

Screening av Tetrabrombisfenol A

Institutet för tillämpad miljöforskning,
Stockholms universitet, 106 91 Stockholm

Lillemor Asplund, Anna-Lena Egebäck, Ulla Eriksson, Malin Haglund,
Anna Winberg

Screening av Tetrabrombisfenol A

Bakgrund

Tetrabrombisfenol A (TBBPA), CAS nr 79-94-7, är ett flamskyddsmedel med stor användning. Till största delen används det som reaktivt flamskyddsmedel, dvs. TBBPA binds in kemiskt i polymera material. Allt binds dock inte in utan en mindre del kan läcka ut från den flamskyddade produkten (Sellström och Jansson, 1995). En viss användning av TBBPA som additivt flamskyddsmedel förekommer också (KemI, 2000).

TBBPA är det flamskyddsmedel som omsätts mest i Sverige, 2001 omsattes 203 ton vilket kan jämföras med 58 ton för hexabromcyklododekan (HBCD). Användningen av HBCD ökade medan användningen av TBBPA minskade enligt KEMI (KemI, 2003, 4/03).

TBBPA används främst vid tillverkning av flamskyddad epoxy- och polykarbonatplast men även i omättad polyester (WHO/IPCS, 1995). Epoxyplast som flamskyddats med TBBPA används huvudsakligen i kretskort. TBBPA används också i plastinkapslingar av elektroniska komponenter, i kåpor och i höljen till elektrisk utrustning.

Det förekommer ingen produktion av TBBPA i Sverige, men TBBPA importeras både som kemikalien i sig och i flamskyddade produkter. Den relativt stora importen av elektronikprodukter som flamskyddats med TBBPA har sannolikt en stor betydelse för spridningen av TBBPA i den svenska miljön.

TBBPA har i Sverige påvisats i sediment upp- och nedströms en fabrik som använder TBBPA i sin produktion av mönsterkort (Sellström och Jansson, 1995) och i rötslam från kommunala avloppsreningsverk (Sellström och Jansson, 1995; Sellström et al., 1999; Öberg et al., 2002) samt i luft från flera lokaler i Sverige (IVL B1477-2). I Japan och USA har TBBPA påvisats i sediment och luftprover tagna i anslutning till tillverkning och/eller användning av TBBPA (DeCarlo 1979; Zweidinger et al., 1979a; Zweidinger et al., 1979b; Watanabe et al., 1983a; Watanabe et al. 1983b). För en sammanfattning av Svenska miljöhalter se tabell 1, nedan.

TBBPA har också påvisats i inomhusluft och utomhusluft från svenska elektronik-återvinningsanläggningar och i blod från anställda som arbetar vid sådana anläggningar (Sjödén et al. 2001; Jakobsson K et al 2002; Thuresson et al., 2002).

TBBPA metaboliseras snabbt i rått och utsöndras som konjugat via gallan. I tarmen sker en dekonjugering och TBBPA återbildas som modersubstans (Hakk et al, 2000). En rad fenolära substanser förekommer i betydligt högre halt i blod än i muskelvävnad vilket sannolikt beror på att dessa substanser retarderas i blodet på grund av att de bärs av transportproteiner t.ex. för tyroxin, transthyretin (TTR) (Bergman et al., 1994; Meerts et al., 2000). Hur vida detta även gäller TBBPA är för närvarande omdiskuterat. En studie tyder på viss retardation i blodet medan en andra studie inte gör det (Szymanska et al., 2001; Hakk et al. 2000, Hakk och Letcher, 2003). In vitro binds TBBPA effektivare till TTR än tyroxin, den naturliga liganden (Meerts et al. 2000). Däremot tyder inte exponering in vivo på en stark bindning till TTR (Meerts et al. 1999). Orsakerna till skillnaderna mellan in vivo och in vitro exponering kan vara flera men en tänkbar förklaring kan vara att TBBPA utsöndras snabbt och därmed inte hinner bygga upp tillräckligt höga halter i blodet för att kunna ge effekt på T4-TTR komplexet (Danerud, 2003). Sammantaget är det inte troligt att TBBPA återfinns i höga halter i muskel och fettvävnad utan snarare i galla och eventuellt i blod.

