. Här presenteras också den enda emissionskoefficienten för BHT som har hittats i litteraturen. Denna koefficient har bestämts för urlakning från asfaltupplag i väntan på återvinning. Sammanfattningsvis är trafik, bränslen, oljor, asfalt, gummi och plastmaterial, färger och metaller möjliga källor för BHT i urbana miljöer.

Tabell 10. Möjliga emissionskällor för polybutylfenoler, i urbana miljöer i Sverige år 2001, 2,6-DTBP och 2,4-DTBP inkluderade (KemI, 2001).

Emissionkällor	Användning år 2001 (ton/år)
Smörjmedelstillsatser	110
Smörjmedel	25
Antioxidant, stabilisator	14
Bränsletillsats	14
Råvara till gummi	8
Hydraulmedium	7
Lim	3
Utfyllnadsmedel	1
Övrigt	2

2,6-di-t-butylfenol (2,6 –DTBP)

Denna butylfenol används bl a i smörjmedel, motoroljor samt hydraulmedium och används huvudsakligen inom petroleum-, skogs- och maskinindustrin, samt i bilverkstäder och jordbruket (SPIN, 2005). I Danmark förbrukades 137 ton år 2003 som tillsats till bränslen. Den registrerade användningen har ökat under de senaste fem åren och i Sverige fanns det 141 produkter registrerade år 2003 som innehöll 2,6-DTBP och den totala användningen var 120 ton (SPIN, 2005). I Tabell 10 redovisas möjliga källor för gruppen polyfenoler där både 2,6-DTBP och 2,4-DTBP är inkluderade. Europas produktion av 2,6-DTBP sker i Schweiz och ämnet används vid produktion av växtbekämpningsmedel och antioxidanter av högre molekylvikt (KemI, 1998). Synonymt namn är 2,6-bis(1,1-dimetyletyl)fenol. Sammanfattningsvis är troligen oljespill den största källan för 2,6-DTBP i urbana miljöer. Inga emissions eller urlakningskoefficienter har påträffats i denna litteratursökning.

2,4-di-tert-butylfenol (2,4-DTBP)

I Sverige användes 2 ton av 2,4-DTBP år 2003 i 31 olika produkter och då främst som stabilisator inom petroleumindustrin (SPIN, 2005). Den har tidigare (år 2001) registrerats som bränsletillsats i Sverige. Synonyma namn är 2,4-bis(1,1-dimetyletyl)fenol; 2,4-bis(*tert*-butyl)fenol; 2,4-di-*tert*-butylhydroxibensen; antioxidant no. 33. Sammanfattningsvis är trafik och drivmedel en förmodad källa för 2,4-TBP i urbana miljöer. Inga emissions- eller urlakningskoefficienter har påträffats i denna litteratursökning.

t-butylhydrokinon (TBHQ)

Den totalt registrerade årliga förbrukningen av TBHQ var år 2003 16 ton och den användes i 30 olika produkter, främst som inom gummi, plast och skogsindustrin (SPIN, 2005). Ämnet används också flitigt i kosmetika och livsmedel (NIEHS, 2003). Synonymt används TBHQ under namn som: 1,4-bensendiol, 2-(1,1-dimetyletyl)-; hydrokinon, *tert*-butyl; mono-tertbutylhydrokinon; MTBHQ. Sammanfattningsvis är gummi- och plastmaterial en möjlig källa för TBHQ i urbana miljöer. Inga emissions- eller urlakningskoefficienter har påträffats i denna litteratursökning.

Tabell 11. Möjliga emissionskällor för monobutylfenoler i urbana miljöer i Sverige 2001, 4-TBP inkluderad (KemI, 2001).

Emissionkällor	Användning år 2001 (ton/år)
Härdare/bindemedel till färg	19
Övrigt	2

4-t-butylfenol (4-TBP)

4-TBF används synonymt under namnen: butylfen; 4-(1,1-dimetyletyl)fenol; 1-hydroxi-4-*tert*-butylbensen; fenol, 4-(1,1-dimetyletyl)-. I Sverige användes 6 ton år 2003 i 56 olika produkter och då främst som konserveringsmedel, i process regulatorer, färger och lacker, lim och bindemedel och användes främst inom bygg-, färg- och plastindustrin (SPIN, 2005). I Tabell 11 presenteras möjliga emissionskällor i urbana miljöer för monobutylfenoler, 4-TBP inkluderad. Den huvudsakliga användningen av 4-TBP som monomer är vid produktion av olika formaldehydhartser som sedan används för ytbeläggningar (KemI, 1998). 4-TBP fungerar också som antioxidant och används för detta ändamål i motorolja, syntetiska oljor, gummi, tvål, klorerade kolväten och nitrocellulosa, men även som klibbmedel i kloroprengummi. Produktionen i USA 1989 var 9000 – 14 000 ton. Sammanfattningsvis är troligen motorolja, gummi, färger och lim den största källan för 4-TBP i urbana miljöer. Inga emissions eller urlakningskoefficienter har påträffats i denna litteratursökning.

Källor ftalater

Möjliga källor för DEHP till dagvatten i urbana miljöer är främst belagd plåt, tak, bilunderreden, kabel, slangar och profiler, tätningsmassa, lim, färg, lack och skosulor (Sandström, 2003; KemI 2005). Den totala användningen av DEHP rapporterades till KemIs produktregister under 2004 vara ~ 51 000 ton och användes i 113 produkter (KemI, 2005). Användningen av DBP 2004 var ~ 260 ton och användes i 146 produkter och enligt produktregistret i en minskande trend (KemI, 2005). Dimetylftalat användningen var 1230 ton i 97 produkter under 2004 (KemI, 2005). DINP användningen var 2004 ~ 13 000 ton i 95 produkter med en stadigt ökande trend. Av dicyclohexylftalat användes 2.5 ton i 16 produkter under 2004 (KemI, 2005). Tabellerna 15 - 17 visar användning av DEHP, DBP och DINP i Sverge under 2004 mer i detalj.

Tabell 12. Användning av DEHP i Sverige under 2004 (SPIN, 2005).

Produkttyper	Mängd år 2004 (ton)	Produkter år 2004 (antal)
Mjukningsmedel för plast, gummi, färg och lim	1427,0	8
Råvara för plasttillverkning	48,3	6
Råvara för gummivarutillverkning	4,1	5
Tätningsmedel, kitt	3,3	4
Färgämnen, andra	0,4	6
Bindemedel, andra än till sand, färg, lim	0,2	3
Lim, vattenbaserat för industriellt bruk	0,1	4
Pigmentpasta	0,1	4
Färg, annan lösningsmedelbaserad för industriellt bruk	0,1	3
Färg, lösningsmedelbaserad med rostskyddande effekt för industriellt bruk	0	5

Branscher	Mängd år 2004 (ton)	Produkter år 2004 (antal)
Export	49466,0	17
Plastvaruindustri	1344,5	17
Gummivaruindustri	11,4	10
Trävaruindustri	4,8	3
Förlag, grafisk och annan reproduktionsindustri	4,3	9
Metallvaruindustri	2,2	5
Byggindustri	0,5	8
Maskinindustri	0,5	4
Textilindustri	0,2	7
Metallbeläggning och -överdragning	0,1	7
Handel med och serviceverkstäder för motorfordon	0	4
Detaljhandel, utom med motorfordon	0	5
Färghandel	0	3

Tabell 13. Användning av DBP i Sverige under 2004 (SPIN, 2005).

