

Organofosfatestrar i humanmjölk och fisk från svenska sjöar och kustnära områden

ett screeningprojekt från Naturvårdsverket

(Projekt 219 0714; dnr 721-4070-07Mm)

Anneli Sundkvist och Peter Haglund
Kemiska institutionen, Umeå universitet

Innehållsförteckning

SAMMANFATTNING	2
SUMMARY	3
BAKGRUND	4
MATERIAL OCH METOD	6
RESULTAT OCH DISKUSSION	9
LITTERATURFÖRTECKNING	15
BILAGA 1	17

Sammanfattning

Användningen av fosforbaserade flamskyddsmedel och mjukgörare av typen organofosfater (OP) ökar i samhället. Halter och fördelningsmönster av 11 st OP, varav en del har visat sig vara giftiga för bl.a. vattenlevande organismer, har kartlagts i bröstmjolk samt i fisk och musslor från svenska sjöar och kustområden. En del av miljöproverna samlades in i närheten av potentiella källor till OP men de flesta samlades in från bakgrundslokaler. Tris-2-kloro-*iso*-propylfosfat (TCPP) och trifenylfosfat dominerade i biota medan TCPP och tributylfosfat dominerade i mjölkproven. Koncentrationer och fördelningsmönster av OP var mycket likartade i biota från bakgrundslokaler, vilket tyder på att OP spridits från diffusa källor. Däremot märktes tydliga skillnader i både halter och fördelning av OP i proven som tagits nära källor. Fisk från Märstaån, som får dagvatten från Arlanda flygplats, uppvisade höga halter av OP som ingår i hydrauloljor för flygplan. Fisk provtagen nedströms reningsverk hade betydligt högre halter än fisk från bakgrundslokaler av tris(2-butoxyetyl)fosfat (TBEP), en av de mest vanligt förekommande OP i utgående vatten från reningsverk. Likaså återfanns den klorerade OP tris(1,3-dikloro-2-propyl)fosfat endast i fiskarna som provtagits nedströms reningsverk.

Inga distinkta skillnader kunde upptäckas i halter och fördelning av OP i mjölk från kvinnor som bor i olika städer. Däremot var halten av TBEP högre i mjölk insamlad för tio år sedan jämfört med nyligen insamlad mjölk.

När det gäller humanexponering för OP verkar exponering via fisk och, för spädbarn, bröstmjolk vara av liten betydelse jämfört med andra potentiella exponeringsvägar som t.ex luft och damm.

Summary

The levels and relative proportions of 11 organophosphorus flame retardants and plasticizers (OPs), some of which are reportedly toxic to aquatic organisms, were investigated in human breast milk and samples of fish and mussels from Swedish lakes and coastal areas. Some of the biota samples were collected at locations with known potential sources of OPs, but most were collected in background locations. Tris-2-chloro-*iso*-propyl phosphate (TCPP) and triphenyl phosphate dominated in the biota while TCPP and tributyl phosphate dominated in the milk samples. Among samples of fish from background locations, the concentrations and profiles of most OPs were quite similar, indicating that their sources were of diffuse character. However, in fish from sample locations near known sources, there were marked differences in OP concentrations and profiles. Fish from a stream receiving surface water from Arlanda airport displayed high levels of OPs that are commonly used in aircraft hydraulic fluids. Fish collected at points one or two km downstream of a sewage treatment plant showed significantly higher levels of tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), one of the most abundant OP in effluents from such plants. In the milk samples obtained from women in different towns no distinct differences were detected in OP concentrations or profiles. However, the levels of TBEP tended to be higher in milk collected 10 years ago than in milk collected more recently. The results suggests that human exposure to OPs through eating fish or to breastfeeding babies seems to be of minor importance in relation to other potential sources.

Bakgrund

Organofosfater (OP) används i stor utsträckning som flamskyddsmedel och mjukgörare i plaster, men de används även som bl.a. skumdämpande medel och som tillsatser i smörjmedel och hydraulvätskor (Tabell 1). Under de senaste åren har den globala konsumtionen av OP ökat. Som exempel kan nämnas att den europeiska konsumtionen av OP ökade med 46 % under åren 1998 till 2005 (7). År 2005 var totalkonsumtionen i Europa 85 000 ton varav 46 000 ton var klorerade och 39 000 ton var oklorerade. Användningen av de klorerade fortsätter att öka trots att det finns osäkerheter kring deras påverkan på levande organismer - år 2007 utgjorde dessa 1 000 ton av den europeiska konsumtionen. Den stora produktionsvolymen och det faktum att OP främst används som additiv medför en risk att de kan avgå via urlakning, nötning eller avdunstning från de produkter de är tillsatta och transporteras vidare ut i miljön.

Tabell 1. Förkortningar, CAS-nummer och användningsområden för organofosfater

Namn	CAS-nr	Förkortn.	Flamskyddsmedel	Mjukgörare	Hydraulolja, olja	Bonvax, polish	Lack, färg, lim	Antiskummedel	Industriprocesser	Referenser
tris(2-kloroisopropyl)fosfat ^a	13674-84-5	TCPP	X	X						(2)
tris(1,3-dikloro-2-propyl)fosfat	13674-87-8	TDCPP	X	X			X			(2)
tris(2-kloroetyl)fosfat	115-96-8	TCEP	X	X			X		X	(2)
tributylfosfat	126-73-8	TBP		X	X	X	X	X	X	(3)
tris(2-butoxyetyl)fosfat	78-51-3	TBEP	X	X		X	X	X		(4)
trifenylfosfat	115-86-6	TPP	X	X	X		X			(5)
2-ethylhexyl difenylfosfat	1241-94-7	EHDPP	X	X	X		X			(6,7)
trikresylfosfat	1330-78-5	TCP	X		X		X		X	(8)
tri-orto-cresylfosfat	78-30-8	ToCP								(8)
dibutyl-fenylfosfat	2528-36-1	dBPhP	X		X					(6)
butyldifenylfosfat	2752-95-6	BdPhP	X		X					(6)
tris(2-ethylhexyl)fosfat ^b	78-42-2	TEHP	X	X						(4)

^a Den kommersiella TCPP består av fyra isomerer, av vilka tris(2-kloroisopropyl)fosfat, CAS 13674-84-5 är den som förekommer i störst andel följt av bis(2-kloro-1-metyletyl)(2-kloropropyl)fosfat, CAS 76025-08-6 och 2-kloro-1-metyletyl bis(2-kloropropyl)fosfat, CAS 76649-15-5. ^b TEHP kunde inte analyseras pga att den eluerar samtidigt med fett i upprepningssteget med gelpermeationskromatografi.

Under åren 1999 och 2003 dominerade TCPP, TDCPP, TEHP, TPP, TBEP, TBP, EHDPP, TCEP och TCP den svenska importen av OP med individuella importkvantiteter mellan 20-200 ton (se Tabell 1 för förkortningar) (9). De klorerade OP TCEP, TCPP och TDCPP omfattas av Europakommisionens andra och fjärde prioritetslista och genomgår för närvarande riskbedömning i Europeiska Unionen (10,11). EHDPP, TBP, TBEP, TCPP, TDCPP och TPP är även dokumenterade som ”EU High Production Volume Chemicals” (HPV) (7).