Bland de toxiska effekter som har rapporterats för TBBPA kan embryotoxicitet för t.ex. kyckling nämnas (Berg et al., 2001). En annan effekt som nyligen rapporterades är att TBBPA har potential att inhibera upptag av neurotransmittor substanser t.ex. dopamin, över plasma membranen (Mariussen och Fonnum, 2003). Vidare har bildning av reaktiva superoxidradikaler rapporterats för TBBPA (Reistad et al, 2003).

Generellt kan sägas att, relativt få toxiska effekter har rapporterats för TBBPA från in vivo studier. En möjlig förklaring till detta kan vara den snabba utsöndringen av TBBPA som tidigare diskuterats (Danerud, 2003; Hakk och Letcher, 2003).

Däremot förekommer en dimetylerad form av TBBPA (MeTA) vilken också har rapporterats i sediment och mussla från Japan (Waranabe et al. 1983a,b) och i sediment från Sverige (Sellström och Jansson, 1995). Den dimetylerade formen av TBBPA finns omnämnd i litteraturen som flamskyddsmedel (WHO/IPCS 1997). Det är emellertid också möjligt att den kan bildas igenom mikrobiell metylering av TBBPA. Dimetylerad TBBPA kan till skillnad från TBBPA sannolikt anrikas i fett och muskelvävnad och kan därmed spridas i större omfattning i ekosystemet.

IVL har dock nyligen rapporterat relativt höga halter av TBBPA i bland annat strömning från Östersjön. Halter på 200 ng/g (fettviktsbasis) uppmättes i muskelprover (IVL Rapport B1477-2).

Syftet projekt har varit att undersöka i vilken utsträckning TBBPA sprids till den yttre miljön.

Tabell 1: Svenska miljöhalter – TBBPA				
Matris	Typ miljö	Halter	Område	Referens
Sediment	Bakgrund	50 µg/kg ign. loss 36 µg/kg ign. loss (MeTA)	Uppströms källa	Sellström och Jansson, 1995
Sediment	Industriell påverkan	430 µg/kg ign. loss 2400 µg/kg ign.loss (MeTA)	Nedströms källa	
Rötslam	Kommunala reningsverk	n.d.-220 ng/g w.w	Sverige	Öberg et al., 2002
Luft	Arbetsmiljö elektronikåtervinning	7-750 ng/m ³	Sverige	Sjödin et al., 2001
Luft	Andra arbetsmiljöer	0.03-0.15 ng/m ³	Sverige	
Sill	Bakgrund	2-210 ng/g lipidvikt	Sverige	IVL Rapport B1477-2
Gädda		210-450 ng/g lipidvikt	Sverige	
Älg		170-460 ng/g lipidvikt	Sverige	

Val av undersökningsobjekt

Strategin för undersökningen har varit att ta prover i närheten av tänkbara punktkällor. Som första steg i projektet genomfördes därför en undersökning av vilka verksamheter som kunde tänkas sprida TBBPA till den yttre miljön i Sverige.

TBBPA används i Sverige främst för att flamskydda plast för tillverkning av kretskort. Industrier som tillverkar sådan plast, men även industrier som tillverkar kretskort, skär och bearbetar flamskyddad plast, är verksamhet som teoretiskt kan sprida TBBPA till omgivningen. Sedan projektets start har stora strukturomvandlingar skett inom elektronikbranschen, flera industrier har lagts ner eller flyttats ur landet. Nedan följer en kort sammanfattning av de uppgifter som framkom i den undersökning som gjordes när projektet startades.

Tillverkning av flamskyddad plast: TBBPA används vid en plastindustri i södra Sverige som tillverkar och bearbetar kretskort. Det första steget i produktionen innebär att en finmaskig glasfiberväv impregneras med plastlack som innehåller TBBPA. Den belagda glasfiberväven värms sedan i en ugn där en polymerisation av glasfibern och lacket sker. Företaget köper lacket och tillsätter den rena TBBPA-kemikalien. Den färdiga plasten skärs till och används sedan för tillverkning av kretskort. Risker för exponering förekommer på flera ställen i fabriken, framförallt i produktionen där TBBPA hanteras. De anställda bär andningsskydd vilket dock förmodligen inte ger ett fullgott skydd.

