

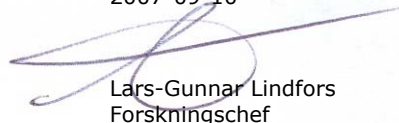
Screening 2004 - uppföljningsprojekt

Analys av oktaklorstyren, flyktiga
metylsiloxaner, vissa fenoler och
endosulfan

Lennart Kaj, Ylva Ekheden, Brita Dusan,
Katarina Hansson, Anna Palm Cousins,
Mikael Remberger, Eva Brorström-Lundén IVL,
Martin Schlabach, NILU

B1745
Augusti 2007

Rapporten godkänd
2007-09-10



Lars-Gunnar Lindfors
Forskningschef

Organisation IVL Svenska Miljöinstitutet AB	Rapportsammanfattning
Adress Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitle Anslagsgivare för projektet Naturvårdsverket
Telefonnr 08-598 563 00	Rapportförfattare Lennart Kaj, Ylva Ekheden, Brita Dusan, Katarina Hansson, Anna Palm Cousins, Mikel Remberger, Eva Brorström-Lundén IVL, Martin Schlabach, NILU
Rapporttitel och undertitel Screening 2004 - uppföljningsprojekt. Analys av oktaklorstyren, flyktiga metylsiloxaner, vissa fenoler och endosulfan	
Sammanfattning <ul style="list-style-type: none"> • Oktaklorstyren samt penta- och hexaklorbensen har analyserats i strömming från 17 lokaler längs Norrlands- och Svealandskusten. Oktaklorstyren kunde påvisas i samtliga prov. • Flyktiga metylsiloxaner samt 4-nonylfenol, 4-t-oktylfenol, triclosan och bisfenol A har analyserats i in- och utgående vatten samt slam från Borlänge reningsverk. Transporterade mängder har beräknats. • Flyktiga metylsiloxaner har analyserats i förpackade livsmedel. Låga halter av cykliska siloxaner kunde påvisas i ett av tio prover. • Endosulfan har analyserats i luft- och depositionsprov från bakgrundstationerna Råö och Pallas. Medelkoncentrationen i luft var högst under sommarhalvåret: 22 pg/m³ i Råö och 11 pg/m³ i Pallas. Deponerade mängder var också högst under sommarhalvåret: 1,0 ng/m²-dygn i Råö och 0,26 ng/m²-dygn i Pallas. • En översikt har gjorts över tidigare analyserade endosulfanhalter i svenska livsmedel. Antalet varor som innehöll halter av endosulfan över detektionsgränsen (0,01-0,04 mg/kg) har minskat under perioden 1995-2005 vilket speglar den minskade användningen i Europa. Efter år 2000 finns inga rapporter om endosulfan i svenskodlade grönsaker. Några gånger per år hittas importerad frukt och grönsaker med endosulfanhalter som vid stor konsumtion bedöms kunna ge barn akuta hälsoeffekter. Beräkningar av kroniskt intag visar att intaget i Sverige ligger på ca 1 % av "acceptabelt dagligt intag" dvs under risknivån för kroniska hälsoeffekter. 	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren Oktaklorstyren, siloxaner, VMS, D4, D5, D6, MM, MDM, MD2M, MD3M, 4-nonylfenol, 4-t-oktylfenol, triclosan, bisfenol A, endosulfan	
Bibliografiska uppgifter IVL Rapport B1745	
Rapporten beställs via Hemsida: www.ivl.se, e-post: publicationservice@ivl.se, fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

Summary

- Octachlorostyrene, penta- and hexachlorobenzene have been analyzed in herring from 17 localities on the Swedish East coast. Octachlorostyrene was present in all samples. The median concentration was 7,4 ng/g lipid in samples caught in the spring and 1,6 ng/g lipid in samples caught in the autumn. The concentration is low compared to the maximum value for human consumption implemented in New York state, USA.
- Volatile methyl siloxanes, 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, triclosan and bisfenol A have been analyzed in influent water, effluent water and sludge from the municipal treatment plant in Borlänge. Transported amounts have been calculated. Among the analyzed substances, D5 (decamethylcyclopentasiloxane) was found in the highest amounts. The influent contained 490 g/day of D5, the effluent water 24 g/day and the digested sludge 49 g/day.
- Volatile methyl siloxanes have been analyzed in prepacked provisions. Low concentrations of cyclic siloxanes were found in one out of the ten samples.
- Endosulfan has been analyzed in air and deposition from the background stations Råö and Pallas. The average concentration in air was highest during the summer period: 22 pg/m³ at Råö and 11 pg/m³ at Pallas. Deposited amounts were also highest during the summer: 1,0 ng/m²-day at Råö and 0,26 ng/m²-day at Pallas.
- An overview of analyzed endosulfan concentrations in Swedish provisions have been compiled. After the year 2000 there are no findings of endosulfan in vegetables grown in Sweden. A few times a year endosulfan is found in imported fruit and vegetables in concentrations that in combination with large consumption could give acute health effects to children. The calculated chronic intake in Sweden is approximately 1 % of the ADI (acceptable daily intake), i.e. there would be no risk for chronic health effects.

Sammanfattning

- Oktaklorstyren samt penta- och hexaklorbensen har analyserats i strömning från 17 lokaler längs Norrlands- och Svealandskusten. Oktaklorstyren kunde påvisas i samtliga prov. Medianhalten var 7,4 ng/g fett i vårfångade prov och 1,6 ng/g fett i höstfångade prov. Halten är låg i förhållande till det gränsvärde för human konsumtion som finns i en av USAs delstater.
- Flyktiga metylsiloxaner samt 4-nonylfenol, 4-t-oktylfenol, triclosan och bisfenol A har analyserats i in- och utgående vatten samt slam från Borlänge reningsverk. Transporterade mängder har beräknats. Av de analyserade ämnena var in- och utgående mängd störst för D5 (dekametylcyklopentasiloxan). Inkommande mängd D5 var 490 g/dygn, utgående 24 g/dygn med vatten och 49 g/dygn med rötslam.
- Flyktiga metylsiloxaner har analyserats i förpackade livsmedel. Låga halter av cykliska siloxaner kunde påvisas i ett av tio prover.
- Endosulfan har analyserats i luft- och depositionsprov från bakgrundsstationerna Råö och Pallas. Medelkoncentrationen i luft var högst under sommarhalvåret: 22 pg/m³ i Råö och 11 pg/m³ i Pallas. Deponerade mängder var också högst under sommarhalvåret: 1,0 ng/m²-dygn i Råö och 0,26 ng/m²-dygn i Pallas.
- En översikt har gjorts över tidigare analyserade endosulfanhalter i svenska livsmedel. Antalet varor som innehöll halter av endosulfan över detektionsgränsen (0,01-0,04 mg/kg) har minskat under perioden 1995-2005 vilket speglar den minskade användningen i Europa. Efter år 2000 finns inga rapporter om endosulfan i svenskodlade grönsaker. Några gånger per år hittas importerad frukt och grönsaker med endosulfanhalter som vid stor konsumtion bedöms kunna ge barn akuta hälsoeffekter. Beräkningar av kroniskt intag visar att intaget i Sverige ligger på ca 1 % av "acceptabelt dagligt intag" dvs under risknivån för kroniska hälsoeffekter.

Introduktion

IVL utförde under 2004 på uppdrag av Naturvårdsverket mätningar i den svenska miljön avseende bl. a. oktaklorstyren (Kaj m fl, 2005a), flyktiga metylsiloxaner (Kaj m fl, 2005b), och endosulfan (Palm Cousins m fl, 2005). Resultaten gav upphov till önskemål om fördjupade mätningar på vissa områden samt en litteraturstudie. Dessa presenteras i föreliggande rapport i separata kapitel. Kapitel 1 behandlar analyser av oktaklorstyren i fisk. Kapitel 2 avser analyser av flyktiga metylsiloxaner samt vissa fenoliska ämnen i ett kommunalt reningsverk. Analyser av siloxaner i livsmedel presenteras i kapitel 3. Kapitel 4 behandlar mätningar av endosulfan i luft och deposition, medan kapitel 5 presenterar en sammanställning av tidigare analyserade endosulfanhalter i livsmedel.

Tidigare rapporter

Kaj, Lennart; Palm Cousins, Anna; Ekheden, Ylva, Dusan, Brita, Strömberg, Katarina, Brorström-Lundén, Eva; Cato, Ingemar (2005a) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 2. Octachlorostyrene, Monochlorostyrenes and β -Bromostyrene. IVL Report B1646

Kaj, Lennart; Andersson, Jeanette; Palm Cousins, Anna; Remberger, Mikael; Brorström-Lundén, Eva; Cato, I (2005b) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 4. Siloxanes. IVL Report B1643

Palm Cousins, Anna; Remberger, Mikael; Andersson, Jeanette; Kaj, Lennart; Strömberg, Katarina; Ekheden, Ylva; Dusan, Brita; Brorström-Lundén, Eva; Cato, I (2005) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 5. Mirex and Endosulfan. IVL Report B1641

Innehållsförteckning

1.	Oktaklorstyren i fisk	5
1.1.	Inledning.....	5
1.2.	Prover.....	5
1.3.	Analysmetodik	5
1.4.	Resultat	7
1.5.	Tack	9
1.6.	Referenser.....	9
2.	Siloxaner och vissa fenoler i ett reningsverk.....	10
2.1.	Inledning.....	10
2.2.	Beskrivning av reningsverket.....	10
2.3.	Provtagning	11
2.4.	Analysmetodik	12
2.5.	Resultat och diskussion	12
2.6.	Slutsatser.....	23
2.7.	Tack	23
2.8.	Referenser.....	24
3.	Siloxaner i livsmedel.....	25
3.1.	Inledning.....	25
3.2.	Prover.....	25
3.3.	Analysmetod	25
3.4.	Resultat	26
3.5.	Referenser.....	26
4.	Mätningar av endosulfan i luft och deposition.....	27
4.1.	Inledning.....	27
4.2.	Provtagning	27
4.3.	Analysmetodik	27
4.4.	Resultat	27
4.5.	Referenser.....	32
5.	Förekomst av endosulfan i livsmedel: litteraturstudie.....	33
5.1.	Inledning.....	33
5.2.	Egenskaper och användning	33
5.3.	Mätningar i livsmedel.....	34
5.4.	Riskbedömning.....	37
5.5.	Slutsatser.....	38
5.6.	Tack	38
5.7.	Referenser.....	39
Appendix 1.1	Hexaklorbensen och oktaklorstyren i strömmingsmuskel uppdelat på vår- och höstprover.	
Appendix 2.1	Borlänge reningsverk, provtagningstider och flöden	
Appendix 2.2	Borlänge reningsverk, analyserade koncentrationer	
Appendix 2.3	Borlänge reningsverk, transporterade mängder	
Appendix 4.1	Endosulfan i luft	
Appendix 4.2	Endosulfan i deposition	

1. Oktaklorstyren i fisk

1.1. Inledning

Efter den screeningundersökning av bl a oktaklorstyren i svensk miljö som genomfördes 2004 (Kaj et al 2006) beslöts att ytterligare analyser skulle genomföras i fisk för att klargöra om oktaklorstyren är en generellt förekommande miljöförorening i Östersjön. I samband med detta analyserades proven även med avseende på pentaklorbensen och hexaklorbensen.

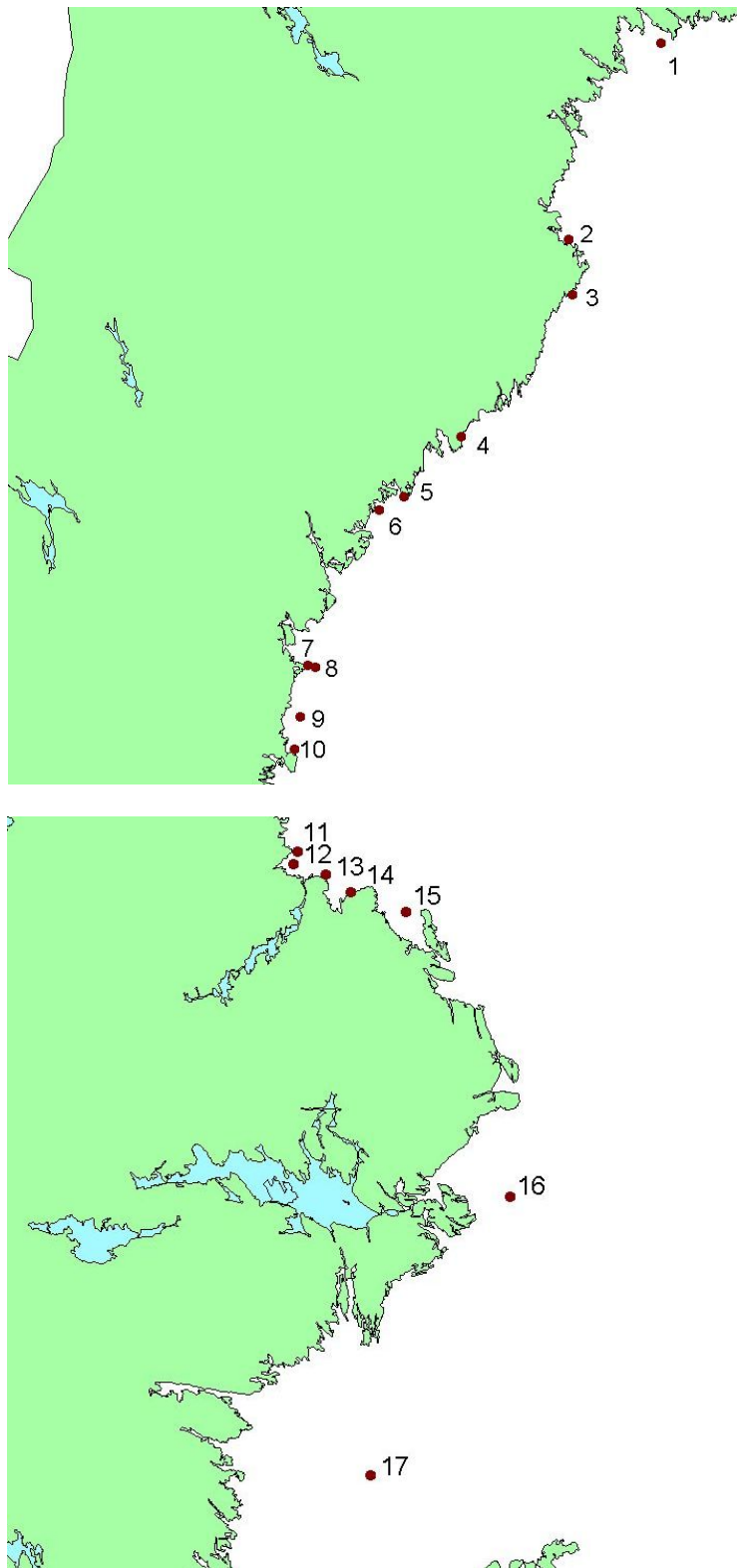
Proverna var insamlade av Naturhistoriska Riksmuseet och erhöles av kemiska institutionen vid Umeå universitet där de analyserats med avseende på PCB och klorerade dioxiner och dibensofuraner. De resultat som redovisas i denna rapport och resultaten från Umeå kommer att utvärderas vidare.

1.2. Prover

Muskelprov av strömming fångad på 17 främst kustnära lokaler i Bottenviken, Bottenhavet och Östersjön under 2004 analyserades. Proven (samlingsprover av 15 individer) var insamlade och preparerade av Naturhistoriska riksmuseet. En översikt över provtagningslokaler ordnade från norr till söder ges i appendix 1.1. Lokalernas läge visas i figur 1.1.

1.3. Analysmetodik

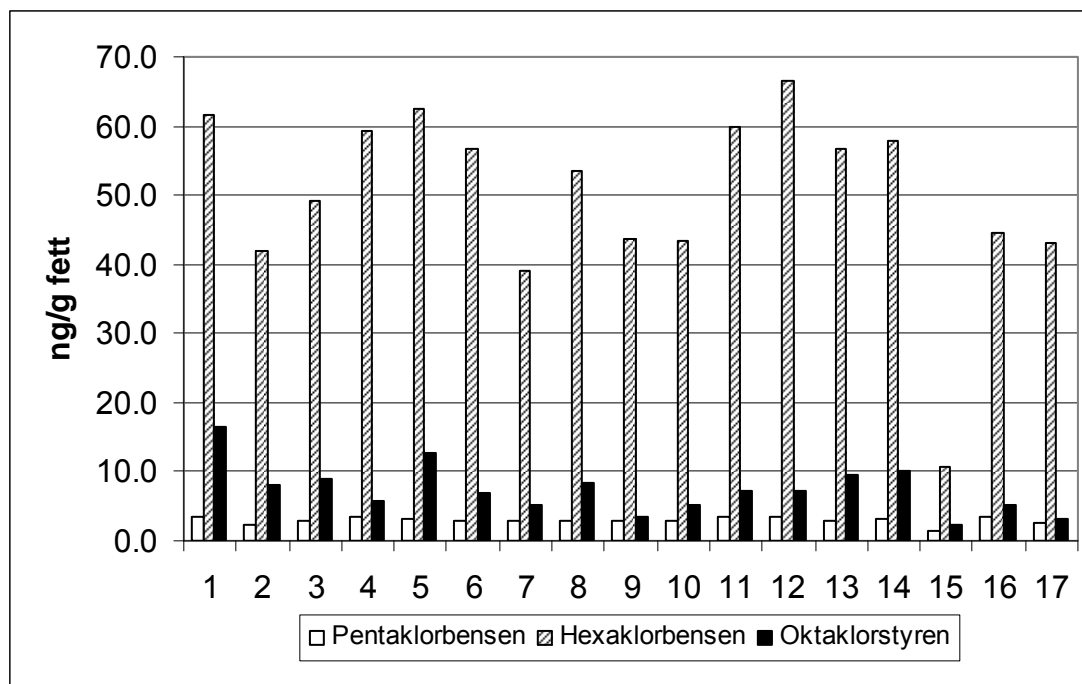
Fiskmuskel (ca 10 g) homogeniserades i 2-propanol och dietyleter. Ytterligare extraktion gjordes med n-hexan/dietyleter och 2-propanol. Utbytesstandard ($^{13}\text{C}_6$ -pentaklorbensen) tillsattes. Till de sammanslagna extrakten sattes surgjord natriumkloridlösning. Den bildade organfasen volymsreducerades genom indunstning. En mindre del av extraktet användes för gravimetrisk fettviktsbestämning; den större delen svavelsyrabehandlades, renades på kiselgelkolonn och analyserades med GC-MS (6890N, 5973N, Agilent) med negativ kemisk jonisation och metan som reaktionsgas.



Figur 1.1 Karta över provtagningsokalernas läge längs Norrlands respektive Svealands kust.

