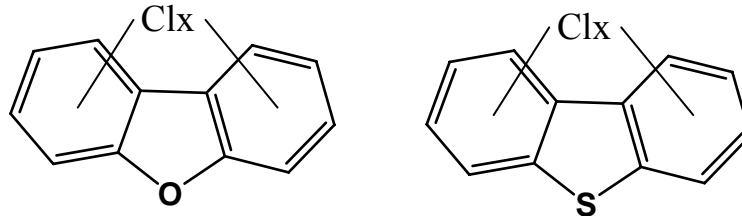




## Valet och teoretisk genomgång

### Orsaker till val av ämnet:

PCDBT är av intresse eftersom de har stora likheter med polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner (PCDD/F) vilka ofta benämns ”dioxiner”, se *Figur 1*. Båda är plana kloraromatiska ämnen och PCDBT misstänks därför vara persistenta, bioaccumulerande ämnen med dioxinlika biologiska effekter.



*Figur 1: Strukturformler för polyklorerade dibensofuraner (vänster) och dibenzotiofener (höger).*

Studien har fokuserats på att finna och dimensionera källor till PCDBT och på att undersöka dess förekomst i biota och livsmedel/foder. Resultaten har sammanfattats i *Tabell 1* som kvoter mot PCDD/F. Generellt utgör PCDBT några få procent av PCDD/F halterna i de flesta proverna.

### Ämnets användning:

Industriell användning saknas.

### Huvudsakliga källor och typ av spridning:

Sedan tidigare vet man att PCDBT bildas vid förbränning och olika typer av högtemperaturprocesser, men även vid cellulosaproduktion och framställning av klorfenolpreparat.

### PNEC-värden för mest troliga matriser:

PNEC-värden saknas.

### Undersökningens huvudsakliga syfte:

Screening av källor till och nivåer av PCDBT i Svensk miljö.

## Mätstudien

### Utförda analyser:

Analyserna har utförts av Umeå universitet under 2005/2006. De flesta prover som använts i denna studie är arkivprover som tidigare analyserats för PCDD/F. Efter analys har de förvarats i frys. Eftersom PCDBT är stabila föreningar är det inte sannolikt att halterna förändrats under lagringen.

Förbrännings- och snöprover kommer främst från miljökemis forskningsverksamhet. De förstnämnda har främst genererats med hjälp av en pilotreaktor (en nedskalad modell av en fullstor anläggning) men några prover har även tagits från fullskaleanläggningar. Jordprover har insamlats från förorenade markområden i Västerbotten inom ramen för Marksanering-centrum Norrs verksamhet. Prover av reningsverksslam härrör från NVs ordinarie provtagningar för provbankning av slam. Sediment-, biota- livsmedels- och foderprover slutligen har insamlats inom ramen för screening- och monitoringprojekt initierade av Naturvårdsverket, Livsmedelsverket eller Statens veterinärmedicinska anstalt. *Tabell 1* ger en översikt över analyserade prover. Resultaten beskrivs mer ingående följande avsnitt.

Provtyp	Antal	Provtagningsår
Sopförbränning, pilotreaktor	12	2002
Sopförbränning, fullskala	5	2004
Stålverk	2	2005
Jord	6	2005
Deposition (snö)	3	2004
Sediment	15	2005
Reningsverksslam	7	2005
Biota, foder, livsmedel (18)	18	2002-2005*

Tabell 1: Översikt över utförda analyser. \* Ett laxprov från 1991.

PCDBT och PCDD/F är strukturellt så lika att de uppför sig på samma sätt vid extraktion och provupprening. Proverna extraherades och upparbetades därför på samma sätt som för PCDD/F analys. De analyserades sedan med gaskromatografi – högupplösnade mass spektrometri (GC-HRMS) med elektronstötsjonisation. För att separera PCDD från PCDBT krävs en högre upplösning än som normalt används vid dioxinanalys. Därför justerades upplösningen till  $\geq 20\ 000$ . Det ska räcka för en 95% MS separation av PCDBT och PCDD med 1-5 klor. För motsvarande separation av övriga skulle det krävas en upplösning av 20 000 till 25000 beroende på kloreringsgrad. Lyckligtvis är dessa högklorerade PCDBT fullständigt gaskromatografiskt separerade från PCDD med motsvarande kloreringsgrad. Selektiv jonregistrering (SIR) användes för att öka känsligheten, och för att ytterligare öka känsligheten tidssegmenterades mätningen i åtta tidsfönster – en för varje PCDBT homolognivå (kloreringsgrad).

För en positiv identifiering av PCDBT krävdes att provkomponenterna hade en gaskromatografisk retentionstid inom det PCDBT tidsfönster som fastställts med hjälp av en kvalitativ PCDBT standard som innehåller en komplex blandning av mono- till oktaclordibenso-tiofener. Vidare får isotopförhållandet mellan den kvantifierings- och kvalificeringsjon som används avvika maximalt 10% från det teoretiska. Slutligen måste tillhörande blankprov vara fri från signal i det aktuella området eller så måste signalens intensitet vara försumbar i förhållande till provkomponenternas.

PCDBT kvantifiering utfördes med isotoputspädningsteknik och en 2,3,7,8-tetraklordibensotiofen standard. Samma molära respons förutsattes.  $^{13}\text{C}_{12}$ -märkta PCDD tillsattes proverna före extraktion. En isotopmärkt PCDD med ett klor mer än de aktuella PCDBT valdes eftersom dessa kommer ut ur GC systemet samtidigt. I vissa fall hade enbart tetra-oktaCDD internstandarder tillsatts. Därför kvantifierades mono-triCDBT mot  $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCDD.

## Resultat av screeningstudien

De viktigaste resultaten av screeningstudien har sammanfattats i Tabell 2. Resultaten har uttrycks som halt relative PCDD/F för att underlätta jämförelse av dessa närbesläktade ämnesklasser. Resultaten för de olika provtyperna diskuteras mer i detalj i följande stycken.

Provtyp (antal)	$\Sigma$ PCDBT / $\Sigma$ PCDD/F (intervall)	$\Sigma$ PCDBT / PCDD/F- TEQ (intervall)	$\Sigma$ PCDBT / PCDD/F- TEQ (median)
Sopförbränning (3)	0.009 – 0.07	0.40 – 1.2	0.52
Stålverk (2)	1.6 – 2.7	220 – 280	>220
Snödeposition (3)	0.14 – 0.18	7.9 – 8.7	8.6
Sediment (5)	–	1.6 – 8.9	5.4
Jord (6)	–	0.03 – 6.3	1.3
Reningsverksslam (7)	–	7.2 – 14	9.6
Biota, foder, livsmedel (18)	0.008 – 4.0	0.02 – 25	0.50

Tabell 2: Sammanfattning av de viktigaste resultaten uttryckt som halter av PCDBT relativt PCDD/F.

## Förbränningsprover

Resultaten från analys av förbränningsprover sammanfattas i Tabell 3 och Figur 2.

Prover	Halt PCDBT med respektive kloreringsgrad								Totalhalter		
	1	2	3	4	5	6	7	8	Sum PCDBT	Sum PCDDF	PCDDF- TEQ
<b>Pilotreaktor</b>											
Gasol	ND	260	1000	4000	1700	410	420	17	7800	210000	5500
0.05%S, 280C	2800	290	2500	19000	8600	4400	4500	490	43000	1400000	34000
0.05%S, 330C	2100	140	720	4200	1500	740	770	67	10000	580000	13000
0.05%S, 830C	ND	ND	34	200	ND	31	32	5	300	17000	250
0.23%S, 280C	260	49	2200	10000	4700	2000	2100	170	22000	590000	14000
0.23%S, 330C	270	98	730	2300	700	140	140	12	4400	70000	1600
0.23%S, 830C	ND	ND	35	270	78	68	69	22	540	20000	360
0.39%S, 280C	2900	1100	16000	47000	14000	2900	3000	160	87000	740000	18400
0.39%S, 330C	140	700	3200	10000	3400	700	720	30	19000	180000	4500
0.39%S, 830C	ND	ND	81	350	130	54	56	5	670	10000	130
Referens, SO <sub>2</sub>	2100	1200	480	590	210	33	34	6	4700	28600	540
SO <sub>2</sub> tillsats	12000	1100	250	280	110	35	36	4	13000	12000	190
<b>Fullskala</b>											
PVC lite	520	420	780	1800	420	45	46	4	4000	460000	10000
PVC	780	750	1400	3500	880	66	68	5	7400	680000	18000
Däck	1000	1600	3400	7300	1400	78	80	3	15000	710000	17000
PVC + däck	950	1000	2400	7000	1800	140	150	5	13000	200000	11000
Referens	650	750	1400	4100	1100	120	120	11	8400	270000	16000
Stålverk, prov 1	59	4	1	1	ND	ND	ND	ND	65	41	0.3
Stålverk, prov 2	3500	620	110	31	2	ND	ND	ND	4200	1600	15

Tabell 3: Sammanfattning av resultat från förbränningsförsök. Enhet: pg/m<sup>3</sup> torr gas, 10% CO<sub>2</sub>.

### **Pilotreaktor**

I kontrollerade förbränningsförsök studerades PCDBT bildningens beroende av temperatur respektive bränslets svavelhalt. Halterna ökade med minskande rökstemperatur, vilket tyder på sekundär bildning i avsvältningszonen (*Figur 2, övre*). Resultaten avseende svavelhalt är mer svårtolkade. Högst halter påvisade efter förbränning av bränslet med högst svavelhalt (0.39%), men det bildades mer PCDBT med lågsvavelbränslet (0.05%) än med bränslet med medelhög svavelhalt (0.23%). Trenden för PCDD/F är den motsatta – halterna minskar med ökande svavelhalt i bränslet. Detta har noterats tidigare och svaveltillsatser har nämnts som ett sätt att sänka PCDD/F emissionerna (se fullskaleförsök nedan).

Likheter hos homologprofilerna för de båda substansklasserna tyder på att de bildas på liknade sätt. Det bildades dock relativt sett mindre PCDBT vid den högsta temperaturen vilket skulle kunna tyda på att PCDBT är mindre stabila än PCDD/F vid höga temperaturer, vilket stämmer med vad man förväntar sig eftersom svavel-kol bindningen är svagare än syre-kol bindningen.

Generellt bildades betydligt lägre totalhalter PCDBT än PCDD/F. Kvoten varierar mellan 0.3% och 3% (*Figur 2, nedre*). I verkligheten är kvoten ännu mindre eftersom endast PCDD/F med fyra eller fler klor ingår i total-summan PCDD/F medan samtliga PCDBT ingår i den totalsumman. Det öppnar onekligen möjligheter. Om bränslets svavelhalt kan öka utan att SO<sub>2</sub>-utsläppen blir för höga skulle den totala PCDBT/dioxin-bildningen kunna minskas.

Ett försök där gasformig SO<sub>2</sub> tillfördes rökgaserna (S:Cl förhållande 4:1) styrkte denna hypotes. Den totala PCDD/F bildningen halverades och PCDBT bildningen fördubblades. Totalt sett minskade PCDD/F emissionerna mer än PCDBT emissionerna ökade eftersom PCDD/F halterna var högre.

Resultaten är alltså lovande men det är viktigt att inte dra för stora växlar på de relativt få experiment som genomförts.