När det gäller läckage till den yttre miljön finns ett eget reningsverk som tar emot vatten från fabriken. Vattnet från reningsverket släpps ut i ett närliggande vattendrag. Fabriken har tillstånd från länsstyrelsen för detta.

Rester från kretskortstillverkning har tidigare skickats till kommunens soptipp men den tippen stängdes nyligen och nu skickas resterna till en annan soptipp.

Bearbening och tillverkning av kretskort: Vid tidpunkten då projektet inleddes fanns flera anläggningar i landet, där kretskort tillverkades. Det har inte gått att få fram entydiga uppgifter om var flamskyddad plast har använts. Plast skärs till och förses med elektronik, en hantering där damm bildas. Från den här typen av verksamhet bör mindre mängder TBBPA kunna läcka till omgivningen t.ex. om golvet i fabriken rengörs och vatten spolats ut i avloppssystemet. Utsläppen är troligen små då TBBPA huvudsakligen är kemiskt bunden till plastpolymeren och endast till liten del förekommer som monomer.

Återvinning: Elektronikåtervinningsanläggningar är en annan verksamhet som teoretiskt kan sprida TBBPA till omgivningen. Anläggningar för återvinning av elektronik finns på flera platser i landet. Dels rör det sig om elektronikdemonteringsanläggningar och dels om destruktionsanläggningar där även förbränning av miljöfarligt avfall sker. Sannolikt är utsläppen till omgivningen här relativt små i de fall verksamheterna bedrivs inomhus. I de fall där verksamhet pågår utomhus t.ex. där material lagras utomhus har TBBPA uppmätts i utomhusluft (Thuresson et al., 2002)

Bildemontering: Även anläggningar för bildemontering kan sprida flamskyddsmedel till omgivningen om t.ex. textilerna flamskyddas med bromerade flamskyddsmedel eller om kretskort flamskyddas med TBBPA. Uppgifter har framkommit om att t.ex. rester från en bilfragmenteringsanläggning så kallat "fragmenteringsfluff" deponeras på soptippar. Sådana rester skulle kunna läcka flamskyddsmedel till omgivningen. Förmodligen dominerar utsläpp av andra flamskyddsmedel framför TBBPA eftersom kretskorten utgör en relativt liten del av den totala mängden flamskyddat material i en bil.

I den här undersökningen har vi valt att studera den plastindustri som hanterar den rena TBBPA-kemikalien eftersom den verksamheten sannolikt orsakar de största enskilda läckaget av TBBPA till miljön. En annan orsak är att exponering av flamskyddsmedel från återvinnings- och demonteringsanläggningar studerats i flera andra projekt, bl.a. vid institutionen för miljö kemi, Stockholms universitet (Sjödén, 2000) och vid MTM vid institutionen för naturvetenskap, Örebro universitet.

Provtagning

Provtagning genomfördes vid den plastindustri som använder TBBPA och gick till på följande sätt:

Sediment: Sediment har samlats in i en sjö 2 km uppströms fabriken och i en damm 6 km nedströms fabriken. Nedströms togs sedimentprover i dammens övre del och från mitten av densamma.

Fisk: Vid provtagningstillfället visade det sig svårt att få tillräckligt antal stora fiskar. Infångade fiskar var för små för att blod- och gallprover skulle kunna tas. Däremot kunde den dimetylerade formen av TBBPA analyseras i två poolade muskelprover av abborre (ett prov uppströms och ett prov nedströms). Den dimetylerade formen av TBBPA är mer lipofil än TBBPA och bör därför anrikas mer i muskelvävnad än TBBPA. Det har inte bedömts som meningsfullt att upprepa fiskprovtagningen med hänsyn till svårigheten att få tillräckligt storvuxen fisk i de aktuella vattendragen.

