

Slutrapport

Organofosfater i svensk miljö

Ett screeninguppdrag från Naturvårdsverket

Peter Haglund och Anneli Marklund, Miljökemi, Umeå Universitet

Innehållsförteckning

Sammanfattning	2
Summary	3
Bakgrund	4
Material och metoder	7
Resultat	12
Slutsatser och förslag	33
Ej slutförda studier	35
Resultatspridning	36
Litteraturförteckning	37

Sammanfattning

I Naturvårdsverkets screeningprojekt har femton organofosfater (OP) analyserats i prov från inom- och utomhusmiljöer. Tio av dessa OP dominerade den svenska importen av organofosfater 1999 och åtta är listade som högvolymerkemikalier i EU. OP används bl.a. som flamskydd, mjukgörare och tillsatser i oljeprodukter.

Damm- och luftprov från olika boende- och arbetsmiljöer studerades, liksom avstrykningsprov från datorer och insidan av vindrutan på fordon. Åtta av de analyserade ämnena återfanns i samtliga dammprover. Tri(2-butoxyetyl)fosfat (TBEP) dominerade i nästan alla prov med halter mellan 0,014 och 5,3 g/kg damm, följt av tri(2-kloroetyl)fosfat (TCEP), tri(2-kloroisopropyl)fosfat (TCPP) och tri(1,3-dikloropropyl)fosfat (TDCPP). Totalhalten av OP i luft varierade mellan 37 och 950 ng/m³ och dominerades av klorerade OP (TCEP och TCPP) med halter mellan 0,4 och 730 ng/m³. Trifenylfosfat (TPP) dominerade i avstrykningsprov från datorer (4,0 µg/m²) och TPP, TDCPP, TCEP och TCPP i avstrykningsprov från vindrutor. De relativa halterna av olika OP varierade mellan provplatserna, men generellt så avspeglade de byggnadsmaterial, möbler och produkter använda inom lokalen. Möjliga källor till OP i inomhusmiljö är bl.a. bonvax, PVC-golv, möbelstoppning och plastprodukter.

Analyser av snöprov tagna på en flygplats och på olika avstånd från en vägkorsning samt av oljeprodukter, bakgrundsluft och depositionsprov indikerade att OP sprids från både direkta och diffusa källor samt genomgår långväga lufttransport. Fordonstrafik verkar utgöra en källa till OP i den yttre miljön. Den totala halten OP minskade med ökat avstånd från vägkorsningen och dessutom detekterades TPP och tri(etylhexyl)fosfat (TEHP) i spillolja från bilar och lastbilar. Höga halter av tributylfosfat (TBP), tricresylfosfat (TCP) och TPP återfanns i snöprov från flygplatsen och visades främst komma från hydraul- och smörjoljeprodukter som används till flygplan.

Prover från reningsverk tyder på att OP har en bred användning i samhället. Halterna i både in- och utgående vatten samt slam ligger i stort sett på samma nivå oavsett storlek på reningsverket och antal anslutna personekvivalenter. Analyserna visade även att de klorerade substanserna tenderar att passera hela reningsverket utan att avskiljas, men de påträffas även i slam. Icke-klorerade OP avskiljs i högre grad från det ingående vattnet, exempelvis minskar TBP med ca. 80 %. Budgetberäkningar indikerar att ca. 10 % av den omsatta mängden (enligt Kemikalieinspektionens register) OP når reningsverken och ca. 5 % passerar dem och når recipienten.

För att bedöma exponering och eventuell koppling mellan halten organofosfater i luft och halten organofosfater i blod- och urinprov från människa kommer denna studie att kompletteras med exponeringsmätningar med personburna luftprovtagare samt blod- och urinprov från personer som arbetar i några av de redan provtagna miljöerna.

Summary

In this screening project, initiated by the Swedish Environmental Protection Agency, fifteen organophosphorus compounds (OPs) were analysed in samples from indoor and outdoor environments. Ten of the selected OPs dominated the Swedish import in 1999, and eight of them are listed as high production volume chemicals in the European Union. OPs are frequently used as flame retardants, plasticizers and as additives in oil products.

Samples of dust and air from various domestic and occupational environments were analysed, wipe samples from computers and from the inside of vehicles wind screens were also studied. Eight of the analysed substances were found in all dust samples. Tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP) was the most abundant in most of the samples, with levels ranging from 0.014 to 5.3 g/kg dust followed by tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(2-chloropropyl) phosphate (TCPP) and tris(1,3-dichloropropyl) phosphate (TDCPP). The total amount of OPs in air samples ranged between 37 and 950 ng/m³ and was dominated by TCEP and TCPP. Triphenyl phosphate (TPP) dominated in the wipe samples from computers (4.0 µg/m²), and TPP, TDCPP, TCEP and TCPP dominated in the wipe samples from vehicles. The relative amounts of the individual OPs varied between the sites and generally reflect the building materials, furniture and consumer products used in the sampled environment. Possible sources of OPs in indoor environments are floor polishes, PVC-carpets, upholstery and plastics.

Analyses of snow samples collected at an airport and at different distances of a road intersection, as well as analyses of oil products, background air and deposition indicated that OPs are emitted from both direct and diffuse sources and are subjected to long-range air transportation. Traffic seems to be an outdoor source of OPs. The total amount of OPs declined as distance increased to the intersection and TPP and tris(ethylhexyl) phosphate (TEHP) were detected in waste oil from cars and lorries. High levels of tributyl phosphate (TBP), tricresyl phosphate (TCP) and TPP were found at the airport and were traced to aircraft hydraulic fluid and lubricants.

Samples from wastewater treatment plants indicate that OPs are used on a broad scale in the society. Levels in each influent, effluent and sludge are practically equivalent, irrespective of size and corresponding person equivalents. Analyses also showed that the chlorinated OPs tend to pass through the plant without being separated or degraded, however, traces are found in the sludge. Non-chlorinated OPs seem to be reduced to a greater extent, e.g. TBP, was reduced with about 80%. Budget calculations indicate that about 10% of the used amount (according to the Swedish Chemical Inspectorate) reaches the wastewater treatment plants and 5 % reaches the recipient.

To evaluate exposure and possible correlations between levels of OPs in air and levels of OPs in human blood and urine, this study will be supplemented with exposure studies using personal air samplers and collection of blood and urine samples from persons who work in some of the previously studied work and home environments.

Bakgrund

Organofosfater (OP) används i stor utsträckning som flamskyddsmedel och mjukgörare i plaster, men de används även som bl.a antiskummedel 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 1998 var 58.000 ton och att den 2001 hade ökade till 83.000 ton (Westrop, 2004). Den stora volymen producerade OP och det faktum att de främst används som additiv medför en risk att de kan avgå från de produkter de är tillsatta via urlakning, nötning eller avdunstning och vidare transporteras ut i miljön (figur 1).

Tabell 1. Förkortningar och användningsområden för organofosfater.

Table 1. Abbreviations and applications of organophosphorus compounds

Name	CAS number	Abbreviation	Flame retardant	Plasticizer	Stabilizer	Hydraulic fluids	Floor finish, wax	Lacquer, paint, glue	Anti-foam agent	Cosmetic products	Industrial processes	Fungus resistance
Tris(2-butoxyethyl) phosphate ^a	78-51-3	TBEP	X	X			X	X	X			
Tris(2-chloroethyl) phosphate ^b	115-96-8	TCEP	X	X				X			X	
Tris(chloropropyl) phosphate ^b	13674-84-5 ^c	TCPP	X	X								
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate ^b	13674-87-8	TDCPP	X	X				X				
Triphenyl phosphate ^d	115-86-6	TPP	X	X		X		X				
Tetraethyl ethylene diphosphonate ^e	995-32-4	TEEDP								X	X	
Tris(2-ethylhexyl) phosphate ^f	78-42-2	TEHP	X	X								X
Tributyl phosphate ^g	126-73-8	TBP		X		X	X	X	X		X	
Di-n-octylphenyl phosphate ^h	6161-81-5	DOPP		X							X	
Tris(2-chloroethyl) phosphite ⁱ	140-08-9	CLP1	X		X	X						
Trimethyl phosphate ⁱ	512-56-1	TMP									X	
Tripropyl phosphate	513-08-6	TPrP										
Tricresyl phosphate ^k	1330-78-5	TCP	X			X		X			X	
Tri-iso-butyl phosphate ^l	126-71-6	TiBP						X	X		X	
2-ethylhexyl diphenyl phosphate ^m	1241-94-7	EHDPP	X	X				X				

^a WHO, (2000).

^b WHO, (1998).

^c The commercial mixture of TCPP contains four isomers, in which tris(2-chloroisopropyl) phosphate is the most abundant.

^d WHO, (1991b).

^e Osberhaus and Blum, (1977).

^f NTP, (2002a).

^g WHO, (1991a).

^h Barashkov et al., 1987; Travkin et al., (1993).

ⁱ NTP, (2002b).

^j NTP, (2002c).

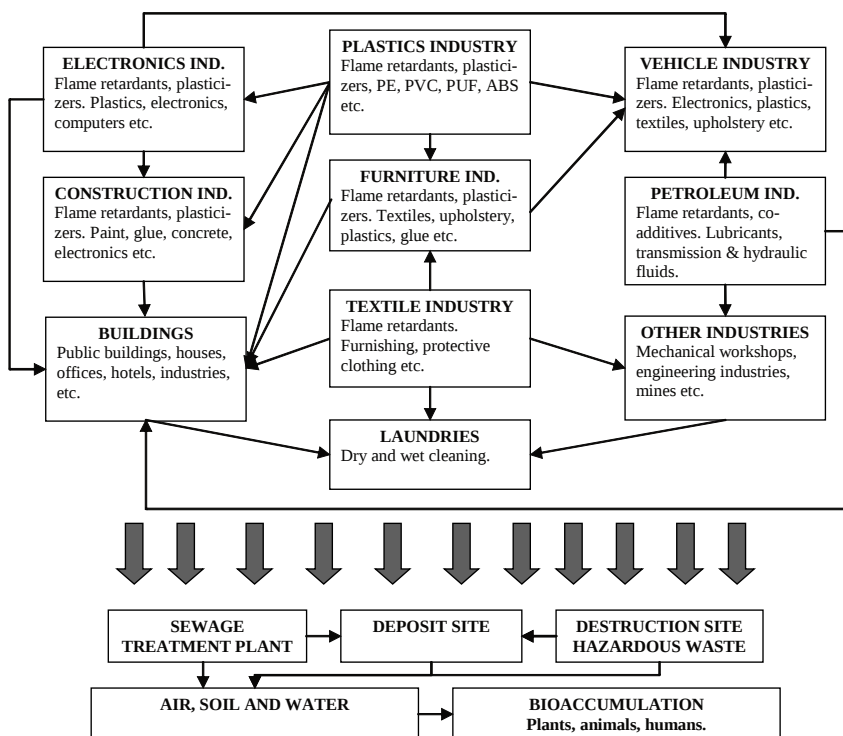
^k WHO, (1990)

^l Bayer, (2004)

^m NTP, (2002d)

Under 1999 dominerade TCPP, TDCPP, TEHP, TPP, TBEP, TBP, EHDPP, TCEP och TCP den svenska importen av organofosfater (OP) med individuella importkvantiteter mellan 20-200 ton (KemI). Urvalet av de organofosfater som analyserats i denna studie

har främst baserats utifrån importerad kvantitet till Sverige. TCEP omfattas dessutom av Europakommisionens andra prioritetslista (EC 2268/95, 1995) medan TCPP och TDCPP omfattas av den fjärde prioritetslistan (EC 2364/2000, 2000). Emellertid håller TCEP på att fasas ut och ersätts av andra flamskyddsmedel, främst av TCPP (Westrop, 2002). EHDPP, TBP, TiBP, TBEP, TCPP, TDCPP och TPP är även dokumenterade som "EU High Production Volume Chemicals" (HPV) (ECB, 2000). Inga uppgifter om import av de övriga föreningar som analyserats har påträffats, men de används (eller har använts) internationellt och kan ingå i importerade produkter.