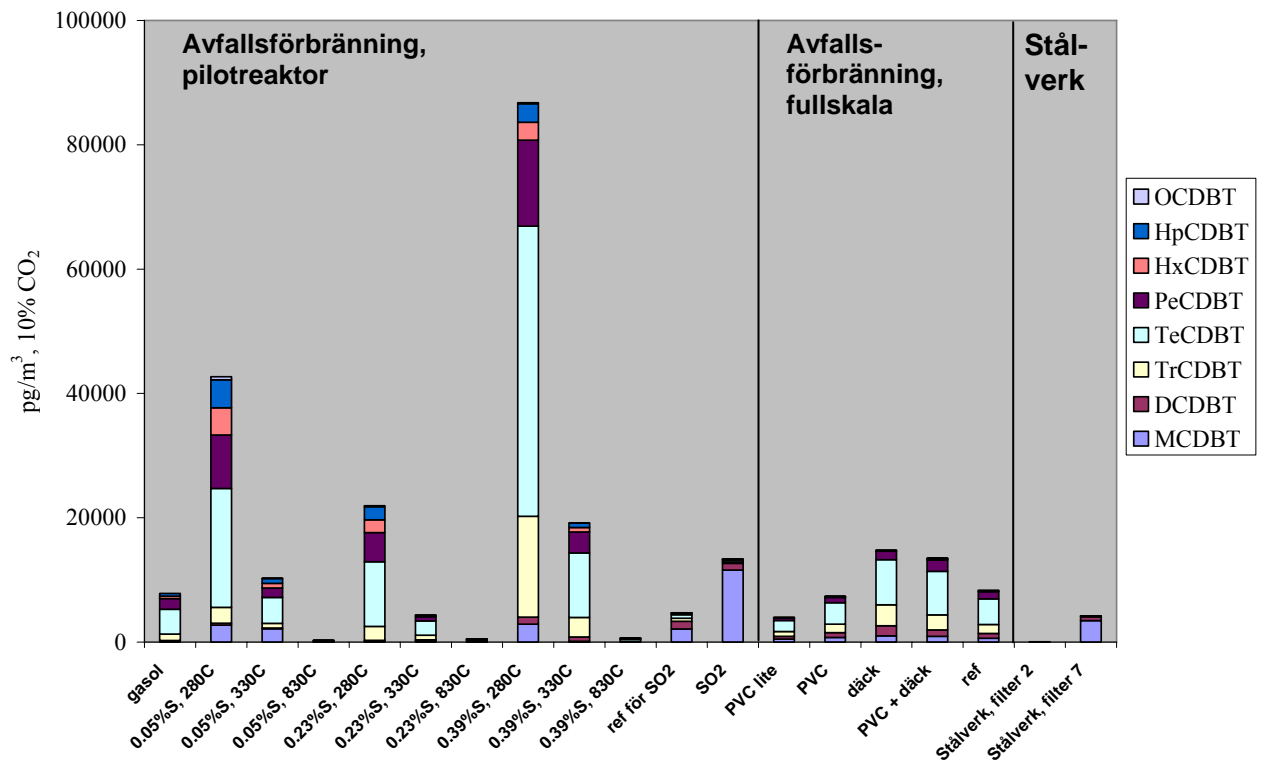
### **Fullskaleförsök**

Modellförsöken visade att klor/svavelkvoten (Cl/S) påverkar PCDD/F bildningen (se ovan). En hög Cl/S-kvot ökade dioxinbildningen, medan en låg ökade PCDBT bildningen. För att studera om detta stämmer i fullstora anläggningar sameldades sopor med extra PVC plast respektive gummidäck (som är rika på svavel) eller en blandning av båda (*Figur 2, övre*). Resultaten tyder på att PCDD/F bildningen är kopplad till Cl/S-kvoten. Med tillsats av PVC ökar bildningen och med tillasts av däck minskar den.

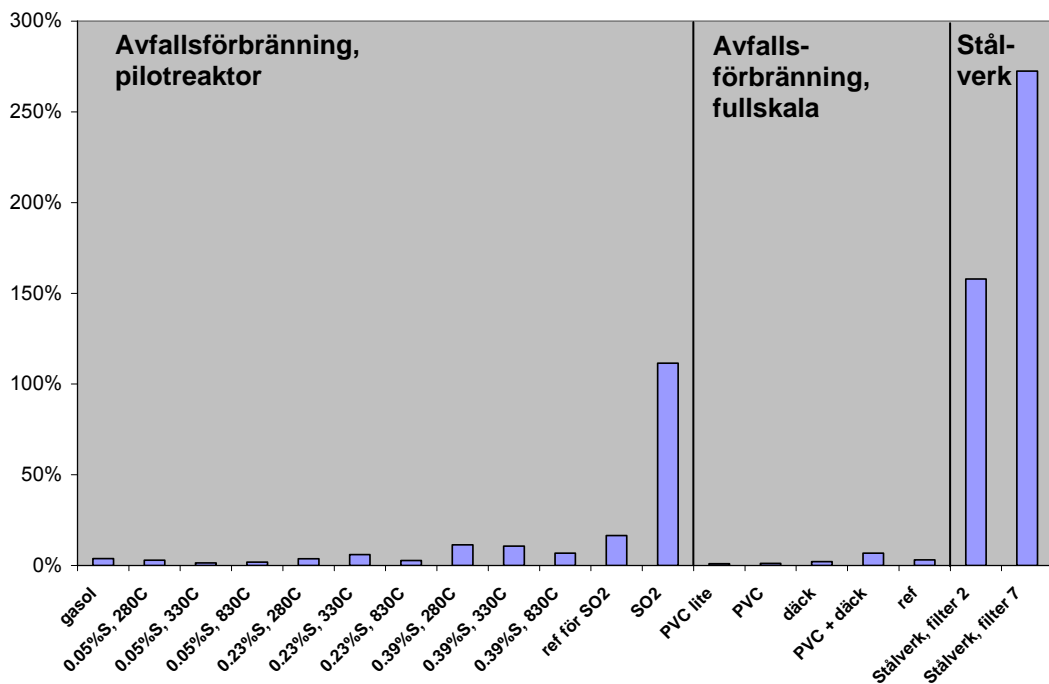
Något förvånande bildades båda mindre PCDBT och PCDD/F vid sameldning av PVC-plast och däck jämfört med förbränning av enbart däck. Det kan eventuellt bero på att förbränningen blev sämre under dessa förhållanden. En förhöjd kolmonoxidhalt observerades vilket tyder på dålig förbränning.

Den högsta högst kvoten mellan PCDBT och PCDD/F kvotuppmättes i rökgas från ett stålverk. Det bör dock poängteras att dessa prover även innehöll en större andel lågklorerade PCDBT (mindre än 4 klor) och att motsvarande lågklorerade PCDD/F inte inkluderats i mätningarna. Vidare att PCDBT halterna inte är speciellt höga.

Notabelt är dock att höga PCDBT halter har uppmätts i rökgas från aluminiumsmältverk (50 000 till 100 000 pg/m<sup>3</sup> torrgas) (1). Det kan alltså finnas anledning att undersöka emissionerna från fler primära och sekundära metallurgiska processer och då speciellt sådana som involverar metallåtervinning.



**Σ PCDBT vs. Σ PCDDF**



Figur 2: PCDBT halter (övre) och kvot mellan PCDBT och PCDD/F (nedre) i rökgaser från en pilotreaktor (labförsök), fullskalig avfallsförbränning och ett stålverk.

## Jordprover

Resultaten från analys av jordprover sammanfattas i *Tabell 4* och *Figur 3*.

Prover	Verksamhet	Halt PCDBT med respektive kloreringsgrad								Totalhalter	
		1	2	3	4	5	6	7	8	Sum PCDBT	PCDDF TEQ
Sikeå	Impregnering	ND	ND	ND	ND	ND	180	190	26	400	4900
Skellefteå	Impregnering	ND	ND	1	4	ND	ND	ND	ND	5	170
Byske	Impregnering	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15000
EKA	Klor-alkali	120	280	340	590	110	4	4	1	1400	230
Uruguay 1	Kabelbränning	380	160	110	260	80	10	10	ND	1000	380
Uruguay 2	Kabelbränning	3000	1300	720	1000	240	32	33	5	6300	1700

Tabell 4: PCDBT- och PCDD/F-halter (pg/g torrsvikt) i jordprover.

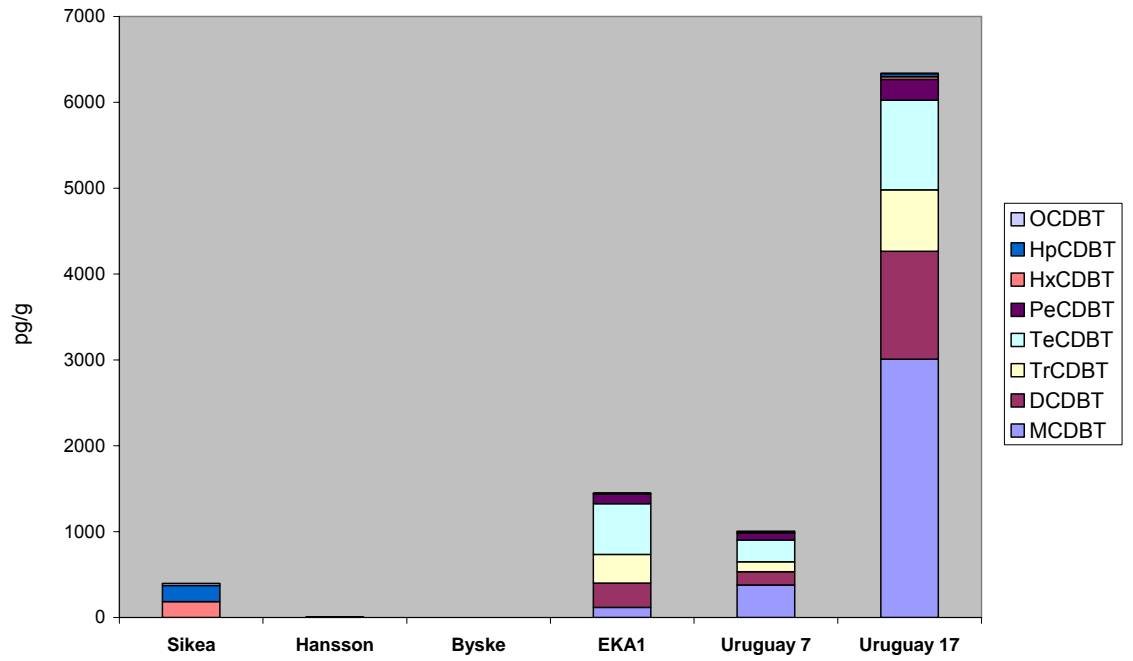
Relativt höga PCDD/F-halter, men låga PCDBT-halter, uppmättes i jordprover från virkesimpregneringsanläggningar där klorfenolpreparat använts (Sikeå, Skellefteå (Hanssons såg) och Byske).

Vid träimpregneringsanläggningarna i Sikeå och Skellefteå har vattenbaserade tetraklorfenolpreparat använts, medan ett petroleumbaserat preparat (troligen BP-hylosan) använts i Byske. Resultaten tyder på att BP-hylosan inte innehöll någon PCDBT. Däremot är det känt att åtminstone ett vattenbaserat klorfenolpreparat (Ky-5) innehållit PCDBT (2) vilket skulle kunna förklara förekomsten av PCDBT i Sikeå-provet.

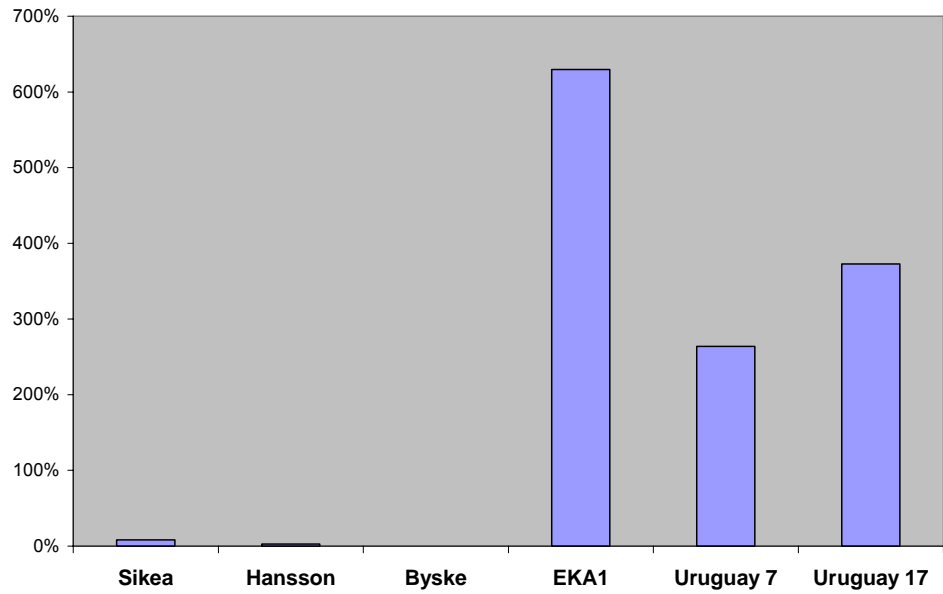
Jord från Bohus EKAs kloralkalifabrik innehåller mer PCDBT. Halterna av PCDD/F är dock ännu högre. TEQ-värdena för PCDD/F är i samma storleksordning som totalhalten av alla PCDBT – och en betydande del av dessa är lågklorerade. Källan för PCDD/F har spårats till tidigare användningen av grafitelektroder vid klorgasframställningen. Troligen härrör PCDBT från samma källa.

