

En orienterande screening av organiska ämnen i askor

Lennart Larsson, Bo Lind och Henrik Bjurström

En orienterande screening av organiska ämnen i askor

An exploratory screening of organic substances in combustion residues

Lennart Larsson och Bo Lind
Statens geotekniska institut

Henrik Bjurström
ÅF-Process

Projektnummer Q6-646

Abstract

Tre askor från trädbränslen har underkastats en förutsättningslös semi-kvantitativ GC/MC screening med avseende på semi-flyktiga organiska ämnen. Målen var dels att kartlägga askornas innehåll av organiska ämnen, dels att bedöma screeningmetodens möjligheter och begränsningar. Screening med och utan derivatisering är en kostnadseffektiv kartering av ämnen, men den är inte mogen för rutinanvändning i Sverige. Såväl välkända ämnen (PAH, ftalater, alifatiska syror) som oväntade ämnen som oleamid hittades. Det senare pekar på att analysresultaten troligen har påverkats av kontaminering, vilket speglar metodens känslighet.

Sammanfattning

Askor utgör den oorganiska obrännbara delen av ett bränsle, men de innehåller också alltid en mindre mängd organiska ämnen som förekommer som spårämnen med koncentrationer i storleksordningen mg/kg eller lägre. Några typer av ämnen analyseras relativt frekvent, såsom PCDD/F (de så kallade dioxinerna), men kunskapen om de övriga organiska ämnena är långt ifrån uttömmande.

I denna undersökning har tre askprover genomgått en semi-kvantitativ GC/MS screening med avseende på semi-flyktiga ämnen. I analysmetoden extraheras ämnen och separeras i en gaskromatograf samt identifieras och haltbestäms med en masspektrometer. Även om screeningen kan utföras av forskare vid universitet har vi valt att anlita kommersiella laboratorier för att kunna bedöma metoden när den genomförs som rutinuppdrag. Askor från trädbränslen (returträ, skogsbränslen, bark) valdes för att komplettera tidigare undersökningar av avfallsaskor. GC/MS screening genomfördes både på icke-derivatiserade prov (opolariska ämnen) och på derivatiserade prov (polära ämnen). I undersökningen ingick också att bedöma screeningmetodens möjligheter och begränsningar som konventionell analysmetod. Dessutom har varje ämne som identifierats granskats med avseende på möjliga farliga egenskaper.

Screeningen med och utan derivatisering är ett kostnadseffektivt sätt att kartlägga innehållet av semi-flyktiga organiska ämnen. Den ger relevanta resultat, men i dagsläget är den metod som är kommersiellt tillgänglig inte mogen att användas för det aktuella ändamålet. Metoden måste vidareutvecklas innan den kan ingå i tekniska föreskrifter. Begränsningarna finns i flera moment:

- Extraktion och derivatisering, då för vissa askor endast en mindre del av de ämnen som tillsatts som internstandard återfanns i analysen, varför det kan misstänkas att flera organiska ämnen missats i analysen
- Detekteringen, både känsligheten hos detektorn vid höga massstal och identifieringen av ett ämne utgående från ett spektrum, skapar osäkerhet

I screeningarna indikerades ett relativt begränsat antal ämnen, 45 med tillfredsställande säkerhet och ytterligare ungefär lika många med mindre säkerhet. Välkända grupper av ämnen som PAH och ftalater finns i de analyserade proven, liksom alkaner, alifatiska syror, ligninrester m fl. Bland de andra ämnena finns föreningar med toxiska egenskaper, men ingen har sådana egenskaper att någon särskild varning behöver utfärdas.

Halterna av identifierade organiska ämnen är överlag lågt med endast ett fåtal över 1,0 mg/kg. Det är troligt att flera av de identifierade ämnena inte primärt härrör från förbränningen utan snarare är resultatet av en kontaminering av proven under uttag, transport, lagring, provberedning eller analysprocessen. Graden av kontaminering och metoder att korrigera för denna bör utredas innan slutgiltiga slutsatser kan dras.

Nyckelord: aska, trädbränslen, oförbränt, organiska föreningar, screening, kontaminering

Summary

Ash consists of the inorganic incombustible part of fuels, but it also always contains a small amount of organic matter, occurring as trace substances with concentrations in the order of mg/kg and lower. A few types of compounds are analysed comparatively frequently, *e.g.* PCDD/F (the so-called dioxins), but knowledge about the other organic substances is far from exhaustive.