Produkttyper	Mängd år 2004 (ton)	Produkter år 2004 (antal)
Lim, vattenbaserat för industriellt bruk	100,3	9
Råvara för plasttillverkning	1,6	5
Lim, vattenbaserat för konsumentbruk	1,3	3
Färg, annan lösningsmedelbaserad för industriellt bruk	0,8	8
Färg, annan härdande färg för industriellt bruk	0,7	4
Härdare för plast	0,5	9
Vax och andra golvpolish	0,3	3
Färg, lösningsmedelbaserad med rostskyddande effekt för industriellt bruk	0	3
Gjutmassor	0	5

Branscher	Mängd år 2004 (ton)	Produkter år 2004 (antal)
Limindustri	77,9	3
Massa-,pappers- och pappersvaruindustri	44,1	6
Färgindustri	38,4	3
Export	24,8	25
Byggindustri	16,1	21
Metallvaruindustri	2,2	14
Plastvaruindustri	1,4	11
Förlag, grafisk och annan reproduktionsindustri	1,1	13
Båtbyggerier, Cykel-, Flygplan-, Rälsfordonsindustri	0,8	3
Partihandel(kemiska produkter)	0,3	10
Trävaruindustri	0,3	3
Elektroindustri	0,1	3
Städ- och saneringsföretag, skorstensfejare	0,1	9
Handel med och serviceverkstäder för motorfordon	0	7
Detaljhandel, utom med motorfordon	0	3

Tabell 14. Användning av DINP i Sverige under 2004 (SPIN , 2005).

Produkttyper	Mängd år 2004 (ton)	Produkter år 2004 (antal)
Mjukningsmedel för plast, gummi, färg och lim	11847,0	5
Lim, lösningsmedelsfri för industriellt bruk	37,9	12
Fogningsmedel (fogmassa)	21,9	16
Råvara för plasttillverkning	10,6	5
Lim, lösningsmedelsbaserat för industriellt bruk	4,1	8

Branscher	Mängd år 2004 (ton)	Produkter år 2004 (antal)
Plastvaruindustri	9768,1	14
Export	73,1	21
Motorfordonsindustri	17,5	6
Bilserviceverkstäder	5,5	10
Detaljhandel, utom med motorfordon	3,9	8
Metallvaruindustri	3,7	10
Färgindustri	3,4	3
Byggindustri	3,0	8
Gummivaruindustri	2,3	4
Handel med och serviceverkstäder för motorfordon	1,5	5

5. Förekomst av prioriterade ämnesgrupper i dagvatten

Nonylfenoler och nonylfenoletoxilater

I Tabell 15 visas exempel på uppmätta koncentrationer av nonylfenoler och dess etoxilater i urbana miljöer och dagvatten. Detekterbara halter av nonylfenoler har analyserats i Skånes dagvatten (Rosqvist, 2004) och i en sedimentstudie i Stockholm (Sternbeck et al., 2003). I Mölndalsåns sediment och jord i Göteborg hittas också halter av nonylfenoler (SWECO, 2004; Strömvall, 2002). I Stockholmsområdet har halter av nonylfenoler uppmätts i sediment från 0,012 upp till 5,30 μg g^{-1} TS (Sternbeck et al., 2003). Ett prov på dagvattensediment, Järnbrott i Göteborg, finns redovisat (Carlsson och Johansson, 2002). Halterna av nonylfenol i dagvattensedimentet var 3,1 μg g^{-1} TS och halten summan av 4-NF-dietoxilat och 4-NF-monoetoxilat var 6,76 μg g^{-1} TS.

Tabell 15. Förekomst av nonylfenoler och nonylfenoletoxilater i dagvatten och urbana miljöer.

Prioriterade ämnen	**Dagvatten μg l^{-1}**	**Dagvattensediment/ urbana sediment μg g^{-1} TS**	**Salt och bräckt vatten ng l^{-1}**	
4-nonylfenoler	0,2 – 0,8 4 olika lokaler i Sverige [a]	0,012 – 0,61 median 0,31 centrala Stockholm [b]	4 - 416 Jamaica Bay, New York [e]	4 San Francisco South Bay [g]
	0,047 - 0,26 Skåne [i]	0,067 – 5,30 median 1,50 Stockholm [b]	35 - 934 Scheldt estuary [f]	318 Canal Gent Terneuzen [f]
		0,087 – 1,9 Stockholm [i]	31 - 147 Rhine estuary [f]	120 – 210 Barcelona [h]
		3,05 Järnbrott, Göteborg [d]		
Nonylfenol-etoxilater	0,2 – 14 Stockholm [a]	6,76: 4-NF-di + 4-NF-mono 0,062: 4-OF-di + 4-OF-mono 0,163: 4-OF Järnbrott, Göteborg [d]	4,6 - 1274 Scheldt estuary [f]	50 - 154 Canal Gent Terneuzen [f]
	0,02 - 0,19 Skåne [i]	-	54 - 471 Rhine estuary [f]	58 – 9200 Sea water Barcelona [h]

[a] Junestedt et al., 2003.
[b] Sternbeck et al., 2003.
[c] Rosqvist, 2004.
[d] Carlsson och Johansson, 2002.
[e] Ferguson et al., 2001.
[f] Jonkers et al., 2003.
[g] Oros et al., 2003.
[h] Gonzalez et al., 2004.
[i] Remberger et al., 2003.

Tabell 16. Förekomst av antioxidanter i dagvatten och urbana miljöer i Sverige (Remberger et al., 2003).

Prioriterade ämnen	Jord ng g^{-1} TS Trollhättan 3 prover	Dagvatten ng l^{-1} Jönköping 3 prover	Dagvatten ng l^{-1} Skåne 5 prover	Urbana sediment ng g^{-1} TS Essingen, Riddarfjärden, Årstaviken 6 prover
4-t-butylfenol (4-TBP)	1,4 – 6	47 – 62	2,1 – 14	0,2 – 10
2,4-di-t-butylfenol (2,4-DTBP)	0,9 – 1,9	58 -99	1 - 120	0,5 – 2,5
2,6-di-t-butylfenol (2,6-DTBP)	< 0,1	0,98 – 2,3	0,19 – 0,59	< 0,1 – 2
t-butylhydrokinon (TBHQ)	< 0,2	< 2 - 4	0,66 – 6,3	0,3 – 1,5
3,5-di-t-butyl-4-hydroxi-toluene (BHT)	< 0,1	< 3	< 5 - 20	0,2 – 3.7

Förekomst av antioxidanter

I litteraturen finns få undersökningar över antioxidanters förekomst i miljön redovisade. Dock har en screening av fenoler utförts i olika miljöer i Sverige (Remberger et al., 2003). Halter för de utvalda antioxidanterna i olika urbana miljöer presenteras i Tabell 16. De tre antioxidanterna som förekommer i högsta halter är: 2,4-di-t-butylfenol, 4-t-butylfenol och BHT, varför kommande studier bör inriktas på fördjupade studier av dessa ämnen. Med tanke på den årliga förbrukningen av antioxidanterna, se Kap 4, borde halterna av 2,6-DTBP vara betydligt högre än för 2,4-DTBP eftersom den förra används i betydligt större mängder. De båda ämnena har också i stort sett lika fördelningskoefficient mellan vatten och oktanol, varför inget av ämnena förväntas föreligga mer i vattenfasen än det andra, så länge halterna är lägre än lösligheten i vatten. De höga halterna av 2,4-DTBP i dagvattenproverna indikerar istället möjliga källor i urbana dagvattenmiljöer och detta ämne bör följas upp ytterligare. 2,4-DTBP har tidigare rapporterats som tillsats i bensin och numera som stabilisator till petroleumprodukter, varför trafiken kan vara en källa för detta ämne i urbana miljöer.

BHT, se Tabell 17, har också uppmätts i lakvatten från asfaltupplag i väntan på återvinning, men även i dagvatten och stadsgrundvatten i Göteborg (Norin och Strömvall, 2004). I denna studie är de uppmätta halterna av BHT betydligt högre än i den utförda i screeningstudien (Remberger et a., 2003). Även en studie utförd i Tyskland (Fries och Püttman, 2004) visar på betydligt högre halter av BHT i olika akvatiska miljöer än halterna i den svenska screeningstudien. I Tyskland har halter av BHT analyserats älv- och grundvatten i varierande halter upp till 2156 ng l^{-1} (Fries and Püttman, 2002). I USA har tidigare studier på älvvatten visat på betydligt högre halter 1000 – 152 000 ng l^{-1} (Goodley and Gordon, 1976; Mcfall et al., 1979) och motsvarande i Japan 201 000 – 1 095 000 ng l^{-1} (Yasuhara et al., 1981).