PCDBT verkar också bildas vid förbränning av kabel och annat skrot för utvinning av koppar. De två jordproverna från Uruguay innehåller lika höga eller till och med högre halter av PCDBT och PCDD/F än EKA-proverna. Dessa förbränningsplatser ligger i eller i nära anslutning till tätbefolkade slumområden och med stor sannolikhet exponeras boende i dessa områden för dessa potentiellt toxiska ämnen. En möjlig förklaring till denna PCDBT bildning kan vara termisk omvandling av PCB som tidigare använts som isolator i vissa kablar. PCB kan i närvaro av svavel omvandlas till PCDBT vid förbränning (3).

Kablar återvinns även i Sverige men under mer kontrollerade former. Det kan dock eventuellt vara motiverat att undersöka luftemissioner och eventuella arbetsmiljöhalter vid smältverk som tar emot denna typ av skrot. Vidare kan man misstänka att PCDBT bildas vid kabelbränder eller okontrollerade bränder i avfallsdeponier.



$\Sigma$ PCDBT / PCDD/F-TEQ

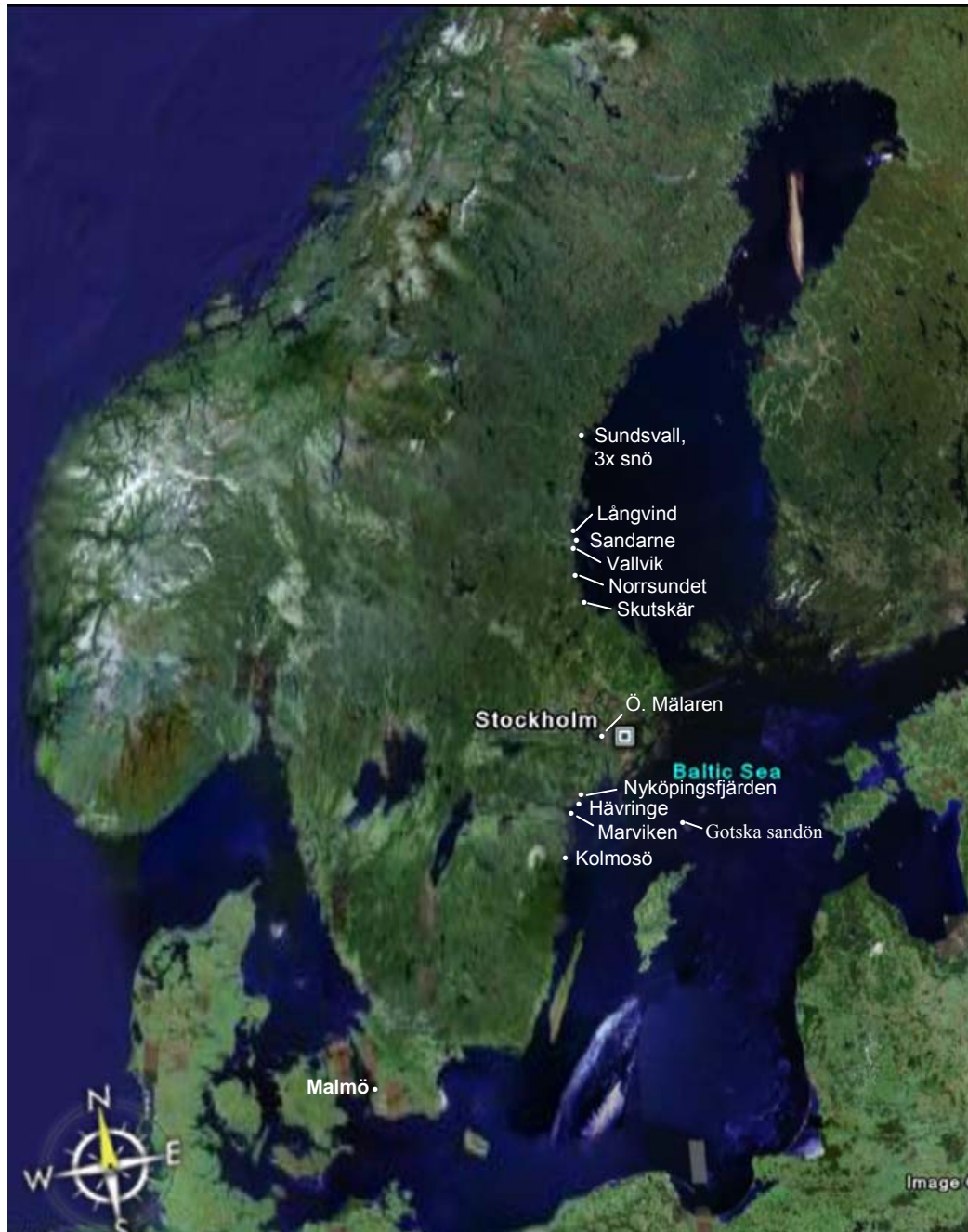


Figur 3: Halter av PCDBT och förhållanden mellan summa PCDBT och PCDD/F-TEQ i jordprover.



### **Depositions- och sedimentprover**

En översikt över provtagningslokalerna ges i *Figur 4*. Snöprover togs i Sundsvallstrakten med avsikt att kunna spåra eventuell påverkan från förbränningskällor. På motsvarande vis togs sedimentprover i Gävlebukten för att spåra eventuell skogsindustriell påverkan. Slutligen togs sediment från tätortsregioner och bakgrundslokaler för att söka spåra eventuell urban påverkan.



*Figur 4: Provtagningslokaler för sediment- och depositionsprover.*

## Depositionsprover (snö)

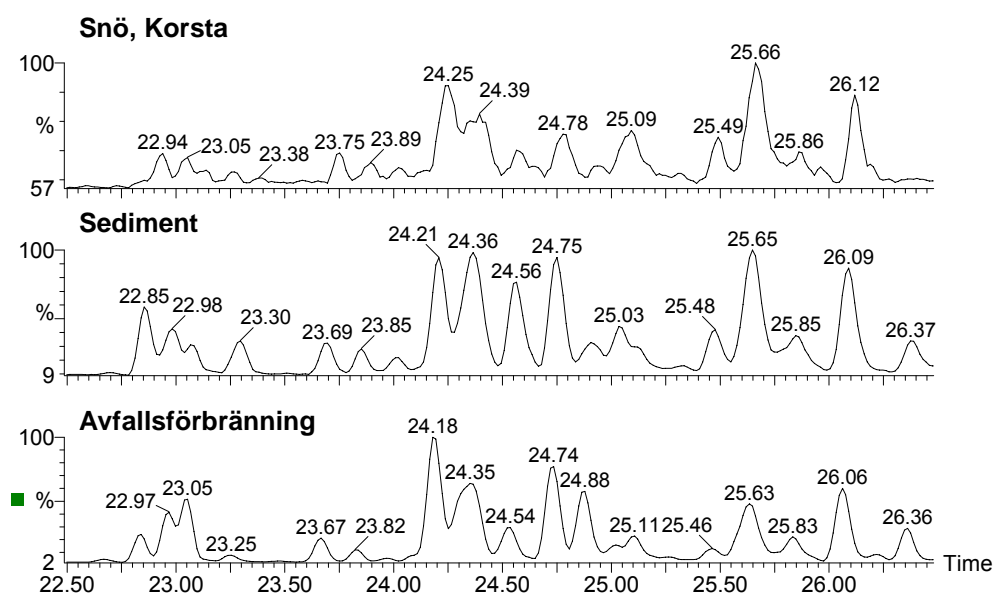
Resultaten från analys av snöprover sammanfattas i *Tabell 5*.

Provlokaler, Snö	Sum PCDBT	Sum PCDDF	$\Sigma$ PCDBT vs. $\Sigma$ PCDDF
Nacka, N. Alnön	190	1190	16%
Bänskås, S. Alnön	160	910	18%
Korsta, Sundsvall	720	5100	14%

Tabell 5: PCDBT- och PCDD/F-halter ( $\text{pg}/\text{m}^2$ ) i snöprover.

Snö från Sundsvall (Korsta) innehåller mer PCDBT än snö från bakgrundslokaler på Alnön utanför Sundsvall (*Tabell 5*). I närheten av provtagningsplatsen i Sundsvall finns metallurgisk industri och en förbränningsanläggning vilket skulle kunna förklara de förhöjda halterna jämfört med referenslokalerna.

Det faktum att de relativa förhållandena mellan olika isomerer (PCDBT mönstret) är likartade i snö från Sundsvall och rökgaser från avfallsprover (*Figur 5*) tyder på att förbränning kan vara en signifikant källa till PCDBT i luftdeposition (snö). Vidare tyder de relativt lika kvoterna mellan PCDBT och PCDD/F på liknande spridningsvägar och stabilitet hos de båda ämnesklasserna.



Figur 5: Jämförelse av GC-MS profiler för tetraklordibenzotiofeners i snö-, sediment- och rökgas- (avfallsförbrännings-) prover.

## Sedimentprover

Resultaten från analys av sedimentprover sammanfattas i *Tabell 6* och *Figur 6*.

Provlokaler, Sediment	Område	Halt PCDBT med respektive kloreringsgrad								Totalhalter	
		1	2	3	4	5	6	7	8	Summa PCDBT	PCDDF TEQ
Skutskär hamn	Industri	32	100	75	69	6.1	5.3	1.9	0.4	290	
Norrsundet hamn	Industri	28	13	10	11	2.5	2.1	0.9	0.3	68	
Vallvik hamn	Industri	15	8.3	6.4	8.2	2.4	2.5	1.9	0.7	45	
Sandarne	Industri	7.0	2.6	1.7	3.8	1.5	1.7	1.2	0.1	20	
Öresund, Malmöregionen	Urbant	22	22	17	37	17	15	15	3.8	150	17
Stockholm, Värtahamnen	Urbant	19	6.2	12	17	6.7	16	9.0	2.0	87	
Stockholm, Östra Mälaren	Urbant	18	11	10	22	6.8	2.4	2.4	0.5	74	46
Stockholm, Södertälje kanal	Urbant	12	3.5	4.4	6.8	1.6	2.4	1.3	0.5	33	
Stockholm, Södertälje ref.	Urbant	4.1	2.6	2.5	4.9	2.0	1.9	1.1	0.3	20	
Nyköpingsfjärden	Urbant	5.8	3.7	1.7	2.9	1.3	1.0	1.1	0.4	18	3.2
Väst Gotska Sandön	Bakgrund	30	27	27	56	20	28	17	5.3	210	
Utanför Kolmosö	Bakgrund	8.8	6.3	3.9	10	4.0	5.5	3.6	1.2	44	
Hävringe	Bakgrund	14	7.5	3.3	5.6	3.1	1.8	1.8	0.2	37	7.0
Marviken, yttre S Bråviken	Bakgrund	6.6	9.9	3.9	5.3	2.2	1.0	1.0	0.3	30	6.4
Långvind	Bakgrund	3.5	1.1	0.3	0.4	ND	0.1	0.1	0.03	5.5	