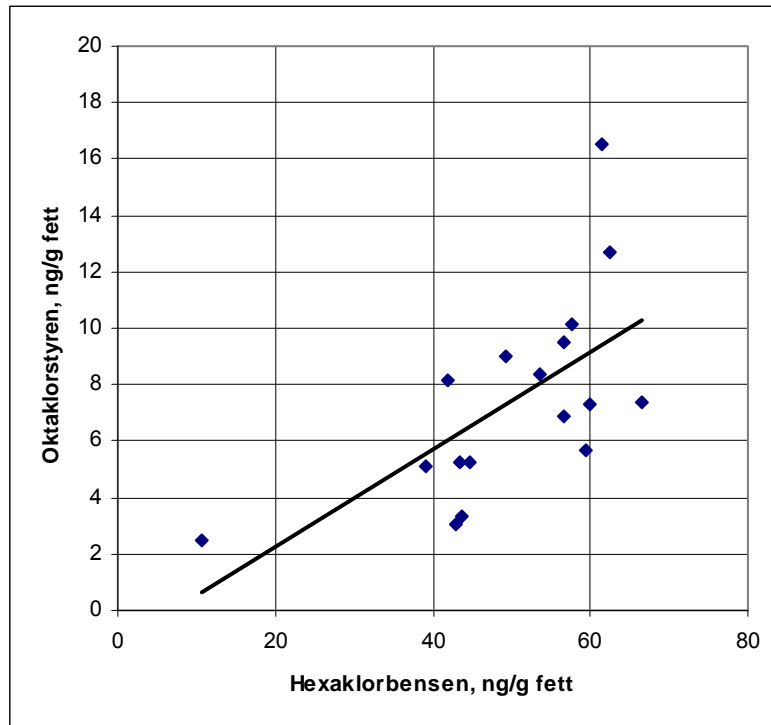
1.4. Resultat

De halter som erhöles vid analysen ges i figur 1.2 och appendix 1.1. och. Mediankoncentrationen för samtliga prov var för pentaklorbensen 3.0 ng/g fett, hexaklorbensen 54 ng/g fett och oktaklorstyren 7.3 ng/g fett.

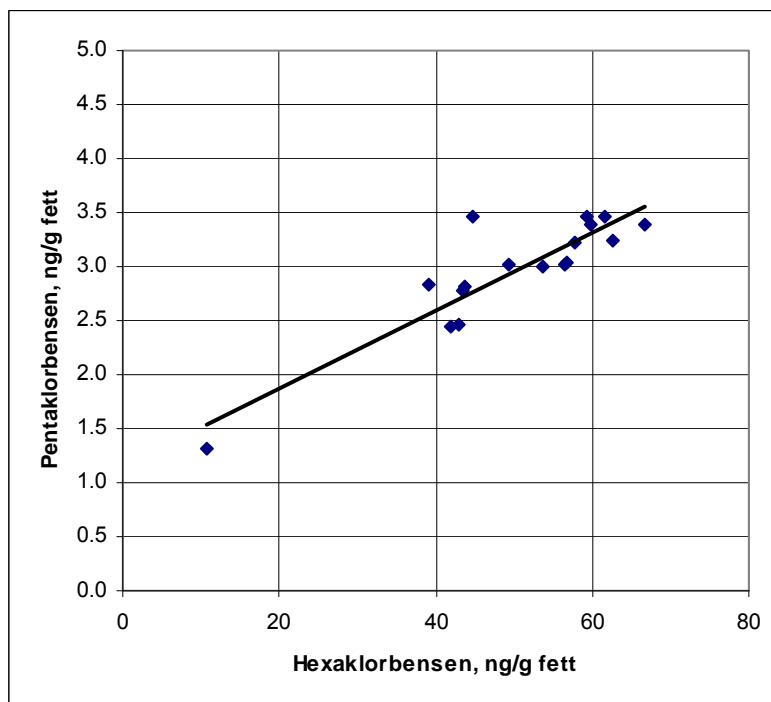


Figur 1.2 Koncentration av pentaklorbensen, hexaklorbensen och oktaklorstyren i samlingsprover av strömmingsmuskel. Proven är ordnade enligt lokalernas läge från norr till söder.

Korrelationen mellan oktaklorstyren och hexaklorbensen i samma prov är måttlig: $r^2=0,41$ för halter på fettviktsbas (figur 1.3) och 0,48 för halter på våtviktsbas. Detta antyder att ämnena delvis kan härröra från olika källor alternativt att ämnena har olika bioackumulationsfaktorer. Korrelationen mellan pentaklorbensen och hexaklorbensen i samma prov är högre: $r^2=0,80$ för halter på fettviktsbas (figur 1.4) och 0,91 för halter på våtviktsbas.



Figur 1.3 Korrelationen mellan oktaklorstyren och hexaklorbensen i samma prov ($r^2=0,41$).



Figur 1.4 Korrelationen mellan pentaklorbensen och hexaklorbensen i samma prov ($r^2=0,80$).

Halterna av oktaklorstyren och hexaklorbensen i denna undersökning är högre än de som uppmättes i strömmingsprov från 2003 (Kaj et al 2006). De prover som analyserades då var alla fångade på hösten, de nu analyserade företrädesvis på våren. Skillnad i halten hexaklorbensen i vår- och höstprover har observerats tidigare. En 2-3 gånger högre koncentration på fettviktsbas uppmäts i vårprover från Landsort och Utlängan jämfört med höstprov från samma lokaler (Bignert et al 2006). Om de halter som erhöles vid våra mätningar 2003 och 2004 sammanställs och vårprover (15 st) och höstprover (7 st) separeras (appendix 1.2) blir medianhalten hexaklorbensen för samtliga lokaler 2,8 gånger högre för vårproven än för höstproven. För oktaklorstyren blir medianhalten för vår och höstprover 7,4 respektive 1,6 ng/g fett. Kvoten för halterna mellan vår och höst blir 4,6 och alltså högre än för hexaklorbensen.

I den tidigare screeningundersökningen bedömdes halten av oktaklorstyren i strömming (höstprov) från Sundsvallsbukten kunna vara förhöjd i förhållande till prover från bakgrundslokaler. En jämförelse med dessa nya mätningar visar dock att halten i fiskproven från Sundsvall inte är förhöjd i förhållande till övriga höstprover, vilka även inkluderar prover från bakgrundslokaler.

Staten New York, USA, har beslutat om ett maximalt dagligt intag av oktaklorstyren (0,03 mg/kg kroppsvikt och dag). För att uppnå detta krävs ett dagligt intag av närmare 5 kg fisk med den högsta uppmätta halten (0,45 ng/g våtvikt) i denna undersökning.

1.5. Tack

Tack till Anders Bignert, Naturhistoriska Riksmuséet, Karin Wiberg och Kristina Sundqvist, Kemiska institutionen vid Umeå universitet.

1.6. Referenser

Bignert, Anders; Nyberg, Elisabeth; Asplund, Lillemor; Eriksson, Ulla; Wilander, Anders (2006) Comments concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Marine Biota, 2006 Naturhistoriska riksmuseet

http://www.nrm.se/download/18.3f4924f310cc92438458000546/Marina_programmet2006.pdf

Kaj, Lennart; Palm Cousins, Anna; Ekheden, Ylva; Dusan, Brita; Strömberg, Katarina, Brorström-Lundén, Eva; Cato, Ingemar. (2006) Results from the Swedish National Screening Programme 2004 Subreport 2: Octachlorostyrene, Monochlorostyrenes and β -Bromostyrene IVL Report B1646. <http://www.ivl.se/rappporter/pdf/B1646.pdf>

2. Siloxaner och vissa fenoler i ett reningsverk

2.1. Inledning

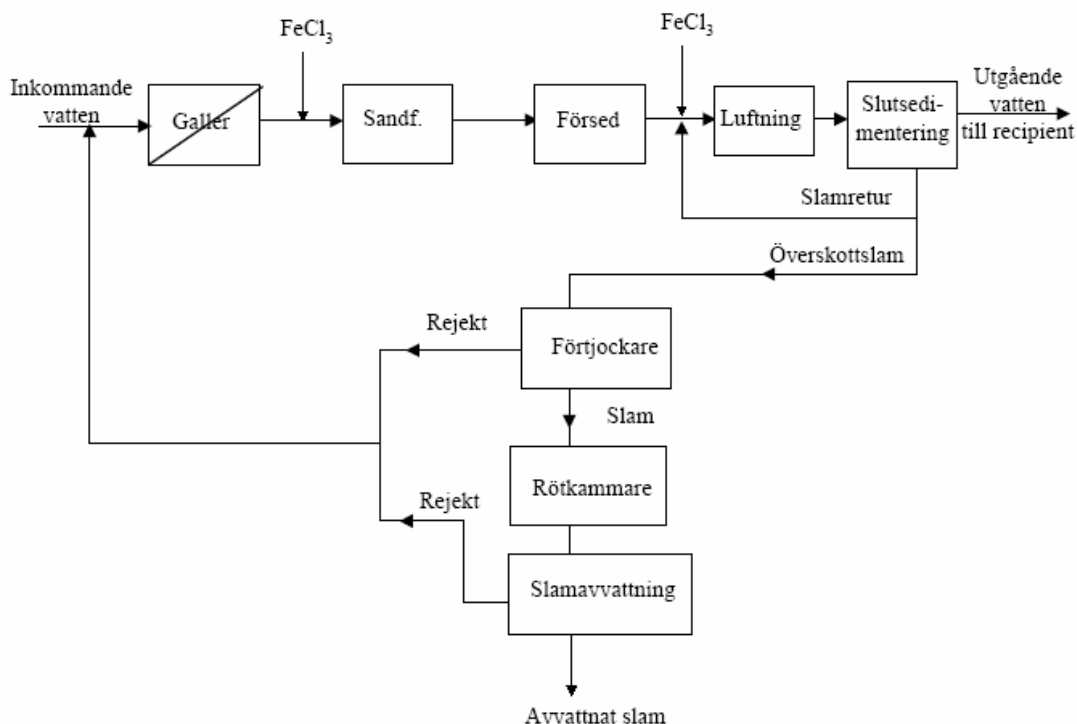
En screening av flyktiga metylsiloxaner i svensk miljö utfördes 2004 (Kaj et al 2005a). Ett resultat från denna screening var att höga halter av främst D5 (dekametylcyklopentasiloxan) förekom i slam. Den högsta halten uppmättes i ett prov från reningsverket i Fagersta by i Borlänge. För en uppföljningsstudie av siloxanomsättningen i ett reningsverk, och för att se om den höga halten var mer än en tillfällighet, valdes att göra utökade provtagningar i detta verk. Provtagning genomfördes i början av december 2006. Förutom siloxaner analyserades de fenoliska ämnena 4-nonylfenol, 4-tert-oktylfenol, triclosan och bisfenol A. Samtliga ämnen som ingick i studien listas i tabell 2.1.

Tabell 2.1 Ämnen som ingick i studien

Förkortning / Namn	Namn / Synonym	CAS nr
D4	Octamethylcyclotetrasiloxane	556-67-2
D5	Decamethylcyclopentasiloxane	541-02-6
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxane	540-97-6
MM	Hexamethyldisiloxane	107-46-0
MDM	Octamethyltrisiloxane	107-51-7
MD2M	Decamethyltetrasiloxane	141-62-8
MD3M	Dodecamethylpentasiloxane	141-63-9
4NF	4-Nonylfenol, grenad	84852-15-3
4tOP	4-tert-Oktylfenol	27193-28-8
Triclosan	2,4,4'-Trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether	3380-34-5
Bisfenol-A	2,2-Bis(4-hydroxifenyl)-propan	80-05-7

2.2. Beskrivning av reningsverket

Borlänge avloppsreningsverk i Fagersta by är dimensionerat för 60 000 personekvivalenter (p.e.). För närvarande är cirka 44 000 p.e. anslutna. Reningsverket har förfällning, simultanfällning och aktiv slamanläggning. Överskottsslammet förtjockas, rötas och avvattnas. Processen visas schematiskt i figur 2.1. Normalflödet är ca 12 000 m³/dygn, men vid kraftig nederbörd och snösmältning kan flödet uppgå till 80 000 m³/dygn, för att vid torrperioder sjunka till 8 000 m³/dygn. Det finns två ingående huvudledningar: "Borlänge" med 75-80 % av flödet och "Tuna" med 20-25 % av flödet och ett större inslag av vatten från industrier. Tvättvatten från en kemisk-teknisk industri ("industri A") sätts kontinuerligt direkt till röt-kammaren utan att först passera reningsverket. Rejektvatten från avvattningen av rötslammet återförs dock till reningsverket. Recipient för utgående vatten är Dalälven.



Figur 2.1. Schematisk återgivning av Borlänge avloppsreningsverk

2.3. Provtagning

Provtagning utfördes under perioden 4:e till 7:e december 2006. Flödena hade då under en tid p g a regn och snösmältning varit höga och låg fortfarande på en hög nivå (ca 20 000 m³/dygn). Dygnsprov med start klockan 08:00 uttogs på de inkommande delströmmarna "Borlänge" och "Tuna" måndagen den 4:e, tisdagen den 5:e och onsdagen den 6:e december. På ingående vatten från industri A togs stickprov den 5:e och 7:e december. Dygnsprov på utgående vatten togs med start klockan 19:00 den 4:e, 5:e och 6:e december. Tidsförskjutningen relativt de ingående proven motsvarar uppehållstiden i verket. Dessutom togs stickprover av försedimenteringsslam, bioslam och rejektivatten från slamavvattning den 5:e och 7:e december. Stickprov av avvattnat rötslam togs den 5:e december. Provtagningen gjordes av Barbro Andersson, Borlänge Energi som även rapporterade flödesdata. En sammanställning av prover och flöden finns i Appendix 2.1. Proven skickades frysta till IVLs laboratorium, anlände 12:e december och förvarades frysta fram till analys.

2.4. Analysmetodik

2.4.1. Siloxaner

Siloxaner analyserades med purge&trap-teknik följt av GC-MS. För detaljer se Kaj et al 2005a.

2.4.2. Fenoliska ämnen

Efter tillsats av internstandarder delades vattenproven upp i vatten- och partikelfas genom filtering. Vattenfasen surgjordes och fastfasextraherades medan partikelfasen extraherades med en serie olika lösningsmedel. Extrakten kombinerades, acetylerades, upprengades på kiselpelare och analyserades med GC-MS.

Slamprovets vattenfas avskiljdes genom centrifugering. Vattenfasen återfördes till ett volymsreducerat acetonextrakt av partikelfasen. Efter surgörning extraherades detta med en opolär lösningsmedelsblandning. Efter acetylering och upprengning på kiselpelare analyserades extraktet med GC-MS.

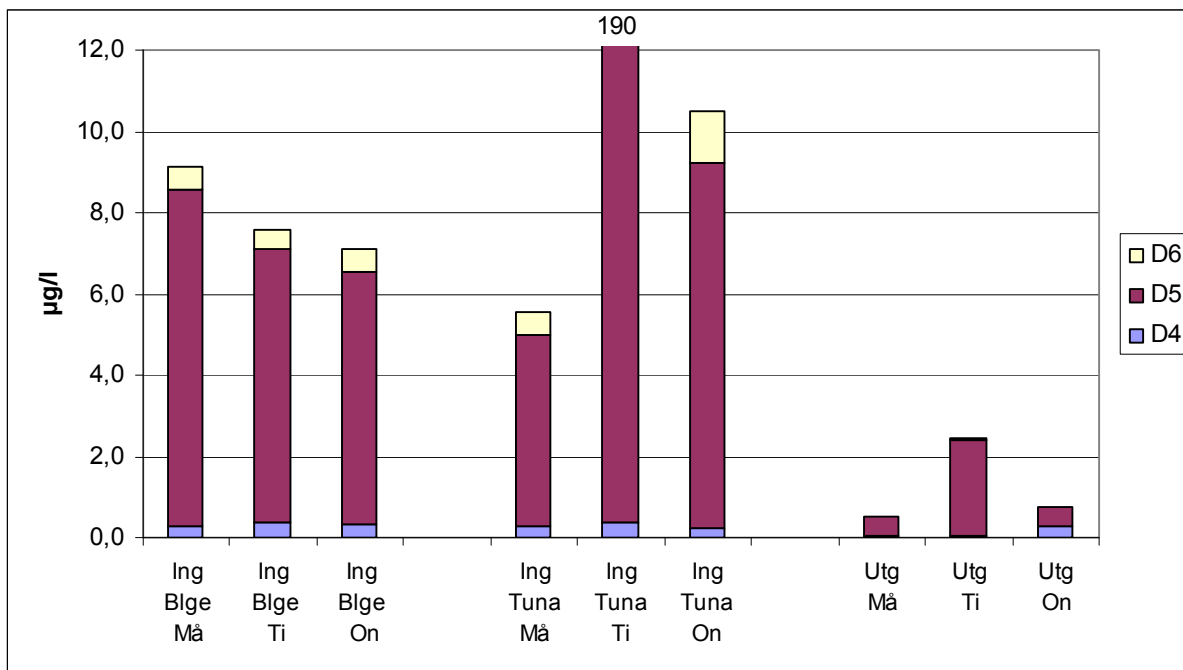
2.5. Resultat och diskussion

Alla uppmätta koncentrationer ges i tabell i appendix 2.2.

2.5.1. Koncentrationer i vatten

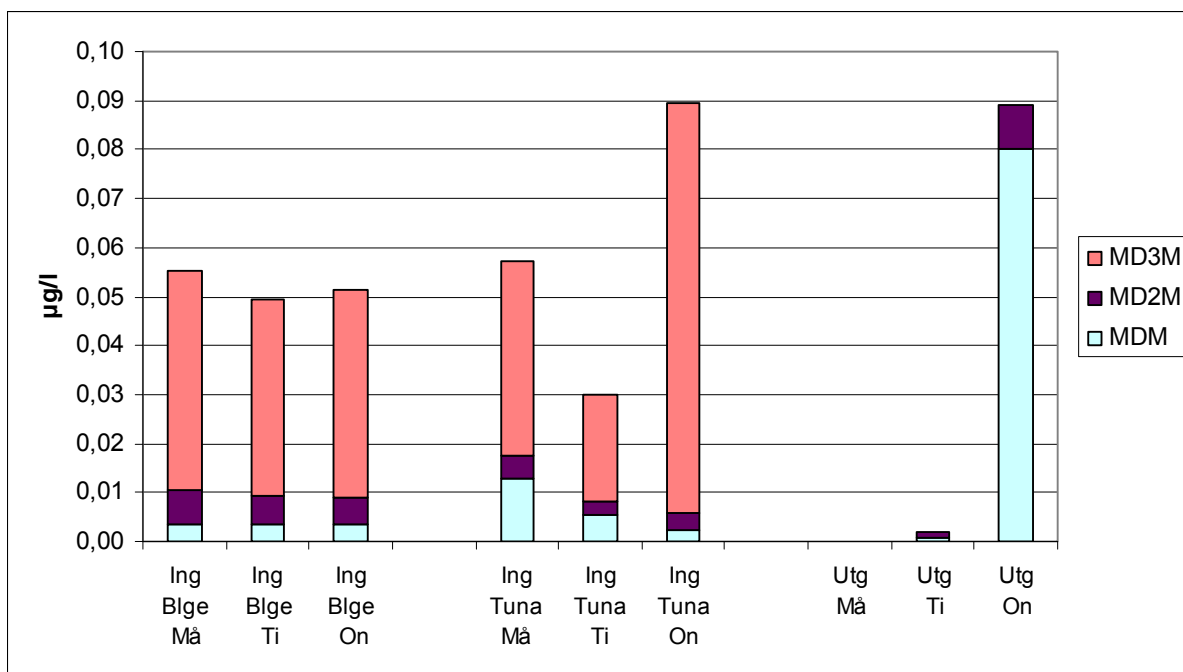
Koncentrationerna av siloxaner i vatten visas i figur 2.2. I den inkommande delströmmen "Borlänge" var koncentrationerna av de cykliska siloxanerna D4, D5 och D6 i storleksordningen 0,3, 7 och 0,5 µg/l under de tre dyggen måndag, tisdag och onsdag. I delströmmen "Tuna" var koncentrationerna också i denna storleksordning under måndag och onsdag. Under tisdagsdygnet däremot var koncentrationen av D5 190 µg/l och av D6 2,6 µg/l dvs 27 respektive 5 gånger högre.