Ett nyligen avslutat kartläggningsprojekt visade att OP är vanligt förekommande i alla typer av inomhusmiljöer. Även i utomhusmiljöer såsom snö, bakgrundsluft, regnvatten, avloppsvatten, avloppsslam, oljeprodukter samt fisk påträffades OP (12,13). För de OP som påträffades i luft och depositionsprov bedömdes väg- och framförallt flygtrafik vara betydande källor. Avloppsreningsverk visade sig vara en stor punktkälla till OP i recipienter eftersom OP till stor del passerar reningsverken utan att renas bort eller brytas ner, detta gäller särskilt för de klorerade organofosfaterna som passerade rakt igenom.

Biodegradering av alkylfosfater minskar, och deras persistens ökar, med ökad storlek på alkylgrupperna (14). Detsamma gäller för ökning av storlek och antal på fenylgruppernas substituentier för arylfosfater. Vidare är klorerade OP är mer persistenta än alkyl- och arylfosfater (2,3,5). Vikten av mikrobiologisk aktivitet för att OP ska brytas ner har demonstrerats av Saeger m.fl. (14). I deras försök skedde inte någon degradering av OP i värmesteriliserat flodvatten, medan TBP, TCP och TPP degraderades fullständigt inom 7 dagar i obehandlat flodvatten. Det är inte troligt att OP degraderas genom fotolys i vatten eftersom triarylfosfater inte absorberar ljus över våglängden 290 nm i någon större utsträckning (15).

Den kemiska strukturen hos OP som används som flamskyddsmedel och mjukgörare liknar OP som används som insekticider, vilka är designade för att skada insekters nervsystem. Redan på 1890-talet upptäcktes att tri-*orto*-kresylfosfat (ToCP) kunde orsaka förlamning (16). Den förlamning som associeras med ToCP och andra OP brukar kallas ”organo-phosphate-induced delayed neuropathy” (OPIDN) (8). Alla OP orsakar inte OPIDN och alla arter påverkas inte på samma sätt (16). Dessutom, när tricresylfosfat tillverkas idag är innehållet av orto-isomererna vanligen lägre än 50 mg/kg (17). ToCP och en del andra OP, (TBEP, TBP, TCEP, TPP och TCP), kan även inhibera enzymet acetylcholinesteras (AChE) hos människor (2-5,8). Under normala förhållanden är funktionen hos AChE att katalysera nedbrytningen av neurotransmittorer för att avsluta nervsignaler (18).

Förutom att OP kan orsaka neurologiska skador finns det lite data om vilka hälsoeffekter som kan drabba människor som exponeras för OP. Trots detta har det föreslagits ett gränsvärde på 40 µg/kg kroppsvikt och dag för summan av TBP, TBEP, TCEP, TCPP, TEHP och TPP (19). Det är känt att TBP, TCP och TDCPP kan absorberas genom huden (3,8,20) och att TBEP, TBP, TCPP, TDCPP och TPP verkar irriterande på hud (3-5,8). Vidare så har det visat sig att OP kan orsaka haemolys (upplösning av röda blodkroppar), den haemolytiska effekten minskar i ordningen EHDPP, TCP, TPP, TDCPP, TBP, TBEP, TCPP och TCEP (21). Slutligen har cancerogena effekter upptäckts hos de klorerade OP TCEP och TDCPP (2,22).

Det är fortfarande oklart vilka exponeringsvägar som dominerar när det gäller human exponering och upptag av OP. Data angående halter av OP i mat och dryck är sällsynt, men TBP, TBEP och TCEP har påträffats i grundvatten i koncentrationer upp till 3700, 2010 resp. 750 ng/l (2,23). TBEP har hittats i kranvatten i halter upp till 5400 ng/l, i detta fall angavs utlakning från packningar som den troligaste källan (4).

En vuxen med en daglig andningsvolym på 19 m³ och som spenderar 21 timmar inomhus per dag andas in 0,24 m³/(kg×dag) av inomhusluft och sväljer ner 1,03 mg/(kg×dag) av husdamm (24). Korresponderande värden för barn (1-3 år) är 0,53 m³ luft/(kg×dag) och 10,3 mg damm/(kg×dag). Utifrån dessa förutsättningar och med ett 100% upptag av summan av de sex OP (TBP, TBEP, TCEP, TCPP, TPP and TEHP) skulle en vuxen på 70 kg exponeras för

0,03-5,8 µg OP/(kg×dag), medel 0,67 µg/(kg×dag), via inandning av luft och nedsväljning av damm, baserat på tidigare publicerade halter av OP i inomhusmiljöer (25,26). För barn skulle motsvarande värden vara 0,25-57 µg/(kg×dag), medel 6,0 µg/(kg×dag).

Kunskapen om vilka effekter OP kan orsaka ute i miljön är liten liksom mängden av publicerade toxicitetsdata. Man känner till att den akuta toxiciteten varierar både mellan OP och arter (Tabell 2). Av triaryl- och klorerade OP verkar TCP, TPP och TDCPP vara mest akuttoxiska för fiskar, med 96-h LC₅₀-värden mellan 0,26 and 1,1 mg/l för regnbåge (2,5).

Tabell 2. Toxicitetsdata och biokoncentrationsfaktorer (BCF)

för OP (27).

namn	NOEC (mg/L) ^a	96-h LC ₅₀ (mg/L) ^b	halvtids- eliminering (h)	BCF	Ref
TBEP	10 ^c	24 ^c			(4)
TBP		4.2–12 ^c	1.25 ^d	11–49 ^c	(3)
TCEP		90 ^e	0.7 ^e	0.9 ^e	(2)
TCPP	9.8 ^f	51 ^f			(2)
TDCPP	0.56 ^c	1.1 ^c	1.65 ^d	47–107 ^d	(2)
EHDPP				413–465 ^f	(7)
TCP		0.26 ^c	9.6–13.3 ^c	770–2768 ^c	(8)
TPP		0.36 ^c	1.2 ^e 43 ^c	324–1368 ^c	(5)

^c regnbåge, ^d killifish, ^e guldfisk, ^f fathead minnow

LC₅₀ dödlig (lethal) koncentration; koncentrationen av ett ämne i vatten som dödar 50% av testorganismerna. NOEC (no observed effect concentration) den koncentration där inga effekter observerats på testorganismerna.

Denna studie hade två huvudsyften. Det ena var att kartlägga förekomsten av OP i svensk fisk samt att undersöka om det finns synliga skillnader i koncentrationer och fördelning av OP i fisk från provplatser med kända källor jämfört med fisk från s.k. bakgrundslokaler (dvs. ”rena” sjöar som inte är påverkade av t.ex. lokala industrier och reningsverk). Det andra syftet var att undersöka om det är skillnader i koncentrationer och fördelning av OP i bröstmjölksinsamlat under olika år och från kvinnor från olika städer. Förutom presentation av data på halter i fisk och mjölk, jämfördes humanexponering för OP i relation till exponering för OP via luft och damm.