Slam: Slamprover har också samlats in från tre kategorier av reningsverk: sådana som tar emot avlopp från industrier, reningsverk som huvudsakligen har hushållsbelastning, samt reningsverk med en blandad belastning. Proverna har analyserats med avseende på TBBPA inom ramen för ett annat projekt initierat av NV (Naturvårdsverket/ITM).

Luft: Luftprover har tagits utanför den aktuella fabriken. Två provtagare var parallellt uppställda ca 200 m från den fabrik som tillverkar kretskort och ytterligare en bit från lokalerna där tillverkningen av ”lacket”, och hanteringen av den rena TBBPA- kemikalien sker.

Vid luftprovtagningen pumpas luften genom ett glasfiberfilter följt av två pluggar av polyuretanskum (PUFar). Aerosolpartiklar fastnar på filtret och gaserna adsorberas i pluggarna. Luftflödet var 30m³/timme, ca 2000 m³ luft samlades in under 3 dygn. Luftprover har också samlats in i Aspvreten, en bakgrundsstation belägen ca 6 mil söder om Stockholm som också används bl.a. för mätningar av organiska miljöföroreningar inom miljöövervakningsprogrammet.

Prov har dessutom tagits från inluftsfilter i fabriken ventilationssystem, då industrin saknar filtrering av utluften. Det inluftsfilter som provtogs kom från en annan byggnad än den byggnad där den tekniska TBBPA -produkten hanteras och bör därför ge en indikation på om TBBPA sprids i fabriksområdet.

Analysmetoder

Sediment och slam: Prov (10 g, respektive 20 g) vägdes upp och centrifugerades. Överflödigt vatten togs av och ny vikt bestämdes. Torrviktsbestämning gjordes på 1-2 g enligt Svensk standard, SS 0281 13. Internstandard (3,3,5'-tribrom-5-klorbisfenolA) tillsattes till proverna före extraktion.

Provet extraherades med aceton, roterades och centrifugerades varefter organfasen dekanterades till en separertratt med NaCl buffert (0,9 % NaCl och 0,1M H₃PO₄). Provet extraherades ytterligare en gång med aceton och hexan, roterades, centrifugerades och lösningsmedlet adderades till separertratten. Separertratten vaggades och faserna fick därefter separera. Organfasen överfördes till silaniserade bruna E-kolvar. Vattenfasen extraherades 2ggr med hexan/eter (9:1). Organfaserna adderades till E-kolven. Extraktet indunstades till och överfördes till silaniserade rör.

Svavelborttagning gjordes genom att skaka extrakten med en blandning av 2-propanol, TBA-reagens och en spatelspets natriumsulfit i en minut vid 50°C i vattenbad. HCl (1M) tillsattes, provröret skakades ytterligare för att därefter centrifugeras. Organfasen överfördes till ett nytt silaniserat provrör. Vattenfasen extraherades med hexan (1ml), centrifugerades varefter organfasen adderades till provröret.

De sammanslagna organfaserna indunstades och volymen justerades. Provet skakades därefter med KOH (0.5M). Organfasen togs av och luftfasen re-extraherades med ny hexan. KOH fasen surgjordes med HCl (6M) och extraherades därefter med hexan:eter två gånger. Volymen på de sammanslagna organfaserna justerades och proverna derivatiserades med diazometan. Därefter renades neutral- respektive fenolfraktionerna på en kiselgel/svavelsyra kolonn (0,3g SiO₂:H₂SO₄, 2:1 w/w, ovanpå detta 0,1g SiO₂ med 6%, w/w, KOH). Kiselgelen aktiverades innan tillsatts av H₂SO₄ respektive KOH. Elueringen skedde med diklormetan. Efter byte av lösningsmedel till trimetylpentan analyserades proverna på GC/MS med kemisk jonisering (Electron Capture Negative Ionisation, ECNI) med ammoniak som reaktionsgas.