I utgående vatten var halten av D5 under måndags- och onsdagsdygnet ca 0,45 µg/l, under tisdagsdygnet däremot 2,3 µg/l. Den högre halten under tisdagsdygnet sammanfaller med den högre halten i ingående vatten detta dygn. Koncentrationen av D6 i utgående vatten varierade mellan 0,011 och 0,059 µg/l, och för D4 mellan 0,06 och 0,28 µg/l.



Figur 2.2 Koncentrationer av D4, D5 och D6 i ingående och utgående vatten. Observera att stapeln ”Ing Tuna Ti” är bruten: D5=190 µg/l, D6=2,6 µg/l.

De linjära siloxanerna förekom i betydligt lägre halter än de cykliska. Koncentrationer av MDM, MD2M och MD3M illustreras i figur 2.3. MM kunde inte påvisas.



Figur 2.3 Koncentrationer av MDM, MD2M och MD3M i ingående och utgående vatten.

I det ingående vattnet från industri A var halten av D4, D5 och D6 71, 230 respektive 82 µg/l (medelvärde av de två dygnsproven). Koncentrationen av D5 var alltså i samma storleksordning som de högsta halterna i delströmmen Tuna medan koncentrationerna av D4 och D6 var betydligt högre än i denna. Halterna av MM, MDM och MD2M i vatten från industri A var <0,2 µg/l, av MD3M <1,5 µg/l. Detektionsgränsen för dessa ämnen var högre i detta vatten än i övriga vattenprov p g a höga tensidhalter.

I tabell 2.3 jämförs halterna av D4, D5 och D6 i ingående och utgående vatten med halter uppmätta i tidigare studier. De i tabellen angivna ingående koncentrationerna till Borlänge avloppsreningsverk är det flödesviktade medelvärdet för de två ingående delströmmarna under de tre provtagningsdyggen. De ingående halterna i Borlänge är högre än vad som uppmättes i de fyra svenska reningsverk (alla tämligen små) som ingick i den svenska screeningen 2004 (Kaj et al 2005a). Halterna var däremot i samma storleksordning som vad som förekom vid de danska verken Lynetten i Köpenhamn och Bjergmarken i Roskilde i en nordisk screening (Kaj et al 2005b).

Halterna av D4 och D5 i Borlänges utgående vatten var högre än vad som uppmättes i 12 svenska verk (små till medelstora) eller i Lynetten och Bjergmarken i samma studier.

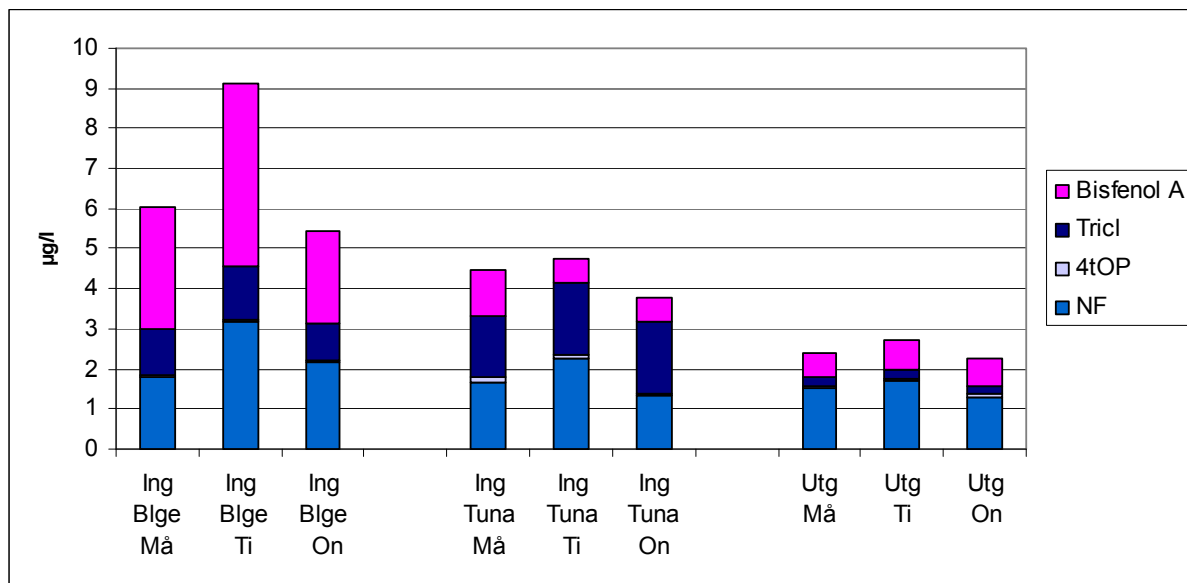
Tabell 2.3. Koncentration av D4, D5 och D6 i vatten i Borlänge avloppsreningsverk (ARV) jämfört med andra verk.

	Ingående			Utgående			Ref.
	D4, µg/l	D5, µg/l	D6, µg/l	D4, µg/l	D5, µg/l	D6, µg/l	
Borlänge ARV	0,33	23	0,78	0,13	1,1	0,037	1
4 svenska ARV	<0,08	<0,03 – 1,1	0,055 – 0,27	<0,07	<0,03 – 0,051	0,04 – 0,23	2
12 svenska ARV				<0,07	<0,04	<0,04	2
ARV, Köpenhamn	0,28	26	1,6	<0,06	0,063	<0,02	3
ARV, Roskilde	0,60	24	1,3	<0,06	0,092	<0,04	3

Ref 1: denna studie; 2: Kaj et al 2005a; 3: Kaj et al 2005b

Koncentrationer i in- och utgående vatten av fenoliska ämnen illustreras i figur 2.4.

Koncentrationen av Bisfenol A var högre i den ingående delströmmen ”Blge” än i ”Tuna”, för övrigt var skillnaden mellan delströmmarna liten. Koncentrationsskillnaden mellan de olika dyggen var som högst en faktor två. Flödesviktade medelvärden för båda ingående delströmmarna var 2,3, 0,048, 1,3 och 2,8 µg/l för 4NF, 4tOP, triclosan respektive bisfenol A. I det ingående vattnet från industri A var halten 4NF, 4tOP, triclosan och bisfenol A 170, 0,80, 84 resp. <10 µg/l (medelvärde av de två dygnsproven). Medelhalterna i utgående vatten var 1,5, 0,057, 0,21 och 0,68 µg/l för 4NF, 4tOP, triclosan respektive bisfenol A.



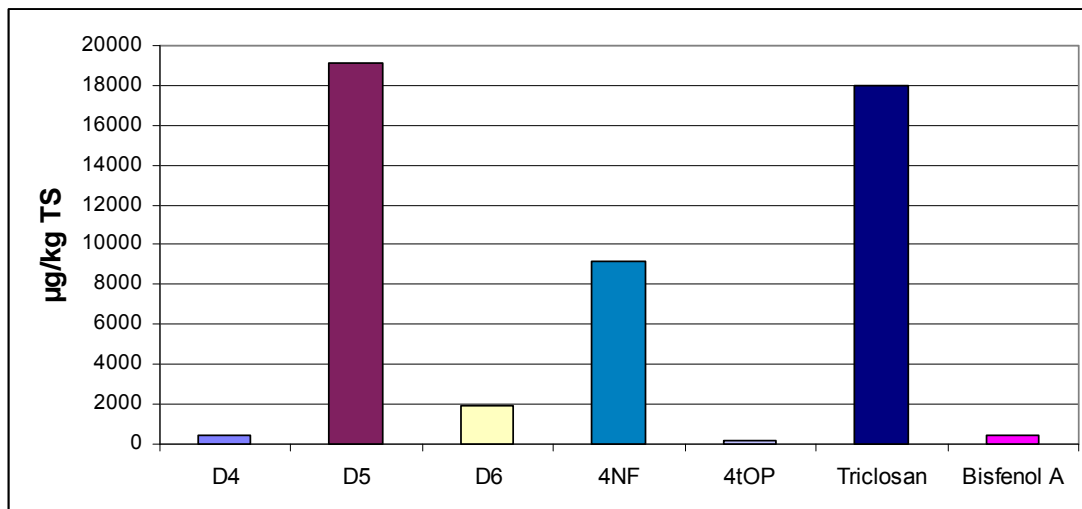
Figur 2.4 Halter av fenoliska ämnen i ingående och utgående vatten.

För 4NF och 4tOP skiljer sig koncentrationen inte från vad som uppmättes i svensk screening hösten 2003 (Remberger et al, 2004). Medelkoncentrationen för ca tio reningsverksprov var då 1,5 respektive 0,09 µg/l för inkommande avloppsvatten och 0,95 respektive 0,03 µg/l för utgående avloppsvatten.

Halten triclosan i utgående vatten överensstämmer med vad som uppmättes i utgående vatten från reningsverken Henriksdal och Bromma i Stockholm år 1999 och 2000 nämligen 0,084 – 0,33 µg/l (Adolfsson-Erici, M 2003). I en svensk screening av biocider 2005 (Remberger et al, 2006) analyserades triclosan i 10 utgående avloppsvatten från olika reningsverk. Halterna låg i intervallet <0,02 – 0,09 µg/l. Halten i Borlänge var då <0,02 µg/l.

2.5.2. Koncentrationer i slam

Koncentrationen av D4, D5 och D6 i avvattnat rötslam var 170, 6 900 resp. 700 µg/kg våtvikt. Motsvarande halter på torrviktsbasis var 490, 19 000 resp. 1 900 µg/kg TS. Koncentrationen av 4NF, 4tOP, triclosan och bisfenol A var 9 200, 150, 18 000 respektive 470 µg/kg TS. Halterna på torrviktsbasis illustreras i figur 2.5.



Figur 2.5 Koncentrationer av cykliska siloxaner och fenoliska ämnen i avvattnat rötslam.

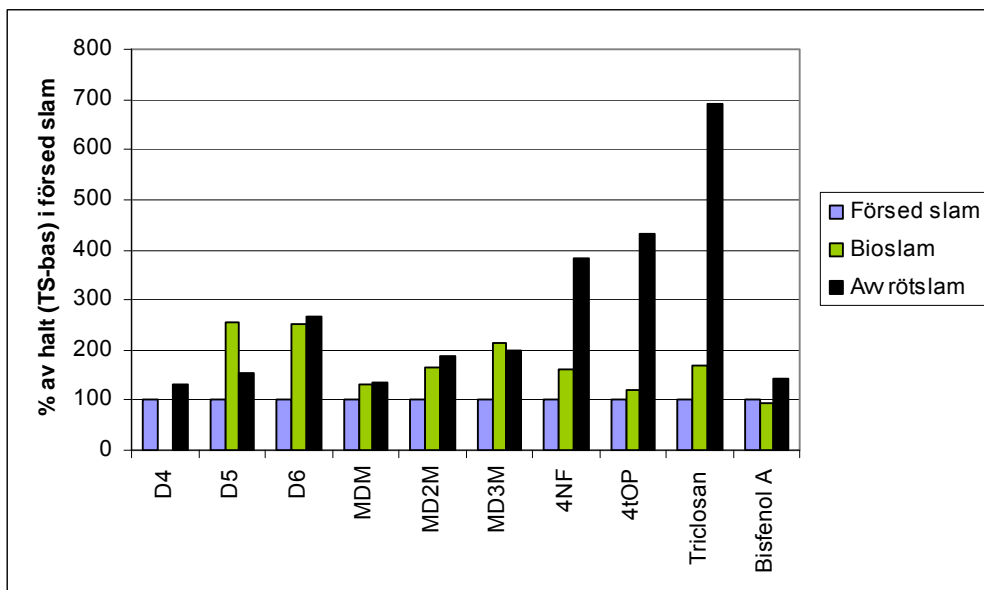
I den svenska screeningen 2004 var mediankoncentrationen av D4, D5 och D6 i slam från 54 kommunala reningsverk 310, 9 500 och 1 300 µg/kg TS. Den högsta halten av D5 (54 000 µg/kg TS) uppmättes i reningsverket i Borlänge. Vid denna förnyade provtagning var alltså halten av D5 endast 35% av den tidigare, men ändå dubbelt så hög som medianvärdet för samtliga reningsverk 2004.

Koncentrationen av nonylfenol var lägre än det medelvärde för svenska reningsverk, 17 200 µg/kg TS, som anges i Sveriges officiella statistik för 2002 (SCB 2004).

Triclosan bestämdes i slam från åtta reningsverk representativa för Sverige. Halterna 2004 var 1 800 – 8 300 µg/kg TS och 2005 1 100 – 6 600 µg/kg TS (Haglund & Olofsson, 2006). I en svensk screening av biocider (Remberger et al, 2006) analyserades triclosan i slam från 16 reningsverk. Halterna låg i intervallet 2 000 – 5 600 µg/kg TS förutom en avvikande koncentration: 43 000 µg/kg TS i Borlänge reningsverk. I föreliggande undersökning var halten i Borlänge (18 000 µg/kg TS) lägre än tidigare men fortfarande förhöjd i förhållande till övriga verk.

Vid en screening av bisfenol A varierade halten i slam mellan 50 och 7 000 µg/kg TS (79 prov från svenska reningsverk) (Arnér et al, 2004). Medelvärdet var 500 och medianen 100 µg/kg TS. Den uppmätta halten avviker alltså inte från övriga reningsverk.

En jämförelse mellan halterna i slam från försedimentering, bioslam och avvattnat rötslam ges i figur 2.6. Figuren visar att de mest svårnedbrytbara ämnena är triclosan, 4tOP och 4NF.

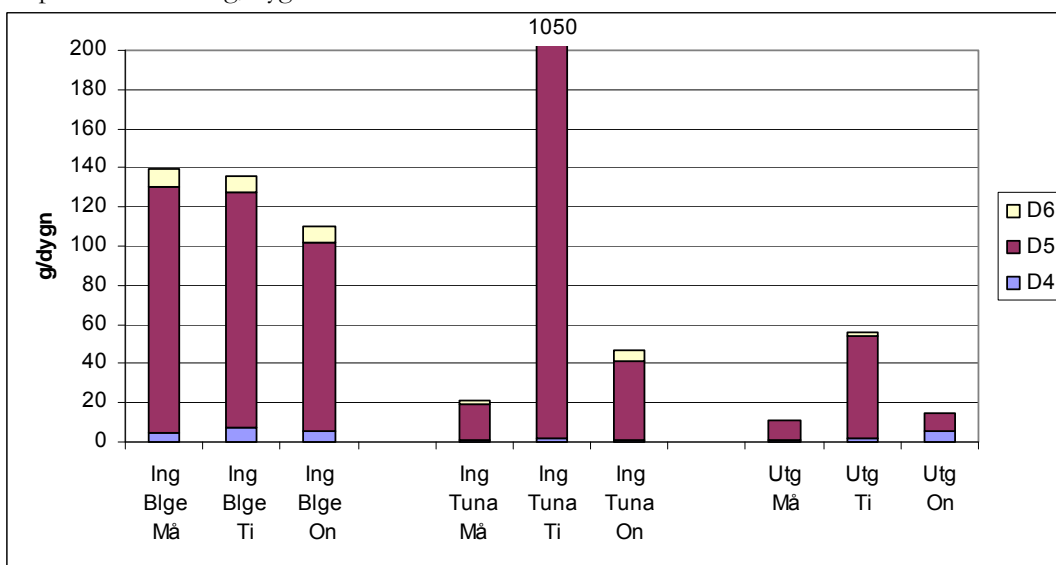


Figur 2.6 Koncentration i bioslam och avvattnat rötslam på torrviktsbas i relation till halten i försedimenterat slam för de olika analyserade ämnena.

2.5.3. Transporterade mängder

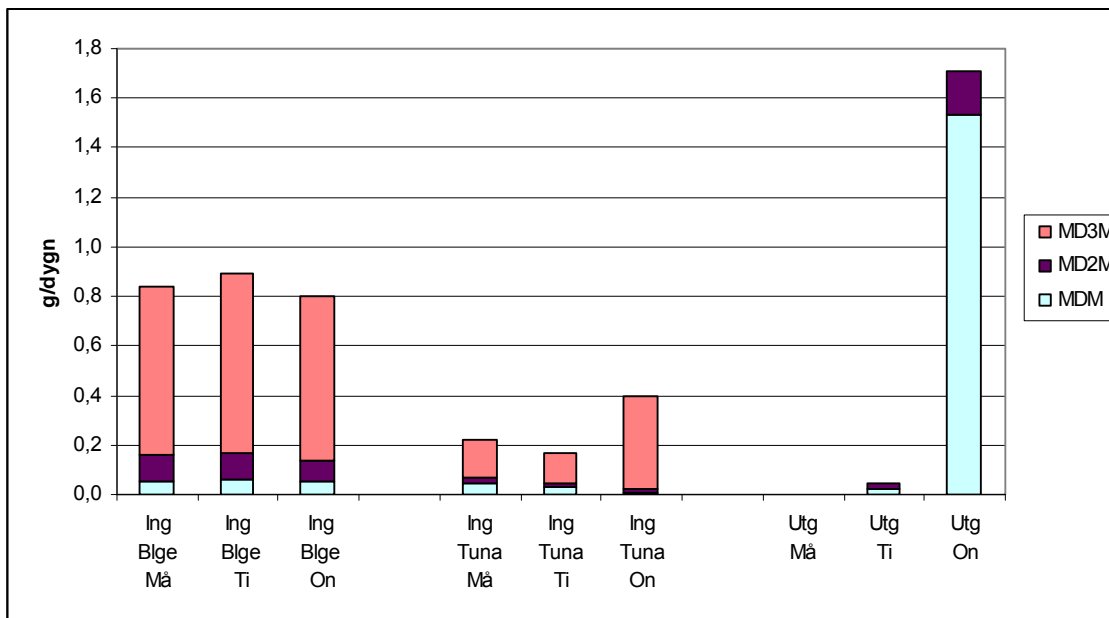
Transporterade mängder i g/dygn av de analyserade ämnena beräknades genom multiplikation av koncentration och flöde. Resultat för enskilda prov ges i Appendix 2.3.