Figur 1. Flödesschema för organofosfater. Det breda användningsområdet av OP som flamskyddsmedel, mjukgörare mm innebär en risk för att dessa ämnen, via förångning, urlakning och nötning, kan hamna i olika miljöer (Marklund et al. 2003).

Figure 1. Flowchart of organophosphorus compounds. The diversity of applications of OPs as flame retardants, plasticizers etc. pose a risk that these compounds may end up in different environmental compartments via volatilization, leaching or abrasion (Marklund et al. 2003).

Screeningprojektets syfte var att undersöka om fosforbaserade flamskyddsmedel och mjukgörare utgör ett potentiellt miljöproblem. Som delsyften har analysmetoder utvecklats och sedan använts för att kartlägga källor och halter av organofosfater i inom- och utomhusmiljöer. Halter i biologiska prover inklusive människa kommer att studeras inom den närmaste framtiden. En del av de studerade ämnena har visat sig kunna orsaka negativa effekter i levande organismer, detta i kombination med att den globala produktionen av OP årligen ökar bidrar till relevansen av att undersöka i vilka halter dessa ämnen förekommer i olika miljöer.

Material och metoder

Provtagning, extraktion och upprepning

Damm- och avstrykningsprov

Dammprover från 15 inomhusmiljöer (tabell 2), representerade såväl boende- som arbetsmiljöer, provtogs för analys av organofosfater (Marklund et al. 2003). Proven samlades in från vanliga dammsugarpåsar, förutom två av proven som handplockades. Dammsugarpåsarna var gjorda av papper och hade i genomsnitt suttit en vecka i dammsugaren innan provet togs. Avstrykningsprov från insidan av vindrutan på 42 fordon, (fördelat på 15 fordonsmärken) samt avstrykningsprov från bildskärmar och höljen på datorer utfördes med AYA antistatic screen cleaner från Cederroth (Upplands Väsby, Sverige). Proven överfördes med pincett till tvättade glasflaskor som täcktes med aluminiumfolie och teflonbelagt lock. För att minska risken för mikrobiell nedbrytning förvarades proven i frys innan analys.

Ett till två gram av varje dammprov (duplikat eller triplikat i fler än hälften av dammproven) ultraljudextraherades i rumstemperatur två ggr i 25 ml diklormetan (DCM) under 20 minuter. Extrakten filtrerades därefter genom två filterpapper (Munktell, 5,5 cm i diameter, grovlek 3 och 00H) och den slutliga provvolymen bestämdes gravimetriskt. Avstrykningsprov och blankar bereddes på samma sätt som dammproven. För att få ett mått på hur effektiv extraktionen av analyterna var tillsattes tripentylfosfat (TPeP) som internstandard (IS) till dammproven, återfinningsgraden av TPeP var 97 %. Dessutom extraherades fyra av proven ytterligare två gånger. Jämfört med de två första extraktionerna löstes organofosfater motsvarande 3 % ut vid den tredje extraktionen och endast 0,7 % vid den fjärde. Följaktligen bedömdes extraktionseffektiviteten, med två extraktioner, som tillräcklig.

Inomhusluft

Två parallella luftprover från vardera 17 inomhusmiljöer insamlades med stationär provtagning (tabell 2). Som provtagare användes SPE-kolonner (Isolute NH₂, 25 mg/1 ml). För att undvika kontaminering av proven sköljdes provtagarna med 10 ml DCM innan användning. Provtagarna placerades, beroende på typ av lokal, i höjd motsvarande en sittande eller stående person för att representera andningszonen. För mätning av total provtagen volym var provtagarna kopplade via en massflödesmätare (TOT1-5, Aalborg instruments & controls, inc.) till en laboratoriepump (KNF N86 KN 18). Provtagningsflödet var ca. 2,5 l/min och den genomsnittliga provtagningsvolymen 2,0 m³.

TPeP användes som IS och sattes till SPE-kolonnen innan provet eluerades med 10 ml DCM. Fyra SPE blankar bereddes på samma sätt. För att kontrollera att inget genomslag

skedde utfördes försök med seriekopplade SPE-kolonner (2,7 m³ luft provtogs). Ingen av analyterna återfanns över kvantifieringsgränsen på de inre provtagarna.

Snö

Sex snöprover om vardera ca. 10 kg insamlades, tre från Umeå flygplats och tre i närheten av en större vägkorsning (E4 och Kolbäcksvägen, 6 km N. om Umeå, trafikintensitet ca. 15000 fordon per dygn) (Marklund et al. 2005). Två av flygplatsproven togs vid sidan av startbanan (Airp R1 och R2) och ett vid uppställningsplatsen för flygplanen (Airp P). Proven från vägkorsningen insamlades på avstånden 2 (E4-1), 100 (E4-2) och 250 m (E4-3), längs en 45° linje från korsningen. Ett referensprov (Ref) togs i ett skogsparti 15 km V. om Umeå, ca. 3 km från närmsta väg. För varje prov insamlades toppsnö (10-15 cm) från ett ca. 0,4 m² stort område. Proven lagrades i frys för att förhindra mikrobiell nedbrytning.

Proven smältes och stora partiklar (>2 mm) sållades bort innan proven filtrerades genom filterpapper och pluggar av glasull. För prover med låg halt partiklar (E4-2, E4-3 och Ref) användes enbart glasull. Om filtren satte igen byttes de mot nya. Vattenfasen skakades (liquid-liquid extraction, LLE) sedan med diklormetan (100 + 50 + 25 ml). IS (TPeP) tillsattes under den första extraktionen. Provextrakten slogs samman, indunstades och lösningsmedlet byttes till dikloretan. Filterpapper och glasullspluggar torkades (70°C) och Soxhlet-extraherades med 300 ml DCM i 12 timmar. Glasull från prover med låg halt partiklar extraherades med diklormetan i ultraljudsbad (300 ml; 2×20 min) och behandlades sedan som vattenproven ovan. Soxhlet-extrakten sattes på Florisilkolonner (8 g, 20 mm ID) och tvättades med hexan/eter (90/10; 100 ml), denna fraktion kasserades. Organofosfaterna eluerades sedan ut med metanol/eter (17/83; 100 ml). Eluatet behandlades sedan som vattenproven ovan.

En utvärdering av LLE och Florisilkolonnen visade på en i stort sett kvantitativ överföring av OP med LLE (80-100 %), med undantag för CLP1 och TMP som endast återfanns till 18 respektive 47 %. Likaså var återfinningsgraden av OP efter upprening på Florisilkolonnen acceptabla (>87 %) med undantag för TBEP som förlorades till ca. hälften samt CLP1 och TEEp som förlorades helt. CLP1 och TEEp exkluderades därför i analyserna av snöproven.

Oljeprodukter

Prover på smörjmedel, hydraulvätska och avisningsprodukter insamlades vid Umeå flygplats (Marklund et al. 2005). Dessutom insamlades motorolja och spillolja från lokala verkstäder. Spilloljan analyserades som samlingsprov per fordonstyp: bilar, lastbilar, traktorer och fordon för vägkonstruktion. Slutligen insamlades reglerolja och hydraulvätska från ett vattenkraftverk. En utförligare beskrivning av produkterna finns i tabell 3 i resultatsektionen. Proven lagrades i väl rengjorda glasburkar.

Innan analys tillsattes IS (TPeP) varefter proven fraktionerades på Florisilkolonner och indunstades på samma vis som snöproven ovan.

Bakgrundsluft och deposition

Under en vecka i juli 2004 (12-19/7) togs ett luftprov i Pallas, norra Finland med assistans av IVL, Göteborg (Marklund et al. 2005). Parallellt insamlades torr- och våtdeposition. Luftprovet togs med en högvolymprovtagare (20 m³/h) utrustad med ett glasfiberfilter och tre seriekopplade polyuretan (PUF) adsorbenter. Torr- och våtdeposition samlades med hjälp av en öppen Teflonbelagd provtagare som sluttar ned mot ett centralt hål till vilket en tub med tre PUF adsorbenter anslutits. Vid avslutad provtagning rensades provtagaren med glasfiberfilter indränkta i etanol. Alla filter och adsorbenter rengjordes väl och testades för kontaminering innan de skickades till Pallas.

Proven Soxhlet-extraherades med DCM i 12 timmar efter tillsats av intern standard. Extrakten behandlades sedan som snöproven ovan.

Reningsverk

Veckoprov av in- och utgående vatten från 7 st reningsverk (Bogryd, Bromma, Gässlösa, Henriksdal, Sorsele, Trelleborg och Ystad) insamlades i väl rengjorda glasflaskor. Proven frystes in direkt efter varje provtagning och förvarades frysta tills de analyserades med LLE på samma sätt som snöproven (ovan). Från Bromma och Henriksdal analyserades prov från två provtagningsperioder.

Slam

Slam insamlades från reningsverken i Alingsås, Bogryd, Bromma, Floda, Gässlösa, Göteborg/Ryaverket, Sorsele, Stockholm/Henriksdal, Trelleborg, Umeå och Ystad. Proven överfördes till väl rengjorda glasburkar och frystes på plats. De förvarades sedan frysta tills de analyseras.

Slamproven frystorkades och extraherades med etylacetat (50 ml) i en ASE 200 (accelerated solvent extractor). Ca. 5 g av respektive prov homogeniserades med 6 g syratvättad kiselgur och placerades i 33 ml ASE celler, vilka sedan toppfylldes med kiselgur. ASE extraktionen utfördes vid 90°C, 150 bar. Intern standard tillsattes (TPeP, [D₁₀]-etylparation, [D₂₇]-TBP och [D₁₅]-TPP) och proven koncentrerades ned i 1 ml cyklohexan, filtrerades och injicerades på en GPC-kolonn (gel permeation chromatography) som eluerades med 1:1 etylacetat:cyklohexan (5 ml/min). En organofosfat-fraktion samlades mellan 20 och 42 min. Efter indunstning till 1 ml renades proven med kiselgelkromatografi (1 g). Organofosfaterna eluerades med 8 ml etylacetat och proven indunstades och lösningsmedlet byttes till toluen. Sex av slamproven analyserades i duplikat, parallellt processades två blankprov (kiselgur).