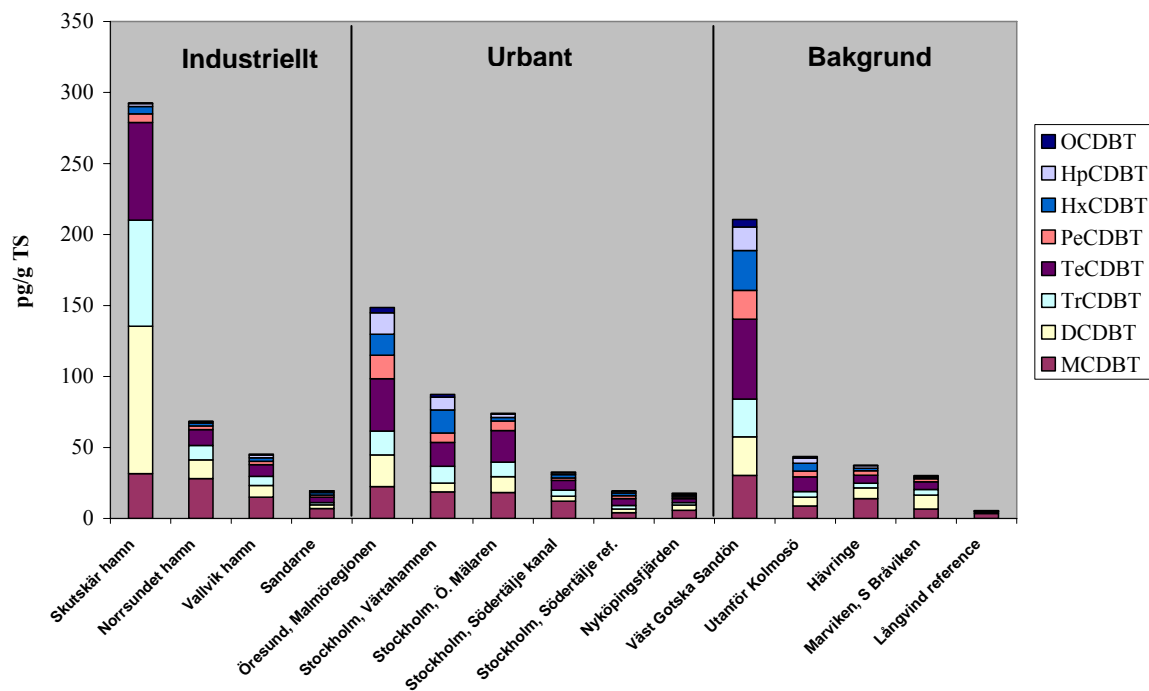
Tabell 6: PCDBT- och PCDD/F-halter (pg/g torrsvikt) i sedimentprover. ND: Ej detekterad.

Något förvånande är PCDBT-halten i ett av bakgrundsproverna lika hög som i de mest förorenade proverna från industriellt påverkade områden (främst från cellulosaindustri) och tätortsområden. Vidare är halterna i övriga bakgrundsprover ofta av samma storleksordning som i de mindre förorenade proverna från industri- och tätortsnära områdena. Det skulle kunna tolkas som att det sker en omfattande spridning (diffus) av PCDBT i miljön.

Förbränning är sannolikt en starkt bidragande källa till PCDBT eftersom de relativa förhållandena mellan de olika isomererna (PCDBT mönstret) är likartade i sediment- och förbränningsprover.

Detta stöds av att PCDBT halterna nära storstäderna Malmö och Stockholm är höga och att halterna avtar med ökande avstånd från Stockholm: Värtahamnen > Östra Mälaren > Södertälje kanal > Södertälje, bakgrund (*Figur 6*).

Vidare verkar det ske en lokal påverkan på PCDBT halterna nära cellulosaindustrierna i Skutskär och Norrsundet och till viss del även Vallvik. Halterna är inte särskilt mycket förhöjda men de relativa förhållandena mellan PCDBT med olika antal klor respektive olika substitutionsmönster (homolog- och isomermönster) i dessa prover skiljer sig från bakgrundsproverna.

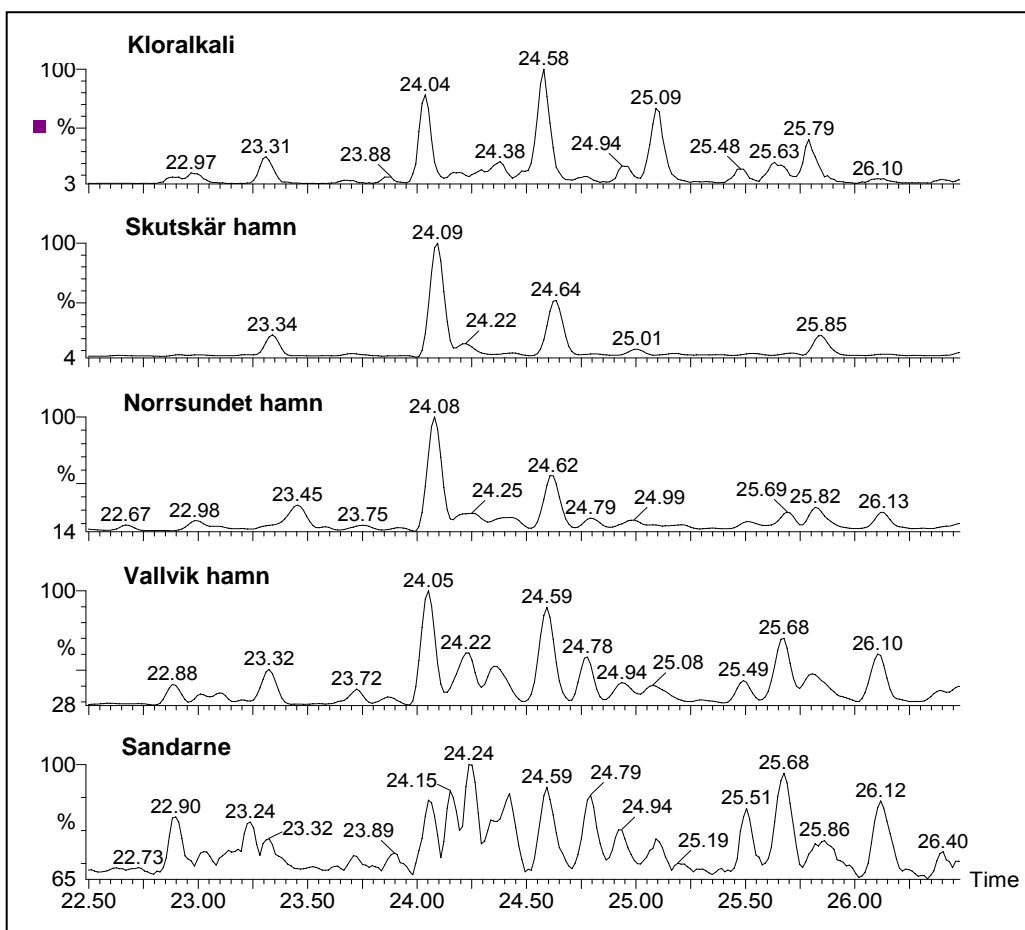


Figur 6: Halter av PCDBT i sedimentprover.

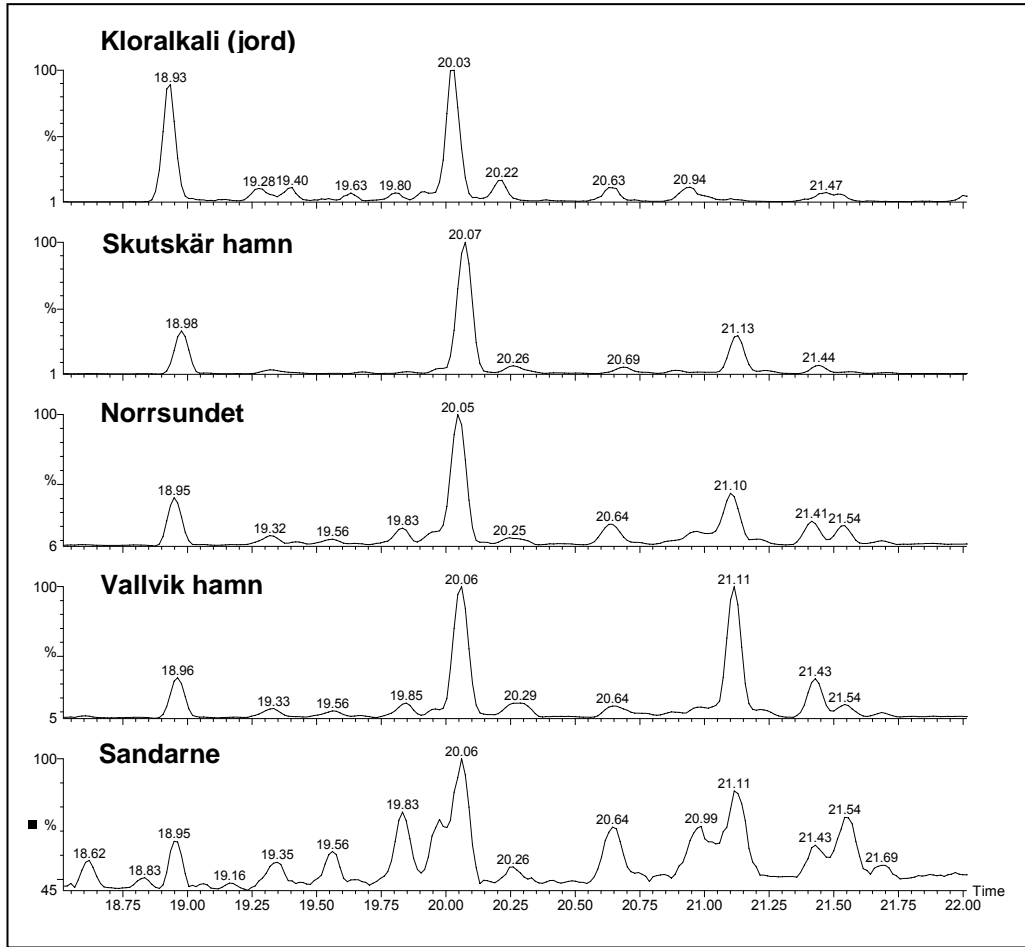
Det tydligaste exemplet är homologprofilen för i sedimentprovet från Skutskärs hamn. Det har men mycket högre andel lågklorerade PCDBT än övriga prover. I något mindre grad gäller detta även provet från Norrundets hamn.

Vid granskning av de individuella isomermönstren visar det sig att några specifika PCDBT var förhöjda jämfört med övriga bakgrundsprover. De senare har ungefär lika halter av samtliga PCDBT isomerer. Detta kan illustreras med *Figur 7* i vilken det är tydligt att de komponenterna som kommer ut ur GC-MS systemet vid framför allt 24.1 och 24.6 minuter, men även 23.3 och 25.8 minuter, dominerar i provet från Skutskärs hamn. Dessa är även förhöjda i proverna från hamnarna i Norrundet och Vallvik.

Källan till dessa ämnen kan tänkas vara klorering av massa eller klorgasframställning. PCDBT isomermönstret i jord från en klor-alkali industri som framställer klorgas (*Figur 7*) innehåller de karakteristiska komponenterna diskuterade ovan. Vidare återfinns två av de tre dominerande triCDBT i denna jord (*Figur 8*). Notabelt är att triCDBT mönstret för sediment från Skutskär är identiskt med det som rapporterats för utgående blekerivatten från en finsk massafabrik med klorgasblekning (4). Det är dock inte säkert att industrierna idag släpper ut PCDBT. Det kan vara rester från tidigare utsläpp som detekteras.



Figur 7: GC-MS profiler för tetraklordibenzotiofener i jord från en klorkalkali industri och sediment tagna utanför cellulosaindustrier och en biproduktfabrik.



Figur 8: GC-MS profiler för triklordibensotofener i jord från en kloralkali industri och sediment tagna utanför cellulosaindustrier och en biproduktfabrik (Sandarne).