Resultaten för D4, D5 och D6 illustreras i figur 2.7. Ingående mängd D5 var 97 – 125 g/dygn via delströmmen Borlänge och 18 – 1050 g/dygn via delströmmen Tuna. Utgående mängd D5 till recipient var 9 – 53 g/dygn.



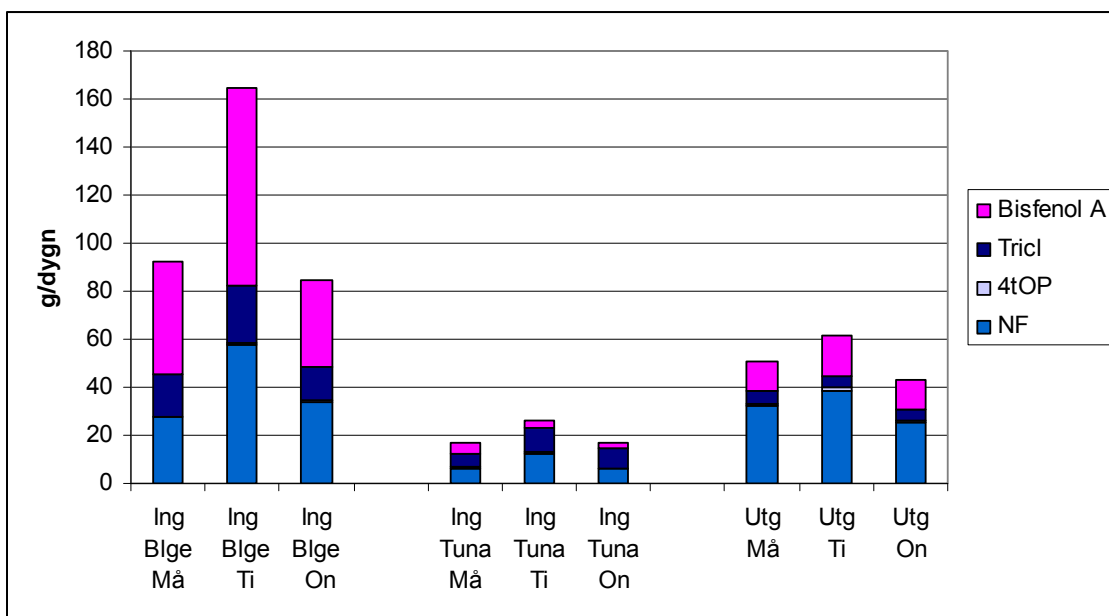
Figur 2.7 Mängder av D4, D5 och D6 i ingående och utgående vatten.
 Observera att stapeln ”Ing Tuna Ti” är bruten: D5=1050 g/dygn, D6=15 g/dygn.

Transporterade mängder av MDM, MD2M och MD3M visas i figur 2.8. Totalt inkommande mängd per delström var mindre än 1 g/dygn. I utgående vatten onsdag var MDM 1,5 g/dygn vilket var betydligt mer än i ingående vatten. Orsaken till detta är okänd.



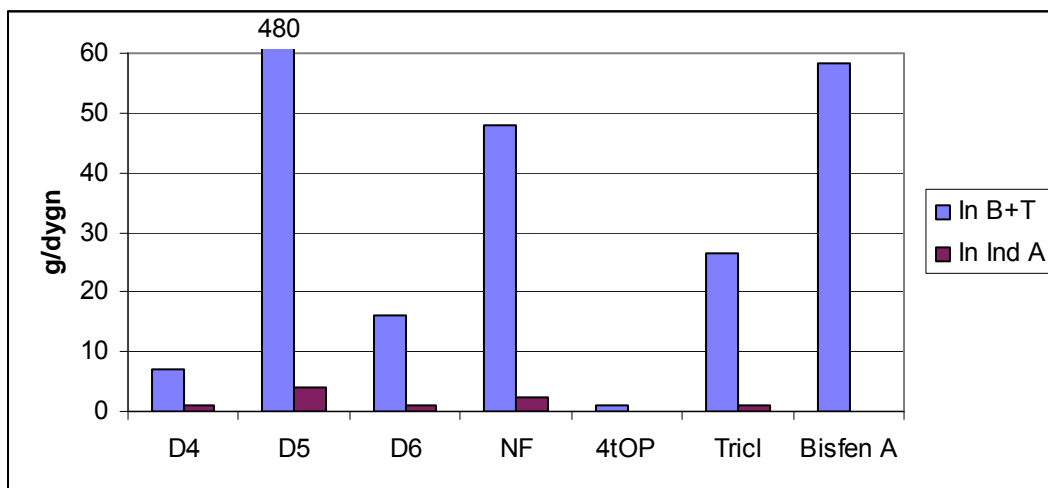
Figur 2.8. Mängder av MDM, MD2M och MD3M i ingående och utgående vatten.

Transporterade mängder av fenoliska ämnen illustreras i figur 2.9. De största mängderna kommer in via delströmmen Borlänge. Största ingående dygnsmängd för ett enskilt ämne är 82 g för bisfenol A. Variationen mellan största och minsta mängd mellan olika dygn är maximalt 2,3 gånger.



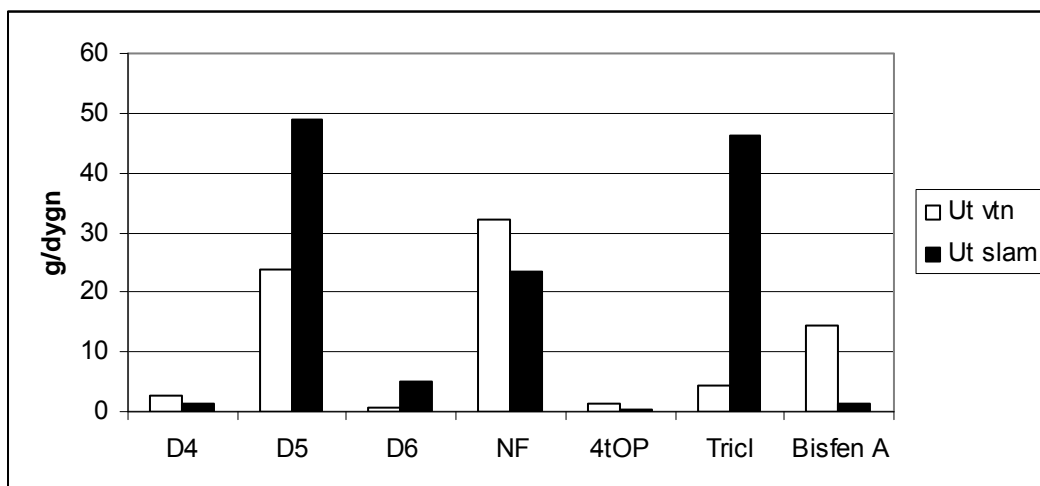
Figur 2.9 Mängder av fenoliska ämnen i ingående och utgående vatten.

I figur 2.10 ges totalmängder i ingående vatten (summa av delströmmarna "Borlänge" och "Tuna", flödesviktade medelvärden för de tre mätta dygnet). De ämnen som står för de största tillförda mängderna var D5 (480 g/dygn), bisfenol A (59 g/dygn), 4NF (48 g/dygn) och triclosan (26 g/dygn). I figur 2.10 ges också tillförda mängder genom vattnet från industri A. Från industri A tillfördes D5 (3,9 g/dygn), 4NF (2,4 g/dygn), triclosan (1,1 g/dygn) och D6 (1,1 g/dygn). De största relativa bidragen från industri A var D4 (14%), D6 (7%), 4NF (5%) och triclosan (4%). För D5, 4tOP och bisfenol A var bidraget från industri A 1% eller mindre.



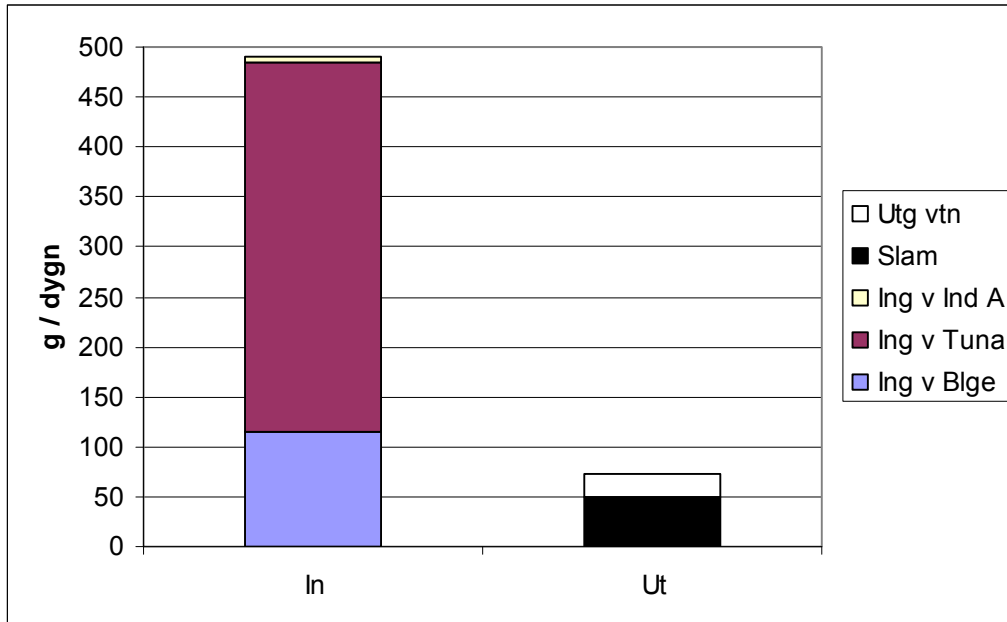
Figur 2.10 Tillförda mängder (g/dygn) genom ingående vatten (summan av delström Borlänge och Tuna) och vatten från industri A.

I figur 2.11 visas utgående dygns mängder av cykliska siloxaner och fenoler via vatten och rötslam.



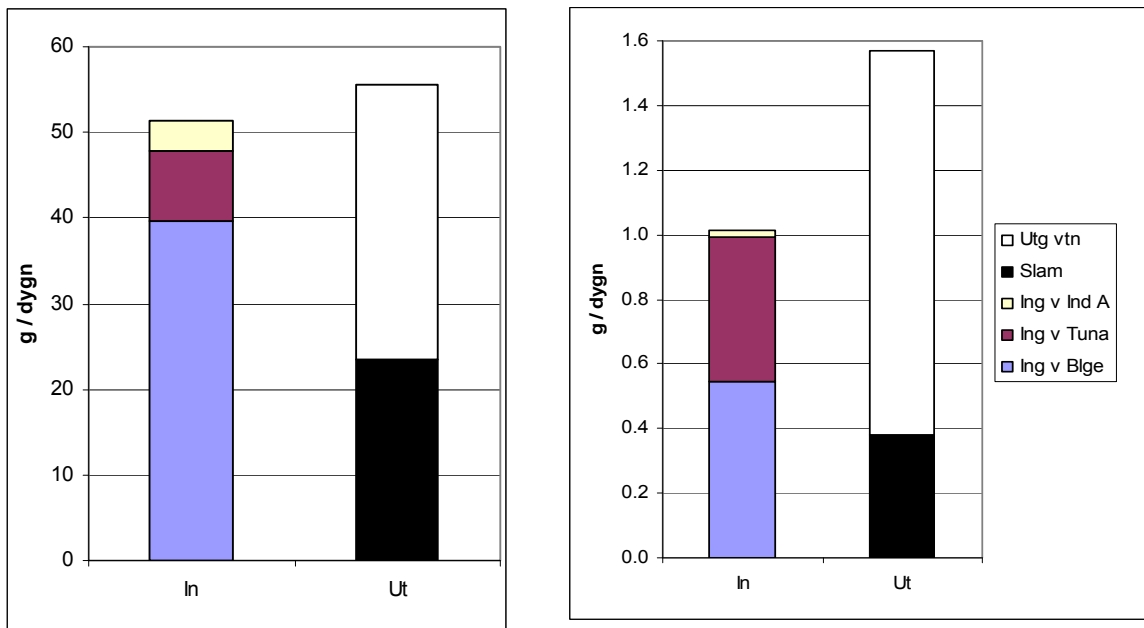
Figur 2.11 Utgående mängder (g/dygn) genom utgående vatten och rötslam.

I figur 2.12 ges en sammanfattande bild för D5 av ingående mängder via ingående vatten "Borlänge", "Tuna" och industri A samt utgående mängder via vatten och rötslam.

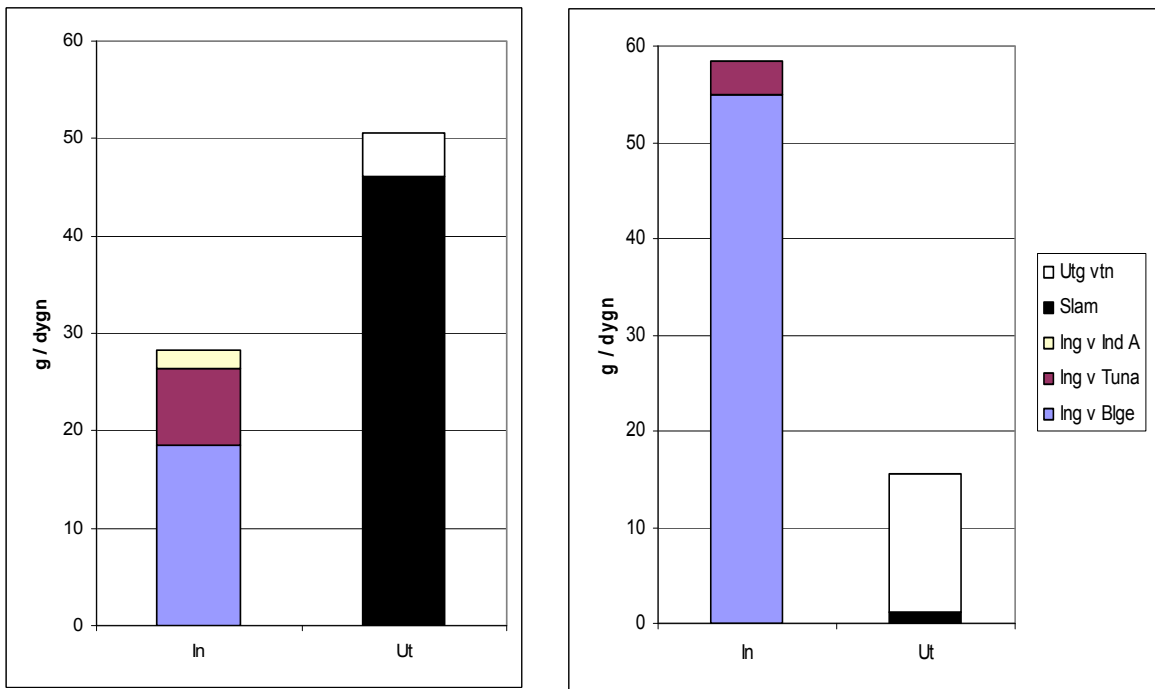


Figur 2.12 In- och utgående dygns mängder av D5.

I figur 2.13 visas motsvarande bild för 4NF och 4tOP, i figur 2.14 för triclosan och bisfenol A. Mängden triclosan som uppmättes i ingående vatten är lägre än mängden i rötslam. Kanske sker tillförsel till verket i pulser som inte uppfångats vid denna mätning.



Figur 2.13 In- och utgående dygnsmängder av 4-nonylfenol (vänstra delen) och 4-t-oktylfenol (högra delen).



Figur 2.14 In- och utgående dygnsmängder av triclosan (vänstra delen) och bisfenol A (högra delen).

I tabell 2.5 sammanfattas in- och utgående dygns mängder av de mätta substanserna.

Tabell 2.5 Ingående mängder till och utgående mängder från Borlänge reningsverk. Differensen mellan ingående mängd och utgående mängd med vatten eller slam anges som omvandlad, nedbruten eller avdunstad. För D5 anges även resultat där det avvikande provet "ing Tuna Tisdag" uteslutits

	In g/dygn	Ut, vatten g/dygn	Ut, rötslam g/dygn	Omv. + nedbr. (+avdunst.) % av In
D5	490 (150*)	24 (10*)	49	85 (61*)
D6	18	0.77	5.0	68
D4	8.5	2.7	1.2	54
MM	<0.02	<0.02	<0.01	
MDM+MD2M+MD3M	1.1	0.88	0.10	
Bisfenol A	58	14	1.2	74
4-Nonylfenol	51	32	24	<0
Triclosan	28	4.5	46	<0
4-t-Oktylfenol	1.0	1.2	0.38	<0

* Ing Tuna Tisdag uteslutet

2.5.4. Reningseffektivitet

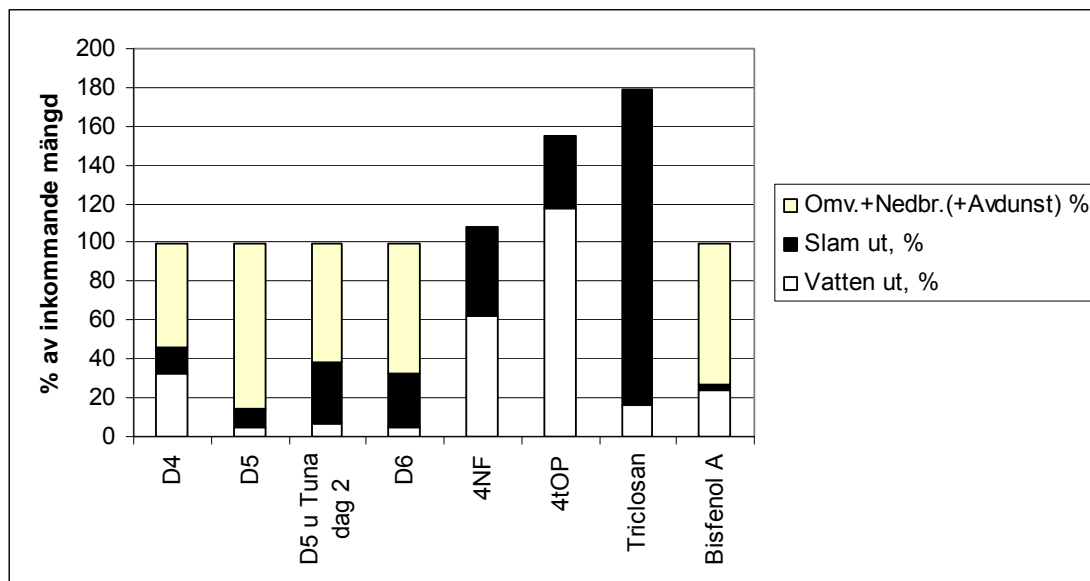
Reningseffektiviteten beräknad som reduktionsgrad för vattenfasen var i storleksordningen 95% för D5 och D6, 80% för triclosan och bisfenol A, 70% för D4 och <40% för nonyl- och oktylfenol (tabell 2.4). Den andel av avskild substans som istället återfanns i slam var minst för bisfenol A (3%) intermediär för D4, D5 och D6 (11-34%) störst för nonylfenol, oktylfenol och triclosan (100%).