Tabell 17. Halter av 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxitoluen, BHT, i olika urbana miljöer.

Prov	BHT vatten ng l^{-1}	BHT sediment/jord ng g^{-1} TS
Trollhättan: 3 jordprover [a]	-	< 0,1
Jönköping: 3 dagvattenprover [a]	< 3	-
Skåne: 5 dagvattenprover [a]	< 5 – 20	-
Stockholm: Essingen, Riddarfjärden, Årstaviken 6 sedimentprover [a]	-	0,2 – 3,7
Jönköping + Skåne: 2 sedimentprover [a]	-	< 1 – 9
Tyskland: Regn-, tak- + älvvatten i 27 prover [b]	92 – 308	-
Tyskland: Älv, regn- och grundvatten 15 prover [c]	n.d. – 2156	-
USA: Älvvatten [d,e]	1000 – 152 000	-
Japan: Älvvatten [f]	201 000 – 1095 000	-
Asfaltsupplag Göteborg: 12 lakvattenprover [g]	18 000 – 45 000	-
Göteborg: 6 dagvattenprover [g]	10 000 – 12 000	-
Göteborg: 6 grundvattenprover [g]	12 000 - 50 000	-

[a] Remberger et al., 2003.
[b] Fries and Püttman, 2004.
[c] Fries and Püttman, 2002.
[d] Goodley and Gordon, 1976.
[e] Mcfall et al., 1979.
[f] Yasuhara et al., 1981.
[g] Norin and Strömvall, 2004.

Förekomst av ftalater

DEHP förekommer allmänt och hittas i alla medium (luft, vatten, jord, sediment). DEHP finns detekterat bl a i Stockholms sediment och uppvisade starka lokala kopplingar och kan antas spridas lokalt i urbana områden (Sternbeck, 2003). DBP hittas i lakvatten från asfalt (Norin och Strömvall, 2004) och i urbana sediment (Parkman and Remberger, 1996) (Tabell 21). Både DEHP och DBP hittas också i fisk från Svenska vatten (Sternbeck et al., 2004).

Tabell 18. Förekomst av ftalater i dagvatten och urbana miljöer i Sverige.

Prioriterade ämnen	Dietylhexylftaltat DEHP	Dibutylftalat DBP
Sediment, $ng \cdot g^{-1}$ TS		
Centrala Stockholm [a]	140 – 13000 median 510	-
Dagvattensediment, Järnbrott, Göteborg [b]	23	-
Fräcksjön	65	5
Riddarfjärden [e]	764	42
Orrholmsviken, Karlstad[e]	278	3
Fyrisån, Uppsala [e]	650	33
Motala Ström [e]	1219	14
Svartån, Örebro [e]	950	38
Härsvatten [e]	102	-
Lakvatten, $\mu g \cdot l^{-1}$		400 lakvatten från asfalt [c]
Fisk fettvikt, $\mu g \cdot g^{-1}$	0,17 – 6,8 svenska sjöar (flest prover under 1.8 $\mu g\ g^{-1}$) [d]	0,2 - 2,9 Harufjärden [d]

[a] Sternbeck et al., 2003.
[b] Carlsson och Johansson, 2002.
[c] Norin, 2004.
[d] Sternbeck et al., 2004.
[e] Parkman and Remberger, 1996.

6. Metodik för bestämning av emissionskoefficienter för projektets del 2

Val av specifika ämnen
Utifrån den litteratursökning som har utförts i denna del av projektet kommer del 2 att fokusera på följande sex specifika ämnen:

- ftalaterna DEHP (117-81-7), DBP (84-74-2), DINP (28553-12-0).
- alkylfenolerna NF isomererna (104-40-5; 25154-52-3; 84852-15-3).
- nonylfenoletoxilater (68412-54-4; 9016-45-9; 37205-87-1)

Val av dessa specifika ämnen har skett utifrån en sammanvägning av faktorer som användning och kvantiteter i urbana miljöer; risk för urlakning/emission till akvatiska system; skaderisker för akvatiska system; uppmätta halter i dagvatten/sediment eller andra urbana miljöer; listan över EUs prioriterade ämnen.

Val av geografiska typområden
För att kunna utföra projektets del 2 väljs tre geografiska typområden, två olika bostadsområde och ett trafikområde, för bestämning av emissionskoefficienter. Valet av geografiskt område sker efter diskussion med representanter för Stockholm Vatten AB och Miljöförvaltningen i Stockholm. Efter en första diskussion är "Skarpnäck" som representerar ett flerfamiljsbostadsområde i Stockholms stad utkant föreslaget och ett nybyggt område Nybohov. Här finns möjlighet att flödesproportionellt ta prover på dagvatten i ledningar från områdena, men tyvärr inga möjligheter att ta prov på sediment. Gårda i Göteborg, ett typiskt trafikområde, föreslås som ett andra försöksområde. Vid Gårda har tidigare motsvarande mätningar för PAH och tungmetaller i dagvatten och dagvattensediment utförts (Jacobsson m fl, 2005; Pettersson et al., 2005). Gårda representerar Europaväg 6, med passage av i medeltal 100 000 fordon per dygn. Avrinningsområdets yta utgörs av totalt 5,1 ha, varav 2,1 ha består av hårdgjord yta. Vägavsnittet är väl begränsat mellan Tingstadstunneln och Liseberg och här är trafiken varierande från långa och långsamma köer vid rusningstider till hög hastighet 70 – 90 km/h övriga tider. De data som fås fram från Gårda översätts sedan till motsvarande vägavsnitt i Stockholm. Här finns möjlighet att flödesproportionellt ta prover på dagvatten i inlopp samt utlopp från en sedimentationsanläggning, men också på sediment i sju parallellkopplade sedimentationskamrar.

Provtagning dagvatten
Innehållet i dagvatten av de valda ämnena analyseras i dagvattenprover. Därtill mäts dagvattenflödena/avrunna volymer. En automatisk provtagare används för att ta flödesproportionella prover på dagvattenflödet som registreras av en flödesmätare. Koncentrationerna av ämnena bestäms genom kemiska analyser, där vattenprovets hela fraktion, d v s partiklarna inkluderat analyseras. Ett dubbelprov filtreras för att kunna bestämma ämnenas fördelning mellan partikel och vattenfas. I Gårda tas dessutom flödesproportionell provtagning på vatten i anläggningens utlopp för att få underlag för hur ämnena fördelas mellan sediment och vatten, se nedan.

För att få mätdata för representativa årstider utförs provtagning vid två regntillfällen vardera under tidig vår och sen sommar. Detta innebär totalt 8 vattenprover från Skarpnäck (fyra totalhalt + fyra filtrerade) och totalt 16 från Gårda (motsvarande prover på både in och utlopp i anläggningen). Det årliga flödet i mätpunkterna beräknas genom approximation från mätdata för de karakteristiska årstiderna. Medelhalter av de specifika ämnena under de karakteristiska årstiderna beräknas utifrån mätdata och approximeras ut över ett helt år.

Provtagning sediment

Parallellt med vattenproverna tas också prov på sediment i Gårdaanläggningen. Prover tas på sediment som har ackumulerats under en bestämd tid och gärna under minst ett år. Exakt tid för ackumulering av sediment fastställs. Sedimentprover tas i fyra av Gårdasystemets kamrar vid två tillfällen, tidig vår och sen sommar. Totalt 8 sedimentprover skickas för kemisk analys för att bestämma halter av de sökta ämnena, glödningsförlust och partikelstorleksfördelning. Mängden ackumulerat sediment bestäms genom volym mätningar. Därefter kan den totala mängden av de specifika ämnena i g $år^{-1}$ ha^{-1} som har avskiljts i anläggningen bestämmas. Härvid fås emissionskoefficienter över hur mycket av föroreningarna som kommer att ackumuleras i sediment med olika partikelstorlek och olika halt organiskt material.