Material och Metod

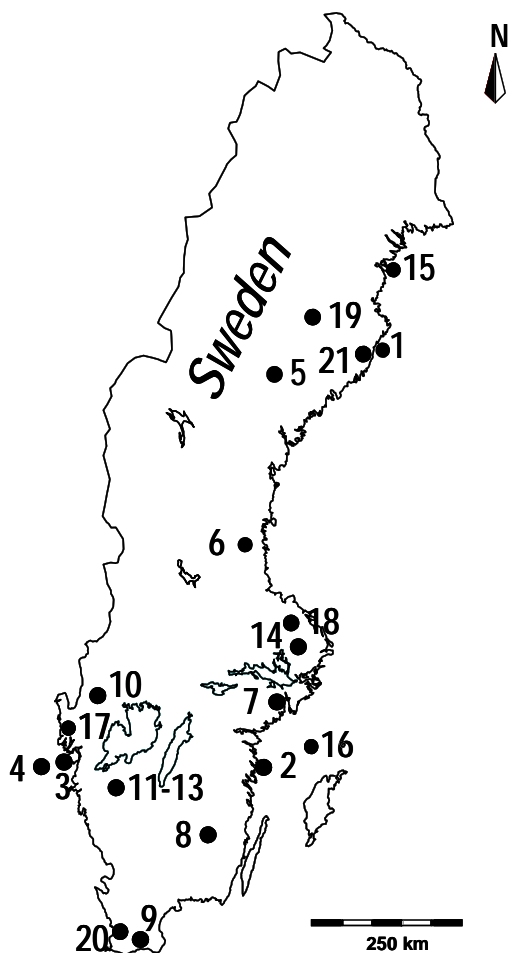
Provtagning extraktion och analys

Biota

Fisk (abborre, tånglake, strömming, lax, karp och musslor) är provtogs i vatten av olika storlek från norr till söder (Figur 1, tabell 3). De flesta av provtagningsplatserna är referenssjöar som ingår i Naturvårdsverkets miljöövervakning. Andra är provplatser som ligger nära någon känd utsläppskälla, t.ex. ligger provplats 12 och 13 en resp. två km nedströms reningsverket Gässlösa. Prov 17 är taget i en damm som fungerar som recipient till ett reningsverk. Provplats 14 är en å som tar emot dagvatten från Arlanda flygplats. Alla prov samlades in under hösten (augusti-november). Prov 1-10 insamlades av Naturhistoriska Riksmuseet som för varje prov noterade vikt, längd och kön. Prov 11-13 togs av Borås kommun, Luftfartsverket tillhandahöll fisk från Märstaån (prov 14) och Livsmedelsverket tillhandahöll färdighomogeniserade och poolade prov av lax och strömming (prov 15-16). För att minska den biologiska variationen och underlätta utvärderingen av resultat samlades i första hand fisk av samma längd (± 5 cm) in för varje art.

Tabell 3. Beskrivning av prov och provplatser samt år för provtagning. P (poolat prov), I (individuellt prov) och n (antal)

kartnr.	Plats	art	längd (cm)	typ (n) år
1	Holmön	abborre	18-20	P (10) 2007
2.1	Kvädöfjärden	musslor		P (30) 2007
2.2-2.6	Kvädöfjärden	abborre	20-21	I 2007
3	Fjällbacka	tånglake	22-29	P (8) 2007
4	Väderöarna	musslor		P (11) 2007
5.1-5.5	Remmarsjön	abborre	21-23	I 2007
6	Stensjön	abborre	17-19	P (10) 2007
7	St. Envättern	abborre	14-18	P (10) 2007
8	Hjärtsjön	abborre	16-18	P (10) 2007
9.1-9.5	Krageholmssjön	abborre	23-25	I 2007
10	Bysjön	abborre	16-18	P (10) 2007



11.1	Öresjön	abborre	10-15	P (9) 2007
11.2	Öresjön	abborre	15-20	P (6) 2007
12.1	Djupasjön	abborre	13-19	P (7) 2007
12.2	Djupasjön	abborre	19-24	P (6) 2007
12.3	Djupasjön	abborre	25	I 2007
13	Guttasjön	abborre	15	I 2007
14	Märstaån	abborre	10-15	P (5)
15	Bottenviken	lax	66 ^a	P (5) 2005
16.1	Östersjön	strömming	19 ^a	P (22) 2007
16.2	Östersjön	strömming	18 ^a	P (27) 2007
16.3	Östersjön	strömming	24 ^a	P (11) 2007
16.4	Östersjön	strömming	24 ^a	P (12) 2007
17	Strömstad	karp	-	P (2) 2003
18.1	Uppsala	bröstmjök		P (69) 1997
18.2	Uppsala	bröstmjök		P (90) 1998
18.3	Uppsala	bröstmjök		P (50) 2006
18.4	Uppsala	bröstmjök		I 2006
19	Lycksele	bröstmjök		P (39) 2003
20	Lund	bröstmjök		P (37) 2003
21 ^b	Umeå	bröstmjök		I 2007

^a medel ^b prov insamlat 3 månader efter förlossning

Figur 1. Karta över provtagningsplatser. För detaljer kring proven, se Tabell 3. (27) Geografiska koordinater finns i Tabell B1, Bilaga 1.

Ca. 30 g muskelvävnad av varje fisk som analyserades individuellt och 3-6 g av fisk som ingick i poolade prov togs försiktigt medan skinnen undveks. Strömmingen däremot homogeniserades med skinn. Fisken från provplatserna 1-10 bereddades på Naturhistoriska riksmuseet medan musslorna (prov 2 och 4) samt fisk från provplatserna 11-14 och 17 bereddades på Umeå universitet. Proven frystorkades, homogeniserades med celite och internstandard sattes till proven innan de extraherades med hjälp av ASE (accelerated solvent extraction). Proven uppenades därefter med gelpermeationskromatografi (GPC) och analyserades på gaskromatografi - högupplösande masspektrometri (GC-HRMS). Fem blankprov med celite analyserades parallellt med fiskproven (27).

Mjök

Prov av bröstmjök, 50-100 g/prov, från kvinnor i fyra svenska städer tillhandahölls från Livsmedelsverket (Figur 1, Tabell 3). Kvinnorna hade samlat mjölken två-tre veckor efter förlossningen med hjälp av bröstpump eller passiv mjölksamlare (28). Mjölken hälldes över i aceton-

tvättade glasflaskor och lagrades i frys. På livsmedelsverket poolades proven med upp till 90 delprov per prov.

Mjölkproven vätske-vätskeextraherades och uppenades sedan med fettfördelning mellan hexan och acetonitril och därefter med GPC innan de analyserades på högupplösande masspektrometer. Parallellt med mjölkproven analyserades blankprov.

Kvantifiering och detektionsgränser

OP identifierades genom att jämföra massfragment, kvoter och retentionstider i provkomponenterna med referensstandarder. Kvantifiering gjordes med hjälp av internstandardteknik som automatiskt korrigerar för eventuella förluster under provupparbetning och analys. En recovery standard sattes till varje prov innan analys för att beräkna återfinningsgraden av internstandarderna, som varierade mellan 64 och 110% för abborrarna och var något högre för de fetare fiskarna lax och strömming (upp till 150%). I mjölkproven var återfinningsgraden 73% (50-110%)

Medelvärdet för detektionsgränsen (limit of detection; LOD) var 2,8 ng/g fett och varierade mellan 0,05 and 11 ng/g för de individuella OP i biota, utom för TDCPP och TBEP, vars LOD var högre (11 respektive 23 ng/g i medelvärde). I mjölkproven var medelvärdet av detektionsgränserna 0,4 ng/g (0,02-3,7 ng/g).