Analys

Analys och kvantifiering

Kvantitativ analys av organofosfater i damm-, avstryknings-, snö-, olje-, luft- och reningsverksprov utfördes med gaskromatografi med kväve-fosfordetektor (GC-NPD) som är en mycket selektiv metod (figur 2). För separationen användes en J&W DB-5 kapillärkolonn (30 m, 25 mm i.d, filmtjocklek 0,25 μm). Injektortemperaturen var 250°C och detektorn 310°C. En μl av varje prov injicerades med 2 min splitless tid (1 min splitless för dammproven). GC-ugnen var programmerad till att hålla 40°C i 4 min, öka med 15°C/min till 190°C, därefter öka med 10°C till sluttemperaturen 310°C som hölls i 4 min. Eftersom GC-NPD systemet uppvisade god linjäritet för samtliga analyter inom intervallet 10-1500 pg/ μl kvantifierades analyterna med enpunktskalibrering. OP i proven identifierades genom jämförelse av retentionstider för prov- och standardkomponenter. För verifiering av identiteterna av OP analyserades ett antal prov med GC och masspektrometrisk detektion (GC-MS).

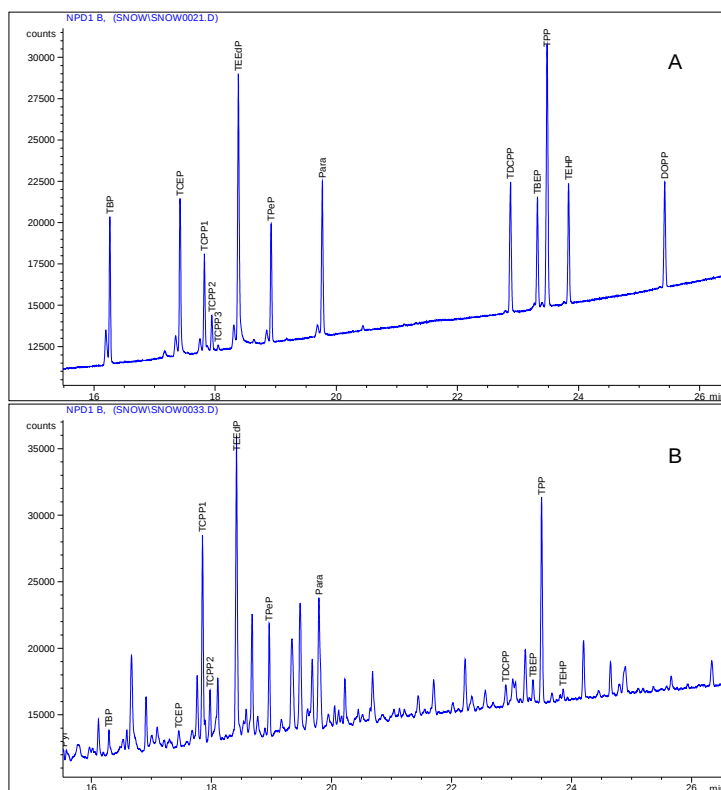


Figure 2. Kromatogram från GC-NPD analyser av standardmix (A) och snöprov E4-1 (B). Injicerad volym var 1 μl . Standardmixen innehöll samtliga analyserade OP i individuella koncentrationer mellan 350 och 530 pg/ μl .

Figure 2. GC-NPD chromatograms of a standard mixture (A), and snow sample E4-1 (B). Injected amount was 1 μl . The standard mixture contained all OPs analysed in individual concentrations between 350 and 530 pg/ μl .

För slamproven användes GC-MS för kvantifiering. GC-inställningarna liknade i hög grad de som användes för GC-NPD. GC-kolonnen anslöts direkt till jonkällan i MS systemet, jonisering skedde med elektronstötsjonisering (EI) och selektiva joner detekterades för att öka känsligheten. Sex av proven (Alingsås, Gässlösa, Floda, Henriksdal, Ryaverket och Umeå) analyserades även semi-kvantitativt med två-dimensionell GC (GC×GC) kopplat till en time-of-flight (ToF) MS för att bekräfta närvaron av OP och bestämma de relativa halterna av organofosfater i förhållande till andra slamföroreningar.

Kvalitetssäkring

Glasvaror och kemikalier kontamineras lätt av OP via omgivningen. För att minska risken för kontaminering rengjordes all laboratorieutrustning utförligt genom att först låta den ligga över natten i en lösning av kaliumhydroxid (5 %) och etanol. Glasvarorna sköljdes därefter med avjonat vatten och slutligen med etanol.

För att kontrollera att proven inte kontaminerats via omgivningen har det vid samtliga studier beretts 2-11 st blankprover på samma sätt som de aktuella proven. Analyser med GC-NPD visade inga signifikanta signaler i blankarna för luft och damm. Blankproven för vindruteavstryken visade på en bakgrund av TCPP inom intervallet 31-72 ng/m², därför bör halter av TCPP i fordon <90 ng/m² bedömas som osäkra. Den relativa standardavvikelsen (RSD) i damm var lägre än 28 % för de mest förekommande ämnena (TBEP, TCEP, TCPP, TDCPP, TPP och TEEDP). Att RSD inte blev lägre kan förklaras av att damm är en heterogen blandning av bl.a hår, hudflagor, fibrer från textilier, papper och växter, jord och sandpartiklar, mikroorganismer mm. Återfinningsgraden av IS för de olika studierna var; 97 % för damm, 85 % för luft, 91 % för vindruteavstryk, 87 % för snö och 75 % för bakgrundsluft och depositionsprov.

För att jämföra precisionen i haltbestämning analyserades en standardlösning innehållande TBEP, TCEP, TCPP och TDCPP i kända mängder med 3 olika metoder på tre laboratorier (Miljökemi, Umeå universitet, Akzo Nobel, NL och Rhodia, UK). Resultaten visade sig vara väl jämförbara mellan de olika laboratorierna.

Resultat och diskussion

Inomhusmiljö: damm och luft

Organofosfater påträffades i samtliga prov (tabell 2). Totalhalterna i damm varierade mellan 22 och 5500 mg/kg och totalhalterna i luft mellan 37 och 950 ng/m³. Elva av de analyserade ämnena påträffades i inomhusmiljöerna och åtta av dem förekom i samtliga dammprov och i de flesta av luftproven. Fördelningsmönstren i figur 3 visar att TBEP var den mest vanligt förekommande föreningen i nästan alla dammprov, följt av TCEP, TCPP och TDCPP medan de klorerade organofosfaterna, TCEP och TCPP, dominerade i luftproven. TMP kunde inte detekteras i något av proven. Detektionsgränsen i damm var 0,03 mg/kg och i luftproven 0,4 ng/m³.

Tabell 2. Total koncentration av de analyserade organofosfaterna i prov från inomhusmiljöer.

Table 2. Total concentration of the analysed organophosphorus compounds in samples from indoor environments.

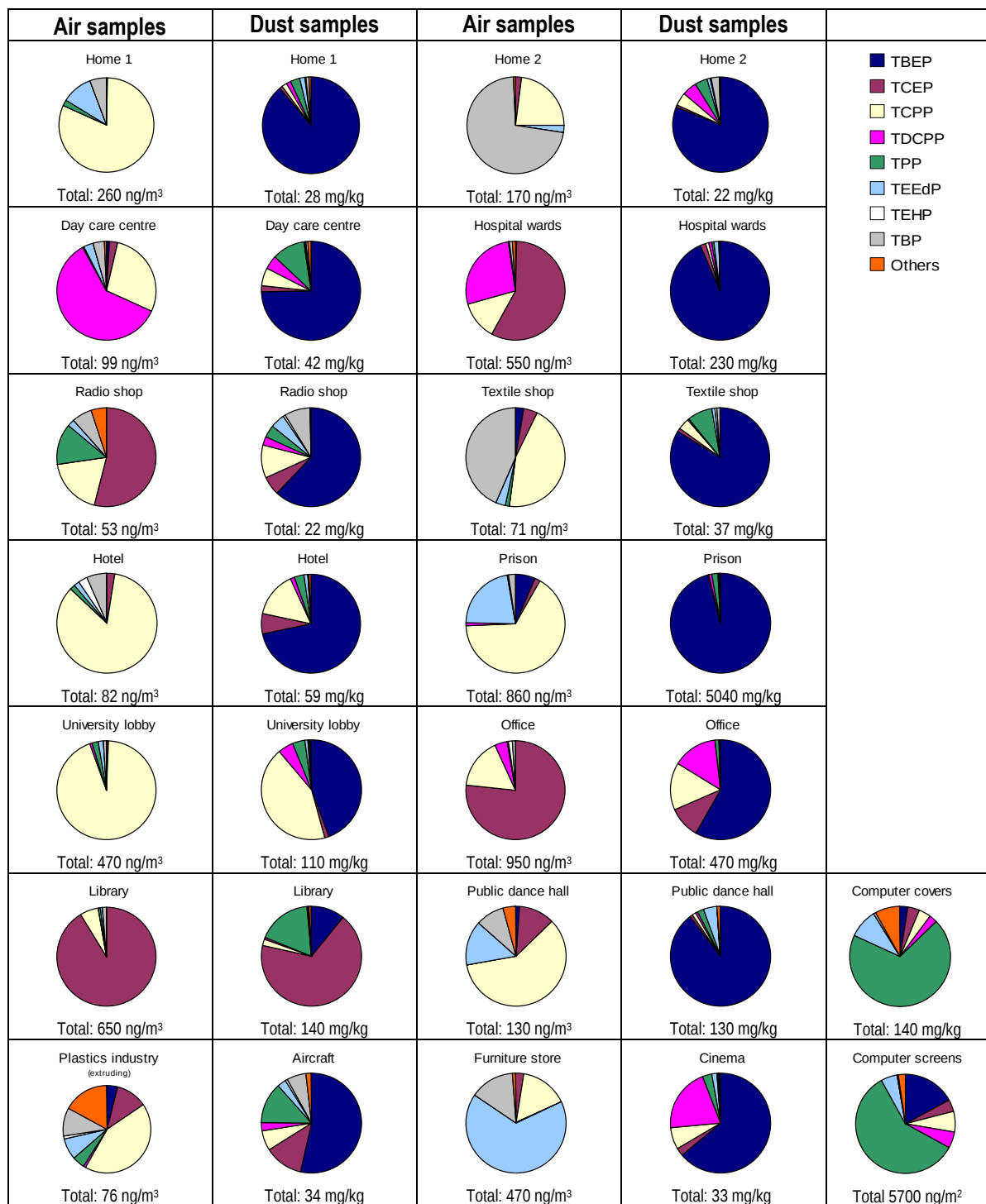
Sample site	Observations	ΣOPs in dust (mg/kg)	ΣOPs in air (ng/m ³)
Home 1	PVC floor covering	28	260
Home 2	PVC floor covering	22	170
Day care centre	PVC floor covering	42	99
Hospital ward	PVC floor covering, bed	220	550
Hospital office ^a	Office and staff room, PVC floor covering	140	
Radio shop	Tiled floor, PVC floor covering	22	53
Textile shop	Tiled floor	37	71
Hotel	Wooden floor, linoleum and wall-to-wall carpet	59	82
Prison	Cells and corridors, linoleum floor	5500	860
University lobby	Corridors and sofas, linoleum floor	110	470
Office	Office building, linoleum floors	470	950
Library	Books and shelves	140	650
Aircraft ^a	Week sample from aircraft	34	
Cinema ^a	Cinema salons, wall-to-wall carpet	33	
Public dance hall	Wooden floor, waxed four times a year	130	130
Plastics industry 1 ^b	Concrete floor, extruding plastics		76
Plastics industry 2 ^b	Concrete floor, extruding plastics		61
Bowling alley ^b	Wooden floor		570
Furniture store ^b	Wall-to-wall carpet, tiled floor		470
Laboratory ^b	Linoleum floor		37
Computer screens ^c	Approx. 1 m ²	5600	
Computer covers ^c	Approx. 1 m ²	5900	

All dust samples are from dust bags with the exceptions of the samples from the hospital ward and the textile shop which were handpicked

^a Dust samples only

^c Wipe test samples levels in ng/m².