Fisk: Proverna, ca 10 g homogenat, upparbetades enligt en metod beskriven av Jensen et.al. (1983). Proverna våtextraherades med aceton och hexan. Fett mängden bestämdes efter indunstning. Fettet löstes upp i trimeylpentan, internstandard (3,3,5'-tribrom-5 klorbisfenolA) tillsattes och provet behandlades därefter med koncentrerad svavelsyra. Proverna analyserades på GC/MS (ECNI).

Luft: Luftprover (PUF och filter) från Aspvreten och fabriksområdet soxhletextraherades efter tillsatts av internstandard (3,3,5'-tribrom-5-klorbisfenolA), med aceton följt av metanol. De två fraktionerna upparbetades och analyserades separat. Efter byte till hexan som lösningsmedel separerades de neutrala och fenolära komponenter genom att provet skakades med KOH (0,5 M KOH i 50 % etanol). Organfaserna togs av och vattenfasen surgjordes med saltsyra (6 M). De surgjorda vattenfaserna extraherades två gånger med hexan:dietyleter (1:1) som samlades i silaniserade rör. Fenolfraktionerna metylerades med diazometan och renades sedan ytterligare på en kiselgel/svavelsyra kolonn (0,3g SiO₂:H₂SO₄, 2:1 w/w, 0,1g ovanpå SiO₂ med 6%, w/w, KOH). Kiselgelen aktiverades innan tillsatts av H₂SO₄ respektive KOH. Elueringen skedde med diklormetan. Efter byte av lösningsmedel till trimetylpentan analyserades proven på GC/MS (ECNI).

Luftfilter: Inluftfilter (ca 10x10cm) lades i en bägare med metanol och sattes på ultraljudsbad i 2x15 minuter. Lösningsmedlet byttes och extraktionen upprepades en gång till. Metanolfaserna slogs samman, filtrerades och överfördes till en separertratt med milliporvatten innehållande NaCl och HCl. Hexan tillsattes och provet skakades försiktigt i ca 2 minuter. Hexanfasen togs av och den surgjorda vattenfasen extraherades ytterligare med

hexan. Hexanfaserna slogs samman och indunstades med kvävgas på vattenbad. Provet skakades därefter med lut enligt den metod som tidigare beskrivits av Sellström och Jansson (1995). Luftfasen surgjordes med HCl och extraherades därefter med hexan:eter. Organfasen torkades med Na₂SO₄ och indunstades och derivatiserades med diazomethan. Efter att diazometanen drivits av renades provet vidare på en svavelsyra:kiselgel kolonn av samma typ som beskrivits ovan. Lösningemedlet byttes till hexan och provet analyserades med GC/MS (ECNI).

Resultat och Diskussion

Sediment: Uppströms fabriken uppmättes TBBPA i en halt på 2,5 ng/g våtvikt (19 ng/g torrsvikt). Nedströms fabriken var halterna högre (41-99 ng/g våtvikt, 240-490 ng/g torrsvikt). Någon dimetylerad TBBPA kunde inte detekteras i proverna.

	Lokal	TBBPA ng/g våtvikt	TBBPA ng/g torrsvikt (TS)
S1F	Uppströms	2.5	19
S3F	Nedströms (början)	57	350
S4F	Nedströms (början)	61	380
S5F	Nedströms (mitten)	99	491
S6F	Nedströms (mitten)	41	244

I en undersökning som genomfördes på 1980-talet vid fabriken rapporterades TBBPA halter i sediment som var i samma storleksordning eller något lägre (34 ng/g uppströms och 270 ng/g nedströms på torrsvikt (Sellström och Jansson, 1995). Den dimetylerade formen av TBBPA analyserades också, uppströms fabriken uppmättes 24 ng/g och nedströms fabriken 1500 ng/g torrsvikt.

Fisk: Den dimetylerade formen av TBBPA analyserades i abborrprover, som utgjordes av ett homogenat av elva fiskar uppströms och ett homogenat av sju fiskar nedströms. Proverna analyserades med GC/MS (ECNI, SIM). Någon dimetylerad TBBPA kunde inte detekteras i proverna.

