

SWECO Environment
Screening Report 2008:3

Screening av betongtillsatser

Kund

Naturvårdsverket

Malmö 2008-11-25
SWECO Environment AB
Södra Regionen

Uppdragsnummer: 1270248200

Niklas Törneman

Johan Holmqvist

Granskad av:

Claes Thureson

SWECO ENVIRONMENT
Hans Michelsensgatan 2
Box 286, 201 22 Malmö
Telefon 040-16 70 00
Telefax 040-15 43 47



Innehåll

Innehåll	2
Sammanfattning	3
Summary	5
1 Inledning	6
1.1 Bakgrund	6
1.2 Syften	6
1.3 Etanolaminer	6
1.3.1 Förekomst och källor	6
1.3.2 Egenskaper	8
1.3.3 Transportbenägenhet och biotillgänglighet	9
1.3.4 Nedbrytning	9
1.3.5 Toxicitet	10
1.3.6 Ekotoxicitet	12
2 Metodik	15
2.1 Provtagningsstrategi	15
2.2 Provtagningsmetoder	17
2.2.1 Jord	17
2.2.2 Sediment	17
2.2.3 Reningsverk	17
2.2.4 Fisk	17
2.2.5 Ytvatten och grundvatten	17
2.3 Analytiska metoder	17
3 Resultat och diskussion	19
4 Slutsats och rekommendationer	22
5 Referenser	23

Sammanfattning

Bakgrund och metoder

Etanolaminer har en bred användning i både industri och hushåll. De används i rengöringsmedel av skilda slag och som korrosionsinhibitorer i olika smörjmedel, skärvätskor och kylsystem. De förekommer också i olika typer av lim. I textilindustrin kommer etanolaminer och derivat av dessa till användning i olika steg i produktionen, liksom i plast- och massaindustri.

Di- och trietanolamin, eller salter av dessa, används också vid cementmalning för att minska hopklumpning av partiklarna. Etanolaminer förekommer dessutom i ett flertal olika kemiska produkter som tillsatser vid betongproduktion.

Etanolaminer framställs av etenoxid och ammoniak och har funnits kommersiellt tillgängliga sedan mer än femtio år. I Stenungsund finns en av Europas största etenoxidfabriker som tillverkar etanolaminer.

År 1987 producerades inom EU 70 000 ton monoetanolamin och år 1984 60 000 ton dietanolamin. I USA producerades år 1990 sammanlagt ca 300 000 ton mono-, di- och trietanolamin. Den registrerade mängden av dietanolamin i Sverige år 2005 var 1200 ton.

SWECO Environment har på uppdrag av Naturvårdsverket utfört en screeningsstudie av dietanolamin (samt vid enstaka tillfällen trietanolamin) i Sverige.

Dietanolamin har mätts i ett flertal matriser i provpunkter som har påverkats av olika antropogena källor. Provtagningen genomfördes nationellt med provpunkter som valdes av Naturvårdsverket och SWECO samt regionalt med provpunkter som valdes av respektive länsstyrelse. Resultaten från den regionala samt den nationella provtagningen samutvärderades.

De potentiella källor som främst undersöktes var:

- Betonggjutning där dietanolaminer kan läcka från betongen både under själva gjutningen och under härdningen.
- Industrier där dietanolaminer tillverkas
- Reningsverk

Svenska bakgrundshalter i ytvatten och sediment mättes i referenssjöar. Dessutom mättes bakgrundshalter i jord i anslutning till referenssjöarna.

Projektets målsättningar var:

- att utröna huruvida dietanolamin är vanligt förekommande i miljön,
- att utröna om dietanolamin förekommer nära de platser där det tillverkas eller används i stora volymer,
- att utröna vilka matriser som dietanolamin huvudsakligen förekommer i
- samt att översiktligt bedöma huruvida uppmätta halter utgör problem för hälsa och/eller miljö.

De matriser som undersöktes var jord, grundvatten, ytvatten, sediment, dagvatten, sediment från dagvattenbrunnar, samt avloppsvatten, slam och utflödesvatten från reningsverk.

Svenska bakgrundshalter i sediment mättes i referenssjöar. Bakgrundshalter i jord mättes i anslutning till referenssjöarna.

Slutsatser och rekommendationer

Di- och trietanolamin påträffades endast vid ett fåtal tillfällen i anslutning till mycket stora punktkällor (ett infrastrukturprojekt med stora gjutningsarbeten samt en fabrik där etanolaminer tillverkas). Detta visar att dessa ämnen inte är allmänt spridda i miljön trots de mycket stora mängder som används årligen i Sverige. En trolig orsak är att dessa ämnen bryts ner förhållandevis lätt i den yttre miljön.

De påträffade halterna vid utsläppspunkterna översteg i några fall de koncentrationer som skall undvikas för att med säkerhet undvika negativa effekter i den akvatiska miljön. Eftersom spädningen efter utsläppspunkten är mycket hög så innebär detta dock att halterna i recipienter kraftigt understiger möjliga effektnivåer.

Resultatet från screeningen ger inga belägg för något behov av vidare screening av etanolaminer.

Summary

Background and methods

Within the screening program of 2007, SWECO Environment has had the assignment from the Swedish Environmental Protection Agency to measure the occurrence of the concrete additives di- and triethanolamine in various matrices, at sampling locations being influenced by different anthropogenic activities and in background areas in Sweden.