## Reningsverksprover

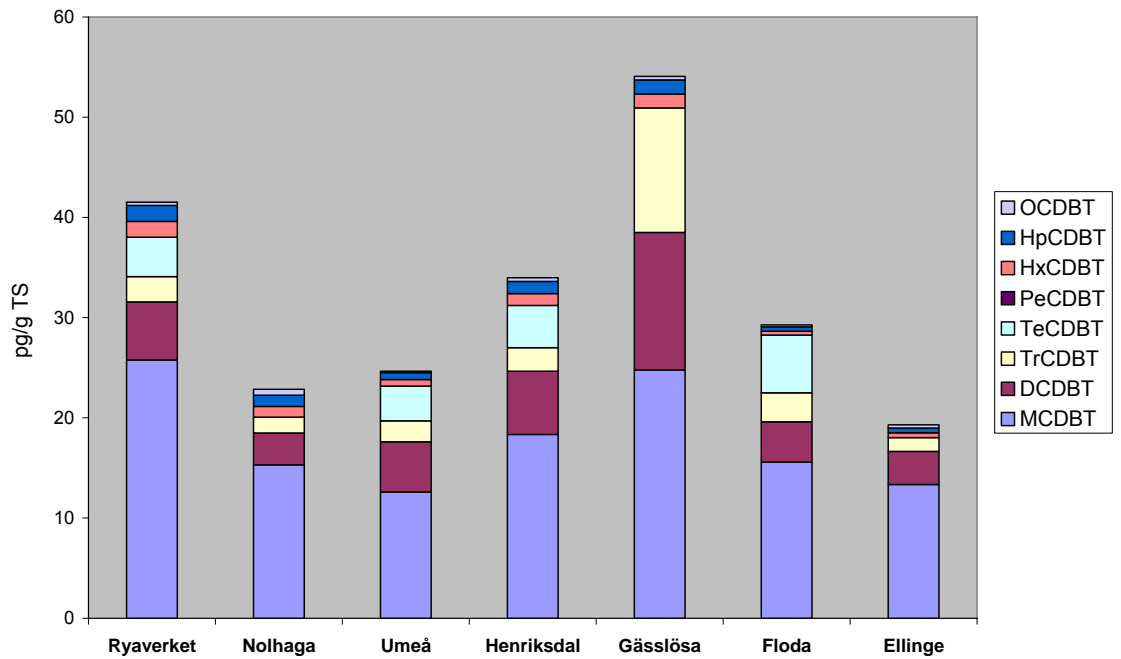
Resultaten från analys av reningsverksprover sammanfattas i *Tabell 7* och *Figur 9*.

Name	Pe.	Aktviteter	Halt PCDBT med respektive kloreringsgrad								Sum PCDBT	PCDD/F TEQ
			1	2	3	4	5	6	7	8		
Göteborg, Ryaverket	605 000	Storstad	26	5.8	2.5	3.9	ND	1.6	1.6	0.3	42	5.8
Alingsås, Nohaga ARV	24 000	Div. industri, stort tvätteri	15	3.2	1.6	ND	ND	1.1	1.1	0.6	23	2.6
Umeå, Öhns ARV	83 000	Stort sjukhus & universitet, lite industri	13	5.0	2.1	3.5	ND	0.7	0.7	0.1	25	2.9
Stockholm, Henriksdal	644 000	Storstad	18	6.3	2.4	4.2	ND	1.2	1.2	0.4	34	2.8
Borås, Gässlösa ARV	110 000	Textilindustri mm.	25	14	12	ND	ND	1.4	1.4	0.4	54	5.7
Floda ARV	9 800	Enbart hushåll	16	4.0	2.9	5.8	ND	0.4	0.4	0.2	29	2.3
Eslöv, Ellinge ARV	126 000	Livsmedels-industri	13	3.3	1.4	ND	ND	0.5	0.5	0.3	19	1.4

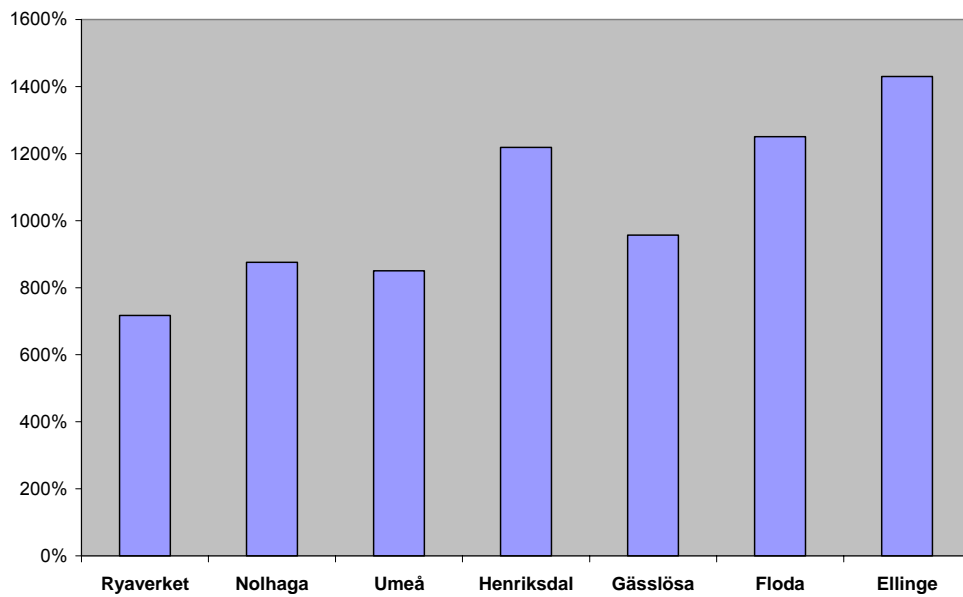
*Tabell 7: PCDBT- och PCDD/F-halter (pg/g torrsvikt) i reningsverksprover. ND: Ej detekterat. Pe. Personekvivalenter.*

Det fanns inte någon koppling mellan storleken på reningsverken och halterna av PCDBT i reningsverksslammet. Halterna var relativt konstanta med merparten av PCDBT-halterna inom intervallet 20 – 40 pg/g torrsvikt (TS). Gässlösa reningsverk hade något högre halt av PCDBT i slammet (54 pg/g TS) och även en avvikande homologprofil (*Figur 9*) med en högre andel lågklorerade dibensotiofener. Orsaken till detta är oklar.

De totala halterna av PCDBT var något högre än motsvarande halt PCDD/F-TEQ. Den totala halten PCDD/F var dock högre (en effekt av att de individuella PCDD/F halterna viktas olika mycket vid beräkning av TEQ).



$\Sigma$ PCDBT / PCDD/F-TEQ



Figur 9: Halter av PCDBT och förhållanden mellan summa PCDBT och PCDD/F-TEQ i stabiliserat slam.



## Biologiska prover

Provtagningsplatserna för de biologiska proverna finns indikerade på kartan i *Figur 10*. Proverna i Gävlebukten valdes för att kunna spåra eventuella utsläpp från cellulosa-industerierna i området eller för att de uppvisade ovanligt höga halter PCDD/F (Bålsen och Västra Banken). Även Sillgrissla från Stora Karlsö och lax från Umeälven inkluderades för sina höga PCDD/F halter. Vidare inkluderades krabba och musslor från Skagerack för att det är väl känt att dessa organismer har svårt att metabolisera (bryta ned) dioxiner och andra POPs. Övriga är referenslokaler (bakgrund).



Figur 10: Provtagningslokaler för de biologiska proverna.

De totala färskviktshalterna av PCDBT är relativt låga (mindre än 4 pg/g färskvikt) i de flesta fisk- och foderprover (*Tabell 9* och *Figur 11*). Något förvånande utgör monoCDBT, som borde vara relativt lätta att metabolisera, en stor del av total-halterna. Detta skulle kunna förklaras av direkt (snabbt) upptag över gälmembran då monoCDBT har relativt god vattenlöslighet. Den halt som detekteras motsvarar då jämviktsnivån mellan upptag och metabolism. Huvuddelen av resterande PCDBT utgörs av tetra- till heptaCDBT vilka troligen tas upp huvudsakligen via föda. Många av dessa saknar liksom 2378-PCDD/F närliggande väten och är därmed blockerade mot den vanligaste typen av metabolism (via epoxidering och konjugering) Detta bidrar troligen till en ökad persistens. Några PCDBT har preliminärt identifierats m.h.a. standard och gaskromatografiska data från litteraturen (*Figur 14-17*).

Högre halter detekterades i krabbsmör och laxmuskel (27 respektive 57 pg/g färskvikt). Laxen har säkerligen högre halter pga biomagnifiering och det faktum att individen provtogs för 15-20 år sedan då halterna ev var högre pga sämre rökgasrening. Krabborna å andra sidan har troligen höga halter pga avsaknaden av metabolism (eller låg metabol aktivitet). PCDBT har även tidigare rapporterats i krabbor (muskel) tagna utanför Värö bruk 1991. Halterna var ca. 200 pg/g färskvikt (5). Betydligt högre halter har rapporterats för krabbor tagna utanför amerikanska cellulosaindustrier under samma tidsperiod (up till 10 000 pg/g) (6).

Om man uttrycker halterna på fettviktsbasis framgår det ännu tydligare att krabborna ackumulerat en betydande mängd PCDBT i sin fettvävnad (*Tabell 10* och *Figur 11*). Även musselprovet innehåller relativt sett mycket PCDBT i fett. Det mönster som påträffas i musslorna är troligen närmast mönstret i det omgivande sedimentet och vattnet. Notabelt är att dessa filtrerare även har tagit upp di- och triklordibensotiofener.

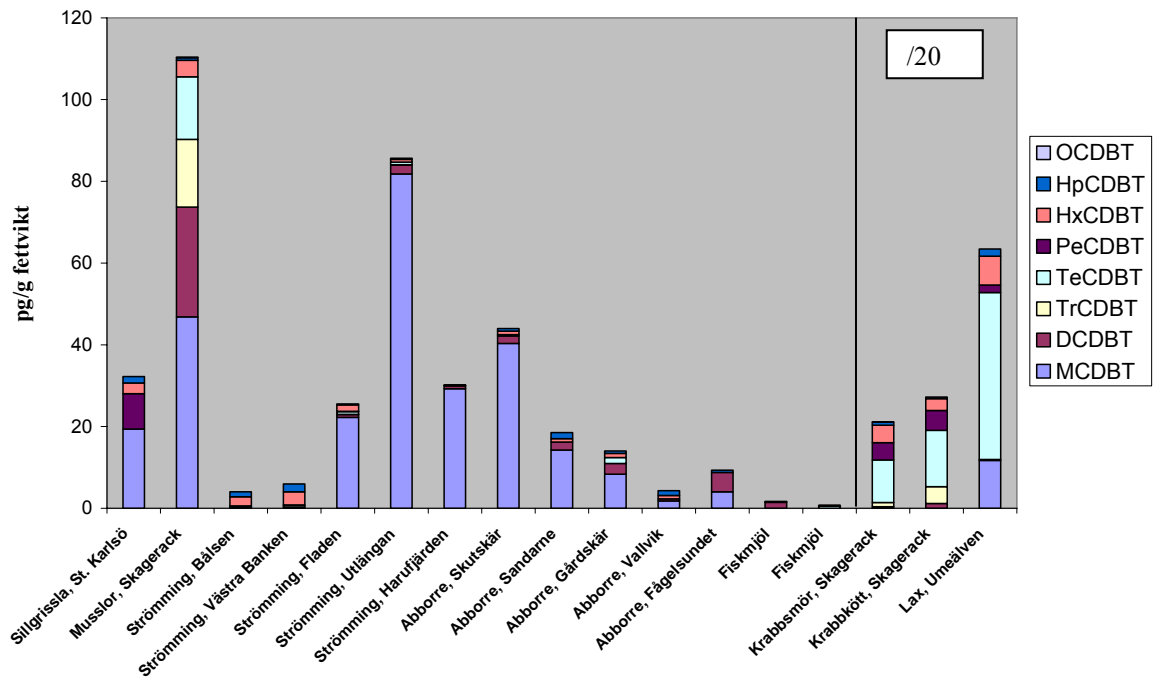
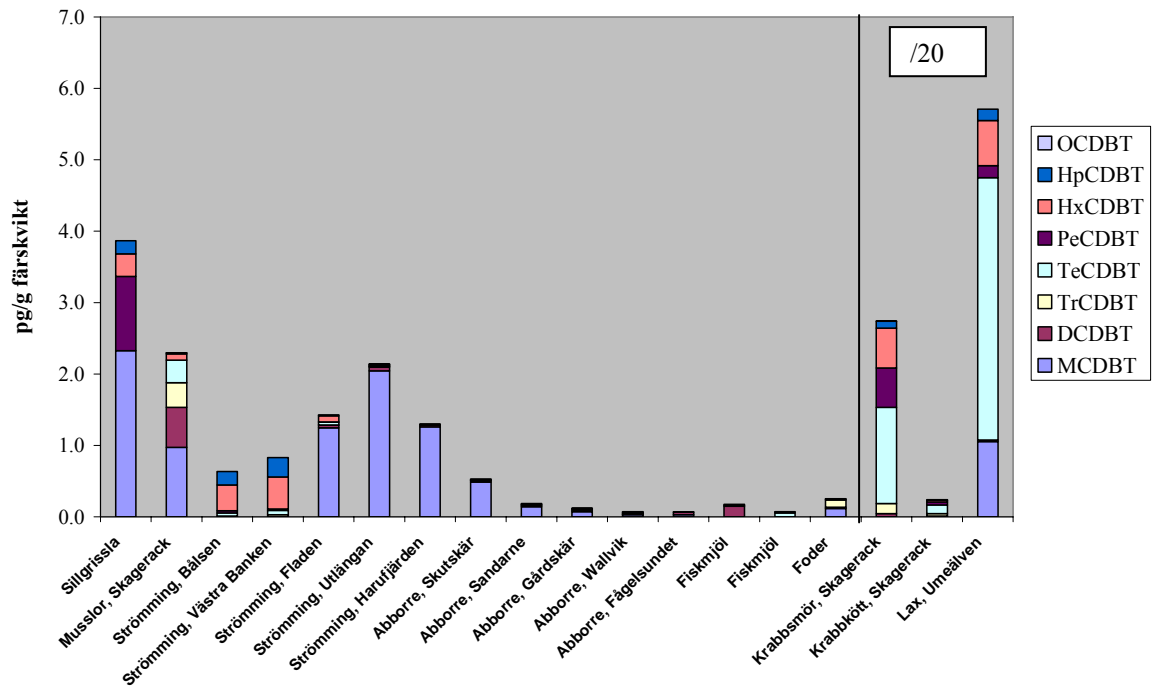
De låga halterna av PCDBT i fisk från Gävlebukten tyder på att eventuella utsläpp från cellulosaindustri idag inte medför några signifikant förhöjda halter i fisk jämfört med regionala referensområden.