Slam: Avloppsslam från ett 50-tal reningsverk har analyserats med avseende på bromerade flamskyddsmedel vid ITM inom ramen för ett annat projekt. Resultaten har nyligen rapporterats i Naturvårdsverkets rapport serie nr: 5188 "Bromerade flamskyddsmedel i avloppsslam" (Naturvårdsverket, 2000, Rapport 5188). Medelvärdet för TBBPA i alla analyserade prover var 40 ng/g, torrsvikt. Speciellt två reningsverk, Öna i Mora och Slottshagen i Norrköping, uppvisade högre halter än övriga reningsverk (180 ng/g respektive 110 ng/g, torrsvikt). Vid ytterligare ett tiotal reningsverk uppmättes halter som var över medelvärdet. Resultaten finns sammanfattade i tabell 3, nedan. Vidare efterforskningar bör göras för att se vilka punktkällorna kan vara.

I en tidigare undersökning som gjordes på 1980-talet analyserades TBBPA i slam från två reningsverk med misstänkta punktkällor (ref). Halterna på 56 respektive 31 ng/g torrsvikt rapporterades. Vilket är i samma storleksordning som de nu uppmätta halterna. I en annan studie av 22 reningsverk har halter av TBBPA rapporterats som varierar mellan n.d. och 200 ng/g våtvikt (Öberg et.al., 2002).

Luft: TBBPA hittades inte i luftproverna från bakgrundslokalen Aspvreten men i luftproverna från fabriksområdet. Halten i proverna från fabriksområdet varierade i de två proverna och uppmättes i det ena provet till 4 pg/m³ och i det andra provet till 27 pg/m³. Resultaten tyder på att TBBPA läcker ut från fabriken till den omgivande luften men halterna är inte anmärkningsvärt höga. Som jämförelse kan nämnas att halten av PCB i bakgrundsluft är i samma storleksordning (Alsberg et al., 2001). IVL har också analyserat TBBPA i luftprover och rapporterar låga halter från bakgrunds lokaler (1pg/m³) och högre halter (20 pg/m³) från t.ex. urban miljö (IVL Rapport B1477-2).

Luftfilter från ventilationssystemet: Mängden TBBPA i den analyserade provbiten från inluftsfiltret (ca 10 dm²) var relativt hög vilket tyder på att TBBPA läcker ut till omgivningen och ansamlas i inluftsfiltret. En noggrannare skattning av TBBPA koncentrationen i filtret går inte att göra, eftersom det inte är känt hur länge filtret suttit och hur många m³ luft som passerat genom det.

Sammantaget tyder mätningarna på att en viss spridning av TBBPA sker till den omgivande miljön, till näraliggande vattendrag men också till luften. Det är dock troligt att TBBPA bryts ner eller omvandlas relativt snabbt när substansen utsätts för ljus.