Tabell 2.4 Reduktionsgrad ingående till utgående vatten samt andel av reducerad substans som återfanns i slam. För D5 anges även resultat där det avvikande provet "ing Tuna Tisdag" uteslutits

Substans	Reduktion vatten in till vatten ut, %	Andel av reducerad substans till slam, %
D4	68	21
D5	95 (94*)	11 (34*)
D6	96	29
4NF	38	100
4tOP	0	100
Triclosan	84	100
Bisfenol A	76	3

* Ing Tuna Tisdag uteslutet

De andelar av respektive ämne som återfanns i utgående vatten och rötslam visas i figur 2.15. Resterande del representerar omvandling, nedbrytning eller eventuellt avgång till luften.



Figur 2.15 Andel av inkommande mängd som återfinns i utgående vatten respektive rötslam.

För 4NF, 4tOP och triclosan var summan i utgående vatten och slam större än ingående mängd. För 4NF och 4tOP kan detta bero på att halten 4NF och 4tOP ökat genom att motsvarande etoxilater brutits ner till dessa ämnen i reningsprocessen. För triclosan får man anta att ingående mängder varit större än de som uppmätts här under den tidsperiod som påverkat det aktuella slammet.

2.6. Slutsatser

Baserat på de mätningar som gjorts under tre vardagsdygn i Borlänge reningsverk var reduktionsgraden i vattenfasen av den flyktiga metylsiloxan D4 68%. Av den reducerade mängden återfanns 21% i rötslammet. För D5 och D6 var reduktionsgraden ca 95% och ca 30% av reducerad mängd återfanns i rötslam.

Belastningen av D5 (490 g/dygn) var hög i förhållande till andra svenska reningsverk, men kan inte förklaras av tillskott från "industri A" vars tvättvatten sätts direkt till röt-kammaren. Däremot verkar en siloxankälla vara ansluten till inkommande delström Tuna. Belastningen av bisfenol A, 4-nonyl-fenol och triclosan (58, 51 respektive 28 g/dygn) var lägre än den för D5.

Koncentrationen av triclosan i rötslam (18 000 µg/kg TS) var hög i förhållande till andra svenska reningsverk.

2.7. Tack

Tack till Barbro Andersson och Solveig Barmé, Borlänge Energi, för hjälp med provtagning och information om Borlänge reningsverk.

2.8. Referenser

- Adolfsson-Erici, Margareta; Johansson, Carina; Pettersson, Margareta 2003 Screening av triclosan i reningsverk och recipienter. Naturvårdsverket.
- Arnér, Marie; Forsberg, Jenny; TaaFler, Maja; Forsgren, Anna; Eriksson, Mikael (2004) Screeninguppdrag inom nationell miljöövervakning. Screening av Bisfenol A 2,2'-6,6'-tetrabutyl-4,4'-metendifenol Bis(4-klorfenyl)sulfon WSP 10033045
- Haglund, Peter; Olofsson, Ulrika (2006) Miljöövervakning av slam. Redovisning av resultat från 2004 och 2005 års provtagningar.
http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/modok/export/slamresultat_2004_2005.pdf
- Kaj, Lennart; Andersson, Jeanette; Palm Cousins, Anna; Remberger, Mikael; Ekheden, Ylva; Dusan, Brita; Brorström-Lundén, Eva; Cato, Ingemar (2005a) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 4: Siloxanes IVL Report B 1643
<http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1643.pdf>
- Kaj, Lennart; Schlabach, Martin; Andersson, Jeanette; Palm Cousins, Anna; Schmidbauer, Norbert; Brorström-Lundén, Eva (2005b) Siloxanes in the Nordic Environment. TemaNord 2005:593. Nordiska ministerrådet
<http://www.norden.org/pub/miljo/miljo/uk/TN2005593.pdf>
- Remberger, Mikael; Kaj, Lennart; Palm, Anna; Sternbeck, John; Kvernes, Eva; Brorström-Lundén, Eva (2004) Screening tertiary butylphenols, methylphenols, and long-chain alkylphenols in the Swedish environment IVL Rapport B1594
- Remberger, Mikael; Woldegiorgis, Andeas; Kaj, Lennart; Andersson, Jeanette; Palm Cousins, Anna; Dusan, Brita; Ekheden, Ylva; Brorström-Lundén, Eva (2006) Results from the Swedish Screening 2005. Subreport 2. Biocides IVL Report B1700
<http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1700.pdf>
- SCB (2004) Utsläpp till vatten och slamproduktion 2002. Sveriges officiella statistik. Statistiska meddelanden MI 22 SM 0401.

3. Siloxaner i livsmedel

3.1. Inledning

För att få en uppfattning om betydelsen av human exponering för siloxaner via förpackade livsmedel har analyser av tio prover utförts.

3.2. Prover

Livsmedel inköptes under november 2006 i en livsmedelsaffär i Stockholmsområdet. Frukt och grönsaker så väl som förpackade industriprodukter ingick i studien. Typ av livsmedel och fabrikat listas i tabell 3.1.

Tabell 3.1 Typ och fabrikat av analyserade livsmedel

ID Nr	Typ	Fabrikat
MR-5168	Pulversås	Blå Band Sauce Fraiche Bearnaise (torrsås)
MR-5169	Vindruvor	Röda vindruvor Milano Italien, Peviani SPA (i plastask)
MR-5170	Melon	Piel del sapomelon
MR-5171	Småcitrus	Satsumas lösvikt
MR-5172	Tomater	Tomater Flavorino Ragnar Pettersson Malmö (förpackade i plast)
MR-5173	Potatissallad	Potatissallad Rydbergs (i plastask)
MR-5174	Leverpastej	Leverpastej Pastejköket bredbar (förpackad)
MR-5175	Pasta	Giovanni Tortellini färsk (i plastförpackning)
MR-5176	Ost	Emmenthal Valio (plastförpackad)
MR-5177	Korv	Prickig korv i skivor ICA (vacuumförpackad i plast)

3.3. Analysmetod

Proven analyserades på flyktiga metylsiloxaner enligt tabell 3.2. Proven homogeniserades, extraherades med n-hexan och analyserades med högupplöst GC-MS som tidigare beskrivits för analys av fiskprov (Kaj et al 2005a). Analyserna utfördes liksom för biotaprover i tidigare screeningar av NILU.

Tabell 3.2 Analyserade ämnen.

Förkortning / Namn	Namn / Synonym	CAS nr
D3	Hexamethylcyclotrisiloxane	541-05-9
D4	Octamethylcyclotetrasiloxane	556-67-2
D5	Decamethylcyclopentasiloxane	541-02-6
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxane	540-97-6
MDM	Octamethyltrisiloxane	107-51-7
MD2M	Decamethyltetrasiloxane	141-62-8
MD3M	Dodecamethylpentasiloxane	141-63-9

3.4. Resultat

I endast ett prov (leverpastej) kunde halter av D3 (140 ng/g) och D4 (13 ng/g) påvisas. D5, D6, MDM, MD2M och MD3M kunde inte påvisas i något prov. Samtliga resultat listas i tabell 3.3.

Tabell 3.3 Siloxaner i livsmedel. Analysresultat.

ID Nr	NILU nr	Typ	D3 ng/g	D4 ng/g	D5 ng/g	D6 ng/g	MDM ng/g	MD2M ng/g	MD3M ng/g
MR-5168	06/1460	Pulversås	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5169	06/1461	Vindruvor	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5170	06/1462	Melon	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5171	06/1463	Småcitrus	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5172	06/1464	Tomater	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5173	06/1465	Potatissallad	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5174	06/1466	Leverpastej	140	13	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5175	06/1467	Pasta	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5176	06/1468	Ost	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5
MR-5177	06/1469	Korv	<50	<5	<5	<5	<0,3	<0,4	<0,5

Resultatet visar att siloxaner inte vanligen förekommer i denna typ av livsmedel utan endast återfinns sporadiskt.

3.5. Referenser

Kaj, Lennart; Andersson, Jeanette; Palm Cousins, Anna; Remberger, Mikael; Ekheden, Ylva; Dusan, Brita; Brorström-Lundén, Eva; Cato, Ingemar (2005a) Results from the Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 4: Siloxanes IVL Report B 1643
<http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1643.pdf>

4. Mätningar av endosulfan i luft och deposition

4.1. Inledning

Resultaten ifrån den screening av endosulfan som genomfördes under 2004 visade att en betydande spridningsväg till svensk miljö av denna i Sverige förbjudna pesticid är via långdistanstransport med luft och efterföljande deposition (Palm Cousins et al 2005). Uppföljande mätningar vid stationerna Råö och Pallas genomfördes under 2006. I mätningarna ingick bestämning av de i den tekniska produkten ingående isomererna α - och β -endosulfan samt nebrytningsprodukten endosulfansulfat. Jämförelse görs också med halter av HCH (hexaklorcyklohexan).

4.2. Provtagning

Mätningarna samordnades med de som bedrivs avseende persistenta organiska ämnen (POPs) vid Råö och Pallas inom den nationella miljöövervakningen för luft.

Luft provtogs med hjälp av högvolyms luftprovtagare med ett flöde av ca 25 m³/h. Ämnen i både gas- och partikelfas insamlades genom att luften pumpades genom glasfiberfilter och polyuretanskumsadsorbent. De prover som tas inom den nationella miljöövervakningen användes genom att analysprogrammet utökades med endosulfan. I Råö togs fyra veckorsprover där filter och adsorbent byttes efter halva tiden. I Pallas togs ett veckoprover per månad.

Våt- och torrdeposition insamlades med hjälp av en öppen provtagare bestående av en teflonyta (1 m³) med 10 cm höga kanter och en ansluten behållare innehållande en adsorbent av polyuretanskum. Ett depositionsprov bestod av de partiklar som deponerats på ytan samt av ämnen i vattenfas som fastnat på adsorbenten. I Råö kombinerades två tvåveckorsprover till ett månadsprov. I Pallas varierade provtagningsperiodens längd mellan 7 och 26 dygn per månad.

4.3. Analysmetodik

Internstandarder (α -D₄-endosulfan, β -D₄-endosulfan) tillsattes, filter och adsorbenter soxhletextraherades, extrakten uppenades med kolonnkromatografi och analyserades med GC-MS med negativ kemisk jonisation och metan som reaktionsgas. För detaljer se Palm Cousins et al, 2005.

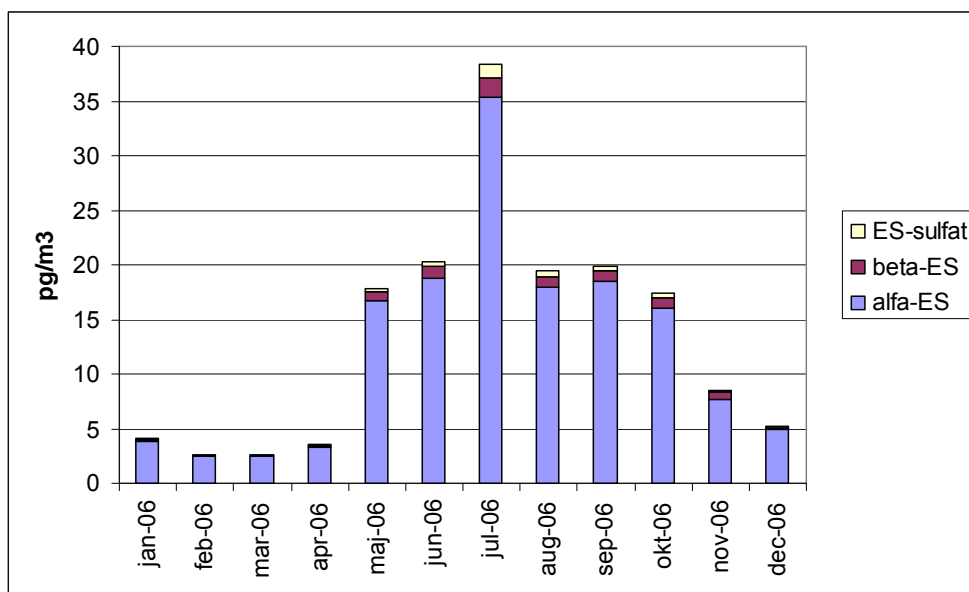
4.4. Resultat

Halter i luft och deponerade mängder redovisas i tabellform i appendix 4.1 och 4.2.

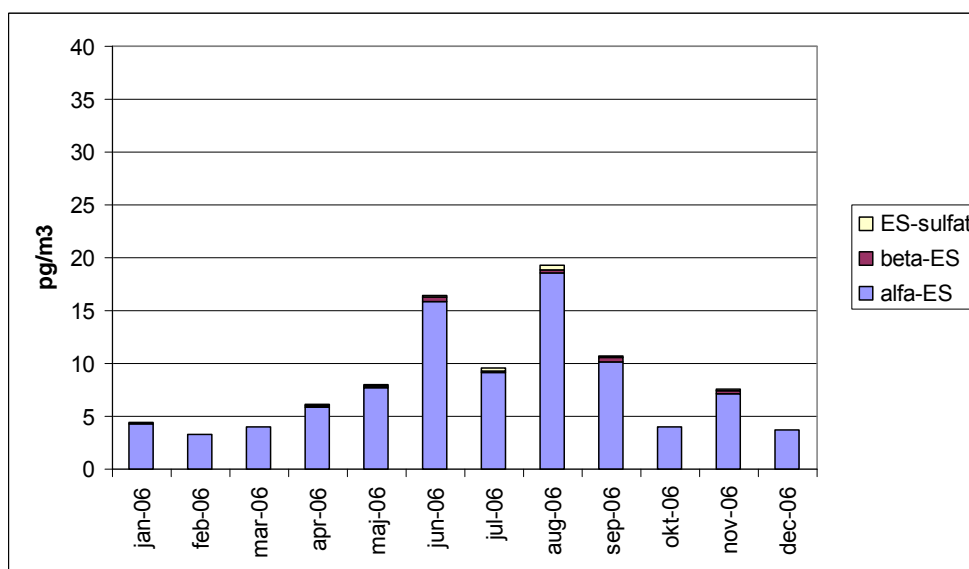
Lufthalter av α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i Råö visas i figur 4.1 och i Pallas i figur 4.2. För båda lokalerna erhöles en tydlig årstidsvariation med högre halter under sommar-

månaderna och lägre under vintern. Under perioden maj till oktober var medelkoncentrationen av endosulfan (summan av α -, β - och sulfatformerna) högre i Råö (22 pg/m^3) än i Pallas (12 pg/m^3). Den högsta halten uppmättes för Råö i juli (37 pg/m^3). Under perioden november till april var medelkoncentrationen på samma nivå vid de båda stationerna: 4.3 pg/m^3 i Råö och 5.1 pg/m^3 i Pallas.

I samtliga luftprov är α -isomeren helt dominerande och utgör 93-98% av α + β -endosulfan.

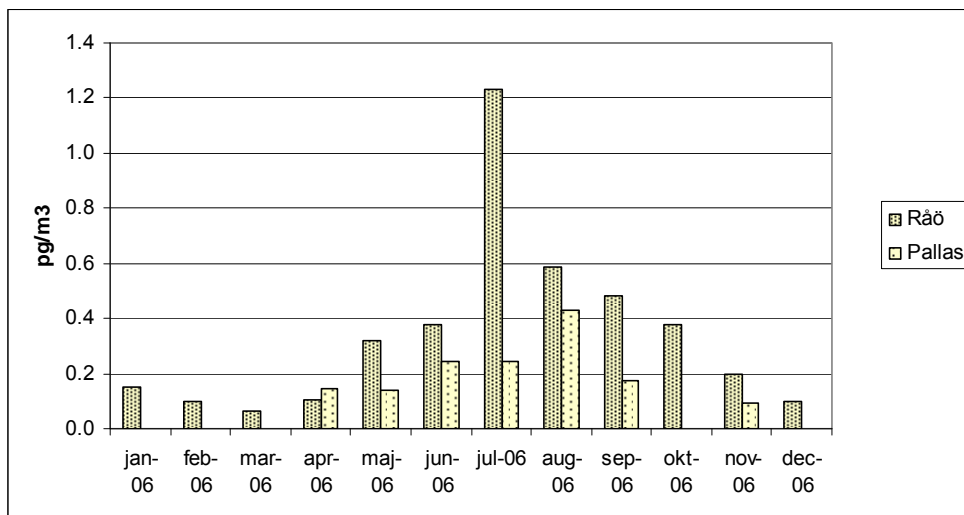


Figur 4.1 α -Endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i luft, Råö.



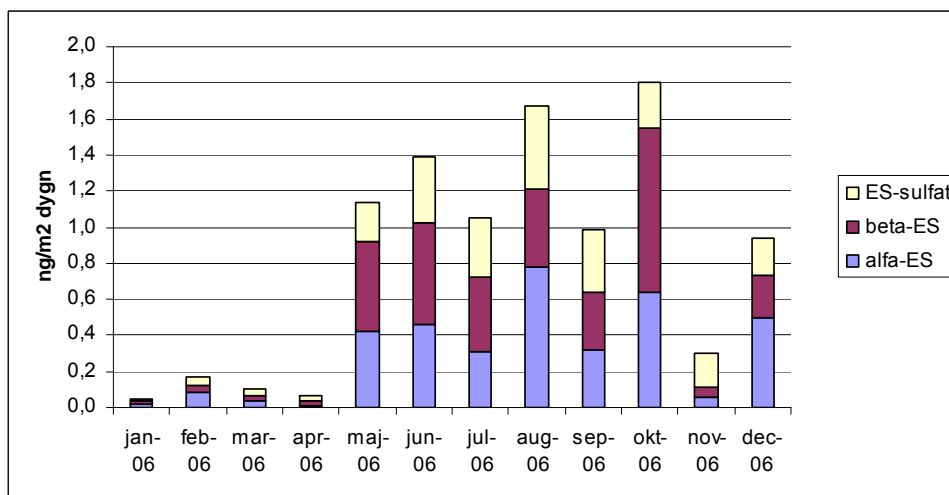
Figur 4.2 α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i luft, Pallas.

Halterna och årstidsvariationen av endosulfansulfat i luft vid Råö och Pallas visas separat i figur 4.3. Även här var koncentrationerna högst under sommarhalvåret och i allmänhet högre i Råö än i Pallas.