Genom mätningar på både sediment och vatten i Gårdaanläggningen kan "verkliga fördelningskoefficienter" mellan sediment och vatten bestämmas. Koefficienter från litteraturen är bestämda genom mätningar i laboratorieskala och ger fördelning mellan oktanol och vatten. Nonylfenoler är den enda ämnesgrupp där fördelning mellan vatten och sediment finns redovisad. Genom metodiken beskriven ovan bestäms fördelningskonstanter mellan vatten och sediment, med olika partikelstorlek och halt organiskt material. Detta kommer att ge mer korrekta indata som behövs för SEWSYS modellering av ämnenas flöden.

Vattenproverna tagna enligt ovan på inkommande och utgående vatten används för att bestämma avskiljningseffektiviteten i Gårdaanläggningen. På så sätt går det att bestämma hur mycket av föroreningarna som årligen binds till sediment och hur mycket som har gått vidare med vattnet till recipient, både i partikelform och löst form. Genom att bestämma halterna av de specifika ämnena i sediment kommer också fugacitetsmodeller användas för att beräkna hur mycket av ämnena som finns i de olika faserna sediment, vatten och luft, se Kap 7. Modellen verifieras gentemot de uppmätta halterna av de specifika ämnena i både vatten och sediment. Genom sedimentmätningarna erhålls data över hur föroreningar, i sitt flöde genom staden, kommer att fördela sig mellan olika typer av sediment, vatten och luft. I Gårda är det också möjligt att bestämma de årliga mängderna av ämnena som samlas i sediment och hur mycket som går orenat ut till Mölndalsån.

Kemiska analyser

Vattenprover

Vattenproverna kommer att skickas för analys till det laboratorium som ger bäst resultat från de "testanalyser" som utförs av Stockholms Vatten AB under januari 2006. Denna "interkalibrering" är en del av ett annat projekt, men samtliga här valda ämnen ingår i studien. Resultaten kommer att redovisas i februari 2006. Parallellt kommer även en förenklad metod att utvecklas vid Miljökemiska laboratoriet V, Chalmers. Syftet med denna metod är att extrahera och analysera nonylfenoler och de utvalda ftalaterna med en och samma metod som skräddarsys för detta projekt. Nonylfenoletoxilaterna går dock inte att analysera med denna metod utan dessa prover får skickas vidare för analys. Metoden kommer att användas i det nya doktorandprojektet "Sources and fluxes of new organic substances in urban stormwater", som startar vid Chalmers våren 2006. Inom detta nya doktorandprojekt kommer ett stort antal analyser att utföras varför en billig, enkel och effektiv analysmetod efterfrågas.

Med den nya Chalmersmetoden kommer vattenproverna att extraheras, efter tillsats av surrogatstandarder, med SPE (solid-phase extraction) genom 3M Empore extraktionsfilter SDB-RPS (sulfonerad styren-divinylbensen polymer). Denna metod har nyligen visat goda extraktionsutbyten för både nonylfenoler och lägre alkylfenoler som t ex antioxidanterna (Inoue

et al., 2002). Motsvarande SPE PS-2 extraktionsfilter från Waters har också visat bra utbyten för analyser av de här sökta ftalaterna (Suzuki et al., 2001).

Till extrakten adderas internstandarder för kvantifiering och de analyseras sedan på en Varian 3900 gaskromatograf försedd med en VF-5ms fused silica 30 m x 0.25 mm, 0.25µm, och en Varian Saturn 2000 ion-trap masspektrometer försedd med autosampler. Olika temperaturprogram testas för att få bästa separation mellan de utvalda ämnena. Detektionsgränser bestäms. Proverna analyseras först inom området 40 – 400 m/z för att kunna göra en snabbscreening. Vid behov och om detektionsgränserna är höga körs proverna inom ett smalare fält av masstal. Kvantifieringen görs med en inre standard metod gentemot följande specifika joner: NF-135, DEHP-149, DBP-149.

Sedimentprover
Sedimentproverna extraheras med en metod som har utvecklats vid Miljökemiska laboratoriet V och som har använts för analyser av nonylfenoler i Mölndalsån (Strömvall, 2002). Extraktionen utförs med soxhlet under 24h på 20 g prov, efter tillsats av inre standard och med heptan/aceton som lösningsmedel. Proverna indunstas och analyserna utförs med GC/MS enligt metoden beskriven ovan för vattenproverna.

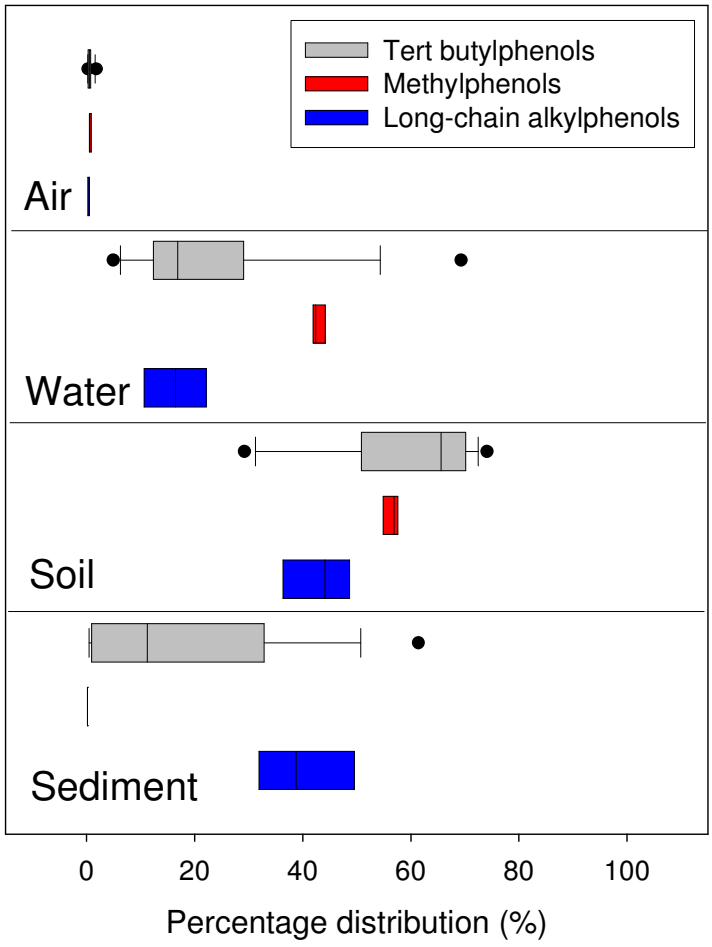
Metodik för bestämning av fördelning mellan olika medium
Det finns många modeller som hanterar var ämnen i ett speciellt medium hamnar t ex rörelse i luft, jord eller vatten. Multimedia fugacitetsmodeller kan användas för att utvärdera i vilka medium ett organiskt ämne sannolikt hamnar när det kommer ut i miljön (Mackay et al., 1996). Detta är viktigt t ex vid riskvärdering av ämnen. Fugacitetsmodeller finns av många olika slag och på fyra nivåer, där första nivån (Nivå I) är ett jämviktsbaserat, slutet system där emissioner är konstanta och plötsliga och där ingen intermediär transport beaktas. Nivå II är ett jämviktsbaserat och öppet system där emissioner är kontinuerliga men konstanta. Nivå II ger ytterligare information om de största förlusterna i systemet och om persistens, på denna nivå är ämnenas nedbrytnings halveringstider för respektive medium viktiga som indata. På nivå III antas inte längre jämvikt och emissionerna är medium specifika och kan modifieras. Nivå III ger information om intermediära transportprocesser, icke-jämviktsbaserade koncentrationer och miljöpersistens vid jämvikt. Nivå IV används när icke jämvikts-tillstånd önskas. (Mackay, 1991).