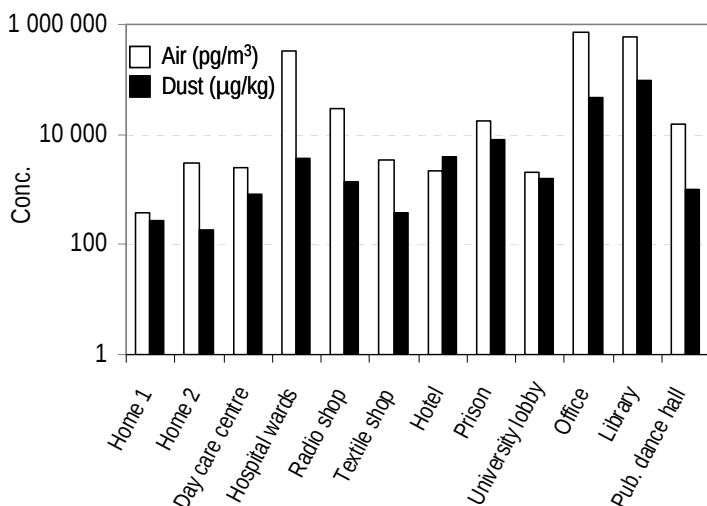
^b Air samples only



Figur 3. Relativa fördelningen av individuella organofosfater i prov från inomhusmiljöer.
Figure 3. Distribution of the different organophosphorus compounds in samples from indoor environments.

I dammproven varierade halten TBEP mellan 0,014 och 5,3 g/kg. Damm från fångelset hade den högsta halten TBEP (5,3 g/kg), vilket kan anses som mycket högt jämfört med de andra lokalerna, följt av kontor, sjukhus och danslokal. I samtliga lokaler utgjordes golvet av linoleummatta, förutom danslokalen som hade trägolv. De höga halterna av TBEP i dessa lokaler är med största säkerhet beroende av den regelbundna användningen av golvpols och bonvax. De lägre halterna av TBEP i andra dammprover, tex från biblioteket, universitetslobbyn, biografen, radioaffären och i avstrykningsproven från datorer kan förklaras utifrån de lokaler som proven togs i. Damm från biblioteket var från böcker och hyllor, biografen hade heltäckningsmatta och både universitetslobbyn och radioaffären hade klinkergolv vilket indikerar att den huvudsakliga källan till TBEP är golvet, antingen från PVC-mattor eller genom användningen av bonvax och golvpols.

Beroende av de låga ångtrycken hos de halvflyktiga OP är höga halter i damm inte direkt jämförbart med höga halter i luft. En korrelation mellan koncentrationen i luft och damm var mer uttalad för lättare och mer flyktiga OP, t.ex TCEP som har ångtrycket 8 Pa (figur 4), jämfört med den tyngre TBEP som har betydligt lägre ångtryck, 3×10^{-6} Pa.



Figur 4. Koncentrationer av TCEP i luft- och dammprov.

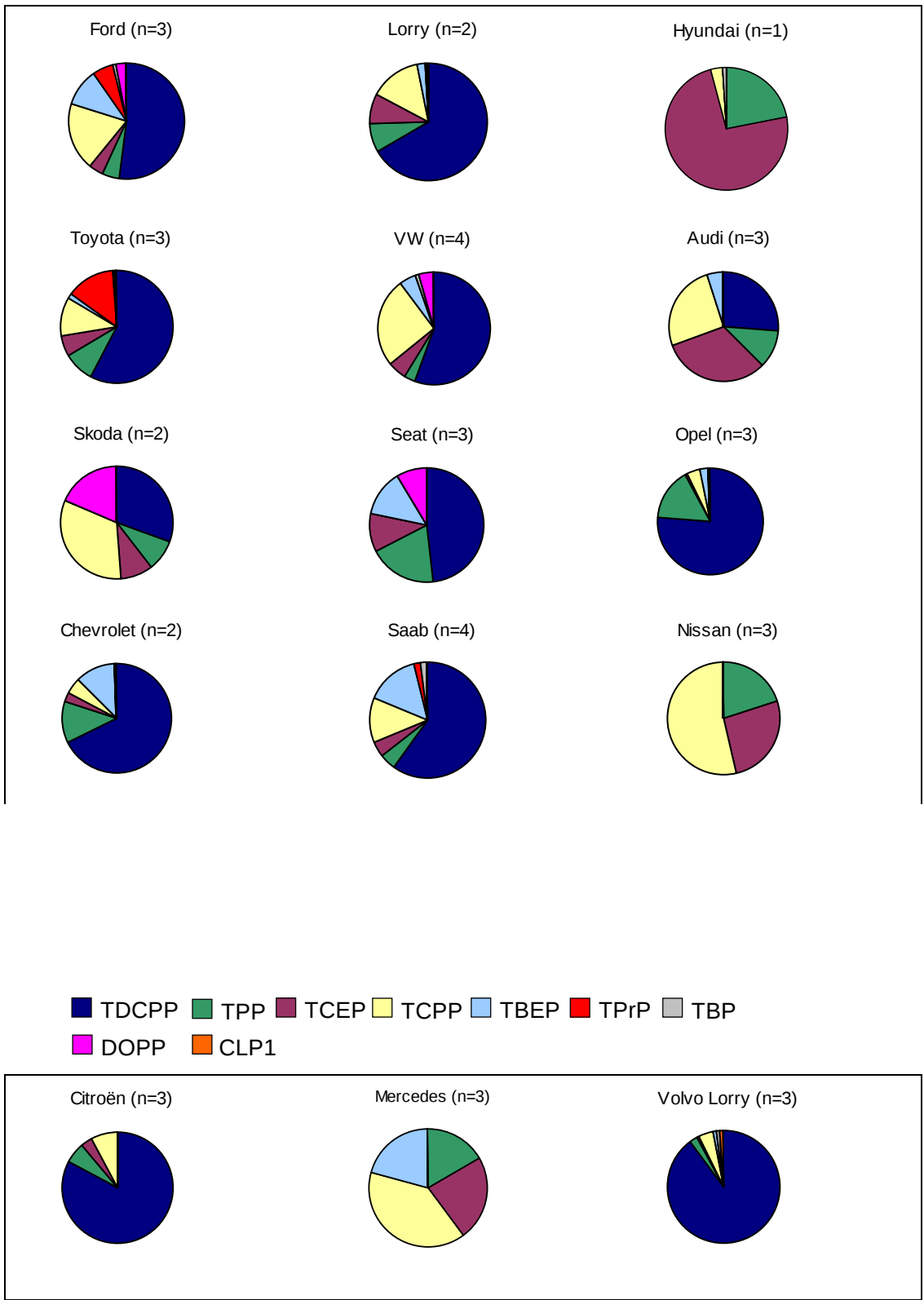
Figure 4. Concentrations of TCEP in air and dust samples.

Dammprovet från biblioteket uppvisade den högsta halten av TCEP, 94 mg/kg. Detta avspeglades även i luftprovet från samma lokal, 590 ng/m³. En trolig källa är de ljuddämpande plattorna i taket som visat sig kunna innehålla halter av TCEP på 68 g/kg (Ingerowski et al. 2001).

Avstrykningsprov från vindrutor

Avstrykningsproven från vindrutor visade att TDCPP var den kvantitativt mest förekommande OP följt av TPP, TCEP, TCPP, TBEP, TPrP, TBP, DOPP och CLP1. TEHP, TMP och TEEpP detekterades inte i något av proven. Fördelningsmönstret för

medelvärde av fordon av samma märke indikerar att användningen av OP vid tillverkningen skiljer sig mellan de olika fabrikaten (figur 5).



Figur 5. *Genomsnittlig fördelning av organofosfater i avstrykningsprov från vindrutor. n= antalet fordon av samma märke.*

Figure 5. *Average distribution of organophosphates in wipe tests from wind screens. n= number of vehicles of the same brand.*

Den högsta halten av individuella OP utgjordes av TDCPP som uppmättes till 18 µg/vindruta. Eftersom halten av OP på vindrutor är beroende av bilens ålder, körsträcka och hur lång tid som gått sedan vindrutan tvättades senast är dessa data främst kvalitativa. Hartmann et al. (2003) har uppmätt halter av TCPP upp till 260 ng/m³ i stillastående fordon.

Oljeprodukter

Mycket höga halter (mg/g) av organofosfater återfanns i oljor som används på flygplatsen (tabell 3). Högst var halten av TBP i en hydraulolja (Skydrol) med 190 mg/g (19 % !) men halterna av trikresylfosfat (TCP) i olja för turbinmotorer var också höga (6-12 mg/g). I de sistnämnda återfanns även mindre mängder TPP (0.002 – 0.009 mg/g). TCP påträffades även i reglerolja från ett vattenkraftverk.

Lägre halter av organofosfater påträffades i spillolja från personbilar, lastbilar och vägmaskiner (0.8 – 1.9 µg/g). I spillolja från personbilar påträffades även TEHP.

Tabell 3. Halter av OP (µg/g) i produktprov.

Table 3. Content of OPs (µg/g) in product samples.

Product sample	TPP	TEHP	TBP	TCP ^a
Waste oil from cars	1.0	4.2	<0.5	<0.3
Waste oil from lorries	0.8	<0.3	<0.5	<0.3
Waste oil from road-making machines	1.9	<0.3	<0.5	<0.3
Waste oil from tractors	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
TurboSuper 10W-30 (engine oil)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Agrol Mendo 46 Bio (hydraulic fluid)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
BP 2380 Turbo oil (airport)	6.1	<0.3	<0.5	12000
BP Turbo oil 2197 engine and accessory oil (airport)	8.9	<0.3	<0.5	6300
Mobile Jet Oil II Synthetic jet engine oil (airport)	1.9	<0.3	<0.5	6500
Kilfroast DF PLUS (80) (de-icing fluid, airport)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Skydrol 500B4 (hydraulic fluid, airport)	<0.3	<0.3	190000	<0.3
Kilfroast ABC-2000 (de-icing fluid, airport)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Binol Vegocool (hydro-electric power station)	<0.3	<0.3	<0.5	<0.3
Mobil DTE Heavy medium oil (hydro-electric power station)	<0.3	<0.3	<0.5	160

None of the other analysed OPs were detected in the oil samples (LOD 0.3-1.2 µg/g).

^a Tricresyl phosphate (TCP) was semi-quantitatively determined against triphenyl phosphate.

Snö

Åtta av de analyserade organofosfaterna detekterades i snöprov tagna på olika avstånd från vägkosningen Kolbäcksvägen/ E4 (figur 6 samt tabell 4). Totalhalterna avtog med ökande avstånd från korsningen: 480 ng/kg på 2 m, 420 ng/kg på 100 m samt 170 ng/kg på 250 m avstånd. Halten i referensprovet var 140 ng/kg. Det var dock inte alla

föreningar som uppvisade detta mönster. Halterna av TBP och TDCPP minskade ej med ökande avstånd medan halterna av TCP, TBEP, TPP, TCEP, TMP och TEHP gjorde det. Detta tyder på att de sistnämnda släpps ut från vägfordon.