The objectives of the project were to:

- investigate whether diethanolamine occurs frequently in the environment.
- investigate if it occurs close to sites where the substance is produced or used in large volumes.
- investigate what matrices diethanolamine mainly occurs in.
- briefly assess whether the levels constitutes an environmental problem.

A national sampling strategy was devised which included samples from soil, groundwater, surface water, sediments, storm water and sediments from storm water manholes. The sampling plan also included waste water, sludge and effluents from sewage treatment plants.

Swedish environmental background levels in sediments and surface water were determined in reference lakes and soil in the vicinity of the reference lakes.

Conclusions and recommendations

The main conclusions from this investigation were:

- The results from this screening does not motivate further screening of ethanolamines as the substances has only been detected on a few occasions in effluents from building sites and production industries, but never in receiving recipient waters..
- The toxicity of diethanolamine may cause local effects on the environment at the discharge point; hence levels of the substance in effluents from sites with continuous discharge should be kept low.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

För närvarande finns det stora kunskapsluckor avseende vår förståelse om var och hur antropogena ämnen förekommer, sprids samt hur människa och miljö exponeras för dessa ämnen.

Syftet med screeningprogrammet som finansieras av Naturvårdsverket är att höja kunskapsnivån avseende förekomst av olika antropogena ämnen i relevanta matriser (vatten, sediment och jord etc.). Denna kunskap kan sedan användas för att reducera framtida risker avseende exponering av farliga kemikalier på människor och miljö.

SWECO Environment har genom naturvårdsverket tilldelats ansvaret att mäta och utvärdera förekomsten av betongtillsatsämnet dietanolamin i ett flertal olika matriser. Provtagningen har genomförts från Malmö i söder till Skellefteå i norr.

Provtagningen genomfördes nationellt med provpunkter som valdes av Naturvårdsverket och SWECO samt regionalt med provpunkter som valdes av respektive länsstyrelse. Resultaten från den regionala samt den nationella provtagningen samutvärderades.

1.2 Syften

Syftena med projektet var att:

- Undersöka om dietanolamin förekommer allmänt i miljön eller om det enbart finns i direkt anslutning till verksamheter där dietanolamin produceras eller används i stor utsträckning.
- Undersöka vilka matriser som dietanolamin huvudsakligen förekommer i.
- Bedöma om de halter som uppmäts kan utgöra en fara för miljön.

1.3 Etanolaminer

I denna rapport kommer huvudsakligen dietanolamin att behandlas. Emellertid har trietanolamin analyserats samtidigt med dietanolamin på ett flertal lokaler vilket också redovisas.

1.3.1 Förekomst och källor

Etanolaminerna har bred användning inom både industri och hushåll (Kemikalieinspektionen, 2008).

Etanolaminerna förekommer i rengöringsmedel av skilda slag. I rengöringsmedel som kommer i kontakt med hud används företrädesvis trietanolamin som är mildare mot huden. Derivat av etanolaminer används också i många produkter. Neutrala tvålar framställda av etanolaminer och fettsyror. Etanolamider, som också framställs av etanolaminer och fettsyror men vid högre temperatur, används som skumstabilisatorer i produkter som schampo, diskmedel m.m. Anjoniska tensider som LAS finns som etanolaminsalter för att slutprodukten ska få svagt basiskt eller neutralt pH.

En annan viktig användning av etanolaminer är som korrosionsinhibitorer i olika smörjmedel, skärvätskor och kylsystem. De förekommer också i olika typer av lim, där de fyller flera funktioner. I textilindustrin kommer etanolaminer och derivat av dessa till användning i olika steg i produktionen, liksom i plast- och massaindustri.

Vid gasrening reagerar etanolaminer med vätesulfid, koldioxid eller andra sura gaser och bildar vattenlösliga salter. Etanolaminen kan sedan regenereras. Vanligtvis används monoetanolamin. Däremot används dietanolamin när det finns karbonylsulfid i gasen, eftersom monoetanolamin inte kan regenereras efter att ha reagerat med just det ämnet.

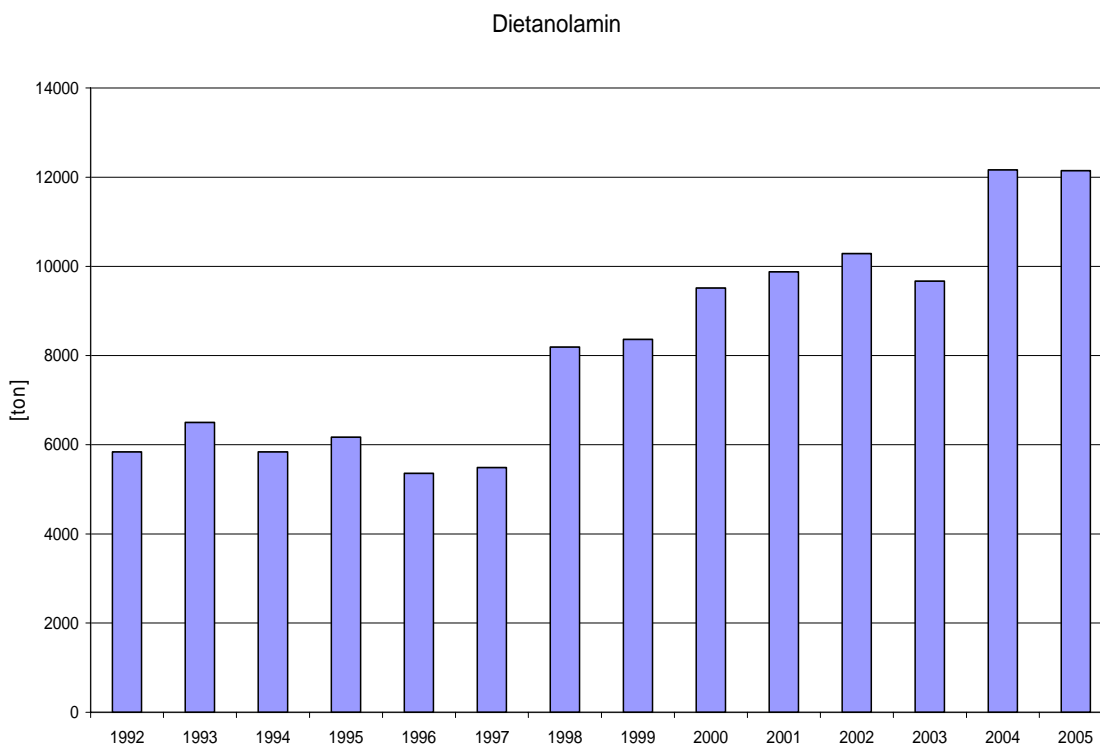
Di- och trietanolamin, eller salter av dessa, sätts till vid cementmalning för att minska hopklumpning av partiklarna. Ämnena kommer också till användning i andra sammanhang i cementproduktionen. Etanolaminer förekommer dessutom i ett flertal olika kemiska produkter som tillsatser vid betongproduktion.