Ett exempel på en fugacitetsmodell är Equilibrium Criterion Model (EQC, Mackay et al., 1996, Mackay, 2004), den kan t ex användas utifrån uppmätta halter i sediment, där en halt i t ex vatten uppskattas med ekvationer utgående från molekylvikt, löslighet i vatten, ångtryck och oktanol-vatten koefficienten K_{ow} (Remberger et al., 2003). EQC modellen är en generisk multimedia steady state modell som täcker fyra medium luft, vatten, jord och sediment över en yta stor som Nederländerna.

Det går att använda fugacitetsmodeller för att uppskatta fördelning av ämnen mellan medium. IVL (Remberger et al., 2003) har utfört en studie för tertiära butylfenoler, metylfenoler och långkedjiga alkylfenoler, där två scenarier togs i beaktning a) där en antagen emission sker samtidigt till alla medier (luft, jord, vatten) som kan motsvara oljeläckage eller spill och b) utsläpp endast till vatten som kan motsvara ett utsläpp från avloppsreningsverk eller utsläpp till dagvatten. En emission på 1000 kg h^{-1} har ansatts. Atmosfärisk långdistanstransport antas vara osannolik för i studien undersökta ämnen. Nedbrytning av ämnena är mycket viktigt att beakta, halveringstider ($t_{\frac{1}{2}}$) finns uppskattat med en mjukvara som heter EPIWIN (EPIWIN, Meylan, 1999), där man uppskattar var ämnena återfinns.

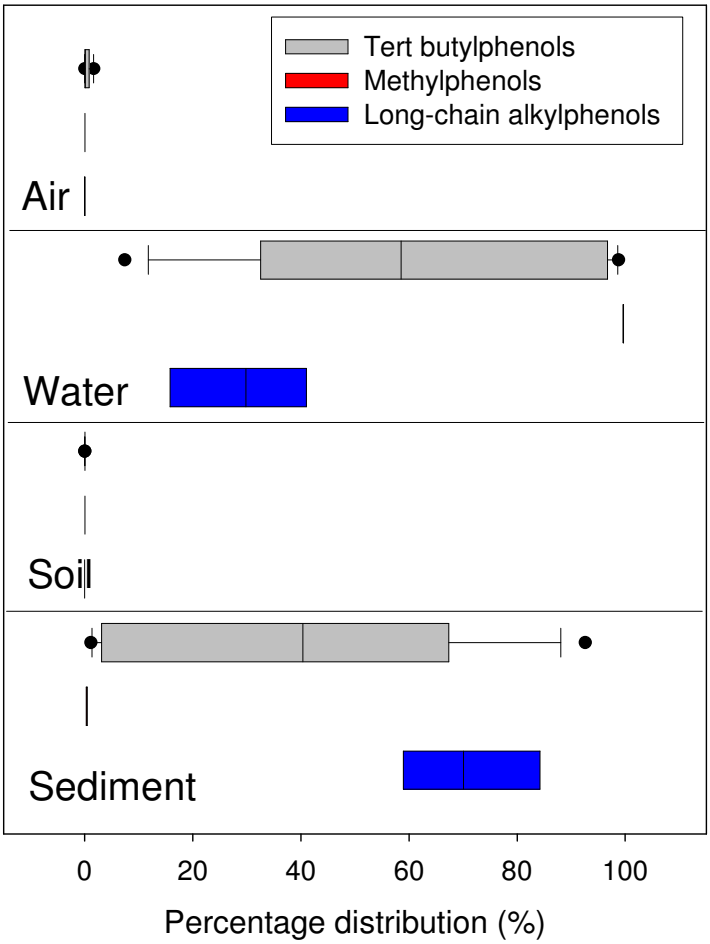
Figur 1 och 2 visar en predikterad procentuell fördelning (inklusive felmarginaler) mellan vatten, luft, jord och sediment utifrån scenario a) och b). Noteras bör att detta endast är en ungefärlig fördelning och att det är förhållandena mellan olika medium som är det intressanta. Modellen förutsäger att mängderna av alla ämnena i luft är försumbara oavsett hur utsläppet sker. Detta är också väntat utifrån atmosfärisk stabilitet och potential för långdistanstransport. Vid emission till alla medium (Figur 1) fördelar sig t-butylfenoler och långkedjiga alkylfenoler mellan vatten, jord och sediment, där majoriteten fördelas mellan sediment och jord, medan metylfenoler förutsägs fördelas mellan vatten och jord.

Vid utsläpp bara till vatten förväntas alla ämnen fördelas mellan sediment och vatten (Figur 2). Fördelningen är allmänt mycket mer heterogen för t-butylfenoler än för alkylfenoler som visar en tydlig fördelning till sediment. Utifrån resultaten av den utförda fugacitetsmodellering antas ~ 70 % av nonylfenolerna och ~ 40 % av antioxidanterna att fördelas till sediment efter ett utsläpp av ämnena till vatten, se Figur 2.



Figur 1 Uppskattad fördelning i miljön enligt ett utsläpp parallellt till vatten, luft och jord. (Från Remberger et al., 2003)

Denna typ av förenklad fugacitetsmodell kan användas för att planera ett provtagningsprogram, för att bestämma procentuellt vilka medium ett ämne fördelas till. Det är också möjligt att efter provtagning av sedimentet uppskatta en halt i omgivande vatten. I detta exempel stödjer modellresultaten att provtagning i luft är av mycket liten betydelse om halveringstiden i luft är kort och att huvuddelen av alkylfenolerna hamnar i den akvatiska miljön.



Figur 2 Uppskattad fördelning i miljön enligt ett utsläpp endast till vatten. (Från Remberger et al., 2003)

Emissionskoefficienter relaterade till källor

Emissionskoefficienter för hela områden fås direkt från de genomförda mätningarna, uttryckta i g $år^{-1}$ ha^{-1}. Två områden klassificeras – ett bostadsområde och ett trafikområde. En bedömning görs, utgående från föroreningskällorna, hur typiska områdena är för Stockholm. Dessa resultat kan i sig användas för att dra slutsatser om möjliga åtgärder.

Med kunskap om vilka de största källorna är i vartdera området och en kartering av dessa, är det möjligt att gå ett steg till och ta fram ungefärliga emissionskoefficienter relaterade till föroreningskällorna. Metodiken bygger på massbalanser, där endast sluttermen är känd (halter i vatten och sediment). Andra termer karteras eller tas från litteraturen. Övrig nödvändig information är

- Byggnader, asfaltytor m.fl. ytor. Byggnadsmaterial.
- Materialens innehåll av de studerade ämnena
- Trafikarbetet karteras m a p trafikmängd mm. (slitage av asfalt och bildäck)
- Nederbörden och avrinningen från ytorna
- Ämnenas egenskaper, d v s om de föreligger i vattenfas eller partikulärt)

Mot denna bakgrund antas rimliga värden för emissionskoefficienterna. Med SEWSYS-modellen beräknas halterna i dagvattnet, och kalibreringar kan göras så att massbalanserna stämmer. Metoden förutsätter att det efteråt görs en verifiering i ett oberoende område, där alla de största föroreningskällorna finns representerade.

7. Tillämpning och anpassning av SEWSYS

Datormodellen SEWSYS är ett dynamiskt verktyg för att uppskatta substansflöden i dagvattensystem och kombinerade avloppssystem (Ahlman, 2005a).

Kartering

De båda områdena karteras avseende föroreningskällor för de valda ämnena. Så långt möjligt kartläggs samtliga relevanta källor som utpekats i litteraturstudien. Vidare kartläggs avrinningen från dessa källor t ex asfalt, trafik, takytor, övriga byggnadsytor och verksamheter. Detaljeringsgraden i detta moment kan inte avgöras i förväg. GIS-underlag används så långt möjligt.

Framtagning av emissionskoefficienter

Baserat på resultaten från de kemiska analyserna, fugacitetsmodelleringen och den gjorda karteringen, utvecklas emissionskoefficienter med den detaljeringsgrad och noggrannhet som underlaget möjliggör. Massbalanser upprättas.