TCP och TCEP som påvisades i avstrykningsprov från nästan alla studerade biltyper (figur 5) skulle kunna emitteras från plastmaterial som används i bilinredning och sedan nå den yttre miljön via ventilationen. TPP och TEHP påvisades i oljeprover (tabell 3) och skulle kunna belasta miljön via oljeläckage.

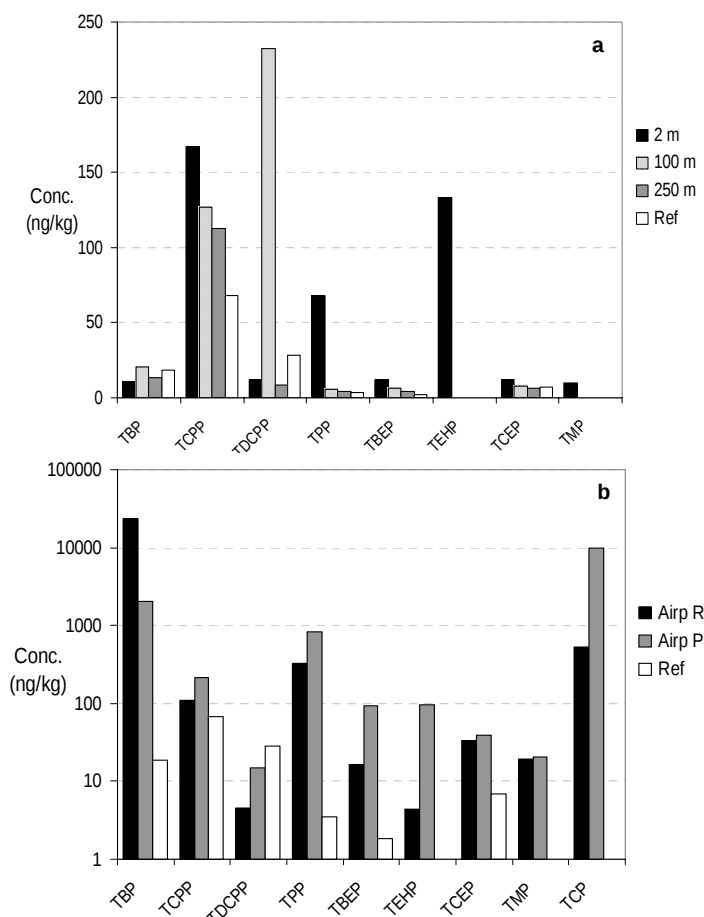


Figure 6. Jämförelse mellan koncentrationer för individuella OP från referenslokalen (Ref) samt i prov insamlade på följande avstånd från en vägkorsning: 2 m (E4-1), 100 m (E4-2) och 250 m (E4-3) (a) och i prov insamlade från en flygplats (b). Airp R är medelvärde av två prov insamlade på sidan om startbanan. Airp P provtogs bredvid parkeringsplatsen för flygplan.

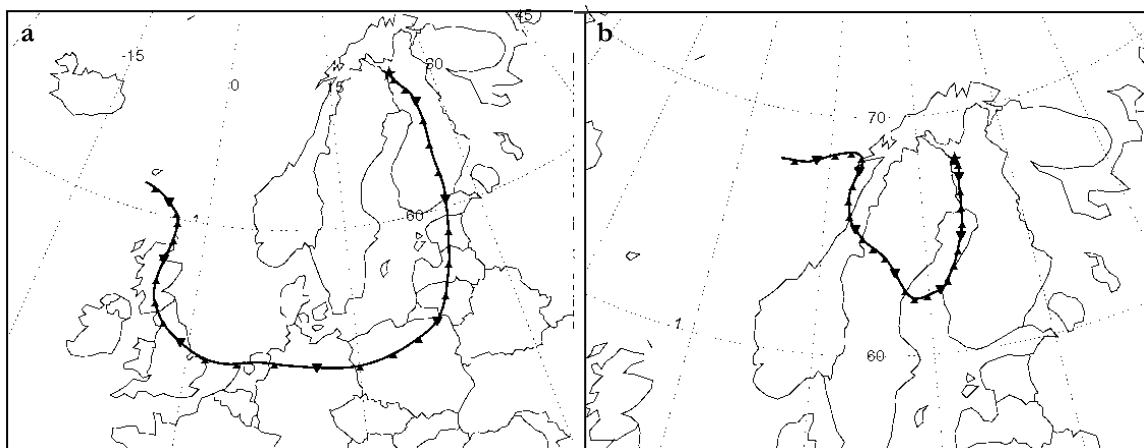
Figure 6. Comparison of concentrations of individual OPs in snow from the reference site (Ref) and in samples collected at the following distances from a road intersection: 2 m (E4-1); 100 m (E4-2) and 250 m (E4-3) (a) and in samples collected at an airport (b). Airp R is the average of two samples collected on the side of the runway and Airp P was collected at the aircraft parking space.

Merparten av de studerade organofosfaterna återfanns även i snöprover från Umeå flygplats. Högst var halterna av TBP längs startbanan ($>20 \mu\text{g/kg}$). Dessa halter var ca. 1000 ggr högre än referenslokalens. Även halterna av TPP och TBEP var mycket högre på flygplatsen än i referenslokalen.

Den mest sannolika källan till TBP och TPP är hydraul- och turbinoljor vilka visats innehålla betydande mängder av dessa ämnen (tabell 3). Källan till TBEP är svårare att spåra och halten var högst på flygplansparkeringen närmast terminalbyggnaden. I och med att TBEP ingår i många rengörings- och golvvårdsprodukter kan man inte utesluta att personal och passagerare fört med sig TBEP från terminalen.

Bakgrundsluft och deposition

Analyser av bakgrundsluft och depositionsprov från norra Finland bekräftade att långväga transporter förekommer för en del OP (tabell 4). I luftprovet dominerade TPP ($12\,000 \text{ pg/m}^3$), TCPP (810 pg/m^3) och TBP (280 pg/m^3) medan de klorerade OP dominerade i depositionsprovet där TCEP och TCPP uppmättes till 550 respektive 510 $\text{ng/m}^2 \times \text{dag}$. I figur 7 kan man se att luftmassorna hade transporterats över tätbebyggda och industrialiserade områden innan de nådde provtagningslokalen.



Figur 7. Beräkning av luftpaketens transportväg 168 timmar bakåt i tid på 500 m (a) respektive 50 m (b) höjd över marknivå. Under provtagningsperioden transporterades luftmassorna huvudsakligen över Atlanten och norra Europa samt över Norge och Sverige (Marklund et al. 2005).

Figure 7. Air parcel back-trajectories calculated 168 h back in time at 500 m (a) and 50 m (b) above ground level. During the sampling period the air masses were mainly transported over the Atlantic and Northern Europe and over Norway and Sweden (Marklund et al. 2005).

Tabell 4. Koncentrationer av OP i snö (Road, Reference, och Airport), bakgrundsluft (Air) och depositionsprov (Dep.). Procenthalten av OP som återfanns i vattenfasen presenteras inom parentes.

Table 4. Concentrations of OPs in snow (Road, Reference and Airport), background air (Air) and deposition (Dep.) samples. Percentages of OPs recovered from the aqueous phase are given in brackets.

Compound	Road E4-1 (ng/kg)	Road E4-2 ^a (ng/kg)	Road E4-3 ^a (ng/kg)	Reference ^a (ng/kg)	Airport R1 ^a (ng/kg)	Airport R2 (ng/kg)	Airport P ^a (ng/kg)	Air ^a (pg/m ³)	Dep. ^a (ng/m ² d ay)
Particles <2 mm (g)	170	1	1	1	110	24	320		
TBP	11 (100)	20 (100)	13 (100)	19 (100)	23000 (99)	25000 (99)	2100 (87)	280	230
TCP ^b	170 (63)	130 (94)	110 (79)	68 (96)	120 (79)	100 (70)	210 (48)	810	510
TDCPP	12 (100)	230 (98)	8 (100)	29 (100)	5 (100)	4 (100)	15 (100)	20	<0.5
TPP	68 (62)	7 (76)	4 (100)	4 (100)	540 (79)	120 (78)	830 (36)	12000	<0.3
TBEP	12 (100)	6 (64)	4 (100)	2 (100)	7 (100)	26 (66)	94 (56)	<1.6	<0.8
TCEP	12 (68)	8 (100)	7 (83)	7 (100)	29 (100)	37 (100)	39 (68)	1.6	550
TEHP	130 (6)	<0.2	<0.2	<0.2	8 (0)	1 (100)	95 (3)	<0.7	<0.3
TMP ^c	10 (100)	<0.9 (100)	<0.9	<0.9	28 (100)	11 (100)	21 (100)	24	1.1
TPrP	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	2 (0)	<0.9	<0.9	<2.4	<1.1
TCP ^d	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	780 (0)	260 (0)	9900 (0)	<0.7	<0.3
Total OP	430	400	150	130	25000	26000	13000	13000	1300

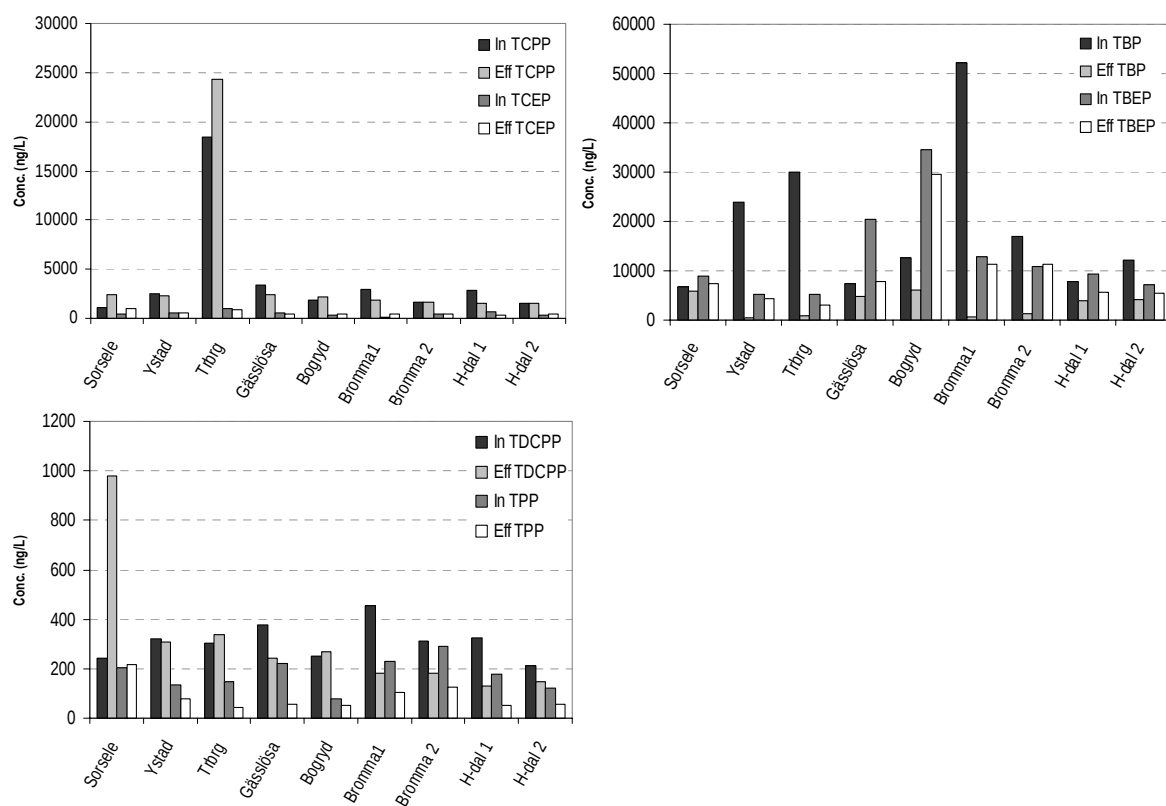
DOPP was not detected in any of the samples (LOD 0.7 ng/kg).