Om man jämför totalhalterna av högklorerade (>4 klor) PCDBT och PCDD/F ser man att PCDBT förekommer i lägre halter (0.3 – 21%) än PCDD/F (*Figur 12*). Det motsvarar troligen också en lägre dioxinlik biologisk effekt eftersom PCDBT har visat sig vara mindre potenta än PCDD/F (*Tabell 8*). Enligt dessa litteraturuppgifter skulle 2,3,7,8-TeCDBT vara ungefär lika potent som heptaklorerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner.

Inte ens om man som ett värsta scenario skulle ponera att alla PCDBT var lika potenta som 2,3,7,8-TCDD blir bilden särskilt skrämmande (*Figur 13*). Endast krabbproverna skulle då få ett högre PCDBT-TEQ än PCDD/F-TEQ.

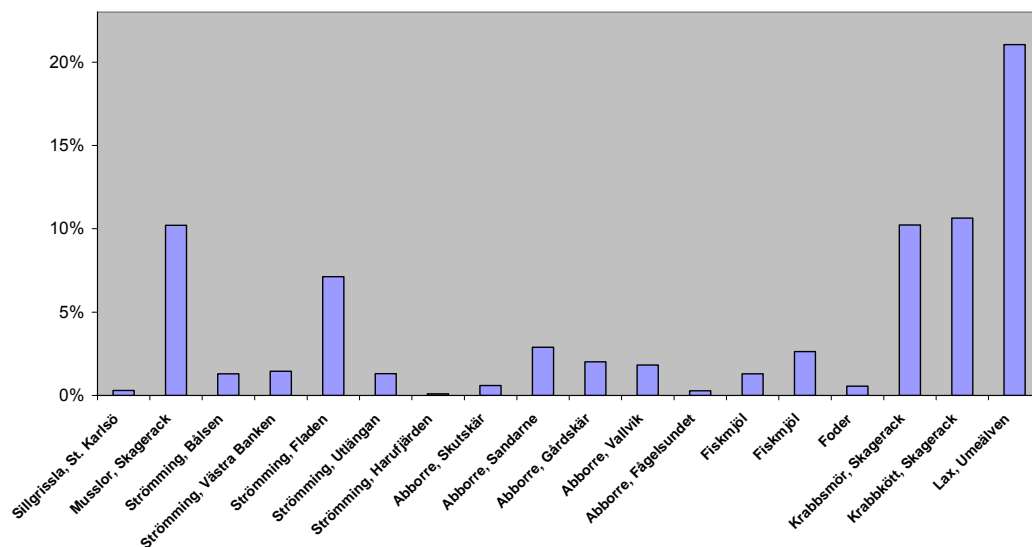
Test	Isomer	Effekter	Ref.
Ah-känsliga möss (C57BL/6J)	1,3,4-TrCDBT 2,3,7,8-TeCDBT 3,4,6,7-TeCDBT	Atropi i lever och tymus, histologiska förändringar, pigmentering, mm. PCDBT var klart mindre potenta än 2,3,7,8-TeCDD. (singel intra-peritoneal administration; dos 10-500µg/kg)	7
EROD/AHH induktion (mus, Hepa-1 celler)	2,3,7,8-TeCDBT	TEF ≈ 0.001 (Dos-respons kurva; EC50 = 4nM)	8,9
EROD (råtta, H4IIE celler)	PCDBT mix: 2.4% Di-, 74.6% Tri-, 22.4% Tetra-, 0.6% PentaCDBT	TEF ≈ 0.001 (Dos-respons kurvor; EC50 = 4-8 nM)	10

Tabell 8: Biologiska effekter av PCDBT.



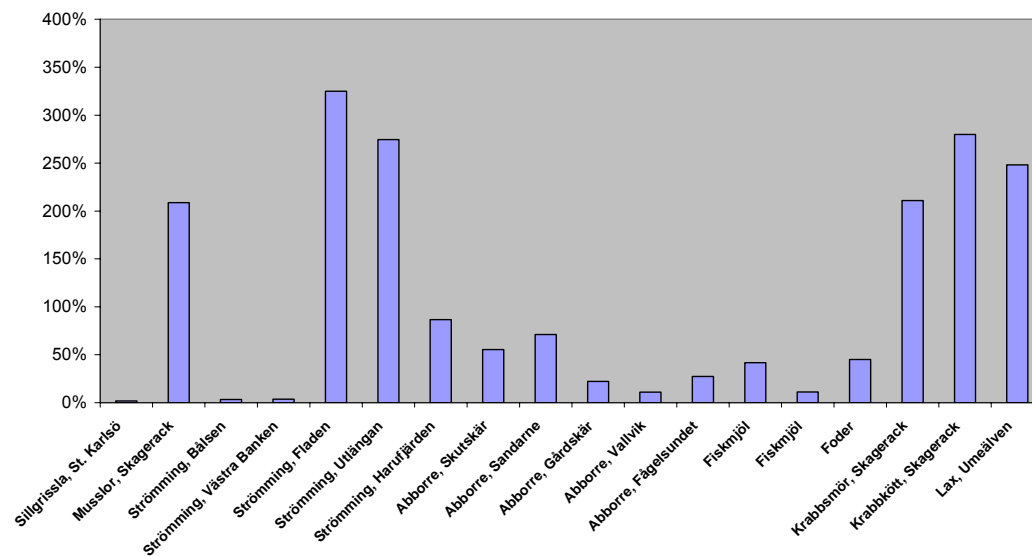
Figur 11: Halter av PCDBT i biologiska prover.

$\Sigma$  PCDBT /  $\Sigma$  PCDD/F



Figur 12: Kvoter mellan summan av tetra- till okta-PCDBT och summan av tetra- till okta-PCDD/F i biologiska prover.

$\Sigma$  PCDBT / PCDD/F-TEQ



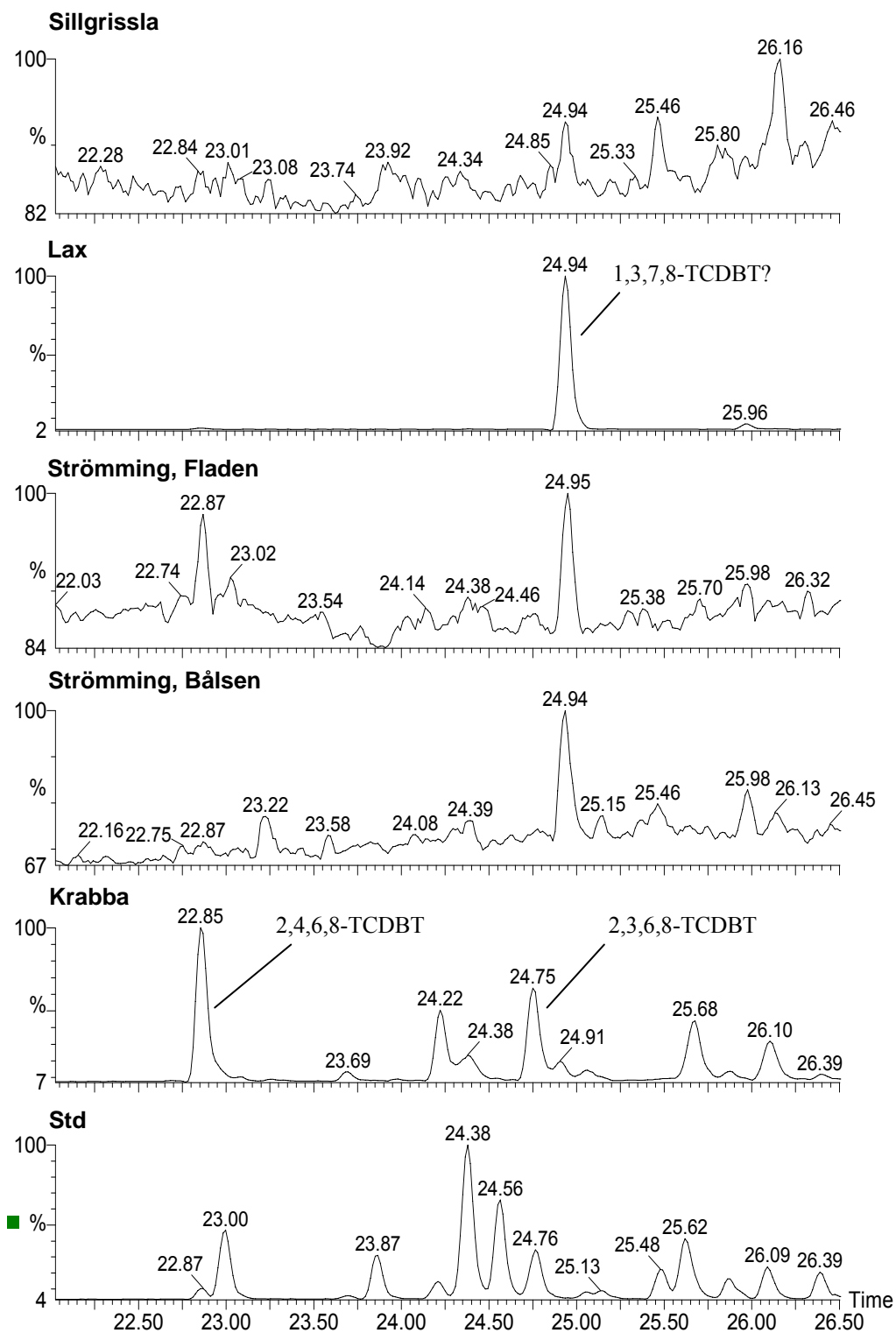
Figur 13: Kvoter mellan summan av PCDBT och total PCDD/F-TEQ i biologiska prover.