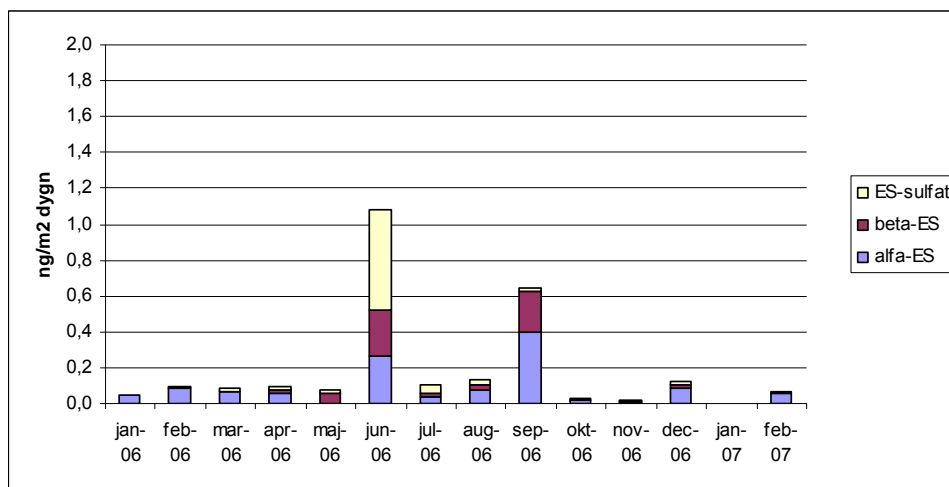


Figur 4.3 Endosulfan-sulfat i luft i Råö och Pallas.

Deponerade mängder av α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i Råö och Pallas illustreras i figur 4.4 respektive 4.5. Största depositionen förekom under sommarhalvåret, maj till oktober, då medeldepositionen (summan av α -, β - och sulfatformerna) var 1.3 respektive 0.34 ng/m²-dygn i Råö och Pallas, under november till december 0.62 respektive 0.07 och under januari till april 0.09 respektive 0.08 ng/m²-dygn.



Figur 4.4 α -Endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i deposition, Råö.



Figur 4.5 α -Endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i deposition, Pallas.

De totalt deponerade mängderna (ng/m^2) av α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfansulfat och summan av dessa som erhöles för sommarhalvår och för helår ges i tabell 4.1.

Tabell 4.1 Deponerad mängd α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i Råö och Pallas 2006.

	α -Endosulfan ng/m^2	β -Endosulfan ng/m^2	Endosulfan- sulfat, ng/m^2	Summa ng/m^2
Råö, maj-oktober	90	97	61	250
Råö, januari - december	110	110	76	300
Pallas, maj-oktober	24	18	20	62
Pallas, januari - december	35	19	22	76

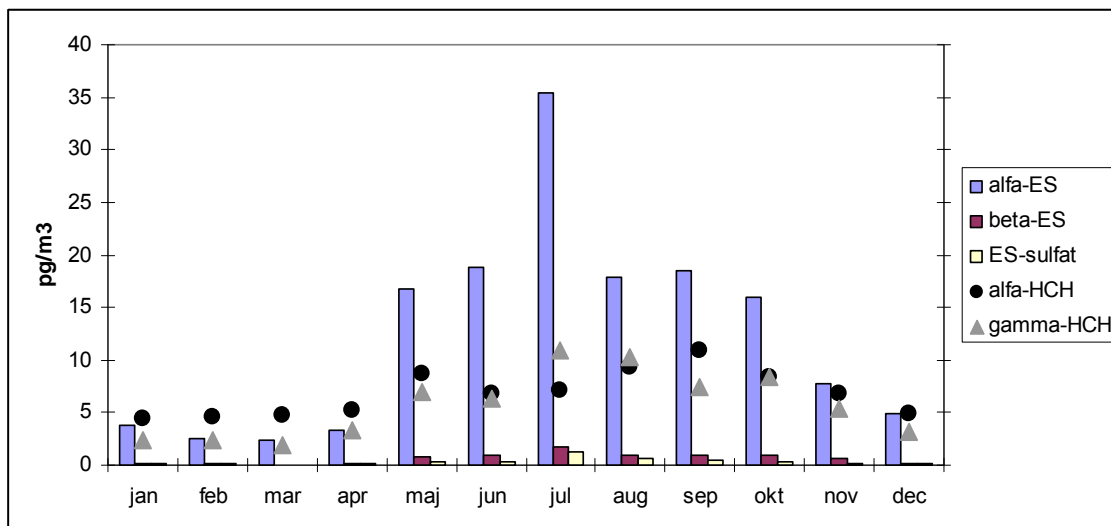
Depositionsfluxerna per dygn (medelvärde för året) var för α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat 0.30, 0.30 respektive 0.21 $\text{ng}/\text{m}^2\text{-dygn}$ i Råö och 0.10, 0.05 respektive 0.06 $\text{ng}/\text{m}^2\text{-dygn}$ i Pallas.

Den relativa fördelningen mellan de olika endosulfanformerna skiljde sig tydligt mellan luft och deposition. Andelen β -endosulfan och endosulfansulfat i deposition var betydligt högre än i luft. I Råö varierade andelen β av $\alpha + \beta$ -endosulfan i deposition mellan 24 och 69% (medelvärde 51%), i Pallas mellan 51 och 90% (medelvärde 73%).

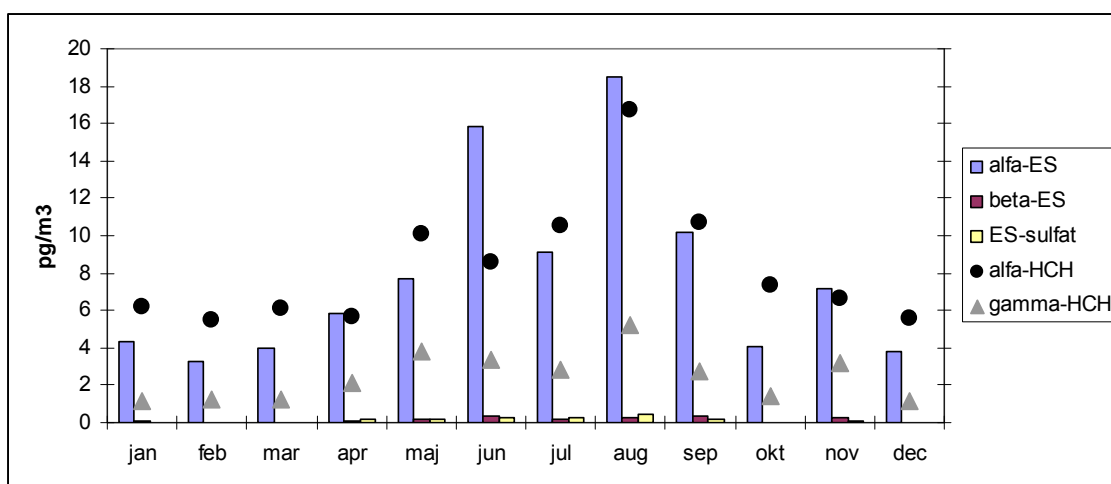
Mätningar av endosulfan i deposition har även utförts i Vavihill, en bakgrundsstation i skogsmark ca 25 km öster om Helsingborg i Skåne (Kreuger& Adielsson, 2007). Medelfluxerna för α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat i prov från maj, juni, september och oktober 2005 var 4.4, 3.3 respektive 2.0 $\text{ng}/\text{m}^2\text{-dygn}$. Detta tyder på att depositionen avtar med ökande latitud i ordningen Vavihill, Råö, Pallas. Det måste dock observeras att depositionsprovtagningen vid Vavihill gjorts med annan teknik än vid Råö och Pallas.

Vid Råö och Pallas mäts även α - och γ -hexaklorcyklohexan (HCH) i luft och deposition. Dessa resultat visas tillsammans med resultaten för endosulfan i figur 4.6 - 4.9 (data från den nationella miljöövervakningen av luft). Det är tydligt att säsongsvariationen för endosulfan i luft liknar den för HCH med högre halter under sommarperioden. Vid Råö är halterna av α -endosulfan och α -HCH i luft tämligen lika och högre än för γ -HCH. Vid Pallas är halterna av α -endosulfan i luft under

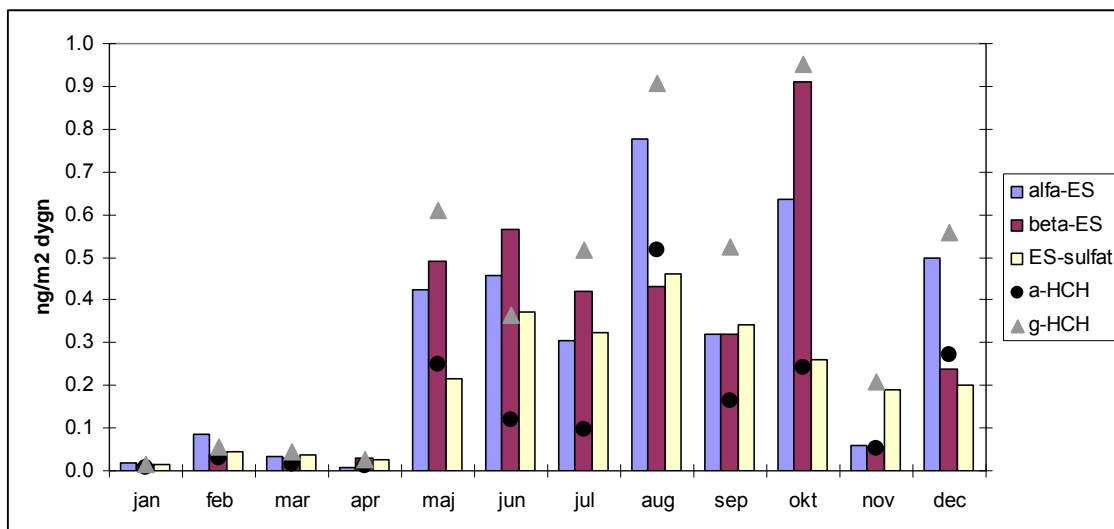
sommaren högre än av α -HCH och γ -HCH. Vid Råö överensstämmer säsongvariationen för depositionen av endosulfan väl med den för HCH. Vid Pallas förekommer under vissa månader förhöjd deposition av endosulfan som inte motsvaras av förhöjd deposition av HCH.



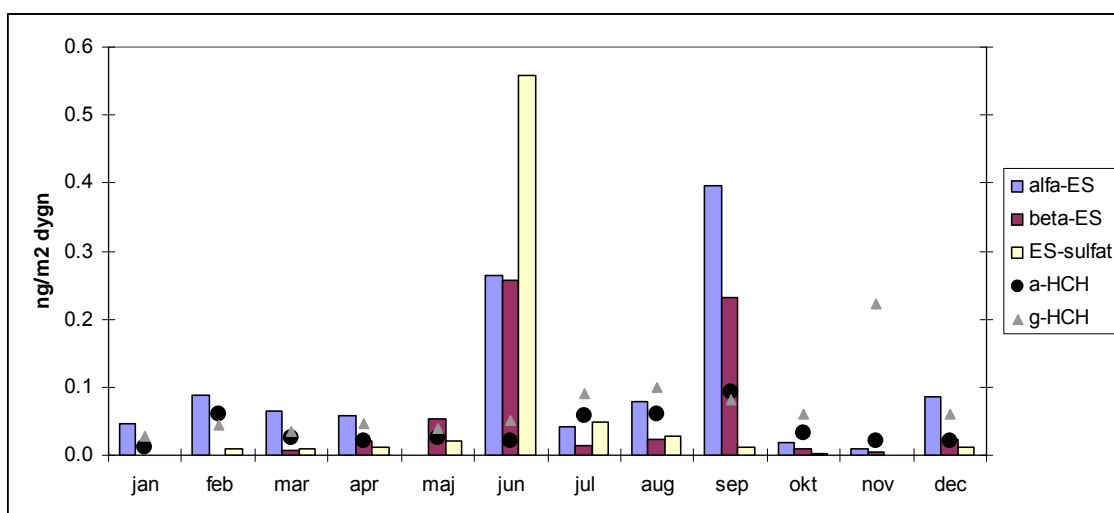
Figur 4.6 Luftkoncentrationer av endosulfan och HCH i Råö 2006.



Figur 4.7 Luftkoncentrationer av endosulfan och HCH i Pallas 2006.



Figur 4.8 Deposition av endosulfan och HCH i Råö 2006.



Figur 4.9 Deposition av endosulfan och HCH i Pallas 2006.

4.5. Referenser

Kreuger, Jenny; Adielsson, Stina (2007) Atmospheric deposition of endosulfan in Sweden 2002-2005 Swedish University of Agricultural Science. Technical Report 113.

Palm Cousins, Anna; Remberger, Mikael; Andersson, Jeanette; Kaj, Lennart; Strömberg, Katarina; Ekheden, Ylva; Dusan, Brita; Brorström-Lundén, Eva; Cato, Ingemar (2005) Results from the Swedish National Screening Programme 2004 Subreport 5: Mirex and Endosulfan
IVL Report B1641
<http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1641.pdf>

5. Förekomst av endosulfan i livsmedel: litteraturstudie

5.1. Inledning

En sammanställning har gjorts av de analyser av endosulfan i livsmedelsprover som utförts av Livsmedelsverket under perioden 1995 – 2005.

5.2. Egenskaper och användning

Endosulfan klassas som en bredspektruminsekticid och används vid odling av frukt, bär och grönsaker (Schmidt et al., 2001; US EPA, 2005). Appliceringen sker genom doppning, sprayning från marken eller med flygplan från luften. Två isomerer förekommer i teknisk endosulfan.

α -Endosulfan har högre ångtryck än β -endosulfan och kommer därför att snabbare avgå från ytor som besprutats. Isomeren α -endosulfan är mindre stabil jämfört med β -isomeren och kan omvandlas till den senare formen (Schmidt et al., 2001). I miljön omvandlas endosulfan kemiskt eller mikrobiologiskt till den mer stabila produkten endosulfansulfat. Andra metaboliter som har påvisats är endosulfandiol, endosulfaneter, endosulfanlakton och endosulfanhydroxyeter (Walse et al, 2002). Långväga atmosfärisk transport förekommer och de olika formerna av endosulfan återförs till ekosystemet genom atmosfärisk deposition (HSDB, 2005, Palm Cousins et al, 2005).

Tillverkning av endosulfan förekommer i Tyskland, Israel, Indien och Syd-Korea. Produktion har numera också startats i Kina. Tidigare framställdes endosulfan i USA men detta upphörde 1982. Den globala produktionen 1984 var 10 000 ton. Den nuvarande produktionen är troligen betydligt högre, men uppgifter saknas (UBA, 2004).

Europeiska länders konsumtion av endosulfan mellan åren 1995 och 1999 finns sammanställd i tabell 5.1 (UBA, 2004). Data på konsumtionen under 2000-talet saknas. Konsumtionen har minskat sedan toppnoteringen 1 028 ton år 1995 till 469 ton år 1999. Minskningen har främst skett i den norra delen av Europa medan användningen i Sydeuropa har stagnerat. I Sverige upphörde användningen 1995. Den största konsumenten inom EU var fram till 1996 Frankrike. Frankrike minskade efter 1996 sin användning radikalt och Spanien var 1999 den största användaren med en konsumtion på 221 ton följt av Italien med 91 ton.

Tabell 5.1 Förbrukning av endosulfan (ton) i europeiska länder 1995-1999 (UBA, 2004).

Land	1995	1996	1997	1998	1999
Belgien	0	0	0	0	18.1
Danmark	0	0	0	0	0
England	3	0	3	2.4	1
Finland	0.8	0.7	1.3	0.9	0
Frankrike (nord)	392	383	45	26	28
Holland	0	0	0	0	0
Irland	0.3	0.2	0.4	0.4	0
Luxemburg	0	0	3.8	0	0
Norge	1.8	0.8	0	0	0
Schweiz	3.9	10.9	9.9	9.8	7.6
Sverige	1.6	0	0	0	0
Tyskland	0	0	0	0	0
Österrike	3.4	0	4.7	3	1.5
Norra Europa	406	395	67.8	42.6	56.2
Frankrike (syd)	60	61.5	47	29.4	42.8
Grekland	106	116	105	50.9	73.8
Italien	175	140	113	91.2	90.6
Portugal	5.6	5	0.5	0	3
Spanien	276	243	257	314	221
Södra Europa	622	566	523	486	478
Europa, totalt	1028	961	591	528	469

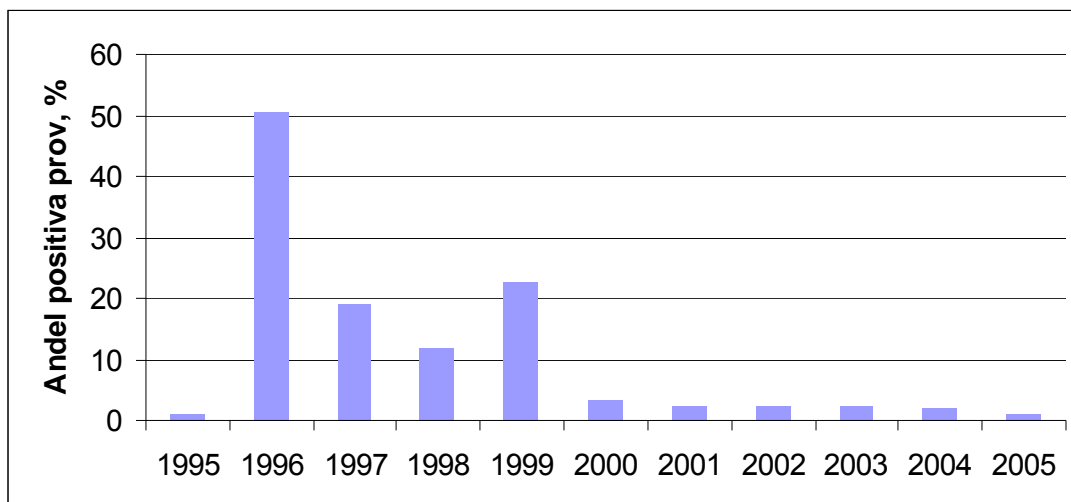
5.3. Mätningar i livsmedel

Livsmedelsverket utför sedan början av 1990-talet årligen provtagning av vegetabiliska livsmedel, främst frukter, grönsaker, juicer, konserver, barnmat, spannmål och spannmålsprodukter för analys av rester av bekämpningsmedel. Ur denna databank extraherades endosulfandata för åren 1995-2005 (Anders Jansson, Livsmedelsverket).

Provtagningen utfördes som en stickprovtagning. Antalet prov anpassades efter tidigare års frekvens av positiva prover. Om halter över gränsvärdet påträffats för en vara vid ett års provtagning ökas antalet prover av den varan nästkommande år. Färska frukter och grönsaker provtas hos importörer och grossister medan frysta varor provtas i varuhus och butiker. Resultaten redovisas som summan av α -endosulfan, β -endosulfan och endosulfansulfat.