Etanolaminer framställs av etenoxid och ammoniak och har funnits kommersiellt tillgängliga sedan mer än femtio år. I Stenungsund finns en av Europas största etenoxidfabriker som tillverkar etanolaminer.

År 1987 producerades inom EU 70 000 ton monoetanolamin och år 1984 60 000 ton dietanolamin. I USA producerades år 1990 sammanlagt ca 300 000 ton mono-, di- och trietanolamin. Den registrerade¹ mängden av dietanolamin i Sverige från 1992 till 2005 redovisas i Figur 1 nedan.

Kemikalieinspektionen flödesanalys av dietanolamin visade att 1996 så tillverkades 5800 ton, medan 290 ton importerades som råvara och 90 ton i kemiska produkter.

¹ Produktregistret är ett nationellt register som förs av Kemikalieinspektionen (KemI) och innehåller uppgifter om cirka 120 000 kemiska produkter. Uppgifterna lämnas till registret av cirka 2 500 anmälningspliktiga företag och ger en bild över hur kemiska ämnen och produkter används i Sverige. Anmälning till produktregistret sker om företag tillverkar kemiska produkter, för in kemiska produkter, förpackar eller byter namn på kemiska produkter eller gör beredningar (blandningar) av kemiska produkter. Detta gäller för ämnen som anges med statistiskt tullnummer i bilaga till förordning 1998:941 eller om den årliga volymen är minst 100 kg per produkt.



Figur 1. Registrerade mängder av dietanolamin från 1992 – 2005.

1.3.2 Egenskaper

Etanolaminerna är färglösa vätskor med ammoniakliknande lukt. Dietanolamin är ungefär lika basiskt som ammoniak i vattenlösning medan trietanolamin är en något svagare bas. Genom tillsats av ca 15 % vatten till etanolaminerna sänks smältpunkten så att ämnena kan hanteras som vätskor vid normala temperaturer. Etanolaminerna är starkt hygroskopiska. De fysikaliska och kemiska egenskaperna för di- och trietanolamin redovisas i tabell 1.

Tabell 1. Kemiska och fysikaliska egenskaper hos di- och trietanolamin.

Egenskap	Dietanolamin	Trietanolamin
CAS-nummer	111-42-2	102-71-6
EINEC	203-868-0	203-049-8
Kemisk struktur		
SMILES	<chem>N(CCO)CCO</chem>	<chem>N(CCO)(CCO)CCO</chem>

Egenskap	Dietanolamin	Trietanolamin
Kemisk beteckning	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C ₆ H ₁₅ NO ₃
Molekylvikt ¹	105,14	149,18
Kokpunkt ¹	268 - 270 °C	335,4
Vattenlöslighet ¹	95 400 mg/l (25°C)	obegränsad
Log Kow ¹	-1,43 -- -2,18	-2,53 (25°C)
Log Koc ¹	0,60 beräknad	1,0 beräknad ²
Ångtryck ¹	3,7*10 ⁻⁴ hPa (25°C), beräknad 0,6 hPa (100°C)	4,77*10 ⁻⁷ hPa (25°C),
Henrys konstant ²	3,92*10 ⁻¹¹ atm m ³ /mol, beräknad	< 10 ⁻⁷ atm m ³ /mol, beräknad
Bedömd bionedbrytbarhet ¹	Hög	Mycket varierande

¹ IUCLID Dataset (European Commission, European Chemicals Bureau)

² Data från EPIWIN databas eller beräknat med EPIWIN 3.2

1.3.3 Transportbenägenhet och biotillgänglighet

Davis och Carpenter (1997) har redovisat etanolaminernas fördelning mellan olika faser i miljön med hjälp av fugacitetsberäkningar och kommit fram till att den främst återfinns i vattenfasen, i grundvatten eller ytvatten och till mindre del i jord och sediment. Resterande fraktion beräknas återfinnas i atmosfären. Sannolikt underskattas adsorptionen eftersom modellen endast utgår från fördelningsjämvikt, utan hänsyn till andra mekanismer för fastläggning.