Prov	Provtyp	MCDBT	DCDBT	TrCDBT	TeCDBT	PeCDBT	HxCDBT	HpCDBT	OCDBT	ΣPCDBT	D-TEQ
Krabba, Skagerack	Krabbsmör	ND	0.47	1.4	13	5.5	5.6	0.96	0.042	27	13
Krabba, Skagerack	Muskel	ND	0.10	0.36	1.2	0.43	0.25	0.035	ND	2.4	0.85
Lax, Bottenviken	Muskel	11	0.21	0.016	37	1.7	6.3	1.6	ND	57	23
Sillgrissla	Ägg	2.3	ND	ND	ND	1.0	0.32	0.19	ND	3.9	223
Musslor, Skagerack	Muskel	0.97	0.56	0.35	0.32	ND	0.084	0.013	0.004	2.3	1.1
Strömming, Bålsen	Muskel	ND	ND	0.010	0.042	0.033	0.36	0.19	ND	0.64	20
Strömming, V. Banken	Muskel	ND	ND	0.030	0.060	0.020	0.45	0.27	ND	0.83	23
Strömming, Fladen	Muskel	1.2	0.039	0.003	0.036	0.008	0.085	0.014	ND	1.4	0.44
Strömming, Utlängan	Muskel	2.0	0.054	0.004	0.014	ND	0.017	0.006	ND	2.1	0.78
Strömming, Harufjärden	Muskel	1.3	0.030	0.003	ND	ND	0.006	ND	ND	1.3	1.5
Abborre, Skutskär	Muskel	0.48	0.022	0.003	ND	0.010	0.011	0.007	ND	0.53	0.95
Abborre, Sandarne	Muskel	0.14	0.020	ND	ND	ND	0.008	0.015	ND	0.18	0.26
Abborre, Gårdskär	Muskel	0.072	0.022	ND	0.013	ND	0.009	0.005	ND	0.12	0.54
Abborre, Vallvik	Muskel	0.030	0.009	ND	ND	ND	0.015	0.020	ND	0.073	0.67
Abborre, Fågelsundet	Muskel	0.030	0.035	ND	ND	0.011	ND	0.004	ND	0.069	0.25
Fiskmjöl		ND	0.15	ND	0.013	ND	0.015	ND	ND	0.18	0.42
Fiskmjöl		ND	ND	ND	0.052	ND	0.015	0.006	ND	0.074	0.66
Foder		0.12	0.018	0.10	0.012	ND	0.005	ND	ND	0.25	0.56

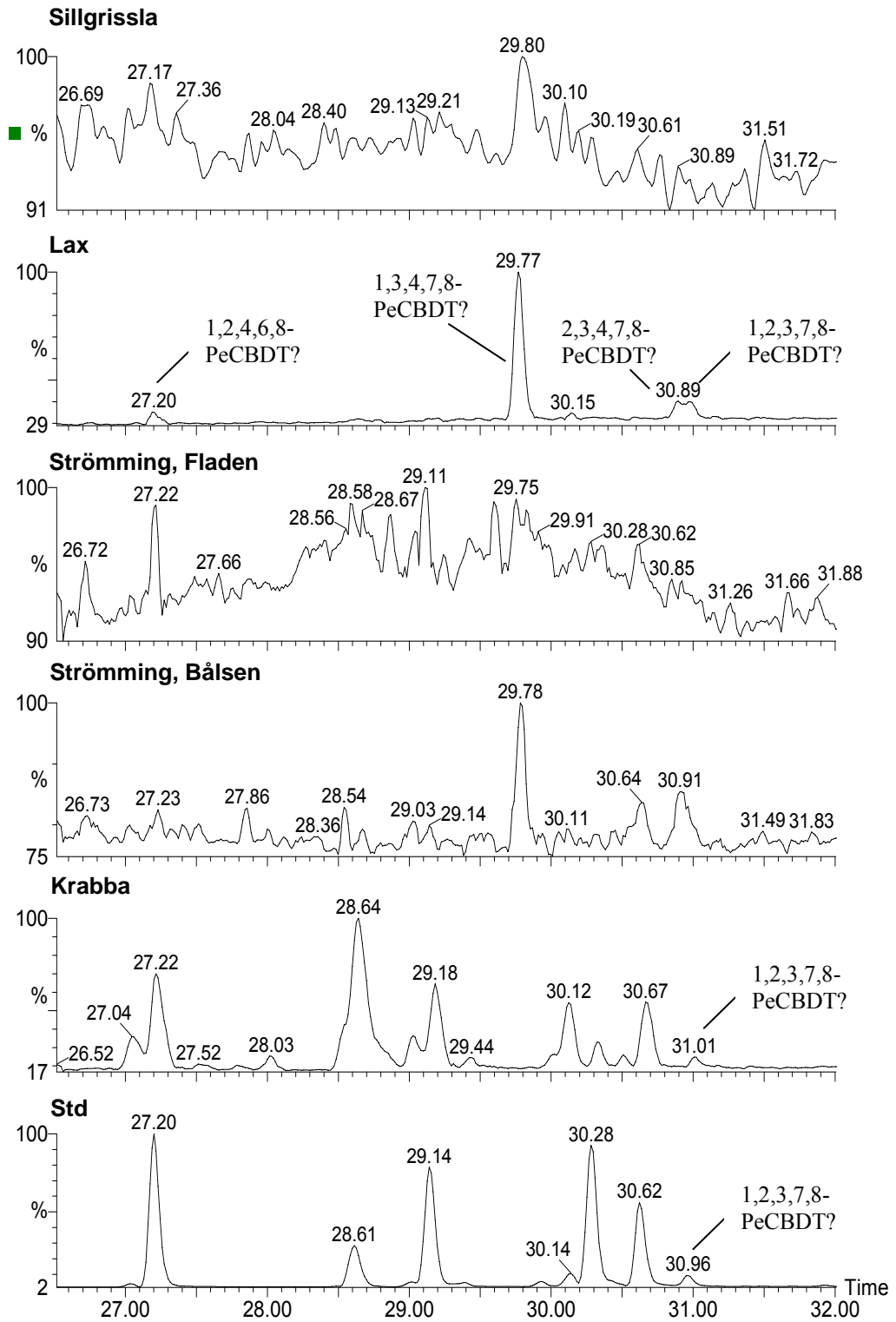
Tabell 9: PCDBT-halter (pg/g) i biota uttryckt på färskviktsbasis. (D-TEQ: WHO-TEQ medium bound). ND: Ej detekterad.

Prov	Provtyp	MCDBT	DCDBT	TrCDBT	TeCDBT	PeCDBT	HxCDBT	HpCDBT	OCDBT	ΣPCDBT	D-TEQ
Krabba, Skagerack	Krabbsmör	ND	3.6	11	100	42	43	7.4	0.32	210	13
Krabba, Skagerack	Muskel	ND	12	41	140	49	29	4.0	ND	270	0.85
Lax, Bottenviken	Muskel	120	2.3	0.17	410	19	70	17	ND	630	23
Sillgrissla	Ägg	19	ND	ND	ND	8.7	2.6	1.5	ND	32	223
Musslor, Skagerack	Muskel	47	27	17	15	ND	4.0	0.63	0.19	110	1.1
Strömming, Bålsen	Muskel	ND	ND	0.065	0.27	0.21	2.3	1.2	ND	4.0	20
Strömming, V. Banken	Muskel	ND	ND	0.21	0.43	0.14	3.2	1.9	ND	5.9	23
Strömming, Fladen	Muskel	22	0.69	0.046	0.65	0.13	1.5	0.25	ND	25	0.44
Strömming, Utlangan	Muskel	82	2.1	0.16	0.58	ND	0.69	0.25	ND	88	0.78
Strömming, Harufjarden	Muskel	29	0.70	0.073	ND	ND	0.15	ND	ND	30	1.5
Abborre, Skutskär	Muskel	40	1.9	0.28	ND	ND	0.89	0.59	ND	44	0.95
Abborre, Sandarne	Muskel	14	2.0	ND	ND	ND	0.83	1.5	ND	18	0.26
Abborre, Gårdskär	Muskel	8.3	2.6	ND	1.5	ND	1.0	0.56	ND	14	0.54
Abborre, Wallvik	Muskel	1.8	0.51	ND	ND	ND	0.87	1.2	ND	4.4	0.67
Abborre, Fågelsundet	Muskel	4.0	4.7	ND	ND	ND	ND	0.56	ND	9.3	0.25
Fiskmjöl		ND	1.4	ND	0.12	ND	0.14	ND	ND	1.7	0.42
Fiskmjöl		ND	ND	ND	0.51	ND	0.15	0.061	ND	0.72	0.66

Tabell 10: PCDBT-halter (pg/g) i biota uttryckt på fettviktsbasis. (D-TEQ: WHO-TEQ medium bound). ND: Ej detekterad.

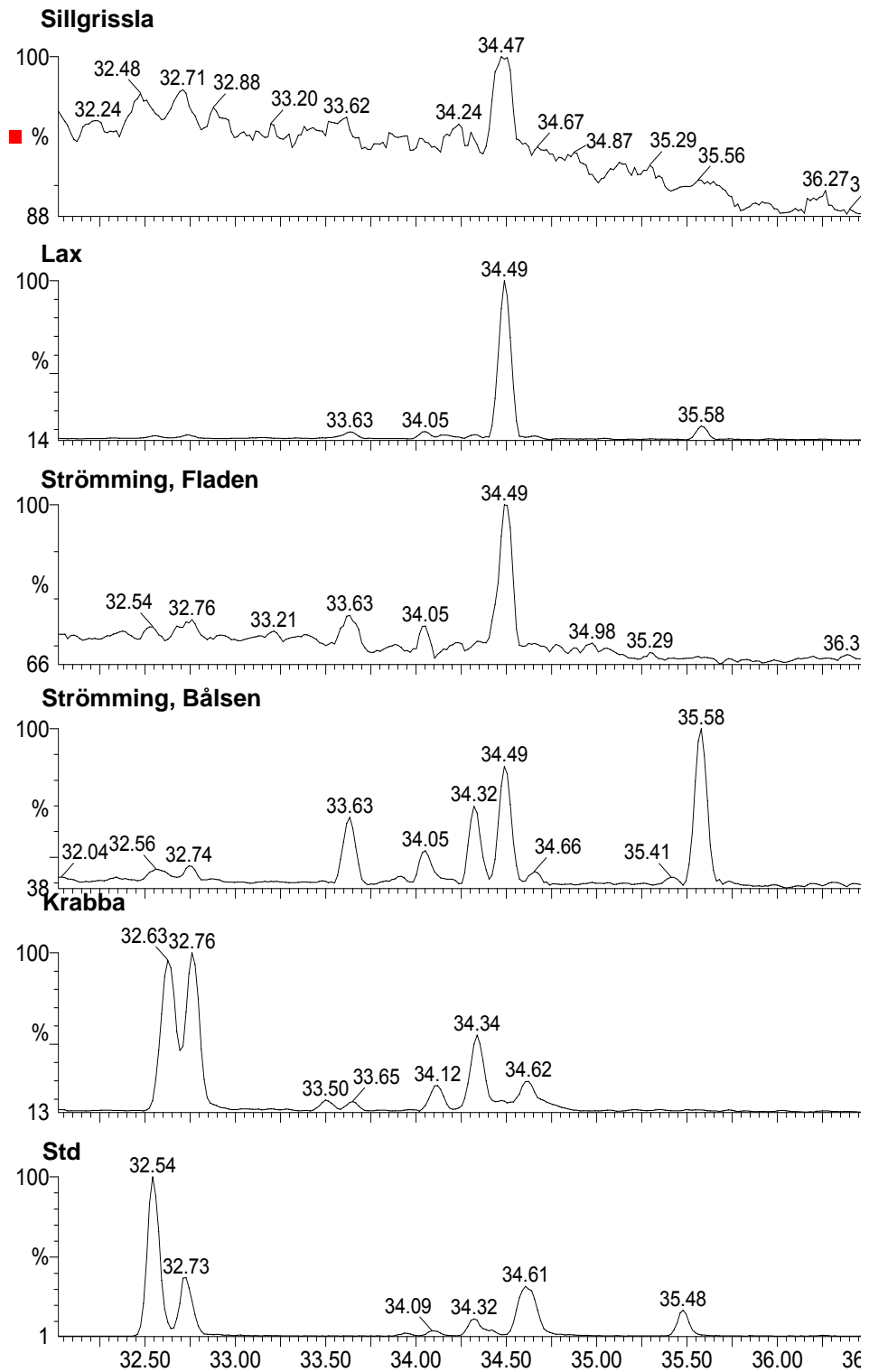


Figur 14: Tetraklordibensotiofener i krabbsmör, strömmings- och laxmuskel samt sillgrissleägg. Några isomerer har (preliminär) identifierats mha standarden.