^a Average of three replicate injections. ^b Sum of three isomers; tris(2-chloroisopropyl) phosphate, CAS 13674-84-5; bis(2-chloro-1-methylethyl)(2-chloropropyl) phosphate, CAS 76025-08-6 and 2-chloro-1-methylethyl bis(2-chloropropyl) phosphate, CAS 76649-15-5. ^c Tentative identification, not verified by GC-MS. ^d Tricresyl phosphate (TCP) was determined semi-quantitatively against triphenyl phosphate.

Reningsverk

Såväl de totala som relativa halterna av organofosfater var förvånansvärt lika mellan de olika reningsverken, vilket tyder på en generellt diffus användning och spridning av OP i samhället. TBP, TBEP och TCPP är de mest förekommande ämnena i både in- och utgående vatten (tabell 5 och figur 8). Trelleborg utmärker sig med en ca. 10 ggr högre halt av TCPP jämfört med de övriga reningsverken. Det har dock framkommit att industri som använder TCPP är ansluten till Trelleborgs reningsverk.

Över lag är reningsresultaten dåliga för OP. Totalt avskiljs eller degraderas ungefär hälften av den totala mängden OP som når reningsverken. Generellt tycks klorerade OP lättare passera reningsverken. Halterna av dessa i det utgående vattnet är 70 till 100% av halten i det inkommande vatten. Endast TMP och TBP degraderades i någon större omfattning (~80%).



Figur 8. Jämförelse mellan koncentrationer av de mest förekommande OP i in- och utgående vatten (In, Eff) från de olika reningsverken.
Figure 8. Comparison of concentrations of the most frequent occurring OPs in influent and effluent (In, Eff) from various sewage treatment plants (STPs).

Tabell 5. Halter ($\mu\text{g/l}$) av OP i ingående- (In) och utgående (Eff) vatten från reningsverk.

Table 5. Levels ($\mu\text{g/l}$) of OPs in influent (In) and effluent (Eff) from various STPs.

		TBEP	TBP	TCPP	TCEP	TDCP P	TPP	TMP	TEHP	DOPP
Sorsele	In	8.8	6.6	1.1	0.39	0.24	0.21			
	Eff	7.4	5.9	2.4	0.99	0.98	0.22			
Ystad	In	5.2	24	2.5	0.53	0.32	0.13			
	Eff	4.4	0.36	2.3	0.53	0.31	0.08			
Trelleborg	In	5.3	30	18	1.0	0.31	0.15			
	Eff	3.1	0.78	24	0.89	0.34	0.04			
Gässlösa	In	20	7.4	3.4	0.52	0.38	0.22			2.0
	Eff	7.8	4.8	2.4	0.47	0.24	0.06			
Bogryd	In	35	13	1.8	0.29	0.25	0.08	0.58		
	Eff	30	6.1	2.2	0.46	0.27	0.05			
Bromma 1	In	13	52	2.9	0.09	0.45	0.23	0.35	0.07	
	Eff	11	0.73	1.8	0.47	0.18	0.10	0.06		
Bromma 2	In	11	17	1.6	0.42	0.31	0.29	0.14		
	Eff	11	1.4	1.7	0.45	0.18	0.13			
Henriksdal 1	In	9.4	7.9	2.8	0.60	0.33	0.18	0.57	0.06	
	Eff	5.7	4.0	1.5	0.35	0.13	0.05	0.08		
Henriksdal 2	In	7.1	12	1.5	0.37	0.21	0.12	0.20	0.13	
	Eff	5.3	4.2	1.6	0.41	0.15	0.06			

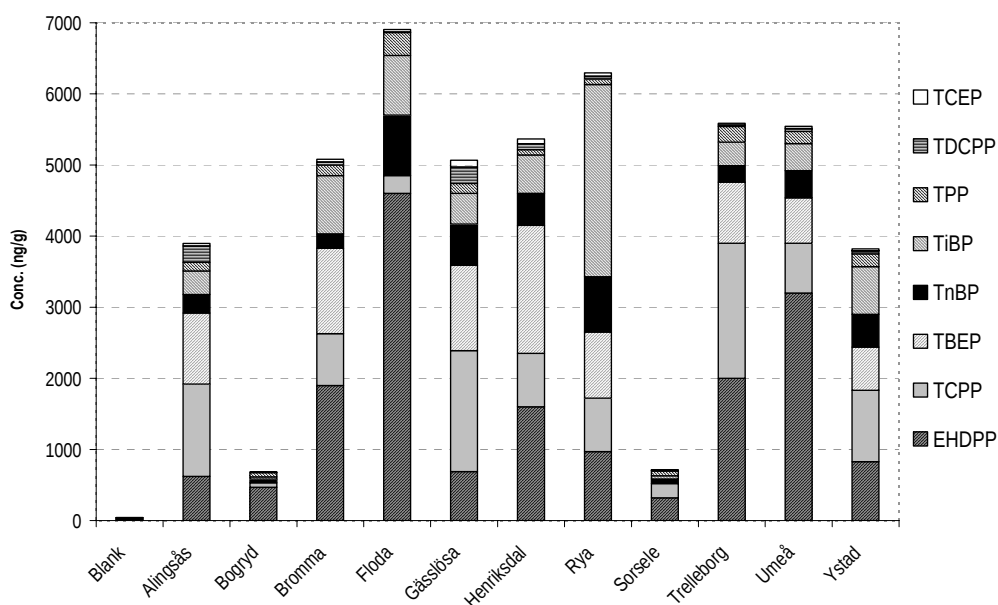
Slam

Även i slamproven var de totala och relativa halterna av OP relativt lika i de olika reningsverken (tabell 6 och figur 9). De totala halterna varierade mellan 0,7 och 7 $\mu\text{g/g}$ slam. Etylhexyldiphenylfosfat (EHDPP), TBEP och TCPP fanns generellt i högst halter, följt av TPP, TDCPP och tributylfosfaterna (TiBP och TBP). Detta förekomstsmönster kan ha flera förklaringar; dels beror det på vilken relativ belastning respektive reningsverk har av de olika organofosfaterna, dels på hur dessa fördelas mellan slam och vatten och dels på hur motståndskraftiga de är mot biologisk nedbrytning. Det är väl känt att halogenerade organofosfater och arylfosfater är mer stabila än alkylfosfater, och med tanke på den långa uppehållstiden i biodammar och röt-kammare är det mycket troligt att de sistnämnda till stor del bryts ned. I figur 8 framgår att den högsta belastningen av OP i ingående vatten till reningsverk utgörs av TBP och TBEP. Den höga belastningen till reningsverken av dessa ämnen kan förklara att de, trots den förmodade nedbrytningen, återfinns i relativt hög grad i slam.

Tabell 6. Halter av organofosfater (ng/g) i reningsverksslam.

Table 6. Levels of organophosphates (ng/g) in sewage sludge.

	EHDPP	TCP	TBEP	TiBP	TnBP	TPP	TDCPP	TCEP	Total
Blank	3	0	0	16	14	6	3	1	43
Alingsås 1	580	1 200	990	300	230	110	190	36	3 600
Alingsås 2	650	1 300	1100	360	280	120	260	35	4 100
Bogryd 1	420	64		27	39	64	3	7	620
Bogryd 2	520	61		40	63	52	3	7	750
Bromma 1	2 300	850	1 100	1000	240	190	49	46	5 800
Bromma 2	1400	610	1 200	650	160	100	35	30	4 200
Floda	4 600	250		840	850	320	7	37	6 900
Gässlösa 1	690	1 900	1 900	340	600	130	220	82	5 900
Gässlösa 2	680	1 500	560	530	570	140	230	110	4 300
Henriksdal 1	1 500	650	1 900	550	510	79	92	69	5 400
Henriksdal 2	1 700	840	1 700	540	380	72	75	62	5 400
Rya	970	750	930	2700	780	77	40	48	6 300
Sorsele	320	200		27	65	68	3	14	700
Trelleborg	2 000	1 900	860	180	230	220	21	24	5 400
Umeå	3 200	700	640	380	380	170	41	33	5 500
Ystad 1	660	790	740	180	280	170	11	10	2 800
Ystad 2	1 000	1 200	480	700	650	180	76	45	4 400



Figur 9. Halter av organofosfater i reningsverksslam.

Figure 9. Levels of organophosphates in sewage sludge.

De minsta reningsverken i studien, Bogryd och Sorsele, med 3400 respektive 1500 personekvivalenter utmärker sig med sina genomgående lägre halter. I övrigt är det svårt att se någon koppling mellan reningsverkens storlek eller typ av industriell belastning och halten av organofosfater eller organofosfatmönstren.

För endast ett fåtal av ämnena skiljde det mer än en faktor 2 mellan duplikaten, vilket tyder på att proven var relativt homogena och att analysmetoden fungerat tillfredställande. Halterna beräknades med hjälp av två olika GC-MS kvantifieringsjoner (m/z) för varje ämne, med undantag för TBiP, som på grund av matrisinteraktioner endast kvantifierades med en jon. I mer än 90 % av fallen gav de båda haltbestämningarna samma värde (± 20 %) för EHDPP, TCPP, TBEP, TPP och TDCPP. För TnBP och TCEP var variationerna lite högre (upp till 59 %) i några av proven. Vidare detekterades mycket låga (försumbara) halter i laboratorieblankproven. Sammanfattningsvis innebär detta att datat är av god kvalitet.

Identifieringen av två av de mest förekommande organofosfaterna, TCPP och TPP, verifierades även med GC $\times$ GC-ToF-MS, figur 10 och 11. GC $\times$ GC ger två retentionstider för varje ämne, en från första och en från andra dimensionens separation. Båda visade sig stämma väl överens med de retentionstider som bestämts för autentiska referenssubstanter. Vidare erhöles spektra av god kvalitet och god överensstämmelse med referenssubstanter. Dessa analyser säkerställde att de sex proven verkligen innehöll TCPP och TPP.

Tekniken användes även för semi-kvantifiering av TCPP samt några välkända slamföroreningar, fenantren, diethylhexylftalat (DEHP) och butyl-hydroxytoluen (BHT). TCPP halterna var jämförbara med fenantrens och bara ca. 10-100 ggr lägre än DEHPs (tabell 7).