Utveckling av SEWSYS med anpassning till de nya ämnena

Datormodellen SEWSYS bygger bl a på karterade ytor och emissionskoefficienter. Delfunktioner för de här studerade ämnena utvecklas. För att kunna bedöma hur olika former av transport och behandling påverkar ämnenas form och därmed var de slutligen hamnar – i en recipient eller i en behandlingsanläggning, används resultaten från fugacitetsmodelleringen.

Val av område för verifiering

Ett område i Stockholm väljs ut för verifiering av de funna sambanden och den utvecklade SEWSYS-modellen. Området bör vara sammansatt så att de största föroreningskällorna finns representerade, området skall vara möjligt att kartera samt lämpligt för provtagning.

Kartering av detta område

Området karteras enligt ovan med avseende på de identifierade föroreningskällorna.

Provtagning och analys

Prover tas vid ett tillfälle under hösten 2006, på vatten och/eller sediment beroende på vilka möjligheter som finns. Samma laboratorier och analysförfarande som tidigare används.

Simuleringar med SEWSYS

En simulering av flödet av de studerade ämnena görs med SEWSYS. Resultaten ställs mot de uppmätta flödena.

Verifieringar, justering av modellen

SEWSYS-modellen verifieras samt modifieras vid behov.

8. Förslag till principiella åtgärder och rapportering

Åtgärder för a/ befintliga områden och b/ nybyggnadsområden tas fram. Härvid används den metodik som tagits fram av Helena Almquist, Luleå tekniska universitet. Exempel på åtgärder kan vara val av byggnadsmaterial (t ex tak, väggar, fogmassor, asfalt), behandling eller utbyte av existerande ytor, förändringar av transportsystemen, behandlingstekniker. Åtgärderna kan också vara av annat slag som information till allmänheten, producenter och handel.

En projektrapport skrivs där alla resultat beskrivs. Projektets delrapport 1/ inarbetas i slutrapporten.

9. Slutsatser

Utifrån de fakta som har framkommit av denna litteraturstudie har sju specifika ämnen inom grupperna *alkylfenoler, antioxidanter och ftalater* valts ut för vidare studier och flödesmodellering med SEWSYS.

- Inom ämnesgruppen ftalater har *dietylhexylftalat (DEHP), dibutylftalat (DBP)* och *diisononylftalat (DINP)* valts ut för fortsatta studier. Det finns inga resultat från analyser av ftalater i dagvatten, men DEHP och DBP har hittats i relativt höga halter, 0,003 – 23 μg g^{-1} TS, i urbana och dagvattensediment i Sverige. Både DEHP och DBP har analyserats i fettvävnad på fisk från Svenska vatten. Inga resultat från analyser av DINP i miljön har hittats i litteraturen. De största källorna för DEHP i urbana miljöer är användningen av plast, gummi, färg och lim. Totalt användes år 2004 ~ 51 000 ton av DEHP i 113 olika produkter. För DBP är lim den dominerande källan i urbana miljöer, dock finns inga data registrerade om användning i asfalt trots att ämnet har analyserats i höga halter i lakvatten från använd asfalt. Totalt användes ~ 260 ton DBP i 146 olika produkter år 2004. För DINP är också plast, gummi, färg och lim den dominerande källan. Totalt användes år 2004 ~ 13 000 ton av DINP i 95 olika produkter och användningen har ökat i Sverige under senare år.

- Inom gruppen alkylfenoler har *nonylfenoler (NF) och nonylfenoler (NFE)* valts ut för fortsatta studier. Antalet dagvattenprover som har analyserats är få, dock finns resultat från Sverige med nonylfenolerna i varierande halter 0,002 – 0,8 μg l^{-1}. Nonylfenoler har också analyserats i dagvatten och urbana sediment på några få platser i Sverige och halterna varierar från 0,0012 upp till 3,05 μg g^{-1} TS. I Sverige förbrukades ~ 20 ton NF år 2004 i 150 olika produkter och NFE ~ 230 ton i 790 produkter. De största källorna för nonylfenoler med risk för urlakning i urbana miljöer är användning av plastmaterial, färger och lim. Även användningen av nonylfenoletoxilater i färg, lim och i produkter som ytaktiva ämnen kan indirekt vara en betydande källa för NF i urbana miljöer. Betong är också en möjlig källa för emissioner av NF.

- Inom ämnesgruppen antioxidanter är *4-tertiär-butylfenol (4-TBP), 2,4-di-teritär-butylfenol (2,4-DTBP) och 3,5-di-tertiär-butyl-4-hydroxitoluen (BHT)* intressanta, men tas inte med i projektets del 2. *4-TBP* har hittats i dagvatten i Jönköping och Skåne i halter 2,1- 62 ng l^{-1}, men även i sediment i Stockholm i halter kring 0,2 – 10 ng g^{-1} TS. De största källorna för 4-TBP med risk för emission till dagvatten är användningen av färger och lim, men även motorolja kan innehålla ämnet. I Sverige förbrukades år 2003 6 ton i 56 olika produkter. *2,4-DTBP* har analyserats i dagvatten i Jönköping och Skåne, 1 – 120 ng l^{-1}, och sediment i Stockholm 0,5 – 2,5 ng g^{-1}. De största källorna med risk för emission till dagvatten är användningen av petroleumprodukter. År 2003 används 2 ton 2,4-DTBP i 31 olika produkter i Sverige. BHT har endast identifierats i dagvatten i en studie från Göteborg. I övriga studier har halterna varit under detektionsgränsen för analysmetoden. Dock har BHT hittats i älvvatten i relativt höga halter i både Tyskland, USA och Japan varför ämnet är intressant. I sediment i Stockholm identifierades BHT i halter 0,2 – 3,7 ng g^{-1} TS. BHT är den antioxidant som används i störst mängd i Sverige, 197 ton i 749 olika produkter år 2003. Ämnet har ett brett användningsområde och här kan trafik, asfalt, oljor, bränslen, gummi och plastmaterial, men även metaller och färger orsaka utsläpp till dagvatten.

- Enligt de fakta som har tagits fram tyder resultaten på att merparten av *ftalaterna* och *nonylfenoler* kommer att *fördelas till sediment* och merparten av *antioxidanterna* till

vattenfasen. För att kunna modellera ämnens flöden med SEWSYS måste de specifika ämnenas procentuella fördelning mellan sediment och vatten, beräknas så exakt som möjligt. Detta kan utföras genom fugacitetsmodellering och verifieras genom mätningar på sediment och vattenfaser.

- I litteraturen finns relativt få studier över de tre ämnesgruppernas *förekomst i dagvatten* och *urbana sediment* redovisat. De få studier som finns är dock gjorda i Sverige, varför det finns goda möjligheter att kunna identifiera ämnena i dagvattenprover från valda områden för bestämning av emissionskoefficienter.

- I litteraturen *saknas data över emissionskoefficienter* som är användbara som indata i SEWSYS. De få data som hittas är från laktester, oftast i laboratorieskala, där resultaten inte är direkt översättbara till verkliga förhållande. Därför är den bästa och säkraste metoden att bestämma emissionskoefficienter genom mätningar i fält för olika geografiska typområden. Resultaten kan sedan översättas till motsvarande områden efter kartering av dessa nya områden.

- *Ftalaterna* är den ämnesgrupp som helt klart dominerar vad det gäller använda kvantiteter i Sverige och därför bör ftalaterna stå överst på prioritetslistan för åtgärder. *Nonylfenoler* är en ämnesgrupp som redan har fått uppmärksamhet och där det pågår en process att successivt minska användningen i samhället. Dock har ämnet historiskt används i stora mängder varför det bör ingå som ett prioriterat ämne med risk att förorena dagvatten. Både *ftalater* och *nonylfenoler* är av Naturvårdsverket betecknade som persistenta organiska miljögifter med dokumenterat skadliga effekter i miljön.