Under perioden 1995 till 2005 lät livsmedelsverket analysera 19 935 prover varav 988 innehöll endosulfanhalter över detektionsgränsen (0.01-0.04 mg/kg) ¹. Andelen prover med detekterbara halter varierade stort mellan åren 1995 och 1999 men låg därefter på en relativt konstant nivå av 1-3 % (figur 5.1). De senast rapporterade året, 2005, var 18 av 1 743 prover (1%) positiva. Den avtagande trenden speglar den minskade konsumtionen av endosulfan i Europa. Efter år 2000 har endosulfan inte påvisats i grönsaker producerade i Sverige.

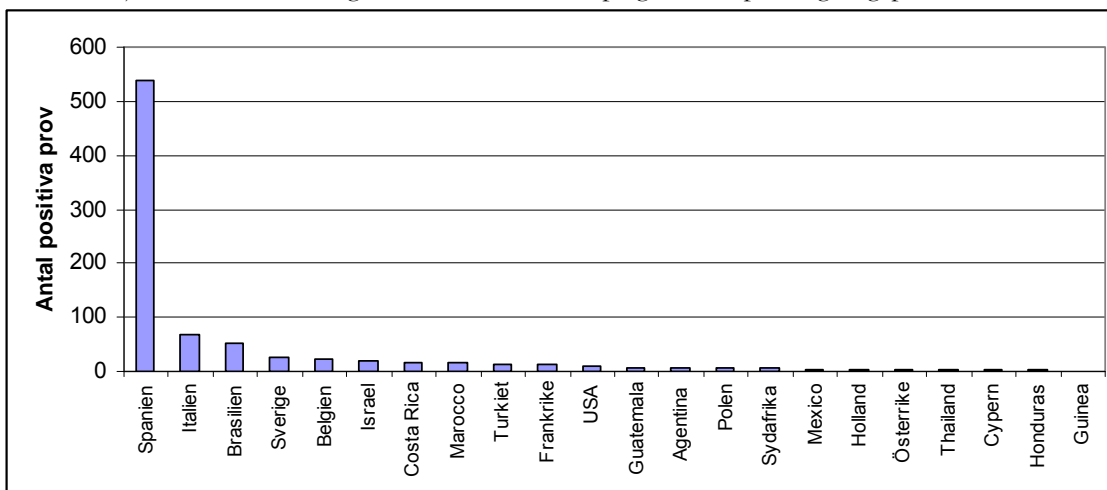
¹ Proverna extraherades med etylacetat och extraktet renades därefter på en gelkolonn. Slutbestämningen gjordes kromatografiskt med GC-MS eller LC-MS/MS. Analyserna utfördes vid AnalyCen Nordic AB i Lidköping.



Figur 5.1 Andel prover i vilka endosulfan påvisats under perioden 1995-2005.

Fördelningen av de positiva proven på varornas ursprungsland redovisas i figur 5.2. Livsmedel från Spanien och Italien intar en särställning med högst antal positiva prover under den undersökta perioden (1995-2005).

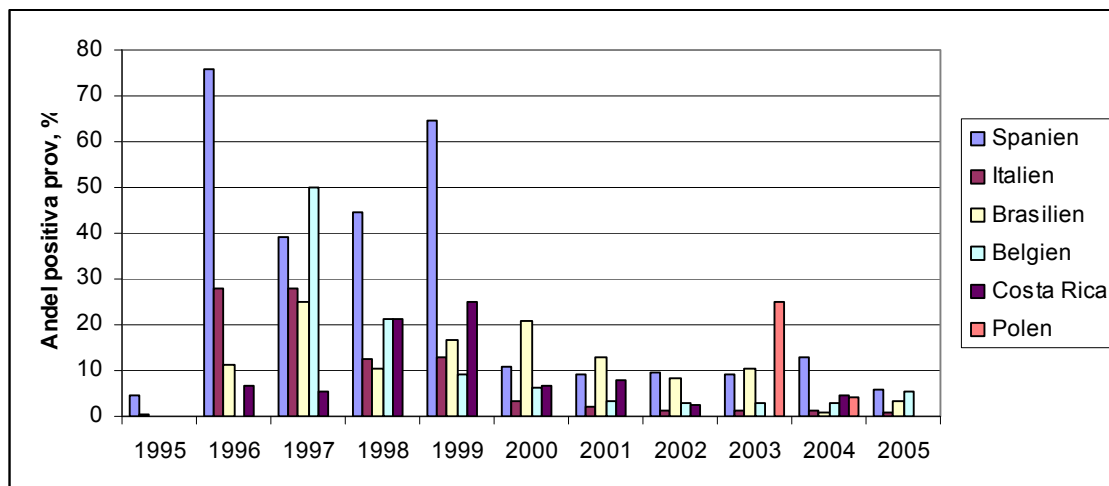
Detta gäller även satt i relation till antalet stickprover som undersökts. Detta speglar användningen av endosulfan i Europa: de största konsumenterna är Spanien, Italien, Grekland och Frankrike. En helt rättvis jämförelse kan inte göras mellan länderna på grund av provtagningsprotokollet.



Figur 5.2 Antalet stickprover (1995-2005) som innehöll halter av endosulfan över detektionsgränsen fördelade på ursprungsland.

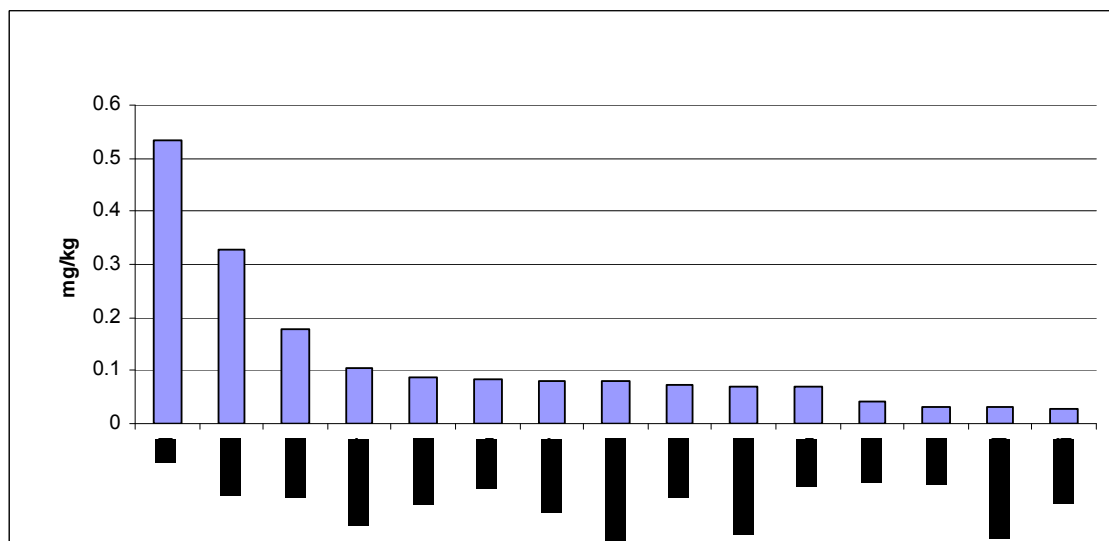
Sverige importerar mest frukt och grönsaker, räknat i kronor, från Nederländerna, Spanien, Tyskland, Italien, Danmark och Belgien (SCB, 2006). Det betyder att Spanien och Italien också räknat i importerad mängd frukt och grönsaker är viktiga. Nederländerna, Tyskland och Danmark använde inte endosulfan under perioden 1995-1999 (Tabell 5.1) vilket avspeglar sig i att varor från dessa länder inte innehöll detekterbara mängder endosulfan.

De länder som är storkonsumenter av endosulfan uppvisar minskande antal positiva stickprover under åren 1995-2005 (figur 5.3).



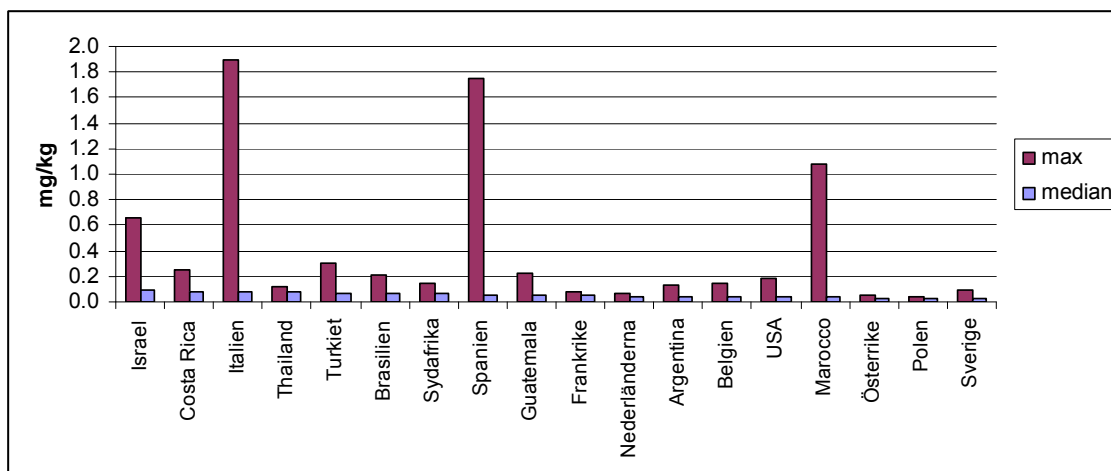
Figur 5.3 Andelen positiva stickprover för några länder under perioden 1995-2005.

Medelhalten endosulfan i positiva prov av frukt och grönsaker under åren 1995-2005 är sammanställd i figur 5.4. De produkter som innehöll högst halt endosulfan var dill, persilja, paprika och jordgubbar. Som nämnts minskade andelen positiva stickprover under den studerade perioden, däremot kunde ingen halttrend påvisas i de vanligaste frukt och grönsakerna (data visas inte).



Figur 5.4 Medelkoncentration av endosulfan i positiva prover av frukt och grönsaker 1995-2005.

Figur 5.5 visar medianhalten i positiva prover och de högsta halter som påträffats i frukt och grönsaker uppdelat på länder för åren 1995-2005. Vad gäller medianvärdena är skillnaden mellan länderna inte stor, men fyra länder sticker ut avseende extremvärdena: Italien, Spanien, Marocko och Israel.



Figur 5.5 Median och maxvärden för endosulfan i positiva prov av frukt och grönsaker från några länder 1995-2005.

Livsmedelsverkets gränsvärde för endosulfan i livsmedel varierar för olika vegetabilier men är som lägst 0,05 mg/kg (SLV 2006) och är då satt utifrån den analytiska detektingränsen.

5.4. Riskbedömning

För att kunna bedöma risker förknippade med halter av bekämpningsmedel i livsmedel finns gränsvärden för akuta respektive kroniska hälsoeffekter. Dessa behandlas nedan separat.

5.4.1. Akuta hälsoeffekter

ARfD (Acute Reference Dose) är ett korttidsexponeringsvärde, förknippat med akuttoxicitet, och är en uppskattning av mängden bekämpningsmedel som en konsument kan inta vid en måltid eller under en dag utan hälsorisker (Andersson et al., 2006). ARfD för endosulfan är 0,02 mg/kg kroppsvikt.

Värdet jämförs med en konsumtion beräknad på ett högt intag (97,5-percentil) av det aktuella livsmedlet innehållande den högsta pesticidhalt som uppmätts för ett samlingsprov. Intag som andel av ARfD beräknas för vuxna och små barn (14,5 kg). Det senare är viktigt eftersom barn har ett högt intag av föda räknat per kg kroppsvikt och därför utgör en riskgrupp. Resultat för åren 2001-2005 ges i tabell 5.7 (Andersson et al., 2002; 2003, 2004; 2005, 2006). Det framgår tydligt att barn ligger nära eller strax över ArfD-värdet vid intag av stora portioner kontaminerad frukt och grönsaker. Livsmedel med höga halter har varit melon, mandariner och paprika. År 2005 överskreds inte gränsen 50 % av ARfD för barn.

Tabell 5.7 Relativa ARfD-väden för barn och vuxna för åren 2001 till 2005.

År	Livsmedel	ARfD, mg/kg kroppsvikt	Högsta resthalt, mg/kg	Intag, % av ARfD, barn	Intag, % av ARfD, vuxen
2001	Meloner	0.02	0.25	131	32
2002	Mandariner	0.02	0.24	64	13
2002	Meloner	0.02	0.24	125	31
2003	Meloner	0.02	0.13	68	17
2003	Meloner	0.02	0.11	57	14
2003	Paprika	0.02	0.45	54	20
2004	Meloner	0.02	0.21	110	24
2004	Meloner	0.02	0.12	63	14
2005				<50	

5.4.2. Kroniska hälsoeffekter

"Acceptabelt dagligt intag" (ADI) är en bedömning av den största kroniska exponering (dagligt intag under en livstid) som inte ger negativa hälsoeffekter. ADI uttrycks i mg/kg kroppsvikt och anges oftast med en säkerhetsfaktor på 100. För endosulfan är ADI 0.006 mg/kg kroppsvikt vilket för en person med kroppsvikt 65 kg motsvarar 0,39 mg per dygn.

Det dagliga intaget av endosulfan via livsmedel beräknades till 3,1 µg/person för år 2000 och till 2,7 µg/person för perioden 2001-2005. Vid beräkningen antogs ett livsmedelsintag på 90-percentilsnivån. Vid medelvärdesberäkning av uppmätta endosulfanhalter sattes värden under rapporteringsgränsen lika med denna. De beräknade intagen motsvarar 0,8 % resp. 0,7 % av ADI vid 65 kg kroppsvikt. Slutsatsen är att ingen risk för kroniska hälsoeffekter föreligger. (Andersson et al, 2006).

5.5. Slutsatser

Antalet varor som innehöll halter av endosulfan över detektionsgränsen (0,01-0,04 mg/kg) har minskat under perioden 1995-2005 vilket speglar den minskade användningen i Europa.

Länder med högst frekvens av varor innehållande endosulfan var under perioden 1995-2005 Spanien och Italien som också är de största konsumenterna av kemikalien.

Grönsaker som uppvisar de högsta halterna är dill, persilja och paprika.

Efter år 2000 finns inga rapporter om endosulfan i svenskodlade grönsaker.

Några gånger per år hittas importerad frukt och grönsaker med endosulfanhalter som vid stor konsumtion bedöms kunna ge barn akuta hälsoeffekter.

Beräkningar av kroniskt intag visar att intaget i Sverige ligger på ca 1 % av "acceptabelt dagligt intag" dvs under risknivån för kroniska hälsoeffekter.

5.6. Tack

Tack till Marie Aune och Anders Jansson, båda Livsmedelsverket.

5.7. Referenser

- Andersson, A., Jansson, A. and Kuusk, A.-K. (2002)
The Swedish Monitoring of Pesticide Residues in Food of Plant Origin: 2001
Report concerning Directives 90/642/EEC, 86/362/EEC and Commission Recommendation 2001/42/EC. Livsmedelsverkets rapport nr 15/2002.
- Andersson, A., Jansson, A. and Eskhult, G.A.. (2003)
The Swedish Monitoring of Pesticide Residues in Food of Plant Origin: 2002
Report concerning Directives 90/642/EEC, 86/362/EEC and Commission Recommendation 2001/42/EC. Livsmedelsverkets rapport nr 12/2003.
- Andersson, A., Jansson, A. and Gitte A Eskhult, G. A., (2004)
The Swedish Monitoring of Pesticide Residues in Food of Plant Origin: 2003
Livsmedelsverkets rapport nr 12/2004.
- Andersson, A., Jansson, A. (2005)
Bekämpningsmedelsrester i vegetabilier 2004
Svensk sammanfattning av Livsmedelsverkets rapport nr 17/2005
- Andersson, A., Jansson, A. and Hellström, A (2006),
The Swedish Monitoring of Pesticide Residues in Food of Plant Origin: 2005.
Livsmedelsverkets rapport nr 13, 2006
- HSDB (2005). Hazardous Substance Data Base. U.S. National Library of Medicine.
<http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. 2004-02-10 till 2005-04-20.
- Palm Cousins, Anna; Remberger, Mikael; Andersson, Jeanette; Kaj, Lennart; Strömberg, Katarina; Ekheden, Ylva; Dusan, Brita; Brorström-Lundén, Eva; Cato, Ingemar (2005) Results from the Swedish National Screening Programme 2004 Subreport 5: Mirex and Endosulfan
IVL Report B1641
<http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1641.pdf>
- SCB, Jordbruksstatistisk årsbok 2006. 16 Import och export av jordbruksvaror och livsmedel.
- Schmidt, W.F., C.J. Hapeman, C.P. Rice, S. Bilboulia, J. Fettinger (1997) Structure and Asymmetry in the Isomeric Conversion of α - to β -Endosulfan. *J. Agr. Food Chem.* 45:1023-1026
- Schmidt, F. W., S. Bilboulia, P. C. Rice, C. J. Fettinger, L. L. McConnell and H. J. C. (2001).
"Thermodynamic, Spectroscopic, and Computational Evidence for the Irreversible Conversion of beta to alpha -Endosulfan." *Agric. Food Chem.* 49(11): 5372-5376.
- SLV (2006) Livsmedelsverkets föreskrifter om bekämpningsmedelsrester i livsmedel; LIVSFS 2006:22 (H64)
- UBA (2004). Endosulfan. Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the UN-ECE LRTAP protocol on persistent organic pollutants German Federal Environment Agency, Umweltbundesamt, Berlin
http://www.unece.org/env/popsxg/2004/Dossier_Endosulfan.2004.pdf.
- US EPA (2005). www.epa.gov/oppsrrs1/registration/endosulfan.
- Walse, S. S., K. D. Shimizu and J. L. Ferry (2002). "Surface-catalyzed transformations of aqueous endosulfan." *Environ. Sci. Technol.* 36(22): 4846-4853.

Appendix 1.1 Pentaklorbensen (PentaCB), hexaklorbensen (HexaCB) och oktaklorstyren (OCIS)
 i prover av strömmingsmuskel.