1.3.4 Nedbrytning

Dietanolamin och trietanolamin är lättnedbrytbara enligt OECD:s riktlinjer för "ready biodegradability". Dessa tester görs med det specifika ämnet som enda kolkälla och med icke-adaptade mikrobiell kulturer. Detta innebär att ämnen som klarar testets kriterier kan förväntas brytas ned av ett brett spektrum av naturligt förekommande mikroorganismer. Information från IUCLID (International Uniform Chemical Information Database, <http://ecbwbui5.jrc.it/>) visar på en hög variation av nedbrytning av trietanolamin i slam från reningsverk (från < 1 % på 5-10 dagar till 82-99 % på 10-42 dagar). Det har även utförts andra tester där nedbrytning mätts i sjöar och vattendrag, se tabell 2. Dessa tester visar att nedbrytning i naturliga vattendrag uppvisar en hög variation.

Även mineraliseringen² uppvisar en viss variation vilket enligt Davis och Carpenter (1997) kan förklaras av skillnader i floran av mikroorganismer och biomassa i de olika försöken (tabell 2).

² Mineralisering innebär fullständig nedbrytning till CO₂

Tabell 2. Resultat av simuleringstest för nedbrytning av di- och trietanolamin (Davis och Carpenter, 1997). Resultat med samma notsymbol härstammar från samma studie.

Koncentration	Inoculum	Resultat
<u>Dietanolamin</u>		
1 mg/l	Flodvatten	31% mineralisering till CO ₂ (14d)
21 mg/l	Flodvatten	5% mineralisering till CO ₂ (4d) ♥
0,21 mg/l	Flodvatten	55% mineralisering till CO ₂ (4d) ♥
<u>Trietanolamin</u>		
0,1 mg/l	Flodvatten	Halveringstid 1,9 dygn *
0,1 mg/l	Flodvatten + sediment	Halveringstid 1,1 dygn *
0,5 mg/l	Flodvatten	Halveringstid 1,2 dygn *
0,5 mg/l	Flodvatten + sediment	Halveringstid 1,8-7,2 dygn *

Etanolaminers uppförande i jord har också studerats. Dessa studier visar på halveringstider i intervallet 1-7 dygn för trietanolamin och det är rimligt att anta att det samma gäller för dietanolamin. Mineralisering var betydande i dessa studier, där mer än 60 % mineraliserades.

Sammanfattningsvis kan man konstatera att etanolaminer regelmässigt bryts ned såväl i terrestra som akvatiska miljöer av ett brett spektra av olika mikroorganismer. West och Gonsior (1996) sammanfattade exempelvis : ”It can be concluded that biodegradation would prevent accumulation of triethanolamine and its associated degradation products in the environment”.

1.3.5 Toxicitet

För närvarande är dietanolamin klassificerat enligt Klassificeringslistan (KIFS 2005:5) med följande riskfraser: Xn; R22-48/22 Xi; R38-41³. Zurita et al (2005) föreslår att dietanolamin även skall klassificeras med riskfraserna R52/53 vilket innebär att ämnet anses ha egenskaper som är ”Skadligt för vattenlevande organismer och kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön” (Kemikalieinspektionen, 2005). Trietanolamin är inte klassificerat enligt Klassificeringslistan.

3

R22 Farligt vid förtäring

R38 Irriterar huden

R41 Risk för allvarliga ögonskador

R48/22 Farligt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom förtäring

De toxikologiska egenskaperna hos dietanolamin beskrivs i tabell 3.

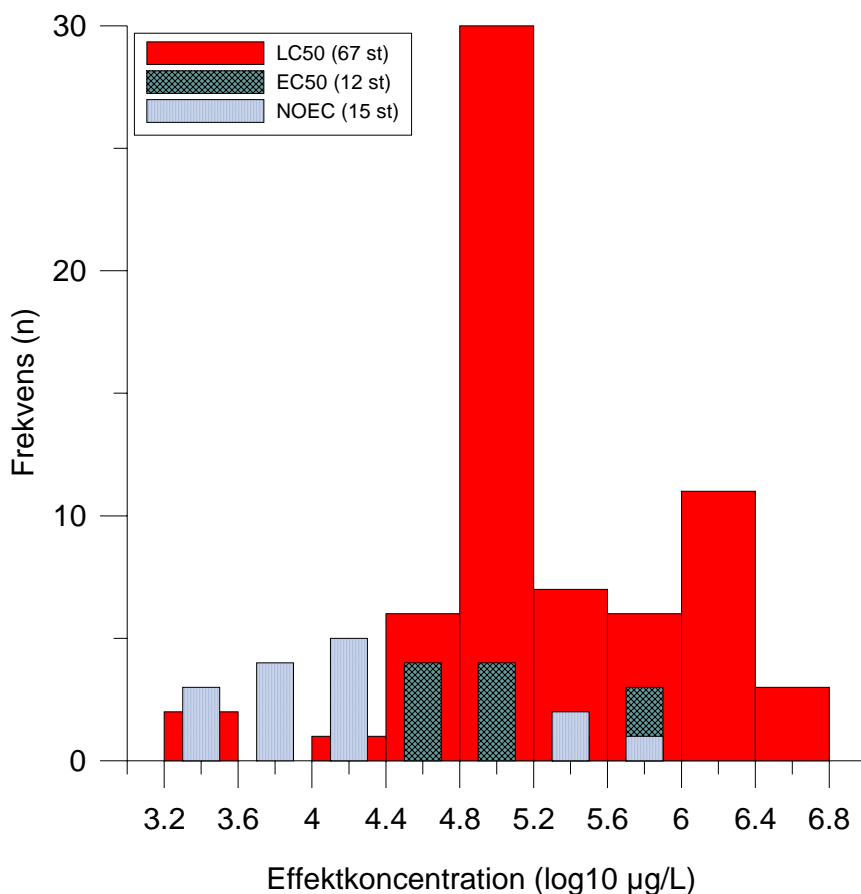
Tabell 3. Toxikologiska egenskaper för dietanolamin.