Resultat och diskussion

OP hittades i alla prov och de som dominerade var TCPP och TPP (Tabell 4). Fördelningsmönstret var likartat för samtliga fiskar från bakgrundslokaler (Figur 2), vilket tyder på diffusa källor, t.ex. via nedfall från luft och nederbörd. Däremot kunde en markant skillnad i både fördelning och koncentrationer av OP ses i prov från källnära platser jämfört med fisk från referenslokalerna (Figur 2b, Tabell 4). Fastän proven hanterades varsamt för att undvika kontaminering av OP från omgivningen så påträffades OP i blankproven. När det gäller fiskproven var halterna av OP i blankerna mycket lägre än i fiskarna och bör därför inte ha någon nämnvärd påverkan på resultaten i stort (Figur 2). För mjölkproven däremot var halten TCPP i blankprovet nära de halter som hittades i proven. Av den anledningen bör de presenterade halterna av TCPP i mjölk användas med viss försiktighet.

Tabell 4. Halter av OP i ng/g fett i biota från svenska sjöar och kustnära områden, samt i bröstmjölk från svenska kvinnor. S (sea), L (lake), P (pond), St (stream), pe (perch=abborre), mus (mussels=musslor), sal (salmon=lax), her (herring=strömming), eelp (eelpout=tånglake), ca (carp=karp) and mi (milk=mjök) (27).

provplatsnr. art (n)	fett (%)	T CPP	T PP	T CEP	T BP	EHDPP	T BEP	T D CPP	T CP	To CP	dBPhP ^a	BdPhP ^a	Total
S1 pe (5)	0,44	140	64	43	16	37	<20	<9,6	23	<3,4	<1,2 ^c	<0,4	330
S2 mu (30)	1,2	1300	93	55	20	16	<17	<8,1	110	<2,9	<1,0	<0,4	1600
S2 pe (5)	0,41	250	81	69	23	39	<22	<11	20	<4,1	<1,3 ^b	<0,5	490
S3 eelp (5)	0,57	310	400	59	120	14000	<17	<8,1	19	<4,2	<1,0 ^b	<0,4 ^b	15000
S4 mus (11)	1,2	130	18	<2,0	14	14	<7	<3,4	11	<1,6	1,2	0,5	190
L5 pe (5)	0,36	690	120	83	29	78	<24	<13	27	<4,0	<1,4	<1,5	1000
L6 pe (10)	0,38	220	47	<7,7	23	41	<26	<13	20	<3,9	<1,6	<0,6	350
L7 pe (10)	0,51	750	32	<5,7	14	38	<20	<9,6	4,5	<3,4	<1,2	<0,4	840
L8 pe (10)	0,45	430	98	58	24	91	<23	<11	3,0	<3,9	<1,3	<0,5	710
L9 pe (5)	0,30	540	180	74	36	85	<28	<16	43	<4,8	<1,8	<0,7	970
L10 pe (10)	0,35	270	76	<8,4	23	150	<28	<14	18	<5,0	<1,7	<0,6	540
L11 pe (15)	0,48	630	21	51	12	9	<20	<10	<2,1 ^b	<3,6	<1,2	<0,4	720
L12 pe (14)	0,42	320	170	51	34	190	1000	140	22	<3,7	<1,2	<0,4	1900
L13 pe (1)	0,32	770	100	160	81	160	270	49	24	<13	<4,6 ^b	<1,7	1600
St14 pe (5)	0,85	170	150	39	4900	160	240	55	140	2,5	3300	2000	11000
S15 sal (5)	8,8	23	4,2	1,5	1,6	1,5	<2,4	<1,1	1,8	<0,4	<0,1	<0,1	34
S16.1 her (22)	2,5	75	24	2,1	3,1	4,6	<4,0	<2,0	<0,4	<0,7	<0,2	<0,1	110
S16.2 her (27)	2,4	150	34	3,2	7,9	7,5	<4,1	<2,0	<0,4	<0,7	<0,2	<0,1	200
S16.3 her (11)	3,23	42	8,7	3,4	3,3	3,3	<3,0	<1,5	<0,3	<0,5	<0,2	<0,1	61
S16.4 her (12)	3,3	45	7,1	2,0	3,6	3,0	<3,0	<1,5	<0,3	<0,5	<0,2	<0,1	61
P17 ca (2)	5,1	110	810	23	26	- ^c	570	36	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	1600
18.1 mi (69)	3,4	22	9,0	2,1	10	6,3	63	4,9	3,7	<0,2	<0,05	<0,02	120
18.2 mi (90)	3,4	46	10	2,6	17	3,5	14	5,3	3,0	<0,2	<0,05	<0,02	100
18.3 mi (50)	3,4	57	5,5	8,1	11	6,4	3,5	5,1	<0,1	<0,2	<0,07	<0,03	97
18:4 mi (1)	3,8	26	3,2	6,6	4,8	3,8	<0,8	1,6	<0,1	<0,1	<0,05	<0,02	46
19 mi (39)	3,9	44	7,6	6,6	12	6,5	<1,6	3,7	<0,2	<0,3	<0,09	<0,03	80
20 mi (37)	3,9	32	5,0	3,1	12	7,9	<1,5	1,8	<0,2	<0,3	<0,09	<0,03	62
21 mi (1)	1,1	82	11	8,2	57	13	5,9	3,3	1,7	<0,5	<0,13	<0,05	180

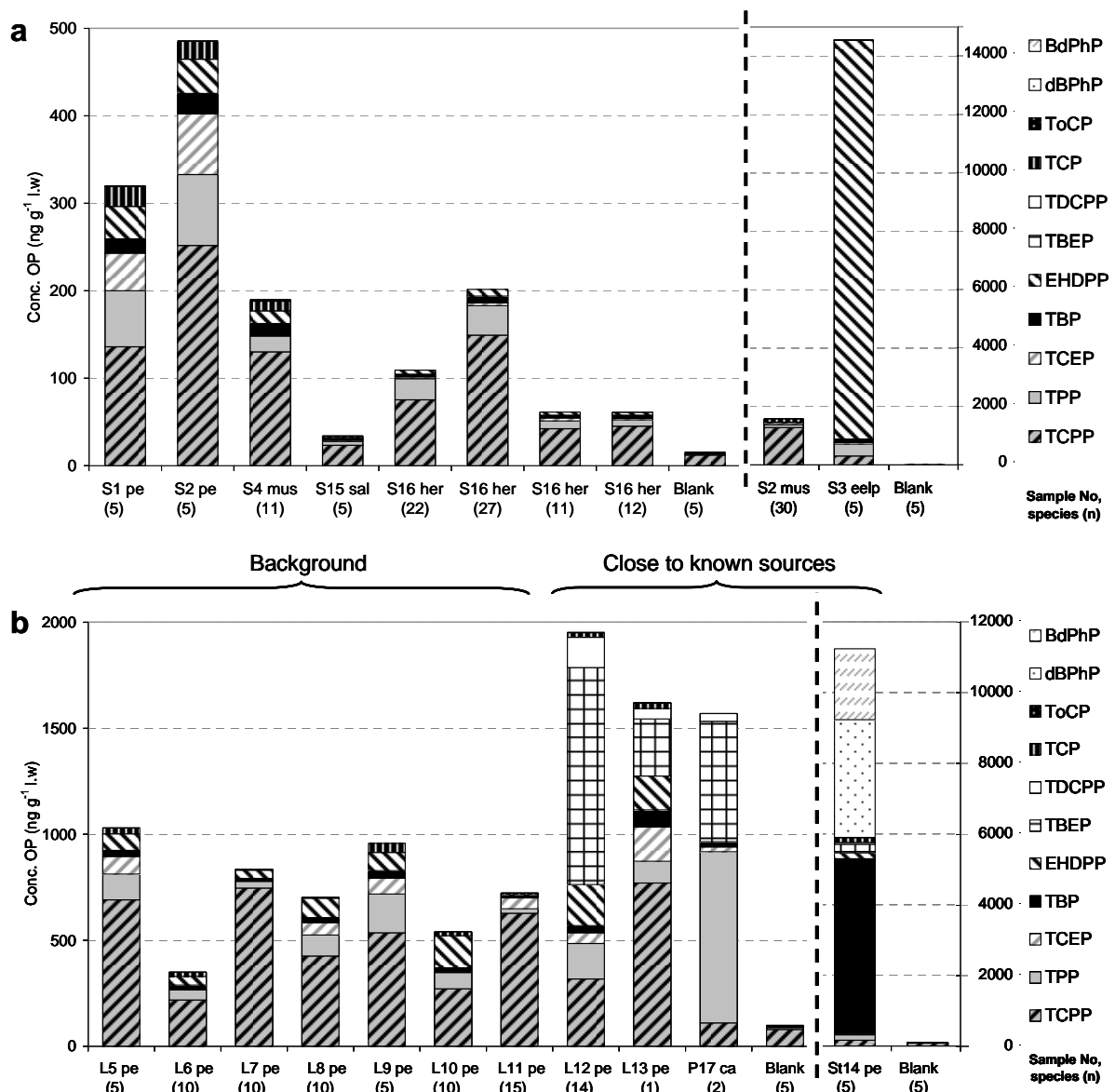
^a Semikvantifierad mot den tekniska produkten Skydrol 500B4. ^b Detekterad, men under kvantifieringsgränsen. - ^c ej analyserad