Tabell 7. Halter av TCPP ($\mu\text{g/g}$) och några klassiska slamföroreningar.

Table 7. Levels of TCPP ($\mu\text{g/g}$) and some well-known sludge contaminants.

	TCPP	Phenanthrene	DEHP	BHT
Alingsås	0,7	1,5	19	0,2
Gässlösa	1,0	1,6	8,7	0,2
Floda	0,2	0,9	74	0,3
Henriksdal	0,5	2,0	33	0,2
Ryaverket	1,1	1,7	59	0,2
Umeå	0,6	1,5	54	0,4

Totalbudget för OP i vatten- och slamprov från reningsverk

I tabell 8 finns en årlig budget för OP vid svenska reningsverk. För att komma fram till denna har uppgifter från branschorganisationen Svenskt vatten använts. Enligt dem behandlas årligen 1,5 km³ vatten och det produceras 240 000 ton slam. Medelhalter av respektive OP beräknades m.h.a. data från samtliga verk utom Sorsele, där reningen var ur funktion under delar av provtagningsperioden. Beräkningarna visar att en hög andel OP passerar reningsverken och att en mindre del avskiljs med slammet.

Tabell 8. Uppskattad årlig andel OP som bryts ned (Degr.) i svenska reningsverk beräknat på medelvärde och median för respektive ämnes individuella koncentration i ingående- och utgående vatten (In., Eff.) samt i slam (Sludge).

Table 8. Estimated annual amounts and degradation (Degr.) of OPs, calculated from mean and median values, respectively, of the individual concentrations of OPs in influent (In.), effluent (Eff.) and sludge from Swedish municipal STPs.

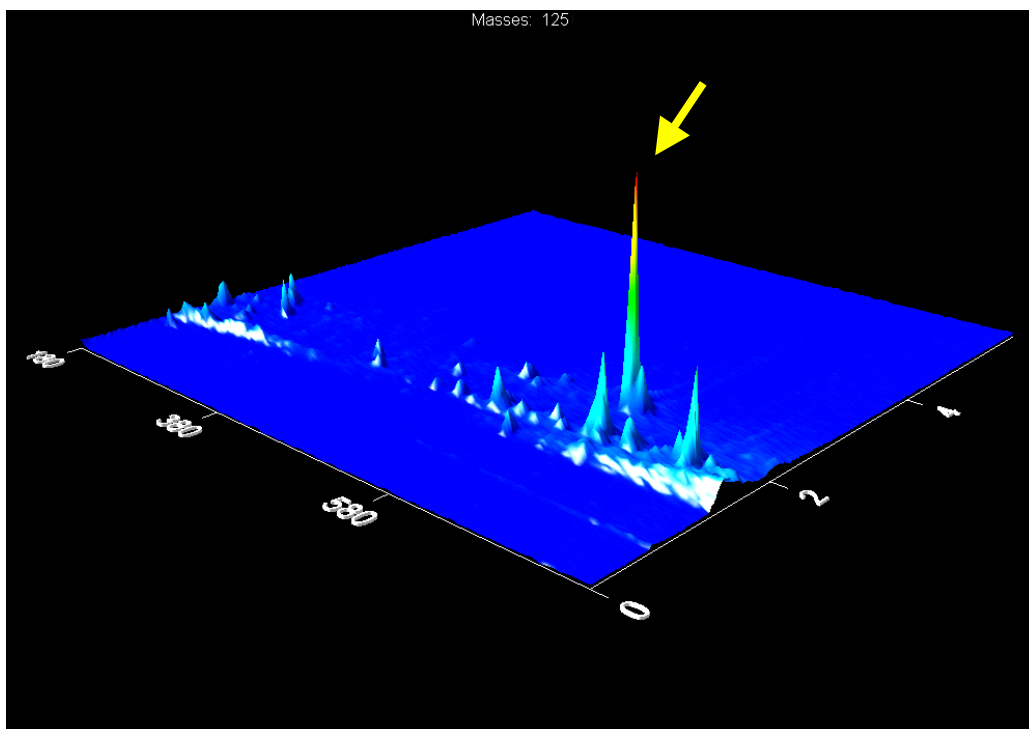
	mean				median			
	In. (tons)	Eff. (tons)	Sludge (tons)	Degr. (%) ^a	In. (tons)	Eff. (tons)	Sludge (tons)	Degr. (%) ^a
TBEP	19	15	0.18	-20	14	10	0.21	-27
TBP	28	4.2	0.09	-85	20	4.1	0.09	-79
T CPP	5.9	7.0	0.20	+21	3.8	3.0	0.18	-15
T CEP	0.70	0.76	0.01	+9	0.63	0.70	0.01	+12
T D CPP	0.47	0.34	0.02	-24	0.47	0.32	0.01	-30
TPP	0.27	0.11	0.03	-47	0.27	0.09	0.03	-56
Total	54	27	0.53	-49	39	18	0.53	-52

^a Formula used: 100%(Sludge+Eff.-In.)/In.

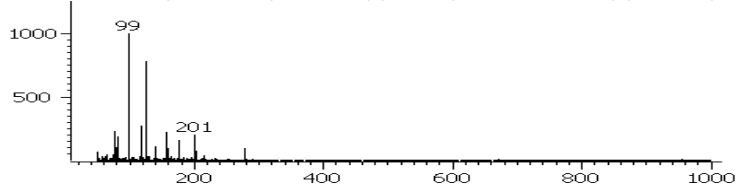
Mängden OP i det ingående vattnet motsvarar ca. 10 % av den kända användningen, men andelen varierar kraftigt mellan olika OP. Andelen är störst för TBP (70 %) och TBEP (20 %). För övriga är andelen 2 % eller mindre. Dessa uppskattningar är relativt osäkra, och det är mycket troligt att det finns ytterligare källor vid sidan av den registrerade användningen, t.ex via importprodukter.

Två olika beräkningar gjordes för att uppskatta hur stor andel av OP som degraderats i reningsverken (tabell 8). Den första beräkningen baserades på medelhalten av respektive OP och den andra utgick från medianhalterna. De två beräkningarna gav mycket lika resultat vilket tyder på en acceptabel tillförlitlighet i uppskattningarna. Beräkningarna bekräftar tidigare slutsats – att den del av OP som försvinner under passagen genom reningsverket främst beror på nedbrytning, inte på att de avskiljs med slammet.

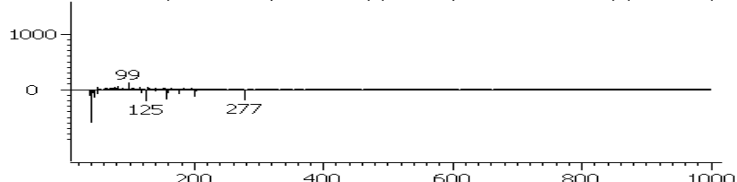
Ödet för individuella OP kan förklaras utifrån deras egenskaper. Klorerade OP har låg till moderat löslighet i vatten (0,01 – 7 g/l) samt hög stabilitet och kan därför passera reningsverket i stort sett opåverkade. Även TBEP har moderat vattenlöslighet (1 g/l), men något lägre stabilitet och degraderas i något större utsträckning jämfört med TCPP. TPP däremot har låg vattenlöslighet (0,002 g/l) och medelhög stabilitet - andelen av denna är högre i slam och behandlingsresultatet lite bättre. De alifatiska organofosfaterna TMP och TBP är lättnedbrytbara och uppvisar ett bättre behandlingsresultat.



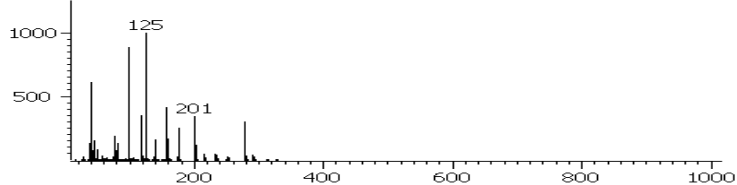
Peak True - sample "Library Search", peak 1, at 0 seconds (Spec # 0)



Peak True - sample "Library Search", peak 1, at 0 seconds (Spec # 0) vs.

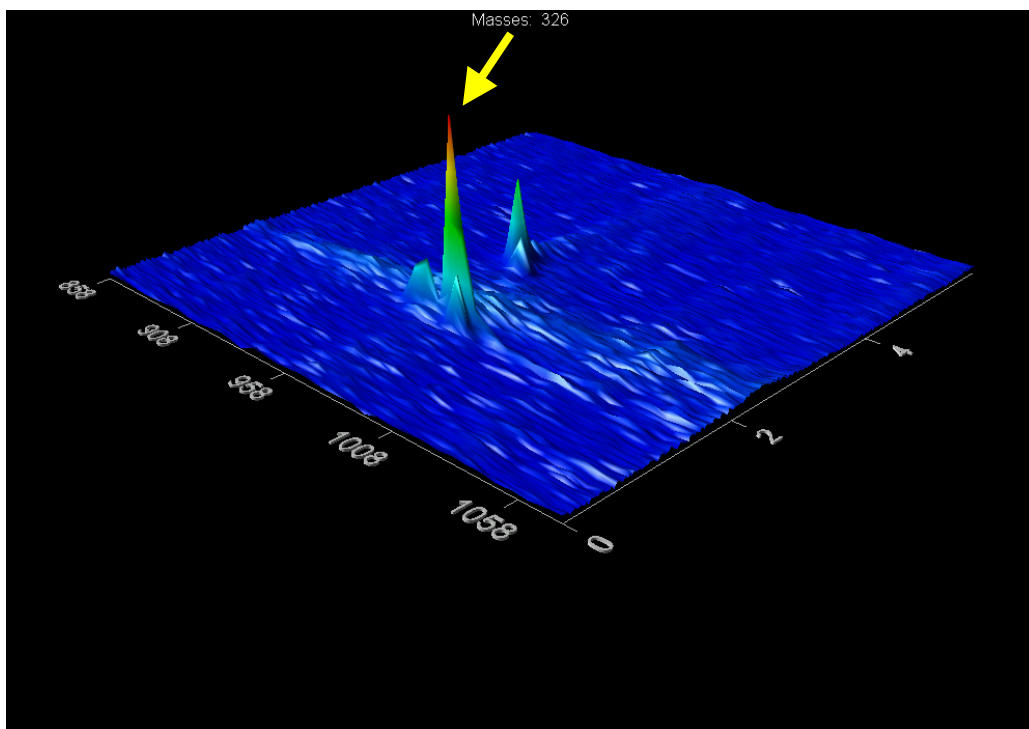


Library Hit - similarity 837, "2-Propanol, 1-chloro-, phosphate (3:1)"

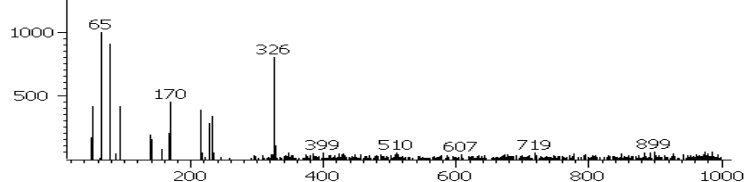


Figur 10. Identifiering av TCPF i slam från Ryaverket. Identifieringen bygger på att de båda retentionstider som erhålls från GC×GC (ovan) samt MS spektra (nedan) överensstämmer med TCPF.