Dietanolamin	Toxikologisk information	
Akut toxisk parameter	Toxicitet	Källa
Oral LD ₅₀ råtta	1,82 - 2,83 g/kg	U.S. EPA (Cavender 2001, refererat från Smyth et al.)
Dermal LD ₅₀ kanin	1,22 g/kg	U.S. EPA (Lewis 2003, citerat "Raw Material Data Handbook")
Dermal LD ₅₀ kanin	7,64 ml/kg	ChemIdplus (Nat. Tech. Info. Service. Vol. OTS0516797)
Intramuskulär LD ₅₀ råtta	1,5 g/kg	ChemIdplus (Kosmicheskaya Biologiya Meditsina, 1968, 1967-70, Vol. 2)
Intraperitoneal LD ₅₀ råtta	0,12 g/kg	ChemIdplus (Kosmicheskaya Biologiya Meditsina, 1968, 1967-70, Vol. 2)
Intravenös LD ₅₀ råtta	0,778 g/kg	ChemIdplus (Kosmicheskaya Biologiya Meditsina, 1968, 1967-70, Vol. 2)
Subcutan LD ₅₀ råtta	2,2 g/kg	ChemIdplus (Kosmicheskaya Biologiya Meditsina, 1968, 1967-70, Vol. 2)
Hud irritation, kanin	Moderat	U.S. EPA (Duterte-Catella 1982)
Ögon irritation	5,5 g resulterade i svår irritation	U.S. EPA (Lewis 2003, citerat "American Journal of Ophthalmology")
Subkronisk toxicitet	Effekt	Källa
Oralt intag via dricksvatten	<p>≥ 5 000 ppm dödlig dos, svår uttorkning</p> <p>≥ 4 000 ppm lever- och njuskador</p> <p>≥ 2 500 ppm njurhistopatologi, ökad levervikt, minskad tymuskörtelvikt, uttorkning, hjärt- och salivkörtelhistopatologi</p> <p>≥ 1 250 ppm minskad kropps- och njurvikt, förändrad serum- och urinkemi, anemi</p> <p>320 – 1 250 ppm minskad kropps- vikt</p>	U.S. EPA (Knaak et al 1997)
Utveckling- och reproduktionstoxicitet	Källa	
Oralt intag via föda	NOAEL 50 mg/kg/dag LOAEL 125 mg/kg/dag	NTP U.S. Dep. Of Health and human Service 1999
Dermal kontakt	NOEL för utvecklings toxicitet för råtta 380 mg/kg/dag NOEL för embryonal och fetal toxicitet 350 mg/kg/dag	U.S. Marty et al 1999

IARC (2000) har studerat de cancerframkallande egenskaperna hos dietanolamin vilket gett klassificeringen "inadequate evidence" samt "not classifiable as to its carcinogenicity to humans". I klartext innebär detta att det år 2000 inte fanns nog med information för att kunna bedöma om dietanolamin är cancerframkallande eller ej.

1.3.6 Ekotoxicitet

Omfattande studier har genomförts med avseende på dietanolamins ekotoxicitet. I US EPA:s databas med ekotoxikologisk information⁴ finns resultat från cirka 100 kort- och långtidsstudier på akvatiska organismer, se Figur 2.



Figur 2. Histogram som visar fördelningen av koncentrationer som ger akuta effekter (LC 50 och EC 50) och kroniska effekter (NOEC) på akvatiska organismer. Data från US EPA:s databas – ecotox, <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>.

I IUCLID:s dataset finns ett trettiotal studier rapporterade, se tabell 4. Den stora mängden ekotoxikologisk information innebär att det finns goda förutsättningar att beräkna ett PNEC⁵-värde i enlighet med EU:s Technical Guidance Document (TGD), part II (European Commission, 2003). Utifrån de långtidsstudier som genomförts i söt- respektive saltvatten har i detta projekt PNEC_{sötvatten} beräknats till 64 µg/l (NOEC=3 200 µg/l delat med en säkerhetsfaktor 50) och PNEC_{saltvatten} till 32 µg/l (NOEC=3 200 µg/l delat med en säkerhetsfaktor 100). För båda dessa beräkningar har inte det lägsta värdet (780 µg/l) i tabell 4 beaktats eftersom testmetoden

⁴ <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>

⁵ PNEC, Predicted No Effect Concentration

för denna studie var ett 21 dagars reproduktionstest som inte publicerats i någon vetenskaplig vilket inte är godtagbart för att användas enligt TGD metodiken. .

Det holländska miljöinstitutet RIVM har undersökt trietanolamin med avseende på dess miljö- och hälsofarlighet (Traas och Bontje, 2005). Denna studie ledda fram till en holländsk miljö kvalitetsnorm för ytvatten, MPC_{eco}⁶, på 0,32 mg/l och en miljö-kvalitetsnorm för jord, MPC_{soil}, på 0,185 mg/kg.