Biota

Fisk fångad nedströms reningsverk (prov 12, 13 och 17) uppvisade tydliga skillnader i fördelningsmönstret för OP jämfört med annan fisk (Figur 2b). I dessa prov detekterades TBEP och TDCPP i halter mellan 270-1000 resp. 36-140 ng/g fett. TDCPP hittades inte i något annat prov av fisk eller musslor men TBEP påträffades också i abborre från provplats 14, Märstaån som tar emot dagvatten från Arlanda flygplats. I tidigare studier har TBEP konstaterats vara en av de vanligaste OP i utgående vatten från reningsverk (3,1-30 µg/L) och dessutom har hittats i högre halter i snöprov från en flygplats jämfört med annan snö (29). Anledningen till att TBEP endast påträffades i fiskarna nedströms reningsverk samt i abborrarna från Märstaån är troligtvis att denna OP har en kort halveringstid i miljön (14). Som tidigare nämnts passerar klorerade OP reningsverk i stort sett opåverkade och tris(1,3-dikloro-2-propyl)fosfat (TDCPP) hittades endast i abborrarna nedströms reningsverk. I tidigare mätningar av OP i utgående vatten och slam från 11 st reningsverk hörde Gässlösa till de reningsverk som hade de högsta halterna av TDCPP (30). I detta fall var den mest troliga källan en fabrik som laminerar polyuretanskum eftersom analyser av deras tvättvatten visat att de släpper ut klorerade OP. Som kontrast till prov nr. 12 och 13 visar prov 11, som ligger en km uppströms reningsverket Gässlösa liknande halter och fördelningsmönster som proven från referenssjöar.

Av abborrarna uppvisade fisken från Märstaån den högsta totalhalten av OP, 11 000 ng/g fett (St14, Figur 2), övriga abborrar låg inom intervallet 190-1 900 ng/g. I fisken från Märstaån återfanns framförallt OP som ingår i hydrauloljor för flyg (dBPhP, BdPhP och TBP i halterna 4 900, 2 900 resp. 450 ng/g fett. Likaså var det i fisk från Märstaån som den högsta halten av trikresylfosfat inkl. den mycket toxiska isomeren tri-*orto*-kresylfosfat (som också ingår i hydrauloljor) påträffades. Eftersom dBPhP och BdPhP inte hittades i några andra fiskar, förutom i låg halt (nära detektionsgränsen) i musslor från västkusten, kan Arlanda flygplats med stor säkerhet sägas vara punktkällan till de förhöjda halterna av OP i fisk från Märstaån.

Tånglaken som var fångad på västkusten utanför Fjällbacka (prov 3) och musslorna från Kvädöfjärden på Östkusten (prov 2.1) hade betydligt högre halter av OP jämfört med lax, abborre och strömming från havet (Figur 2a). Till exempel hade tånglaken en totalhalt på 15 000 ng/g fett av vilka EHDPP dominerade med 14 000 ng/g fett. Dessutom hade tånglaken även högre halter av TPP och TBP jämfört med annan fisk från bakgrundslokaler. Ingen självklar källa har kunnat identifieras till dessa halter, och musslorna som samlades in från provplats 4 (Väderöarna), ca 12 km väst om provplats 3 uppvisade inga förhöjda halter av EHDPP. Detta tyder på att provplats 3 är, eller var, påverkad av en lokal källa t.ex. frivilligt eller ofrivilligt fartygsutsläpp av hydrauloljor (som också kan innehålla TBP och TPP), eller, eftersom EHDPP kan ingå i båtottenfärger, via läckage/nötning från båtbottnar. Det finns även två plastfabriker som är kopplade till reningsverket vars utgående vatten har havet kring provplats 3 som recipient som skulle kunna bidra till de höga halterna av EHDPP. För övrigt kan tilläggas att bottenlevande fisk som tånglake kan vara mer exponerad än annan fisk eftersom OP generellt binder till partiklar och skulle därför troligen förekomma i högre halter i sedimentet än i pelagialen. EHDPP påträffades i all biota som den femte mest förekommande OP, därför borde kanske följande uppgift som är publicerat i IUCLID, Europeiska kommissionens dataset, omvärderas "From an environmental point of view only limited environmental entry is anticipated from the end-use of products containing EHDPP", ung. "ur miljösynpunkt förväntas endast en begränsad del av EHDPP att nå den yttre miljön via slutanvändningen av produkter innehållande EHDPP" (7).

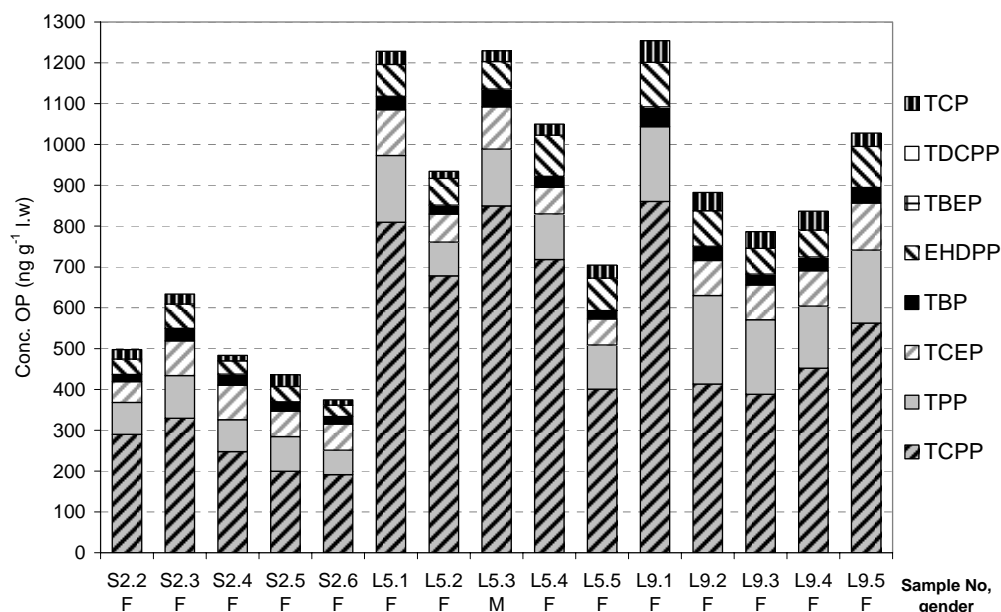


Figur 2. Halter av OP i ng/g fett i biota från hav (a) och sjö (b): S (hav), L (sjö), P (damms) och St (å). Pe (perch=abborre), mus (mussels=musslor), sal (salmon=lax), her (herring=strömming), eelp (eelpout=tånglake) and ca (carp=karp) (27).