- *Antioxidanterna* är en ny grupp av ämnen som har hamnat i miljöfokus. Användning i Sverige är relativt liten, men av siffrorna från KemIs produktregister ses en tydlig trend för ökad användning i samhället. Antioxidanterna används nästan uteslutande som tillsatsämnen varför de använda mängderna förmodligen är grovt underskattade. För några av antioxidanterna finns dokumenterat effekter på akvatiska organismer. Vad det gäller effekter på människan är studierna få och ämnena är inte klassade som farliga. Dock bör denna grupp av ämnen vara under observation, att ämnena är skadliga för akvatiska organismer kan vara en signal att de också kan skada högre organismer. Antioxidanterna kan bioackumuleras, har visat på hormostörande effekter och några av dem är svårnedbrytbara, vilket också signalerar en varning.

- Syftet med projektet är att det skall leda fram till *konkreta åtgärder*, dels för befintliga områden och nybyggnadsområden. För att peka på rätt åtgärder kommer en metodik att användas som har tagits fram vid Luleå tekniska universitet. Exempel på åtgärder kan vara val av byggnadsmaterial (t ex tak, väggar, fogmassor, asfalt), behandling eller utbyte av existerande ytor, förändringar av transportsystemen, behandlingstekniker. Åtgärderna kan också vara av annat slag som information till allmänheten, producenter och handel.

- *Projektets fortsättning* syftar till att utveckla en metodik för att bestämma källor, flöden och recipienter till utvalda organiska ämnen för olika typområden i Stockholm. Vidare syftar projektet till att föreslå principiella åtgärder för att förhindra uppkomst och/eller spridning av dessa ämnen i dels befintliga områden i Stockholm, dels nybyggnadsområden. Projektet genomförs i följande steg: Val av ämnen - Val av områden

– Provtagning – Analyser – Fugacitetsanalyser – Kartering - Framtagning av emissionskoefficienter - Utveckling av SEWSYS med anpassning till de nya ämnena - Val av område för verifiering - Kartering av detta område - Provtagning och analys - Simuleringar med SEWSYS - Verifieringar, justering av modellen - Förslag till principiella åtgärder – Rapportering.

Referenser

Ahel, M., W. Giger, and C. Schaffner (1994). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment: 2. Occurrence and transformation in rivers. Water Res. 28, 1143–52.

Ahlman S. and Svensson G., (2005a). SEWSYS- a tool for simulation of substance flows in urban water systems. Urban Water Report 2005:11, Chalmers University of technology. In print.

Ahlman S., Svensson G., Berntsson J. and Bengtsson L., (2005b). Alternativa lösningar för dagvattenhantering. Urban Water Report 2005:12. Chalmers University of technology. In print.

Ahlman S., Kant H., Karlsson P., Malm A. och Svensson G., (2005c). Systemanalys Vasastaden i Göteborg. Urban Water report 2004:5. Chalmers University of Technology.

Ahlman S., ., ., . and . (2005d). Modelling non-structural Best Management Practices-focus on reductions in. stormwater pollution, Water Sci. Technol. 52 (5), 9-16.

Amundsen C. E. and Roseth R. (2003). Utslippsfaktorer fra veg til vann og jord i Norge, Jordforsk rapport

Andersson, Å. and Strömvall A-M. (2001). Leaching of concrete admixtures containing thiocyanate and resin acids. Environ. Sci. Technol. 4, 788-93.

Baun A., Eriksson E., Aabling T., Ledin A. and Mikkelsen P. S. (2004). Screening tool for problem and hazard identification of xenobiotic organic compounds in stormwater, Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark (in preparation).

Burman, L., Albertsson, A-C. and Höglund, A. (2005). Solid-phase microextraction for qualitative and quantitative determination of migrated degradation products of antioxidants in an organic aqueous solution. J. Chromatogr. A 1080, 107-16.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment (2001). Canadian Sediment Quality guidelines for the protection of aquatic life; nonylphenol and its etoxylates.

Carlsson E. och Johansson T. (2002). Vertikal spridning av föroreningar i vägdike. Vatten Miljö Transport. Examensarbete 2002:2, Chalmers tekniska högskola.

Di Palma L., Merli, C. and Petrucci, E. (1998). 4-tert-buthylphenol degradation in anaerobic conditions. International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 1st, Monterey, Calif., May 18-21, 1998, 71-76.

DOSE 2005. Dictionary of Substances and Their Effects, 3rd Electronic edition. Edited by: Gangolli, S.
ECB (2002). European Union Risk Assessment Report. European Commission

EPIWIN, Meylan W. (1999). EPIWIN x3.04 (computer program: US EPA version for windows), Syracuse Researsh Corporation, Syracuse, NY,
EPA, ECOTOX (2005): Ecotoxicology Database, U.S. Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/ecotox/ecotox_home.htm

Eriksson, E. (2006) Personlig kontakt.

HSDB (2005). Databasen samt bibliografiska databasen Toxline. http://www.ccohs.ca/products/databases/hsdb.html

European Commission (2003). A Technical Guidance Documents on Risk Assessment in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Ispra.

European Commission (2004). Establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. Available: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2001/l_331/l_33120011215en00010005.pdf

Ferguson P.L., Iden C.R. and Brownawell B.J. (2001). Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage impacted urban estuary. Environ. Sci. Technol. 35, 2428-35.

Fries E. and Püttman W. (2002). Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS. Water Res. 36, 2319-27.

Fries E. and Püttmann W. (2004). Monitoring of the antioxidant BHT and its metabolite BHT-CHO in German river water and ground water. Sci. Tot. Env. 319, 269-82.

Goodley P. C. and Gordon M. (1976). Characterization of industrial organic compounds in Water. Kentucky Acad. Sci. 37, 11-5.

Gonzalez S., Petrovic M. and Barcelo D. (2004). Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut deethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in waste water treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalonian area (NE Spain) J. Chromatog. A 1052, 111-20.

Holcombe, G.W. et al. (1984). Environ. Pollut. Series A 35, 367-81.

Inoue, K., Yoshie, Y., Kondo, S., Yoshimura, Y. and Nakazawa, H. (2002). Determination of phenolic xenoestrogens in water by liquid chromatography with coulometric-arry detection. J. Chromatog. A 946, 291-4.

Inui, H., Itoh, K., Matsuo, M., Miyamotot, J. (1979a) Studies in biodegradation of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part –III: Biodegradability of BHT with activated sludge *Chemosphere* 8, 383-91.

Inui, H., Itoh, K., Matsuo, M., Miyamotot, J. (1979b). Studies in biodegradation of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part –IV: The fate of ^{14}C-pehnyl-BHT in aquatic model systems. *Chemosphere* 8, 393-404.

Jakobsson, A., Pettersson T. J. R, and Strömvall. A-M. (2006). Tungmetaller och PAH i ett efterbehandlingssystem för vägdagvatten i Gårda. Vägverket, Publikation 2006:30 (in Swedish)

Junestedt C., Ek M., Solyom P., Palm A., Ödman C. (2003). Karakterisering av utsläpp-Jämförelse av olika utsläpp till vatten. IVL rapport B 1544.

Jobling S. et al. (1995). Environ. Health Perspect. 103(6), 582-87.

Jonkers N., Laane R.W.P.M. and Voogt P.De (2003). Fate of nonylphenol etoxylates and their metabolites in two Dutch Estuaries: Evidence of biodegradation in the field, Environ. Sci. Technol. 37, 321-27.

KemI (1994). Kemikaliestatestik
http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/BHT.htm

KemI (1998). Kemikaliestatestik
http://apps.kemi.se/flodessok/floden/flodessok.cfm

KemI (2001). Kemikaliestatestik
http://apps.kemi.se/flodessok/floden/flodessok.cfm

KemI (2005a). Klassificeringsdatabasen
http://apps.kemi.se/klassificeringslistan/amne.cfm?id=601-053-00-8

KemI (2005b), Produktregistret http://www.kemi.se/templates/Page____276.aspx

Ledin, A., Aabling, T., Baun, A., Eriksson, E. and Mikkelsen, P. S. (2004). CHIAT – Chemical Harzard Identification and Assessment Tool, Miljö och Resurser DTU, Danmarks Tekniske Universitet.