Tabell 3: Halter av TBBPA i slam från 50 ARV i Sverige

	Anslutna pers. equiv.	% TS	TBBPA ng/g torrsvikt	TBBPA ng/g våtvikt
Henriksdal, Stockholm	621000	45	< 8	< 4
Ryaverket, Göteborg	584451	24	3.4	0.8
Käppala, Lidingö	380819	19	19	3.6
Bromma, Bromma	272100	31	< 11	< 4
Sjölunda, Malmö	264000	23	7.5	1.7
Himmerfjärden, Grödinge	245000	22	5.0	1.1
Slottshagen, Norrköping	127397	20	110	23
Borås Gässlösa, Borås	79194	24	15	3.6
Klagshamn, Malmö	59700	23	< 3	< 0.8
Simsholmen, Jönköping	57360	19	< 19	< 4
Arvidstorp, Trollhättan	48000	21	< 4	< 0.8
Trelleborg, Trelleborg	27000	24	15	3.7
Loudden, Stockholm	26100	24	15	3.6
Tuolluvaara, Kiruna	23250	21	64	13
Mariestad, Mariestad	17000	21	< 4	< 0.8
Lybyverket, Hörby	15600	32	21 *)	6.7 *)
Arvika, Arvika	15000	10	47	4.6
Prästbordet/Svedjeholmen, Ö-vik	14535	48	21	10
Strävliden, Stenungsund	13800	13	70	8.8
Bålsta, Bålsta	13700	16	63	10
Klippan, Klippan	13500	27	< 3	< 0.8
Svedala, Svedala	11800	26	36 *)	9.3 *)
Åstorp, Helsingborg	11000	24	4.0	1.0
Kil, Kil	10800	24	38	9.4
Ljusdal, Ljusdal	10400	19	71	13
Hönö, Öckerö	10000	18	45	8.1
Flen, Flen	9480	13	39	5.2
Borgholm, Mörbylånga	8000	16	< 21	< 4
Åredalen, Järpen	8000	17	46	7.7
Gonäs, Ludvika	6000	13	24	3.0
Mellerud, Mellerud	5600	18	< 4	< 0.8
Emmaboda, Emmaboda	5374	21	34	7.2
Rimbo, Norrtälje	5000	18	< 20	< 4
Broby, Broby	4500	17	42	7.2
Veberöd, Lund	4284	21	38	8.0
Nordmaling, Nordmaling	3400	24	27	6.7
Övertorneå, Övertorneå	3400	27	23	5.4
Bengtstors, Bengtstors	3100	17	27	4.5
Gimo, Östhammar	3100	19	23	4.5
Årjäng, Årjäng	3100	22	33	7.1
Grästorp Forshall, Grästorp	3000	19	39	7.4
Robertsfors, Robertsfors	2700	14	< 24	< 4
Öna, Mora	2400	14	180	25
Bräkne-Hoby, Ronneby	2300	16	63	10
Rimforsa, Kisa	2190	19	79	15
Billingsfors, Bengtstors	2050	20	38	7.5
Stöde, Sundsvall	1450	25	24	6.1
Håkantorps, Vara	1000	28	< 12	< 4
Råda, Hagfors	900	21	20	4.2
Skärplinge, Skärplinge	889	15	53	8.1
<i>Medelvärde alla</i>			40 **)	7.5 **)
<i>standardavvikelse alla</i>			33	5.1
<i>Medelvärde stora</i>			27	5.6
<i>standardavvikelse stora</i>			43	8.5
<i>Medelvärde mellan</i>			31	6.9
<i>standardavvikelse mellan</i>			23	4.6
<i>Medelvärde små</i>			44	8.0
<i>standardavvikelse små</i>			32	4.3
<i>Blank ng/g v.v., (min-max)</i>				0.0 – 0.7

*) Återvinningen av TrBCBPA var mycket dålig, ca 10 %, troligen pga. matriseffekter. Samma resultat erhöles efter ny extraktion och analys av slamproverna.

***) < värden för TBBPA är under kvantiteringsgränsen (dessa är ej medräknade i medelvärden och standardavvikelser).

Referenser

Alsberg et al., 2001, ITMs luft rapport

Berg C, Halldin K, Bruström B. Effects of bisphenol A and tetrabromobisphenol A on sex organ development in quail and chicken embryos. *Environ Toxicol Chem* 2001;20:2836-40.

Bergman Å, Klasson-Wehler E, Kuroki H. Selektive retention of hydroxylated PCB metabolites in blood. *Environmental health perspectives*. 1994;102:5:464-469.

Danerud P O. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife *Environmental international* 2003;29:841-853.

DeCarlo V.J., Studies on brominated chemicals in the environment, New York Academy of Sciences, *Annals (Ann.N.Y. Acad. Sci.)* 1979;320: 678-681.

Hakk H, Larsen GL, Bergman Å, Örn U. Metabolism, excretion, and distribution of the flame retardant tetrabromobisphenol-A in conventional and bile-duct cannulated rats. *Xenobiotica* 2000;30:881-90.

Hakk H, Letcher R. J. Metabolism in toxicokinetics and fat of brominated flame retardants – a review. *Environmental international* 2003;29:801-828.

IVL rapport B1477-2. Remberger M, Sternbeck, Strömberg K. Screening av triclosan och vissa bromerade fenoliska ämnen i Sverige (2002).