Normaliserat på fettviktsbasis var totalhaltererna av OP generellt högre för abborrar jämfört med strömming och lax, vilket kan förklaras utifrån abborrars betydligt lägre fetthalt (0,3-0,8 %) än strömming och lax (2,5-8,8 %). Omräknat på våtviktsbasis är däremot totalhaltererna av OP väldigt lika, 2,9 ng/g för strömming och lax samt 2,7 ng/g för abborre från referenssjöar, (dvs. ej medräknat abborrar från provplats 12-14 med kända källor). Utifrån detta stöds antagandet att OP främst skulle vara spritt från diffusa källor eftersom belastningen av OP i både sjöar och hav verkar vara likartade.

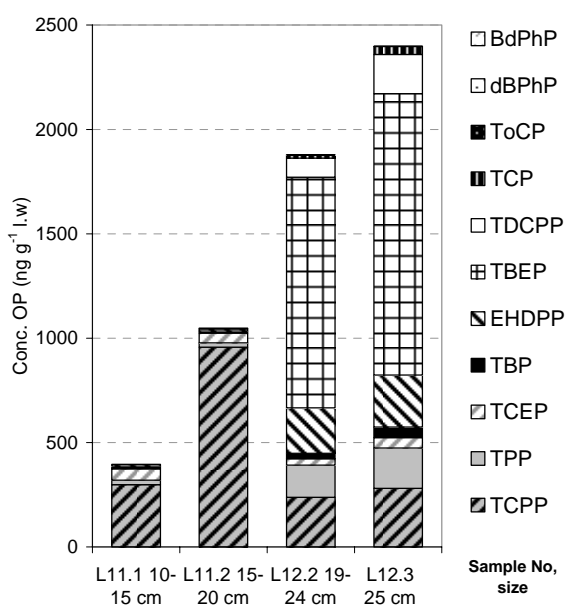
Jämförelse med PCB halter rapporterade inom miljöövervakningen (extraherade från IVLs databas) tyder på att totalhaltererna av de studerade OP (sum-OP) i prover från bakgrundslokaler är av samma storleksordning som totalhaltererna av PCB (sum-PCB). Medianhalten av Sum-PCB i abborre (2003/2004) från de marina bakgrundsstationerna Holmöarna och Kvädöfjärden var 770 resp. 580 ng/g fett, medan motsvarande Sum-OP (2007) var 320 resp. 490 ng/g fett. Sum-OP halterna i de opåverkade sötvattenslokalerna (2007) varierade

mellan 350 och 1 000 ng/g fett, medan medianhalterna för sum-PCB i abborre från Vänern (fyra lokaler; 2003-2006) varierade mellan 240 och 420 ng/g fett.



Figur 3. Halter av OP i ng/g fett i individuellt analyserade abborrar från samma provtagningsplatser. Prov 2.2-2.6 (20-21 cm), prov 5.1-5.5 (21-23 cm) och 9.1-9.5 (23-25 cm). Den relativa standardavvikelsen var 20 % i varje grupp. F=hona och M=hane (27).

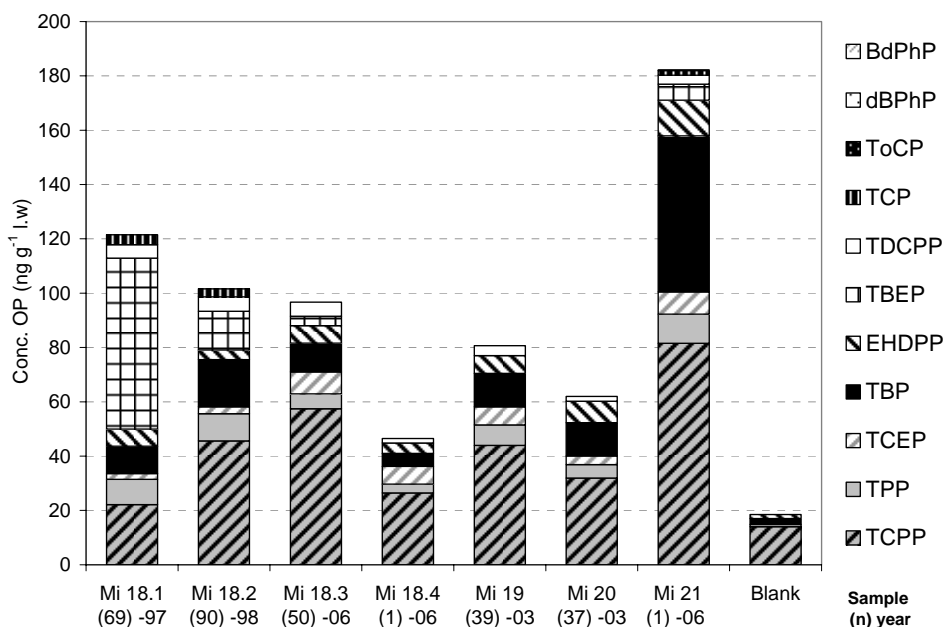
Likheterna i halter och fördelningsmönster av OP hos individuellt analyserade abborrar i liknande längd från tre olika provplatser kan ses i Figur 3. Medelvärdet av totalkoncentrationen OP i abborrar från provplats 2, 5 och 9 var 490, 1 000 resp. 960 ng/g fett. Inga skillnader i OP-halter kunde konstateras mellan honor och hannar, däremot upptäcktes en tendens att större abborrar hade högre halter av OP än små abborrar. Detta uppmärksammades även i resultaten från provplats 11 och 12, där homogenat av abborrar i olika storleksintervall analyserades (Figur 4). Dessa resultat indikerar att OP kan ackumuleras i fisk.



Figur 4. Halter av OP i ng/g fett i abborrar av olika storlek från två provtagningslokaler (27).

Mjolk

I mjölkproven varierade totalkoncentrationen av OP mellan 46 och 180 ng/g fett (Tabell 4). Inga signifikanta skillnader mellan OP-halter och geografiskt ursprung kunde konstateras. Däremot hade mjölken som samlats in för 10 år sedan (prov 18.1 och 18.2) högre halter av TBEP än mer nyligen insamlad mjölk (Figur 5). Å andra sidan kan det inte uteslutas att de proven kan ha blivit kontaminerade, t.ex. av pump eller uppsamlare i samband med provtagningen (detta är tyvärr svårt att kontrollera i efterhand). Fördelningsmönstren av OP i mjölk överensstämmer med tidigare publicerade data att TBEP och de klorerade OP dominerar i husdamm medan TCPP, TCEP och TBP är de främst förekommande i inomhusluft (25,26). Som jämförelse till halterna av OP i mjölk har fem kongener av bromerade flamskyddsmedel, (polybromerade difenyletrar PBDE, 47, 99, 100, 153 och 154) uppmätts i bröstmjolk från kvinnor från Uppsala (28). Den mjölken insamlades mellan åren 1996 till 2001 och innehöll 2,6-4,1 ng PBDE/g fett, dvs. mer än tiopotens lägre halter jämfört med OP i bröstmjolk. Halterna av PCB (10 kongener) i mjölkprover insamlade mellan 1996 och 2006 var däremot av samma storleksordning med en medianhalt av 130 ng/g fett (31).