Tabell 4. Sammanställning av ekotoxicitetsdata för dietanolamin. Källa IUCLID Data-set (18-FEB-2000).

Organismer	Ekotoxikologisk information			
Alger	Test	Exponeringstid	Effektkonc. (mg/l)	Anm.
Microcystis aeruina	NOEC	8 dygn	17	Icke neutraliserat
Microcystis aeruina	NOEC	8 dygn	16	Neutraliserat
Scenedesmus quadricauda	NOEC	8 dygn	10	Sötvatten icke neutraliserat
Scenedesmus quadricauda	NOEC	8 dygn	4,4	Sötvatten neutraliserat
Scenedesmus subspicatus	IC ₅₀	72 h	7,8	Sötvatten neutraliserat
Scenedesmus subspicatus	IC ₅₀	72 h	7,5	Sötvatten icke neutraliserat
Selenastrum capricornutum	IC ₅₀	96 h	2,1-2,3	Sötvatten
Skeletonema costatum	IC ₅₀	110 h	548	Havsvatten
Ankistrodemus bibr.	IC ₅₀	72 h	33	Sötvatten icke neutraliserat
Ankistrodemus bibr.	IC ₅₀	72 h	>100	Sötvatten neutraliserat
Alger	Test	Exponeringstid	Effektkonc. (mg/l)	Anm.
Artemia salina	EC ₅₀	24h	2800	Havsvatten
Asellus intermedius	EC ₅₀	96h	>100	Sötvatten
Ceriodaphnia sp.	EC ₅₀	48h	77,9	Sötvatten
Daphnia magna	EC ₅₀	24h	180	Sötvatten
Daphnia magna	EC ₅₀	24h	289	Sötvatten
Daphnia magna	EC ₅₀	48h	55	Sötvatten
Daphnia magna	EC ₅₀	48h	110	Sötvatten
Daphnia magna	EC ₅₀	48h	77,5	Sötvatten
Daphnia magna	NOEC	9-11 dygn	3,2-4,2	Sötvatten
Daphnia magna	NOEC	21 dygn	0,78	Sötvatten
Alger	Test	Exponeringstid	Effektkonc. (mg/l)	Anm.
Carassius auratus	LC ₅₀	24h	800	Sötvatten pH 9,7
Carassius auratus	LC ₅₀	24h	>5000	Sötvatten pH 7
Cypridon variegatus	LC ₅₀	96h	589	Sötvatten
Gambius affinis	LC ₅₀	6 dygn	560	Sötvatten
Gambius affinis	LC ₅₀	96h	1400	Sötvatten
Lepomis macrochirus	LC ₅₀	96h	600-1000	Sötvatten

⁶ MPC = **M**aximum **P**ermissible **C**oncentration. "The MPC is the concentration of a substance in air, water, soil or sediment that should protect all species in ecosystems from adverse effects of that substance. A cut-off value is set at the fifth percentile if a species sensitivity distribution of NOECs is used. This is the hazardous concentration for 5% of the species, the HC_{5NOEC}" Traas, T.P. and Bontje, D.M., 2005. Environmental Risk Limits for alcohols, glycols, and some other relatively soluble and/or volatile compounds, RIVM, National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, the Netherlands..

Organismer	Ekotoxikologisk information			
Lepomis macrochirus	LC ₅₀	48h	1850	Sötvatten
Pimephales promelas	LC ₅₀	96h	1460	Sötvatten
Pimephales promelas	NOEC	96h	180	Sötvatten

2 Metodik

2.1 Provtagningsstrategi

En nationell provtagningsstrategi togs fram baserat på de angivna syftena i avsnitt 1.2. De viktigaste källorna till etanolaminer som undersöktes i denna studie var:

Betonggjutning

Dietanolaminer kan läcka från betongen både under själva gjutningen och under härdningen. Prover togs dels från ett av Sveriges största infrastrukturprojekt med mycket omfattande betonggjutning under jord samt ett antal mindre betonggjutningsprojekt vid husbyggen och vägbyggen.

Industrier

I Sverige finns en kemiteknisk produktionsanläggning där bl.a. mono- och dietanolamin tillverkas. En del av processvattnet går efter rening till den närmaste havsrecipienten. Prover togs i utgående vatten.

Reningsverk

Eftersom etanolaminer är mycket vanliga industrikemikalier kan det misstänkas att de återfinns i anslutning till reningsverk med tillkopplade industrier.

För att fastställa bakgrundshalter genomfördes provtagning i ytvatten och sediment i tre sjöar vars halter kan användas som referens för en genomsnittlig regional bakgrundspåverkan. Även jordprover togs från området runt sjöarna. Bakgrundssjöarna var Abiskojaure i den nordligaste delen av Sverige, Ljusacksen i Mellansverige samt Krageholmssjön i södra Sverige. (Figur 3). Hela provtagningsprogrammet redovisas i tabell 5.



Figur 3 Provtagningsjöar som representerar regionala bakgrunds nivåer.

Tabell 5. Provtagningsmatriser och typ av provtagningsområden eller källor för diatolaminer. Det första värdet betecknar prover tagna inom ramen för den nationella screeningen. Det andra värdet betecknar prover tagna inom ramen för den regionala screeningen.