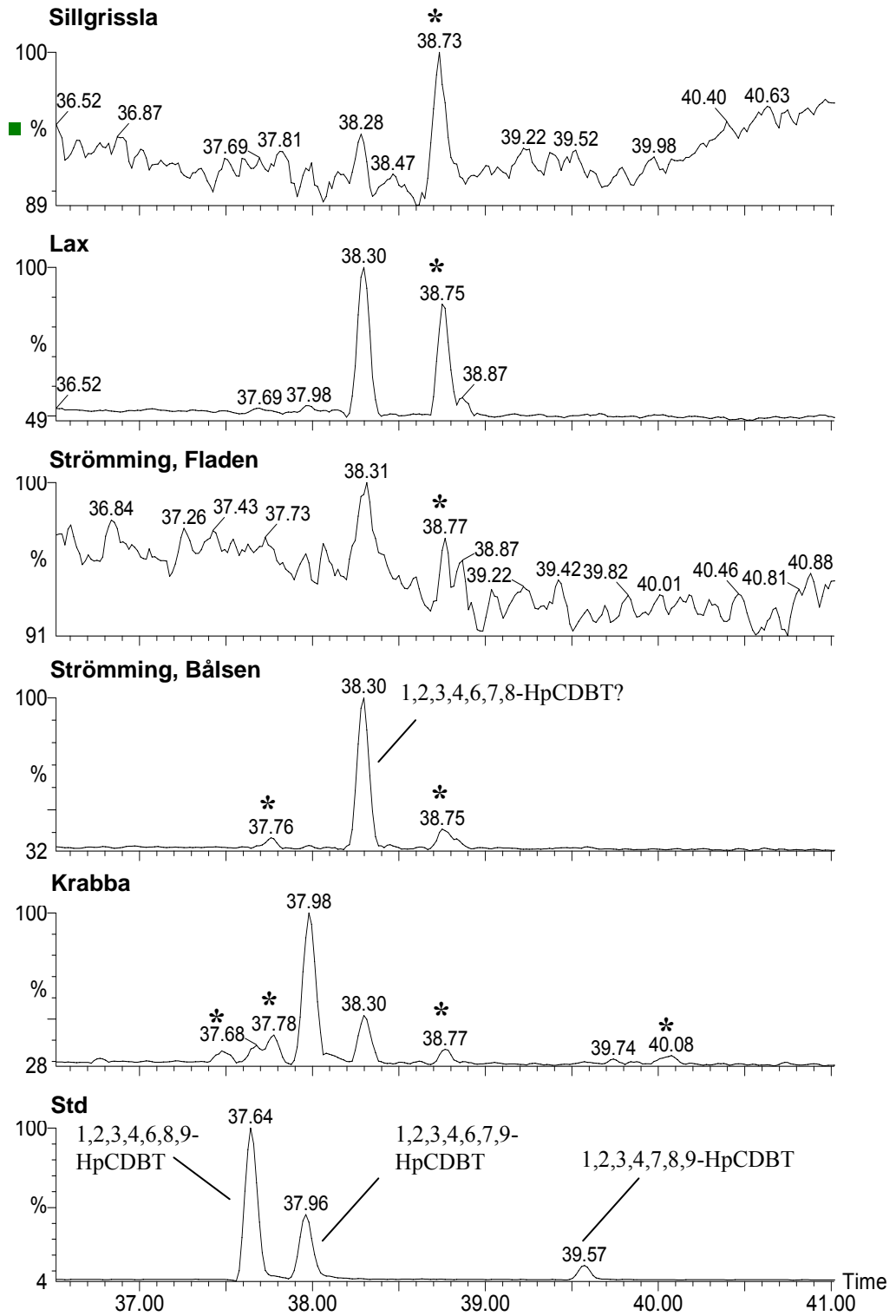


Figur 15: Pentaklordibensotiofener i krabbsmör, strömmings- och laxmuskel samt sillgrissleägg. Några isomerer har (preliminär) identifierats mha standarden.





Figur 16: Hexaklordibensotofener i krabbsmör, strömmings- och laxmuskel samt sillgrissleägg.



Figur 17: Heptaklordibensotiofeners i krabbsmör, strömmings- och laxmuskel samt sillgrisslägg. Några isomerer har (preliminär) identifierats mha standarden. \* Interferenser.

## Slutsatser av screeningen

### Utvärdering av mätstudiens kvalitet

<b>Har analysmetoden fungerat tillfredsställande?</b>	Ja
Metoden som använts är tillfredsställande för att lösa uppgiften. Om fullt kvantitativa isomer-specifika resultat efterfrågas i kommande studier behöver dock metoden vidareutvecklas.	
<b>Är kvalitetssäkringen tillfredsställande?</b>	Ja
<b>Är screeningens omfattning tillräckligt för syftet?</b>	Ja
<b>Har syftet med undersökningen uppfyllts?</b>	Ja
<b>Är kvaliteten på studien tillräcklig för att kunna föreslå åtgärder?</b>	Ja

### Förslag på åtgärder i form av kompletterande mätningar

<b>Rekommenderas fler analyser?</b>	Ja
Eventuellt skulle det vara motiverat att undersöka några fler prover från metallindustrier eftersom dessa verkar släppa ut relativt mycket PCDBT i förhållande till PCDD/F.	
<b>Kan analys av prover från provbanken ge viktig kompletterande information?</b>	Nej
<b>Bör man analysera ämnet regionalt? Internationellt?</b>	Nej
<b>Bör man efterforska några liknande ämnen eller okända toppar i samma analys?</b>	Nej
<b>Rekommenderas att ämnet inkluderas i löpande monitoring?</b>	Nej

## Enkel riskbedömning

### Vilka jämförande "uppskattade screeningriktvärden" har föreslagits?

Sådana värden saknas. Det går dock att jämföra halterna med de för polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner (PCDD/F).

### Hur förhåller sig uppmätta halter till de "uppskattade screeningriktvärdena"?

Halterna av polyklorerade dibensotiofener (PCDBT) är generellt lägre än halterna av PCDD/F. Eftersom både halterna och de biologiska effekterna av PCDBT tycks vara lägre än för PCDD/F är troligen även risken lägre.

Om PNEC (predicted no effect concentration) finnes är då measured environmental concentration MEC > PNEC? Ja Nej

I vilka matriser?

Behövs fler toxicitetstester för att riskbedöma resultaten? Nej

Förslag:

Inger kunskaperna om ämnet och screeningens resultat oro för att ämnet är ett potentiellt problem? Av vilka skäl? Nej

- Användningsmönster och volymer:
- Höga halter jämfört med "uppskattade screeningriktvärden":
- Ämnet har egenskaper för att kunna transporteras långväga :
- Ämnet är mycket persistent och/eller bioackumulerande:
- Halterna av ämnet överskrider effektkoncentrationer:
- Ämnet återfinns brett i olika matriser
- Ämnet är hormonstörande
- Övrigt:

Väcker screeningen nya frågeställningar och i så fall vilka?

## Vilka övriga åtgärder bör göras utifrån resultaten?

Screeningen lämnas utan vidare åtgärder? Ja Nej

om ja: Motivering:

Finns ämnet i Begränsningdatabasen? Ja Nej

Hur är användningen begränsad idag?:

Är det någon användning som genom denna rapports resultat motiverar en begränsning?

Finns ämnet i OBS-databasen? Ja Nej

Om Ja: Följande text bör inkluderas i databasens ämnesinformation:  
Ämnet är screenat inom miljöövervakningen 200X och har hittats.....

Om Nej: Uppfyller ämnet de kriterier som gör att ämnen hamnar i databasen och i så fall vilka?

Bör ämnet förslås ingå i lista på ämnen som ska redovisas i missionsdeklarationen till miljörapport (bilaga 2 till NFS 2000:13)? Ja Nej

Om ja, vilka tröskelvärden föreslås till luft, vatten, produkt resp. avfall?

Bör man ge förslag på att man utarbetar Miljökvalitetsnorm (MKN) eller riktvärde för ämnet? Ja Nej

För vilken/ vilka matris/er?

Behöver resultaten delges någon speciell?

Hur ska detta göras?

EUs riskbedömningsprogram:

Branschorganisation:

Leverantörer :

Andra myndigheter:

Övriga:

Bör ämnets uppförande modelleras mer ingående: Ja Nej

Vilken mediaspridning har resultaten fått?

Bör rapporten översättas till engelska? Ja Nej

Har resultaten rapporterats till datavärd? Ja Nej  
Varför inte?

Har eller ämnar resultaten publiceras internationellt? Ja Nej  
Var?

### Helhetsbedömning:



Vitt - inga problem



Grått - mer mätningar



Svart - Stort problem – åtgärder krävs och mätningar för att följa upp åtgärder

### För att ta fram slutsatserna har följande deltagit:

### Referenser

1. Sinkkonen S, Vattulainen A, Aittola J, Paasivirta J, Tarhanen J, Lahtiperä M. Metal reclamation produces sulfur analogues of toxic dioxins and furans. (1994). *Chemosphere* 28, 1279-1288.
2. Sinkkonen S, Paasivirta J, Lahtiperä M. Chlorinated and methylated dibenzothiophenes in sediment samples from a river contaminated by organochlorine wastes. (2001). *Journal of soils and sediments* 1, 9-14.
3. Peterman R, Smith L, Stalling D, Petty J. Identification of chlorinated biphenylenes and other polycyclic aromatic compounds formed from the incineration of PCB-dielectric fluids at a capacitor plant's disposal site. (1986) Proceeding of the 34th annual conference on mass spectrometry and allied topics, Cincinnati, OH, June 8-13, p 486.
4. Sinkkonen S, Kolehmainen E, Paasivirta J, Koistinen J, Lahtiperä M, Lammi R. Identification and level estimation of chlorinated neutral aromatic compounds and their alkylated derivatives in pulp mill effluents and sediments. (1994). *Chemosphere* 28, 2049-2066.
5. Buser H-R, Rappe C. Determination of polychlorodibenzothiophenes, the sulfur analogues of polychlorofurans, using various gas chromatographic/ mass spectrometric techniques. (1991). *Analytical Chemistry* 63, 1201-1217.
6. Cai Z, Giblin D, Ramanujam S, Gross M, Cristini A. Mass-profile monitoring in trace analysis: identification of polychlorodibenzo-thiophenes in crab tissues collected from the Newark/Raritan bay system. (1994). *Environmental Science and Technology* 28, 1535-1538.

7. Mäntylä M, Ahotupa M, Nieminen L, Paasivirta J, Sinkkonen S. Polychlorinated dibenzothiophenes: toxicological evaluation in mice. (1992). *Organohalogen compounds* **10**, 161-163.
8. Kopponen P, Kärenlampi S, Sinkkonen S. Sulfur analogues of polychlorinated dioxins, furans and diphenyl ethers as inducers of aryl hydrocarbon hydroxylase. (1993). *Organohalogen compounds* **13**, 229-232.
9. Kopponen P, Sinkkonen S, Poso A, Gynther J, Kärenlampi S. Sulfur analogues of polychlorinated benzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers as inducers of CYP1A1 in mouse hepatoma cell culture and structure-activity relationships. (1994). *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**, 1543-1548.
10. Giesy J, Jude D, Tillitt D, Gale R, Meadows J, Zajieck J, Peterman P, Verbrugge D, Sanderson T, Schwartz, Tuchman M. Polychlorinated benzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls and 2,3,7,8-tetrachloro-benzo-p-dioxin equivalents in fishes from Saginaw bay, Michigan. (1997) *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 713-724.