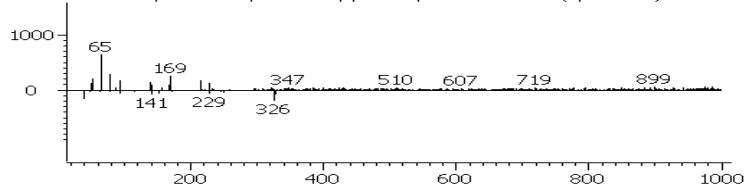
Figure 10. Identification of TCPF in sludge based on GC×GC retention times (top) and MS spectra.



Peak True - sample "Library Search", peak 1, at 0 seconds (Spec # 0)



Peak True - sample "Library Search", peak 1, at 0 seconds (Spec # 0) vs. Library



Library Hit - similarity 905, "Triphenyl phosphate"

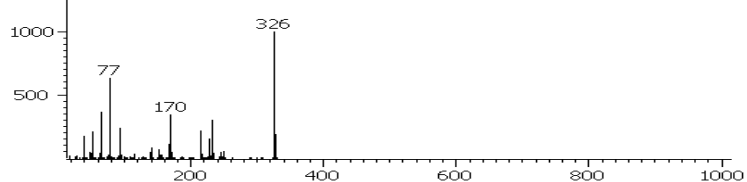


Figure 11. Identifiering av TPP i slam från Ryaverket. Identifieringen bygger på att de båda retentionstider som erhålls från GC×GC (ovan) samt MS spektra (nedan) överensstämmer med TCPP.

Figure 11. Identification of TPP in sludge based on GC×GC retention times (top) and MS spectra.

Slutsatser och förslag

Det råder stora variationer vad gäller individuella koncentrationer och totalkoncentrationer, av organofosfater i inomhusmiljö (tabell 2). Men sammanfattningsvis verkar förekomsten och fördelningen i de flesta fall avspejla de material och produkter som finns i lokalen. Exempelvis verkar PVC-golv och bonvax utgöra den största källan till TBEP i inomhusmiljöer medan ljuddämpande takplattor och väggbeklädnad utgör källor för TCEP. De främsta källorna för TCPP och TDCPP synes vara möbelstopning. Dessa föreningar kan nå utomhusmiljöer genom olika processer, t.ex ventilation, avloppsvatten vid våtskurning och deponering av använda dammsugarpåsar.

Resultaten från denna studie är jämförbara med andra studier där organofosfater i luft och damm analyserats (Carlsson et al. 1997; Hansen et al. 2001; Ingerowski et al. 2001; Otake et al. 2001). Ingerowski uppmätte så höga halter av TCEP som 6000 ng/m³ i en skolbyggnad. Generellt tenderar offentliga byggnader att ha högre koncentrationer av OP, både i luft och damm. Det kan bero på att en del av dessa lokaler har högre restriktioner vad gäller brandsäkerhet, detta syns mest tydligt i provet från fängelset.

Det är logiskt att tro att emissionen av OP skulle vara högre ju nyare materialet eller produkten är. Det har också bevisats i en studie av Carlsson et. al (2000), där emissionen av TPP från nya datorer mättes. Studien visade att emissionen minskade fort de första dagarna för att sedan plana ut. Efter 10 dagar hade emissionen minskat med 66 % . Variationen av halter mellan individuella OP i jämförbara miljöer är därför även beroende av åldern på fastigheten och inredningens standard. Ventilationen spelar förmodligen också en stor roll; ju fler luftbyten i timmen desto lägre halter OP i inomhusluften.

De höga halter som uppmäts i inomhusmiljö och som kan befaras förekomma i fordonskupéer väcker misstankar om att den humana exponeringen kan vara omfattande. Den humanexponeringsstudie som initierats bör kunna visa om det finns någon koppling mellan OP exponering (lufthalter) och halter av OP i kroppsvätskor (blod och urin).

OP från inomhusmiljön når även reningsverken och påträffas i ingående vatten och slam. De halveringstider som påträffats i litteraturen för OPs är relativt korta (dagar till veckor), varför det är lite oväntat att andelen OP som återfinns i utgående vatten är så pass stor. Vidare innebär det att belastningen på närrecipient från reningsverken är högre än väntat. Studier av halter i och effekter på närrecipienten är önskvärda. Speciellt viktigt är detta för närrecipienter med lågt flöde och därmed låg utspädning. Även i slam är halterna av OP relativt höga. De återfinns i nivåer jämförbara med andra kända slamföroreningar, t.ex. fenantren. De OP som finns i slammet sprids vidare till miljön i samband med att reningsverksslam används som jordförbättringsmedel. Av den anledningen är det aktuellt att studera effekter av OP på jordlevande organismer.

Även fordonstrafik verkar vara en betydande källa till OP i miljön. Speciellt alarmerande är de halter av TBP, TPP och TCP som uppmätts i snö från en flygplats. Under våren är det stor risk för att betydande mängder transporteras till närrecipienten via smältvatten. Halterna i smältvattnet (25 µg TBP/l) från de studerade proven var inte så långt under (ca. 100 ggr) rapporterade effektnivåer (10 mg TBP/l) (Sasaki K, et al. 1981). Den rapporterade effekten rörde akut toxicitet i fisk (LD₅₀). Det är inte otänkbart att andra (icke-letala) effekter kan uppstå vid lägre halter.

Det kan också tänkas att servicepersonal som arbetar vid flygplatser kan utsättas för en betydande yrkesmässig OP exponering. Preliminära analyser av prover insamlade med portabla luftprovtagare tyder på detta. Det blir därför viktigt att slutföra studien på luftproven och de tillhörande blod- och urinproven samt följa upp resultaten om så krävs.

Ej slutförda studier

Humanprover

Exponeringsstudie med syfte att undersöka om det finns någon korrelation mellan halter av organofosfater i luft och eventuella halter i blod och urin. Olika yrkesgrupper har fått bära personburna luftprovtagare under en arbetsdag. I anslutning till detta har de även lämnat blod- och urinprov. Luftproven är analyserade och blod- och urinproven är skickade till Analytisk kemi, Stockholms universitet för analys. Resultaten kommer att rapporteras till Naturvårdsverket och publiceras i vetenskaplig litteratur.

Biologiska prover

Prover på fisk (aborre och röding) från bl.a Jämtland, Gävleborg och Kronobergs län finns insamlade och kommer att analyseras under våren 2005. Resultaten kommer att rapporteras till Naturvårdsverket och publiceras i vetenskaplig litteratur.

Resultatspridning

Publikationer

Haglund P. 2000. Fosforbaserade flamskyddsmedel – Behov av screening av halter i svensk miljö?

Marklund A, Andersson B and Haglund P. 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere* 53:1137-1146.

Marklund A, Andersson, B, and Haglund, P. 2003. The distribution of organophosphorus compounds in various indoor environments. *Organohalogen Compounds* 62:367-370.

Marklund A, Andersson B and Haglund P. 2005. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow. 39 (10): 3555-3562.

Marklund A, Andersson B and Haglund P. 2005. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments. *Journal of Environmental Monitoring* 7:814-819.

Marklund A, Andersson B and Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. Accepted in 2005-07-28 in *Environmental Science & Technology*.

Presentationer vid konferenser

Marklund A, Andersson B and Haglund P. 2003. Organophosphorus compounds in indoor environments. Posterpresentation, Dioxin 2003, Boston, USA, 2003-08-27.

Marklund A, Andersson B and Haglund P. 2004. Organophosphorus flameretardants and plasticizers in snow from northern Sweden. Muntlig presentation, 9th FECS Conference and 2nd SFC meeting, Bordeaux, Frankrike, 2004-08-31.

Litteraturförteckning

Barashkov O.K, Barshtein R.S, Bil V.S, Kavun M.S, Lykov V.N, Ryzhakova L.V, 1987. Fire resistance and freeze resistance of PVC composites containing plasticizer mixtures [Abstract]. Plast. Massy 5, 61-62.

Bayer AG Phosphorus Chemicals. Produktdatablad Tri-isobutyl phosphate (TiBP) <http://phosphor-chemikalien.de/P/download/Phosphorchemikalien_e/TiBP_e.pdf> [22 december 2004] Leverkusen, Tyskland.

Carlsson H, Nilsson U, Becker G, Östman C. 1997. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence. Environmental Science & Technology 31:2931-2936.

Carlsson H, Nilsson U, Östman C. 2000. Video display units: An emission source of the contact allergenic flame retardant triphenyl phosphate in the indoor environment. Environmental Science & Technology 34:3885-3889.

ECB, European Chemicals Bureau. IUCLID CD-ROM, International Uniform Chemical Information Database. 2nd ed. 2000. European Communities. Ispra, Italien.

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. European Chemicals Bureau.

European Commision. 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. European Chemicals Bureau.

Hansen D, Volland G, Krause G, Zoltzer D. 2001. Determination and occurrence of phosphororganic compounds (POV) in dust and indoor air. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 61:13-17.

Hartmann P.C, Burgi D, Giger W. 2004. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. Chemosphere 57, 781-787.

KemI. Kemikalieinspektionens produktregister. Personlig kommunikation, 2002.

Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. 2001. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment - An inter-laboratory exposure study. Indoor Air 11:145-149.

Marklund A, Andersson B, Haglund P. 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere* 53:1137-1146.

Marklund A, Andersson B, Haglund P. 2005. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow samples. *Environmental Science & Technology* 39: 3555-3562.

National Toxicology Program. 2002a. Chemical Repository Database. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem7/Radian78-42-2.html> [11 April 2002]

National Toxicology Program. 2002b. Chemical Repository Database. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem1/Radian140-08-9.html> [11 April 2002]

National Toxicology Program. 2002c. Chemical Repository Database. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem5/Radian512-56-1.html> [11 April 2002]

National Toxicology Program. 2002d. Chemical Repository Database. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem1/Radian1241-94-7.html> [11 April 2002]

Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y. 2001. Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC- MS and GC-FPD. *Environmental Science & Technology* 35:3099-3102.

Osberhaus R, Blum H. 1977. Use of alkane diphosphonic acid esters as deodorants. Patent No. DE 2607225 1976-2607225. Tyskland.

Sasaki K, Takeda M, Uchiyama M. 1981. Toxicity, Absorption and Elimination of Phosphoric Acid Triesters by Killifish and Goldfish. *Bulletine of Environmental Contamination and Toxicology* 27, 775-782.

Westrop N. EFRA, the European Flame Retardant Association. Personlig kontakt. 2002 och 2004.

WHO. 1990. Tricresyl Phosphate, Environmental Health Criteria 110. World Health Organization. Geneve

WHO. 1991a. Tributyl Phosphate, Environmental Health Criteria 112. World Health Organization. Geneve.

WHO. 1991b. Triphenyl Phosphate, Environmental Health Criteria 111. World Health Organization. Geneve.

WHO. 1998. Flame Retardants: Tris(chloropropyl) Phosphate and Tris(2-chloroethyl) Phosphate, Environmental Health Criteria 209. World Health Organization. Geneve.

WHO. 2000. Flame Retardants: Tris(2-butoxyethyl) Phosphate, Tris(2-ethylhexyl) Phosphate and Tetrakis(hydroxymethyl) Phosphonium Salts, Environmental Health Criteria 218. World Health Organization. Geneve.