Provtagningsmatriser											
Källor	Jord	Slam	Invatten	Ut- vatten	Ytvatten	Dagvat- ten	Dagvatten- sediment	Grund- vatten	Fisk	Sediment	
Bakgrund	3 / 0				2 / 0				2 / 0	2 / 0	
Diffus spridning					0 / 1	3 / 0					
Reningsverk		3 / 0	2 / 0	2 / 1							
I matris som påverkas av följande punktkällor											
a. Reningsverk					2 / 1						
b. Betongtillverknin- g/byggplats		1 / 0			4 / 0	6 / 0	3 / 0	1 / 0		4 / 0	
c. Industri				3 / 0	6 / 0					2 / 0	
Totalt	3 / 0	4 / 0	2 / 0	5 / 1	14 / 2	9 / 0	3 / 0	1 / 0	2 / 0	8 / 0	
Summa antal prov											<u>50 / 5</u>

2.2 Provtagningsmetoder

Provtagningsinstruktioner gavs till all provtagningspersonal inblandad i screeningsprojektet. Dessa informerade om provtagningsprocedurer och hur prover skulle hanteras före och under transport. Alla prover förvarades kylda fram tills analys skedde.

2.2.1 Jord

Jordprover togs från toppjorden efter att växtdelar och förna tagits bort från marken. Stenar och andra större objekt togs också bort. Jordprover samlades upp i diffusions-täta plastpåsar varefter de sändes till laboratoriet en dag efter provtagning. Proverna förvarades kylda fram till analys.

2.2.2 Sediment

Sedimentprover togs med en kajakprovtagare. Alla sedimentprover överfördes till rena och för-brända glasflaskor varefter de skickades till laboratoriet inom en dag efter provtagning. Sedimentprover förvarades kylda fram till analys.

2.2.3 Reningsverk

Personal vid reningsverken provtog slam som överfördes till mörka, rena och för-brända glasburkar. Vattenprover togs oftast som veckosamlingsprover men i några enstaka fall som dygnsmedelprover. Alla prov från reningsverken skickades för analys inom en dag från provtagningstillfället. Alla prov från reningsverk förvarades kylda fram till analys.

2.2.4 Fisk

Aborre och röding analyserades. Fisk från Abiskojaure samt från Krageholmssjön tillhandahölls från Naturhistoriska riksmuseets miljöprovbank (A. Bignert och kolleger). All annan fisk samlades in via nätfiske. All fisk förvarades fryst fram till analys.

2.2.5 Ytvatten och grundvatten

Alla vattenprover överfördes till rena och för-brända glasflaskor varefter de skickades till laboratoriet inom en dag efter provtagning. Vattenprover förvarades kylda fram till analys.

2.3 Analytiska metoder

I vattenprov så användes direktinjektion vilket innebar att någon extraktionsprocedur inte var nödvändig. I fasta prov lakades med vatten vilket följdes av direktinjektion. Ingen upprening var nödvändig och inga interna standarder behövdes. Som extern

standarder användes di- och trietanolamin. Vätskekromatografi användes för separation vilket följdes av masspektrometri för identifikation av toppar / ämnen.

3 Resultat och diskussion

Di- och trietanolamin påträffades i överskottsvatten som avleddes från gjutningsarbeten i ett större infrastrukturprojekt:

	Före rening	Efter rening
dietanolamin (µg/l)	0.056	0.029
trietanolamin (µg/l)	0.031	0.029

Vattnet i detta projekt renades i sedimentationsdammar varefter det leddes till ett utjämningsmagasin med havet som den slutgiltiga recipienten. Dietanolaminer mättes också i dagvatten, spillvatten och grundvatten i anslutning till ett antal andra större och mindre gjutningsarbeten, men i dessa fall påträffades inte ämnet.

Di- och trietanolamin påträffades också vid ett av tre tillfällen i utvatten från en industri där etanolaminer tillverkas:

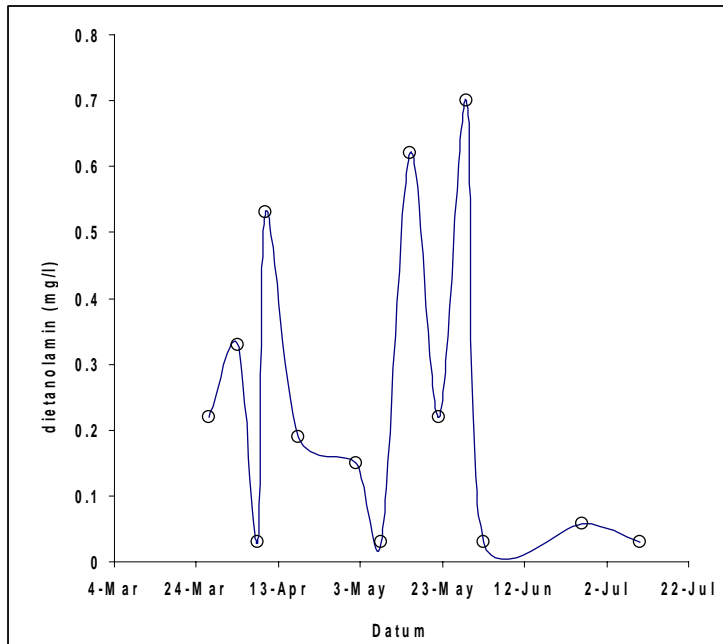
Utvatten vid etanolamintillverkning

dietanolamin (µg/l)	100
trietanolamin (µg/l)	46

Recipienten i detta fall är havsmiljön.