Jakobsson K, Thuresson K, Rylander L, Sjödin A, Hagmar L, Bergman Å. Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians *Chemosphere* 2002;46:709-716.

Jensen S, Reutergård L, Jansson B. FAO/SIDA, Manual of methods in aquatic environment research. Part 9. Analyses of metals and organochlorines in fish FAO fish tech Pap 1983; 212:21-33.

KemI "Flamskyddsmedel – ett brännande problem". Faktablad, Kemikalieinspektionen (2000).

KemI Bromerade flamskyddsmedel- förutsättningar för ett nationellt förbud. Rapport från ett regeringsuppdrag (2003).

Mariussen E, Fonnum F. The effect of brominated flame retardants on neurotransmitter uptake into rat brain synaptosomes and vesicles. *Neurochemistry International* 2003;43:533-542.

Meerts IATM, Assink Y, Cenjin PH, Weijers BM, van den Berg HHJ, Bergman Å. Distribution of the flame retardant tetrabromobisphenol A in pregnant and fetal rats and effect on the thyroid hormonstasis. *Organohalogen Compounds*. 1999;40:375-378.

Meerts IATM, van Zanden JJ, Luijckx EAC, van Leeuwen-Bol I, Marsh G, Jakobsson E and Bergman Å. Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro. *Toxicol Sci* 2000;56:95-104.

Naturvårdsverket (2002) Bromerade flamskyddsmedel i avloppsslam. Rapport 5188.

Reistad T, Fonnum F, Mariussen E, The effect of the brominated flame retardant tetrabromobisphenol-A on human granulocytes. *Organohalogen Compounds* 2003; 61:107-110.

Sellström U and Jansson B. Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples, *Chemosphere* 1995;31,3085-3092.

Sellström U, Kierkegaard A, Alsberg T, Jonsson P, Wahlberg C and de Wit C. Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge, *Organohalogenen Compounds* 1999;40,383-386.

Sjödin A. Occupational and Dietary exposure to organohalogen substances, with special emphasis on polybrominated diphenyl ethers. Department of Environmental Chemistry, Stockholm University, Thesis/Dissertation (2000).

Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, Sjölin S, Bergman Å, Östman C. Flame retardant in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments, *Environ.Sci. Technol.* 2001;35:448-454.

Szymanska JA, Sapota A, Frydrych B. The disposition and metabolism of tetrabromobisphenol-A after a single i.p. dose in the rat. *Chemosphere* 2001;45:693-700.

Watanabe I, Kashimoto T and Tatukawa R. Identification of the flame retardant tetrabromobisphenol-A in the river sediment and the mussel collected in Osaka, *Bull. Environ Contam. Toxicol.* 1983a; 31:48-52.

Watanabe I, Kashimoto T and Tatukawa R. The flame retardant tetrabromobisphenol-A and its metabolite found in river and marine sediments in Japan. *Chemosphere* 1983b; 12: 1533-1539.

WHO/IPCS, Environmental Health Criteria 172, Tetrabromobisphenol A and Derivatives (1Edn). World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland, ISBN 924 157172 (1995)

WHO/IPCS, Environmental Health Criteria 192, Flame Retardants: A General Introduction. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland, ISBN 92 4 157192 6 (1997).

Zweidinger R.A., Cooper S.D. and Pellizzari E.D. Identification and quantitation of brominated fire retardants. In *Measurements of Organic Pollutants in Water and Wastewater, ASTM STP 686* (Edited by C, E. Van Hall), American Society for Testing and Materials, (1979a).

Zweidinger R.A., Cooper S.D. Erickson M.D., Michael L. C and Pellizzari E.D. Sampling and analysis for semivolatiles brominated organics in ambient air, *ACS Symp.* 1979b;94: 217-231.

Öberg K, Warman K, Öberg T. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge 2002;48:805-809.

Thuresson K, Jakobsson K, Hagmar L, Englyst V, Bergman Å. Work related exposure to brominated flame retardants when recycling metals from printed circuit boards. *Organohalogen compounds.* 2002;58:249-252.