Figur 5. Halter av OP ng/g fett i bröstmjolk från svenska kvinnor. ToCP, dBPhP och BdPhP påträffades inte i något av mjölkproven (27).

Human exponering

Exponering för OP via konsumtion av fisk, beräknat på medelkoncentrationen av TCPP, TPP, TCEP, TBP, EHDPP, TBEP, TDCPP och TCP skulle uppgå till 11 ng/(kg×dag) för en vuxen person på 70 kg som äter 28,6 g fisk i veckan (32). Beräknat på halten i tånglake, som hade den högsta koncentrationen av OP, 15 µg/g fett, skulle exponeringen uppgå till 98 ng/(kg×dag). Ett ammande barn på fem kilo som dricker 1 liter modersmjolk per dygn skulle exponeras för 64 ng/(kg×dag) via mjölk. Som jämförelse uppskattades exponeringen via inandning av luft och nedsväljning av damm till 0.67 resp. 6.0 µg/(kg×dag). Följaktligen kan det konstateras att humanexponering för OP via fisk och amning skulle vara av liten betydelse jämfört med den beräknade exponeringen för OP via luft och damm. Fastän fler OP är inkluderade i dessa beräkningar är exponeringen ändå lägre än det föreslagna gränsvärdet på 40 µg/(kg×dag) (19). Även om exponeringsexemplen ovan är preliminära och grundade på ett upptag av OP på 100 % så ger de i alla fall preliminära uppskattningar av hur människan exponeras för OP. Det bör dock inte glömmas bort att det finns andra

exponeringsvägar som måste beaktas, t.ex. hudkontakt och intag av mat och dryck via migration till mat från plastförpackningar. Dessutom kan barn exponeras oralt via textilier som är behandlade med OP.

Slutsatser

Sammanfattningsvis är OP biotillgängliga för både fiskar och människor och de verkar även kunna bioackumulera i fisk. Utifrån tillgängliga data om halveringstider i olika matriser som t.ex. flodvatten, klassificeras de flesta OP som lätt nedbrytbara och även som relativt lätt metaboliserade och eliminerade av fisk. Av de mest förekommande OP i denna studie klassificeras TCPP som icke lätt nedbrytbar medan TPP och TBP ska ha halveringstider på ett par dagar i flodvatten. TCPP, TPP och TBP importeras som bulkkemikalier till Sverige i proportionerna 6:3:1 (9). Följaktligen är det logiskt att TCPP påträffas i högre halter än TPP i proven. Tvärtom är TBP, som har låg biokoncentrationsfaktor (BCF) i fisk, korta alkylkedjor och därför skulle vara lätt nedbrytbar, en av de mest vanliga påträffade OP i både fisk och humanmjölk.

Resultaten från denna studie pekar på att belastningen av OP i miljön är hög och att det sker en kronisk exponering för OP. Halterna av OP i såväl akvatiska organismer som människa är lika höga som PCB-halterna trots att allt tyder på att OP är mindre stabila.

Som fortsättning av denna studie borde degradering av OP i olika matriser och temperaturer studeras. Det skulle även vara av vikt att undersöka upptag och eliminering av OP i fisk för att kunna beräkna BCF. Slutligen måste framhållas att de biologiska effekterna av långvarig subletal exponering för OP är mycket dåligt utredda.

Litteraturförteckning

- (1) European Flame Retardants Association. Consumption of flame retardants. 2007.
- (2) World Health Organization. *Flame Retardants: Tris(chloropropyl) Phosphate and Tris(2-chloroethyl) Phosphate*; Environmental Health Criteria 209; Geneva, Switzerland, 1998.
- (3) World Health Organization. *Tributyl Phosphate*; Environmental Health Criteria 112; Geneva, Switzerland, 1991.
- (4) World Health Organization. *Flame Retardants: Tris(2-butoxyethyl) Phosphate, Tris(2-ethylhexyl) Phosphate and Tetrakis(hydroxymethyl) Phosphonium Salts*; Environmental Health Criteria 218; Geneva, Switzerland, 2000.
- (5) World Health Organization. *Triphenyl Phosphate*; Environmental Health Criteria 111; Geneva, Switzerland, 1991.
- (6) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for hydraulic fluids. Department of Health and Human Services. Atlanta, U.S. 1997
- (7) ECB, IUCLID CD-ROM, International Uniform Chemical Information Database. 2nd ed. European Communities. Ispra, Italy. 2000
- (8) World Health Organization. *Tricresyl Phosphate*; Environmental Health Criteria 110; Geneva, Switzerland, 1990.
- (9) KemI. Produktregistret, Kemikalieinspektionen. 2004.
- (10) European Commission. Regulation (EC) No 2268/95 of 27 September 1995 concerning the second list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No 793/3.
- (11) European Commission. Regulation (EC) No 2364/2000 of 25 October 2000 concerning the fourth list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No 793/3.
- (12) Haglund, P., Marklund, A. *Slutrapport, Organofosfater i svensk miljö. – Ett screeninguppdrag från Naturvårdsverket.*; 2005.
http://www.naturvardsverket.se/upload/02_tillstandet_i_miljon/Miljoovervakning/rapporter/miljogift/organofosfater.pdf
- (13) Marklund, A. Levels and sources of organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor and outdoor environments. Akademisk avhandling 2005. Umeå University.
<http://www.diva-portal.org/umu/abstract.xsql?dbid=640>
- (14) Saeger, V.W.; Hicks, O.; Kaley, R.G.; Michael, P.R.; Mieure, J.P.; Tucker, S.E. Environmental fate of selected phosphate esters. *Environ. Sci. Technol.* **1979**, 13, 840-844.
- (15) Muir, D.C.G.; Grift, N.P.; Lockhart, W. L. Comparison of laboratory and field results for prediction of the environmental behavior of phosphate esters. *Environ. Toxicol. Chem.* **1982**, 1, 113-119.
- (16) Ehrich, M, Jortner, B.S. Organophosphate-Induced Delayed Neuropathy. Massaro, E.J. Handbook of Neurotoxicology, vol 1[2]. 2002. Humana Press Inc. Totowa, NJ