Loock, F., Lampe, T. and Bahadir, M. (1993) Examination of the emission of (semi-) volatile organic compounds from polymer materials used as interior trim materials in automobiles. Fresenius J. Anal. Chem., 347, 280-5 (1993).

Mackay D. (1991). Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, CRC Boca Raton, FL, USA.

Mackay D., DiGuardo A., Paterson S. and Cowan C.E. (1996). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model, Environ. Toxicol. Chem. 15 (9): 1627-37.

. (2004). Finding fugacity feasible, fruitful, and fun, Environ. Toxicol. Chem. 23 (10): 2282-89.

Manzano, M.A., Perales, J.A., Sales, D. and Quiroga J.M. (1999). The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. Water Res. 33, 2593-600.

Matsuo M., Mihara K., Okuno M., Oikawa H. and Miyamoto J. (1984). Comparative metabolism of 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-toluene (BHT) in mice and rats. Food Chem. Toxicol. 22. 345-54.

McFall J.A., Huang W-Y. and Laseter J.L. (1979). Organics at the air-water interface of Lake Pontchartrain. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 22, 80-7.

McLeese, D.W. et al. (1981). Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. Chemosphere 10, 723.

Mikami, N., Gomi, H. and Miyamoto, J. (1979a). Studies of degradation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part I: degradation of ^{14}C-BHT in soil. Chemosphere 5, 305 – 10.

Mikami N., Gomi H. and Miyamoto J. (1979b) Studies on degradation of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part-II: photodegradation of ^{14}C-BHT in water. Chemosphere 5, 311-15.

Miller, H. C., Barret, W. J. and James, R. H. (1982). Investigating potential water contamination by petroleum-asphalt in ductile-iron pipe. J. Am. Water Works Assoc. 74, 151-6.

Muszkat, L. D., Raucher, M., Magaritz, D. and Ronen, D. (1994). In Groundwater and Conamination and Control, Zoller, U. (ed.), Environmental science and pollution control, 11, New York, 257 – 71.

Naturvårdsverket (2005). Litteraturstudie av prioriterade ämnen, information om prioriterade ämnen listade i bilaga 10 till ramdirektivet för vatten. Enviroplanning, 1003-02/10/01/rap001

NIEHS (2003). National Institute of Environmental Health Sciences. . 2003-12-01.

Norin M. and Strömvall A-M. (2004). Leaching oforganic contaminants from storage of reclaimed asphalt pavement. Environ. Technol. 25, 323-40.

Norin Malin (2004). Surface Environmental Impact in Urban Areas, shallow groundwater composition, corrosion of soil-buried cunstructions, and leachates from reclaimed asphalt pavement, Department of GEOEngineering, Chalmers University of Technology, Doktorsavhandling, ISBN 91-7291-399-1

OECD SIDS (2000). p-tert-Butylphenol CAS no 98-54-4. UNEP Publications, Japan.

Oikawa S., Nishino K., Oikawa S., Inoue S., Mizutani T. and Kawanishi S. (1998). Oxidative DNA damage and apoptosis induced by metabolites of butylated hydroxytoluene. Biochem. Pharmacol. 56, 361-70.

Oros D. R., Jarman W. M., Lowe T., David N., Lowe S. and Davis J. A. (2003). Surveillance from previously unmonitored organic contaminants in the San Francisco Estuary, Marine Pollution Bulletin 46, 1102-10.

Parkman H. and Remberger M. (1996) Phthalate esters in water and sediments in major cities and remote lakes in Sweden. IVL rapport.

Pettersson T. J. R., Strömvall A-M. and Ahlman S. (2005) Underground sedimentation systems for treatment of highway runoff in dense city areas. 10th International Conference on Urban Drainage, Copenhagen/Denmark, 21-26 August 2005.

Pitchford, A. C. (1976). Retarding skin formation on asphalt in hot storage, U.S. patent, 3,956,001. Phillips petroleum Company.

Remberger M., Kaj L., Palm A., Sternbeck J., Kvernes E. and Broström-Lundén E., (2003). Screening tertiary butylphenols, methylphenols, and long-chain alkylphenols in the Swedish environment, IVL B1594.

Rixom, R.M. and Mailvaganam, N.P. (1999). Chemical Admixtures for Concrete, 3rd ed., E&FN Spon, London.

Rosqvist, L. (2004). Screening av fenoler i Skånes miljö, utvärdering av provtagning 2003 i reningsverk, sjöar och hav., Examensarbete Umeå Universitet, Länsstyrelsen i Skåne Län, ISBN 91-85363-21-9

Sandström H. (2003). DEHP i Stockholm- en substansflödesanalys, Examensarbete Umeå Universitet

SNF (2001). Svenska Naturskyddsföreningen. Babyn, hälsan och miljön – En undersökning av hygienprodukter för barn och baby. Rapport www.snf.se

SNF (2004). Svenska Naturskyddsföreningen. Oschysst styling- En undersökning av hårstylingprodukters miljö- och hälsorisker. Rapport www.snf.se

Sekela M., Brewer R., Moyle G. and Tuominen T. (1999). Occurrence of an environmental estrogen (4-nonylphenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment. Water Sci. Technol. 39, 217-20.

SRC (2003) PhysPropProp Database. October 2003. Syracuse Researsh Corporation, Syracuse, NY,http://esc.syrres.com/interkow/epi.htm

Soto, A. M., Sonnenschein, C., Chung, K.L., Fernandez, M.F., Olea, N. and Serrano, F.O. (1995). The SCREEN Assay as a Tool to Identify Estrogens: An Update on Estrogenic Environmental Pollutants. Environ. Health Perspect. 103, 113-22.

Soto, A. M., Sonnenschein, C., Murray, M.K. and Michaelson, C.L., (1998). Estrogenic Plasticizers and Antioxidants. In: Hormonally active agents in food symposium. Oct. 1996, Kaiserslautern, Eisenbrand, G. (ed.).Universität Karlsruhe, pp. 142-66.

SPIN database (2003). Substances in Preparations in Nordic Countries. Internet version. December 2005. http://www.spin2000.net/spin.html

Sternbeck J., Brorström-Lundén E, Remberger M., Kaj L., Palm A., Junedahl E. and Cato I. (2003). WFD priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL B1538.

Sternbeck J., Kaj L., Remberger M., Palm A., Junedahl E., Bignert A., Haglund P., Lindqvist K., Adolfsson-Erici M., Nylund K. och Asplund L., (2004) Organiska miljögifter i fisk från Svenska bakgrundslokaler, IVL B 1576

Strömvall A-M. (2002) Nonylfenoler i förorenad jord och sediment i Mölndalsån.

SWECO VIAK, Vatten & Miljö (2004) Sedimentprovtagning i Mölndalsån.

Suzuki, T., Yaguchi, K. and Suzuki, S. (2001). Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination. Environ. Sci. Technol. 35, 3757-63.

Syracuse Research Corporation (2005). Syracuse, NY.

Togerö, Å. (2004). Leaching of hazardous substances from concrete constituents and painted wood panels. Department of Building Technology, Building Materials, Chalmers University of Technology, Doctoral Thesis.

US EPA (1987). Toxicity of 3400 Chemicals to Fish. EPA 560/6-87-002, Washington, DC.

US EPA (2003). 2,6-Di-tert-butylphenol [128-39-2]. Htpp://www.epa.gov. 2003-10-09.

Varner, S.L. and Breder, C.V., Determination of the decomposition products of BHT in aquatic systems. In: 189th ACS national Meeting, Miami, Florida USA, pp.189 (1985).

Verschueren, K., In: Handbook of environmental data on organic chemicals. Karel Verschueren, New York (1983).

WFD Substance data sheet draft 010304

Yasuhara, A., Shiraishi, H., Tsuji, M. and Okuno, T. (1981). Analysis of organic substances in highly polluted water by mass spectrometry. Environ. Sci. Technol. 15, 570-3.