Prov nr	MR-nr	UmU-nr	Acc-nr	Lat	Long	Fångstdatum	Lokal	PentaCB ng/g våtv	HexaCB ng/g våtv	OCIS ng/g våtv	Fett, %	PentaCB ng/g fett	HexaCB ng/g fett	OCIS ng/g fett
1	MR 5317	2888:19	P2004/8135-8149	65° 41'	22° 55'		Harufjärden, Kalix	0.08	1.4	0.37	2.3	3.5	62	17
2	MR 5304	2888:6	P2004/6524-6538	64° 36.19'	21° 23.08'	2004-06-19	Burefjärden	0.07	1.3	0.24	3.0	2.4	42	8.1
3	MR 5301	2888:3	P2004/6583-6597	64° 17.20'	21° 21.40'	2004-06-21	Munkviken	0.12	2.0	0.36	4.0	3.0	49	9.0
4	MR 5300	2888:2	P2004/6642-6656	63° 31'	19° 46'	2004-06-03	Örefjärden	0.12	2.0	0.19	3.3	3.5	59	5.7
5	MR 5312	2888:14	P2004/8345-8359	63° 11'	18° 59'	2004-06-24		0.09	1.8	0.37	2.9	3.2	62	13
6	MR 5311	2888:13	P2004/8393-8407	63° 07'	18° 40'	2004-06-21		0.11	2.1	0.25	3.6	3.0	57	6.9
7	MR 5302	2888:4	P2004/6404-6418	62° 14'	17° 41'	2004-06-23	Brämön, S Sundsvall	0.13	1.8	0.23	4.5	2.8	39	5.1
8	MR 5305	2888:7	P2004/6464-6478	62° 13'	17° 47'	2004-04-(slutet)	Brämön, S Sundsvall	0.10	1.8	0.29	3.4	3.0	54	8.4
9	MR 5299	2888:1	P2004/6822-6836	61° 55.65'	17° 34.50'	2004-07-01		0.13	2.1	0.16	4.7	2.8	44	3.3
10	MR 5306	2888:8	P2004/6762-6776	61° 44.5'	17° 30'	2004-06-21	Kuggören, Ö Hudiksvall	0.11	1.7	0.21	4.0	2.8	43	5.3
11	MR 5321	2888:23	P2004/7415-7429	60° 45'	17° 24'	2004-06-21	Gävlebukten, Vitgrund	0.12	2.2	0.26	3.6	3.4	60	7.3
12	MR 5320	2888:22	P2004/7475-7489	60° 42'	17° 22'	2004-06-18	Gävlebukten, Limön	0.13	2.6	0.28	3.9	3.4	67	7.4
13	MR 5323	2888:29	P2004/6955-6969	60° 38.85'	17° 36.70'	2004-07-01	Ö Billudden	0.12	2.3	0.39	4.1	3.0	57	9.5
14	MR 5322	2888:28	P2004/7015-7029	60° 35'	17° 48.5'	2004-06-19	Sörfjärden, Ö Älvkarleby	0.14	2.5	0.45	4.4	3.2	58	10
15	MR 5309	2888:11	P2004/6330-6344	60° 30'	18° 15'	2004-09-20	Ängskär	0.03	0.25	0.06	2.3	1.3	11	2.4
16	MR 5313	2888:15	P2004/7595-7609	59° 21.27'	18° 57.84'	2004-06-18	Ö Möja	0.05	0.63	0.07	1.4	3.5	45	5.2
17	MR 5310	2888:12	P2004/5680-5694	58° 17'	17° 50'	2004-11-10	Landsort	0.07	1.2	0.08	2.8	2.5	43	3.1

Appendix 1.2 Hexaklorbensen (HCB) och oktaklorstyren (OCIS) i strömmingsmuskel uppdelat på vår- och höstprover.

MR-nr	UmU-nr	Acc-nr	Lat	Long	Lokal	Fångst-datum	Fett, %	HCB vår ng/g fett	HCB höst ng/g fett	OCIS vår ng/g fett	OCIS höst ng/g fett
MR-3644					Storöfjärden, Kalix skärgård	2003-09-29	2,3		7,7		1,3
MR 5317	2888:19	P2004/8135-8149	65° 41'	22° 55'	Harufjärden		2,3	62		17	
MR 5304	2888:6	P2004/6524-6538	64° 36.19'	21° 23.08'		2004-06-19	3,0	42		8,1	
MR 5301	2888:3	P2004/6583-6597	64° 17.20'	21° 21.40'		2004-06-21	4,0	49		9,0	
MR 5300	2888:2	P2004/6642-6656	63° 31'	19° 46'	Holmöarna	2004-06-03	3,3	59		5,7	
MR 5312	2888:14	P2004/8345-8359	63° 11'	18° 59'		2004-06-24	2,9	63		13	
MR 5311	2888:13	P2004/8393-8407	63° 07'	18° 40'		2004-06-21	3,6	57		6,9	
MR-4051			62° 15'	17° 22.5'	Sundsvallsbukten	2004-10-21	2,4		6,9		1,6
MR-4050			62° 15'	17° 22.5'	Sundsvallsbukten	2004-10-21	1,7		24		3,2
MR 5302	2888:4	P2004/6404-6418	62° 14'	17° 41'	Brämön, S Sundsvall	2004-06-23	4,5	39	39	5,1	
MR 5305	2888:7	P2004/6464-6478	62° 13'	17° 47'	Brämön, S Sundsvall	2004-04-(slutet)	3,4	54		8,4	
MR 5299	2888:1	P2004/6822-6836	61° 55.65'	17° 34.50'		2004-07-01	4,7	44		3,3	
MR 5306	2888:8	P2004/6762-6776	61° 44.5'	17° 30'	Kuggören, Ö Hudiksvall	2004-06-21	4,0	43		5,3	
MR 5321	2888:23	P2004/7415-7429	60° 45'	17° 24'	Gävlebukten, Vitgrund	2004-06-21	3,6	60		7,3	
MR 5320	2888:22	P2004/7475-7489	60° 42'	17° 22'	Gävlebukten, Limön	2004-06-18	3,9	67		7,4	
MR 5323	2888:29	P2004/6955-6969	60° 38.85'	17° 36.70'	Ö Billudden	2004-07-01	4,1	57		9,5	
MR 5322	2888:28	P2004/7015-7029	60° 35'	17° 48.5'	Sörfjärden. Ö Älvkarleby	2004-06-19	4,4	58		10	
MR-3640		P2003/5093-5108	60 31'	23° 03'	Ängsskärsklubb	2003-10-01	4,6		19		0,54
MR 5309	2888:11	P2004/6330-6344	60° 30'	18° 15'	Ängskär	2004-09-20	2,3		11		2,4
MR 5313	2888:15	P2004/7595-7609	59° 21.27'	18° 57.84'		2004-06-18	1,4	45		5,2	
MR-3641		P2003/3856-3865	58° 17'	17° 50'	Landsort	2003-11-12	4,4		21		0,45
MR 5310	2888:12	P2004/5680-5694	58° 17'	17° 50'	Landsort	2004-11-10	2,8		43		3,1
							median	56,6	20,0	7,4	1,6
							medelv.	53,1	21,4	8,0	1,8
							stdavv.	8,7	13,7	3,3	1,1
								vår/höst		vår/höst	
							median	2,83		4,60	
							medelv.	2,48		4,47	

Appendix 2.1 Borlänge reningsverk, provtagningstider och flöden

MR nr	Prov	Prov starttid	Prov sluttid	Flöde, m3/dygn
5349	Ing vtn Blge Må	2006-12-04 08:00	2006-12-05 08:00	15 190
5350	Ing vtn Blge Ti	2006-12-05 08:00	2006-12-06 08:00	17 990
5351	Ing vtn Blge On	2006-12-06 08:00	2006-12-07 08:00	15 520
5352	Ing vtn Tuna Må	2006-12-04 08:00	2006-12-05 08:00	3 830
5353	Ing vtn Tuna Ti	2006-12-05 08:00	2006-12-06 08:00	5 530
5354	Ing vtn Tuna On	2006-12-06 08:00	2006-12-07 08:00	4 470
5355	Ing vtn industri A Ti	2006-12-05	stickpr	20,6
5356	Ing vtn industri A To	2006-12-07	stickpr	20,6
5357	Rejektv fr slamavv Ti	2006-12-05	stickpr	
5358	Rejektv fr slamavv To	2006-12-07	stickpr	
5359	Bioslam Ti	2006-12-05	stickpr	6
5360	Bioslam To	2006-12-07	stickpr	5
5361	Försed slam Ti	2006-12-05	stickpr	6
5362	Försed slam To	2006-12-07	stickpr	5
5363	Avvattnat rötslam To	2006-12-05	stickpr	7,1
5364	Utg vatten Må	2006-12-04 19:00	2006-12-05 19:00	21 190
5365	Utg vattenTi	2006-12-05 19:00	2006-12-06 19:00	22 800
5365	Utg vattenOn	2006-12-06 19:00	2006-12-07 19:00	19 170

Appendix 2.2 Borlänge reningsverk, uppmätta koncentrationer

MR nr	Prov	D4 µg/l	D5 µg/l	D6 µg/l	MM µg/l	MDM µg/l	MD2M µg/l	MD3M µg/l	4NF ug/l	4tOP ug/l	Triclosan ug/l	Bisfenol A ug/l
5349	Ing vtn Blge Må	0,30	8,3	0,61	<0,001	0,0034	0,0069	0,045	1,8	0,032	1,2	3,1
5350	Ing vtn Blge Ti	0,39	6,7	0,47	<0,001	0,0036	0,0059	0,040	3,2	0,038	1,3	4,6
5351	Ing vtn Blge On	0,34	6,2	0,56	<0,001	0,0036	0,0053	0,042	2,2	0,031	0,91	2,3
5352	Ing vtn Tuna Må	0,29	4,7	0,54	<0,001	0,013	0,0046	0,040	1,7	0,13	1,5	1,2
5353	Ing vtn Tuna Ti	0,36	190	2,6	<0,001	0,0054	0,0028	0,022	2,3	0,11	1,8	0,59
5354	Ing vtn Tuna On	0,24	9,0	1,3	<0,001	0,0025	0,0032	0,084	1,3	0,065	1,8	0,58
5355	Ing vtn industri A Ti	26	250	78	<0,12	<0,2	<0,2	<1,5	270	0,75	110	<10
5356	Ing vtn industri A To	120	310	85	<0,12	<0,2	<0,2	<1,5	79	0,86	57	<10
5357	Rejektv fr slamavv Ti	<1,7	14	1,2	<0,007	<0,015	<0,015	<0,10	7,3	0,15	9,3	3,9
5358	Rejektv fr slamavv To	<1,7	18	1,4	<0,007	<0,015	<0,015	<0,10	9,4	0,18	9,5	4,4
5359	Bioslam Ti	<30	760	50	<0,15	0,38	0,57	3,29	88	0,78	97	6,1
5360	Bioslam To	<30	880	44	<0,15	0,25	0,20	2,87	110	1,3	130	9,4
5361	Försed slam Ti	32	700	62	<0,15	0,84	0,85	4,9	170	2,2	200	25
5362	Försed slam To	31	1600	70	<0,15	0,83	0,78	5,2	260	3,9	270	34
5363	Avvattnat rötslam To	170	6900	700	<0,8	4,6	6,1	40	3 300	53	6 500	170
5364	Utg vatten Må	0,06	0,44	0,037	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0050	1,5	0,048	0,22	0,61
5365	Utg vattenTi	0,07	2,3	0,059	<0,0005	0,0009	0,0012	<0,0050	1,7	0,070	0,20	0,75
5365	Utg vattenOn	0,28	0,47	0,011	<0,0005	0,080	0,0089	<0,0050	1,3	0,051	0,23	0,68

MR nr	Prov	TS %	D4 µg/kg TS	D5 µg/kg TS	D6 µg/kg TS	MM µg/kg TS	MDM µg/kg TS	MD2M µg/kg TS	MD3M µg/kg TS	4NF ug/kg TS	4tOP ug/kg TS	Triclosan ug/kg TS	Bisfenol A ug/kg TS
5359	Bioslam	2,0	-1 500	38 000	2 500	<8	19	29	170	4 400	39	4 900	310
5360	Bioslam	3,1	-970	29 000	1 400	<5	8,1	6,4	93	3 700	42	4 200	300
5361	Försed slam	7,0	460	10 000	880	<2	12	12	70	2 500	32	2 800	350
5362	Försed slam	11	290	15 000	650	<2	7,7	7,2	48	2 400	36	2 500	310
5363	Avv rötslam	36	460	19 000	1 900	<2	13	17	110	9 200	150	18 000	470

Appendix 2.3 Borlänge reningsverk, transporterade mängder

Prov	D4 g/dygn	D5 g/dygn	D6 g/dygn	MM g/dygn	MDM g/dygn	MD2M g/dygn	MD3M g/dygn
Ing vtn Blge Må	4,5	125	9,2	<0,015	0,05	0,10	0,68
Ing vtn Blge Ti	7,0	120	8,4	<0,018	0,06	0,11	0,72
Ing vtn Blge On	5,3	97	8,6	<0,016	0,06	0,08	0,66
Ing vtn Tuna Må	1,1	18	2,1	<0,004	0,049	0,018	0,15
Ing vtn Tuna Ti	2,0	1054	14,6	<0,006	0,030	0,015	0,12
Ing vtn Tuna On	1,1	40	5,8	<0,004	0,011	0,014	0,37
Ing vtn Industri A Ti	0,53	5,1	1,6	<0,002	<0,004	<0,004	<0,031
Ing vtn Industri A To	2,4	6,4	1,7	<0,002	<0,004	<0,004	<0,031
Avv rötslam To	1,2	49	5,0	<0,006	0,032	0,043	0,28
Utg vtn Må	1,3	9,4	0,8	<0,011	<0,010	<0,010	<0,11
Utg vtn Ti	1,6	53	1,3	<0,011	0,021	0,027	<0,11
Utg vtn On	5,3	9,0	0,2	<0,010	1,53	0,17	<0,096

Prov	4NF g/dygn	4tOP g/dygn	Triclosan g/dygn	Bisfenol A g/dygn
Ing vtn Blge Må	27	0,49	18	46
Ing vtn Blge Ti	57	0,67	24	82
Ing vtn Blge On	34	0,47	14	36
Ing vtn Tuna Må	6,4	0,48	5,8	4,5
Ing vtn Tuna Ti	13	0,58	9,8	3,2
Ing vtn Tuna On	5,9	0,29	8,0	2,6
Ing vtn Industri A Ti	5,6	0,02	2,3	<0,2
Ing vtn Industri A To	1,6	0,02	1,2	<0,2
Avv rötslam To	23	0,4	46	1,2
Utg vtn Må	32	1,0	4,7	13
Utg vtn Ti	39	1,6	4,6	17
Utg vtn On	25	0,98	4,3	13

Appendix 4.1 Endosulfan i luft

ID-nr	Lokal	Beteckn.	Provtagningsdatum	α -Endosulfan pg/m ³	β -Endosulfan pg/m ³	Endosulfansulfat pg/m ³
MR5433	Råö, luft	06-jan	060102-060130	3.8	0.15	0.15
MR5434	Råö, luft	06-feb	060130-060227	2.5	0.10	0.10
MR5435	Råö, luft	06-mar	060227-060327	2.4	0.07	0.07
MR5436	Råö, luft	06-apr	060327-060424	3.3	0.16	0.11
MR5437	Råö, luft	06-maj	060424-060522	17	0.79	0.32
MR5438	Råö, luft	06-jun	060522-060703	19	1.0	0.38
MR5439	Råö, luft	06-jul	060703-060731	35	1.8	1.2
MR5440	Råö, luft	06-aug	060731-060828	18	0.90	0.59
MR5441	Råö, luft	06-sep	060828-060925	19	0.90	0.48
MR5442	Råö, luft	06-okt	060925-061106	16	0.96	0.38
MR5586	Råö, luft	06-nov	061106-061204	7.7	0.61	0.20
MR5587	Råö, luft	06-dec	061204-070102	4.9	0.18	0.10
MR5593	Pallas luft	06-jan	060123-060130	4.3	0.13	<0.06
MR5594	Pallas luft	06-feb	060215-060222	3.2	<0.08	<0.05
MR5595	Pallas luft	06-mar	060323-060320	4.0	<0.10	<0.06
MR5596	Pallas luft	06-apr	060413-060424	5.9	0.12	0.14
MR5597	Pallas luft	06-maj	060522-060529	7.7	0.20	0.14
MR5598	Pallas luft	06-jun	060626-060703	16	0.36	0.25
MR5599	Pallas luft	06-jul	060717-060724	9.2	0.19	0.24
MR5600	Pallas luft	06-aug	060821-060828	19	0.29	0.43
MR5601	Pallas luft	06-sep	060918-060925	10	0.31	0.17
MR5602	Pallas luft	06-okt	061016-061023	4.0	<0.10	<0.06
MR5603	Pallas luft	06-nov	061122-061128	7.2	0.23	0.10
MR5616	Pallas luft	06-dec	061212-061219	3.8	<0.13	<0.08

Appendix 4.2 Endosulfan i deposition

ID-nr	Lokal	Beteckn.	Provtagnings- datum	Antal dygn	α -Endosulfan ng/(m ² ·dygn)	β - Endosulfan ng/(m ² ·dygn)	Endosulfansulfat ng/(m ² ·dygn)
MR5443	Råö dep	06-jan	060102-060130	28	0,017	0,016	0,014
MR5444	Råö dep	06-feb	060130-060227	28	0,085	0,038	0,045
MR5445	Råö dep	06-mar	060227-060327	28	0,034	0,028	0,038
MR5446	Råö dep	06-apr	060327-060424	28	0,009	0,028	0,025
MR5447	Råö dep	06-maj	060424-060522	28	0,43	0,49	0,22
MR5448	Råö dep	06-jun	060522-060703	42	0,46	0,57	0,37
MR5588	Råö dep	06-jul	060703-060731	28	0,31	0,42	0,33
MR5589	Råö dep	06-aug	060731-060828	28	0,78	0,43	0,46
MR5590	Råö dep	06-sep	060828-060925	28	0,32	0,32	0,34
MR5591	Råö dep	06-okt	060925-061106	42	0,63	0,91	0,26
MR5592	Råö dep	06-nov	061106-061204	28	0,061	0,054	0,19
MR5638	Råö dep	06-dec	061204-070102	29	0,50	0,24	0,20
MR5605	Pallas dep	06-jan	060123-060130	7	0,046	<0,043	<0,009
MR5606	Pallas dep	06-feb	060215-060222	7	0,088	<0,048	0,010
MR5617	Pallas dep	06-mar	060301-060322	21	0,064	0,007	0,010
MR5608+ 18	Pallas dep	06-apr	060413-060502	19	0,059	0,021	0,011
MR5609	Pallas dep	06-maj	060522-060529	7	<0,03	0,053	0,021
MR5619	Pallas dep	06-jun	060530-060620	15	0,26	0,26	0,56
MR5620	Pallas dep	06-jul	060724-060814	21	0,042	0,014	0,050
MR5621	Pallas dep	06-aug	060828-060918	21	0,078	0,023	0,029
MR5613	Pallas dep	06-sep	060918-060925	7	0,40	0,23	0,013
MR5622	Pallas dep	06-okt	061002-061016	14	0,019	0,008	0,003
MR5623	Pallas dep	06-nov	061023-061113	21	0,010	0,006	<0,002
MR5624	Pallas dep	06-dec	061220-070115	26	0,086	0,022	0,012
MR5625	Pallas dep	07-feb	070131-070222	21	0,057	0,009	0,001