- (17) De Nola, G.; Kibby, J.; Mazurek, W. Determination of ortho-cresyl phosphate isomers of tricresyl phosphate used in aircraft turbine engine oils by gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatog. A*. **2008**, 1200, 211-216.
- (18) Pope, C, Liu, J. Nonesterase Actions of Anticholinesterase Insecticides. Massaro, E.J. Handbook of Neurotoxicology, vol 1[3]. 2002. Humana Press Inc. Totowa, NJ,
- (19) Sagunski, H.; Rosskamp, H. Richtwerte für die Innenraumluft: Tris(2-chloroethyl)phosphat. *Bundesgesundheitsbl.-Gesundheitsforsch-Gesundheitschutz*. **2002**, 45, 300-306.
- (20) Gold, M.D.; Blum, A.; Ames, N. B. Another flame retardant, tris-(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, and its expected metabolites are mutagens. *Science*. **1978**, 200, 785-787.
- (21) Sato, T.; Watanabe, K.; Nagase, H.; Kito, H.; Niikawa, M.; Yoshioka, Y. Investigation of the hemolytic effects of various organophosphoric acid triesters (OPEs) and their structure-activity relationship. *Toxicol. Environ. Chem.* **1997**, 59, 305-313.
- (22) Beth-Hübner, M. Toxicological evaluation and classification of the genotoxic, carcinogenic, reprotoxic and sensitising potential of tris(2-chloroethyl)phosphate. *Int. Arch. Occ. Env. Hea.* **1999**, 72, M17-M23.
- (23) Fries, E.; Püttmann, W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany. *J. Environ. Monit.* **2001**, 3, 621-626.
- (24) Stubenrauch, S.; Hempfling, R.; Doetsch, P.; Grünhoff, D. Vorschläge zur Charakterisierung und quantifizierung pfadübergreifender Schadstoffexpositionen. *UWSF-Z.Umweltechem.Ökotox.* **1999**, 11, 219-226.
- (25) Marklund, A.; Andersson, B.; Haglund, P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*. **2003**, 53, 1137-1146.
- (26) Marklund, A.; Andersson, B.; Haglund, P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments. *J. Environ. Monit.* **2005**, 7, 814-819.
- (27) Marklund Sundkvist, A.; Olofsson, U.; Haglund, P. Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Marine and Fresh Water Biota and Human Milk from Swedish Women. Submitted to *Environ. Sci. Technol.* 15 July 2008.
- (28) Lind, Y.; Darnerud, P. O.; Atuma, S.; Aune, M.; Becker, W.; Bjerselius, R.; Cnattingius, S.; Glynn, A. Polybrominated diphenyl ethers in breast milk from Uppsala County, Sweden. *Environ. Research*. **2003**, 93, 186-194.
- (29) Marklund, A.; Andersson, B.; Haglund, P. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 3555-3562.
- (30) Marklund, A.; Andersson, B.; Haglund, P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. *Environ. Sc Technol.* **2005**, 39, 7423-7429.
- (31) Livsmedelsverkets sakrapport till Naturvårdsverkets miljöövervakning 2007-10-31.
- (32) Ankarberg, E., Peterson Grawé, K. Livsmedelsverket. *Intagsberäkningar av dioxin (PCDD/PCDF), dioxinlika PCBer och metylkviksilver via livsmedel*; **2005**.

Bilaga 1

Tabell B1. Provtagningskoordinater och originalbeteckningar. Karta över provplatser se Figur 1.

Kart/prov nr	Provlokal	Koordinater	Provbet. Umeå univ.	Provbet. original ^a	Typ	Provt. år
1	Holmön	63 41'N, 20 53'E	MPR-3278_1	C2007/03573-03582	Abborre	aug 2007
2.1	Kvädöfjärden	57 59'N, 16 45'E	MPR-3278_2	C2007/05171-05200	Blåmussla	okt 2007
2.2	Kvädöfjärden	58 0'N, 16 46'E	MPR-3278_3	C2007/04907	Abborre	nov 2007
2.3	Kvädöfjärden	58 0'N, 16 46'E	MPR-3278_4	C2007/04908	Abborre	nov 2007
2.4	Kvädöfjärden	58 0'N, 16 46'E	MPR-3278_5	C2007/04909	Abborre	nov 2007
2.5	Kvädöfjärden	58 0'N, 16 46'E	MPR-3278_6	C2007/04910	Abborre	nov 2007
2.6	Kvädöfjärden	58 0'N, 16 46'E	MPR-3278_7	C2007/04911	Abborre	nov 2007
3	Fjällbacka	58 38'N, 11 14'E	MPR-3278_8	C2007/07015-07022	Tånglake	nov 2007
4	Väderöarna	58 36'N, 11 14'E	MPR-3278_9	C2007/05898-05907	Blåmussla	nov 2007
5.1	Remmarsjön	63 51'N, 18 16'E	MPR-3278_10	C2007/03397	Abborre	sep 2007
5.2	Remmarsjön	63 51'N, 18 16'E	MPR-3278_11	C2007/03398	Abborre	sep 2007
5.3	Remmarsjön	63 51'N, 18 16'E	MPR-3278_12	C2007/03399	Abborre	sep 2007
5.4	Remmarsjön	63 51'N, 18 16'E	MPR-3278_13	C2007/03400	Abborre	sep 2007
5.5	Remmarsjön	63 51'N, 18 16'E	MPR-3278_14	C2007/03401	Abborre	sep 2007
6	Stensjön	61 38'N, 16 34'E	MPR-3278_15	C2007/03287-03296	Abborre	aug 2007
7	Stora Envättern	59 6'N, 17 21'E	MPR-3278_16	C2007/01794-01803	Abborre	sep 2007
8	Hjärtsjön	57 3'N, 15 15'E	MPR-3278_17	C2007/01017-01026	Abborre	aug 2007
9.1	Krageholmssjön	55 29'N, 13 45'E	MPR-3278_18	C2007/01102	Abborre	aug 2007
9.2	Krageholmssjön	55 29'N, 13 45'E	MPR-3278_19	C2007/01103	Abborre	aug 2007
9.3	Krageholmssjön	55 29'N, 13 45'E	MPR-3278_20	C2007/01104	Abborre	aug 2007
9.4	Krageholmssjön	55 29'N, 13 45'E	MPR-3278_21	C2007/01105	Abborre	aug 2007
9.5	Krageholmssjön	55 29'N, 13 45'E	MPR-3278_22	C2007/01106	Abborre	aug 2007
10	Bysjön	59 18'N, 12 20'E	MPR-3278_23	C2007/00723-00732	Abborre	sep 2007
11.1	Öresjön		MPR-3278_24		Abborre	okt 2007
11.2	Öresjön		MPR-3278_25		Abborre	okt 2008
12.1	Djupasjön		MPR-3278_26		Abborre	okt 2007
12.2	Djupasjön		MPR-3278_27		Abborre	okt 2007
12.3	Djupasjön		MPR-3278_28		Abborre	okt 2007
13	Guttasjön		MPR-3278_29		Abborre	okt 2007
14	Märstaån		MPR-3278_30		Abborre	nov 2007
15	Bottenv Piteå sk		MPR-3278_31	F0500593	Lax	juli 2005
16.1	Östersjön		MPR-3278_32	F0700029	Strömning	maj 2007
16.2	Östersjön		MPR-3278_33	F0700030	Strömning	maj 2007
16.3	Östersjön		MPR-3278_34	F0700033	Strömning	maj 2007
16.4	Östersjön		MPR-3278_35	F0700034	Strömning	maj 2007
17	Strömstad		MPR-3278_36		Karp	2003
18.1	Uppsala		MPR-3278_37	HF20030027	Mjolk	1997
18.2	Uppsala		MPR-3278_38	HF20030028	Mjolk	1998
18.3	Uppsala		MPR-3278_39	H0700008	Mjolk	2006
18.4	Uppsala		MPR-3278_40	H0600144	Mjolk	2006
19	Lycksele		MPR-3278_41	HF20040054	Mjolk	2003-04
20	Lund		MPR-3278_42	HF20040042	Mjolk	2003
21	Umeå		MPR-3278_43		Mjolk	2006

^a prov 1-10, Naturhistoriska Riksmuseets provbeteckning, prov 15-16.4, 18.1-20 Livsmedelsverkets provbeteckning.