Halten av dietanolamin i utvattnet från gjutningsarbetet ligger mer än 1000 ggr under PNEC för di- och trietanolaminer. I utvattnet från industrin där etanolaminer tillverkas ligger däremot halterna av dietanolamin över det framtagna PNEC värdet (32 µg/l för saltvatten) medan halterna av trietanolamin ligger under MPC värdet på 320 µg/l. Det skall poängteras att de punkter som provtagits är provtagna i direkt anslutning till verksamheterna och således har ingen utspädning med naturligt ytvatten skett i de analyserade proverna. Tar man hänsyn till utspädningen i mottagande recipient kommer halterna vara under PNEC-värdet med en mycket betydande marginal.

Mätningar av etanolaminer ingår i kontrollprogrammet för ett stort infrastrukturprojekt i södra Sverige där det pågår stora gjutningsarbeten. Dietanolamin har i det projektet påträffats i utgående avloppsvatten och i byggbetongslam. Halterna av dietanolamin i utgående vatten vid olika mättillfällen redovisas i Figur 4 (det skall observeras att dessa resultat inte kommer från denna screeningstudie). Källan till förekomsten av dietanolamin är med största sannolikhet både tillverkningen av betong inom projektet samt själva gjutningsarbetet. Recipienten i detta fall är också havet.



Figur 4. Dietanolamin i utgående vatten från betonggjutningsarbete i ett byggprojekt (data från pågående miljökontroll).

Dietanolamin eller trietanolamin har varken påträffats i fisk, sediment eller i ytvatten. Detta gäller också sediment utanför utsläppspunkter där dietanolamin påträffas i utvattnet. Även utanför den punkt där dietanolaminer frekvent påträffas i utvattnet (Figur 4) har inga etanolaminer påträffats i sedimenten. Detta indikerar att di- och trietanolamin inte är persistenta i miljön och att risken för ackumulation i sediment av dessa ämnen är högst begränsad. Vattenlösligheten samt fördelningskoefficienten för organiskt kol indikerar att ämnena är mycket mobila i jord samt sediment (avsnitt 1.3) och därför sker troligtvis ingen eller mycket liten sorption till suspenderat material och sediment och heller ingen bioackumulering. Graden av nedbrytning i den yttre miljön är troligtvis också mycket betydande (avsnitt 1.3).

Ångtrycket och Henrys konstant för di- och trietanolamin visar att dessa ämnen har en mycket låg benägenhet att avgå från både torra ytor och vatten. Därför är det inte förvånande att ämnena inte har påträffats i anslutning till bakgrundslokaler eftersom atmosfärstransporten bör vara begränsad.

Ämnena har inte heller påträffats i anslutning till avloppsreningsverk. Vad gäller slam och utgående vatten är detta inte förvånande eftersom nedbrytningen bör vara mycket effektiv i reningsverken. Däremot bör de möjligtvis påträffas i inkommande vatten eftersom etanolaminer ingår i ett mycket stort antal hushålls- och industriprodukter. Orsaken kan vara att endast ett fåtal sådana ingående vatten ingick i screeningen och/eller att ämnena hinner brytas ned före de når avloppsreningsverken.

PNEC värdet för dietanolamin indikerar att ämnet har en relativt hög farlighet för vattenlevande organismer. Därför finns det möjligtvis skäl till att försöka reducera utsläppsmängden eftersom ytvattenmiljön i direkt anslutning till utsläppspunkterna kan påverkas om det förekommer kontinuerliga utsläpp av dietanolamin. Det bör dock beaktas att spädning med recipienten kommer att sänka halterna kraftigt på korta avstånd från utsläppspunkterna.

4 Slutsats och rekommendationer

I denna undersökning har det inte framkommit några argument för att motivera att dietanolamin skall ingå i de nationella övervakningsprogrammen. Orsaken är huvudsakligen att ämnet inte påträffats i några recipienter och endast vid ett fåtal tillfällen i utvatten från byggverksamhet och en industri där ämnet tillverkas. Skälet bedöms vara att dietanolamin försvinner från den yttre miljön relativt snabbt via fysio-kemiska och biologiska processer. Ämnets toxicitet föranleder emellertid att utsläppshalterna bör hållas nere där kontinuerliga utsläpp förekommer eftersom närmiljön kring utsläppspunkten annars kan påverkas i begränsad grad.

5 Referenser

Davis, J.W. and Carpenter, C.L., 1997. Environmental Risk Assessment of the Alkanoamines. *Rev. Env. Contam. Toxicol.* , 149.

International Agency for Research on Cancer, IARC. 2000. Triethanolamine. *Summaries & Evaluations*, 77 (381).

European Commission, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on Risk Assessment for existing substances Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Part II, European Commission.

Kemikalieinspektionen, 2005. Kemikalieinspektionens föreskrifter (KIFS 2005:5) med EG-harmoniserad bindande klassificering och märkning (Klassificeringslistan). , pp. 678.

Kemikalieinspektionen, 2008. Teknisk beskrivning av Etanolaminer.

Traas, T.P. and Bontje, D.M., 2005. Environmental Risk Limits for alcohols, glycols, and some other relatively soluble and/or volatile compounds, RIVM, National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, the Netherlands.

West, R.J. and Gonsior, S.J., 1996. The biodegradation of triethanolamine. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15(4): 472-480.

Zurita, J.L. et al., 2005. Ecotoxicological evaluation of diethanolamine using a battery of microbiotests. *Toxicology in Vitro*, 19(879-886).