In this investigation, three ash samples have been subjected to a semi-quantitative GC/MS screening of semi-volatile substances. In this method of analysis the substances are extracted, separated in a gas chromatograph and identified as well as quantified using a mass spectrometer. Even if this type of analysis can be performed by researchers at universities, we chose to let commercial analytical laboratories do it in order to assess results from a nearly routine work. Residues from woody biofuels (recovered wood, virgin wood and bark) were chosen in order to complement the information that has previously been obtained on ash from municipal solid waste incineration. The GC/MS screening was carried out on both non-derivatised samples (non-polar compounds) and derivatised samples (polar compounds). The investigation aimed also at assessing the potential and the limitations of the screening method. In addition, the potentially hazardous properties of each identified substance were examined.

Screening without and with derivatization is a cost-effective method to chart the content of semi-volatile organic substances. The results are relevant, but the method commercially available in Sweden is at present not mature enough for the use considered. It must be further developed before it can be included in *e.g.* regulatory texts. Limitations may be found in several steps of the method, principally:

- Extraction and derivatisation, as the internal standard added is recovered only to a small extent for some ash samples, indicating that not everything has been found
- Detection, i.e. both the sensitivity of the detector at higher molecular masses and the identification of a substance from a recorded spectrum, is uncertain

A comparatively limited number of substances was indicated, 45 with satisfactory confidence and an approximately equally large group with lower confidence. Well-known groups of substances such as PAH's and phthalates were found in the analyzed samples, as well as alkanes, aliphatic acids, degradation products of lignin etc. Among the other substances, some are toxic, but none of them is known to be so hazardous as to warrant a particular warning.

The concentration of the identified substances is generally low with only a few above 1.0 mg/kg. It is probable that several of the compounds that have been identified do not primarily originate from combustion, but rather that they are the result of contamination of the samples during sample acquisition, transport, storage, sample preparation and the process of analysis. The extent of contamination and means to account for it should be investigated before definitive conclusions may be drawn.

Keywords: ash, woody biofuels, unburned matter, organics compounds, screening, contamination

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	BAKGRUND	1
1.2	FORSKNINGSUPPGIFTEN OCH DESS ROLL INOM FORSKNINGSOMRÅDET	1
1.3	MÅL OCH MÅLGRUPP	3
2	MATERIAL OCH EXPERIMENTELLA FÖRFARANDET	4
2.1	MATERIALPROV	4
2.2	PROVBEREDNING	5
2.3	GC/MS-SCREENING	7
2.4	RIKTADE ANALYSER	9
2.5	UTVÄRDERING	9
2.6	TEST AV KONFORMITET	10
3	RESULTAT	11
3.1	ICKE-DERIVATISERADE PROVEN	11
3.2	DERIVATISERADE PROVEN	16
3.3	KONTROLL AV ÅSKA A2	19
3.4	RIKTADE ANALYSER	20
4	ÄMNENAS EGENSKAPER OCH KLASSIFICERING	24
4.1	PAH OCH LIKNANDE FÖRENINGAR	24
4.2	ALIFATISKA KOLVÄTEN	25
4.3	FTALATER	26
4.4	ALKOHOLER, ALDEHYDER OCH SYROR	26
4.5	KLORERADE ÄMNEN	26
4.6	MINDRE VANLIGA ÄMNEN	27
5	DISKUSSION	28
5.1	SCREENINGMETODEN, ALLMÄNT	28
5.2	SCREENINGMETODENS REPRODUCERBARHET	30
5.3	SCREENING KONTRA RIKTAD ANALYS	33
5.4	TOLKNING AV DET ORGANISKA INNEHÅLLET	34
6	SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER	39
7	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE	41
8	LITTERATURREFERENSER	42

Bilagor

- A TERMISK ANALYS AV NYA PROVET AV A2-ASKAN**
- B DETALJERAD INFORMATION OM DE ÄMNEN SOM HAR IDENTIFIERATS**

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Aska är det obrännbara innehållet i ett bränsle, de mineraliska rester efter förbränningen som tas ut ur en panna. Emellertid är ingen process fullständig, varför denna obrännbara aska innehåller varierande mängder av brännbara rester från bränslet. Dessa kan vara förkolnat bränsle (elementärt kol), sot eller organiskt material – rester eller produkter från förbränningen.

Även om kunskapen om askornas organiska innehåll är långt ifrån uttömmande vet man att det ”oförbrända” i askor från stora förbränningsanläggningar mest består av elementärt kol, d v s förkolnat bränsle som är inert, se t ex [1] och [2]. De organiska ämnena förekommer som spårämnen, vanligen i halter runt mg/kg eller lägre [3]. Några typer av organiska ämnen har analyserats i askor ganska frekvent, framför allt PCDD/F¹ (de s k dioxinerna och furanerna) i halter ner till tiotals ng/kg, eller polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Dessa är välkända s k mijögifter och därmed är de i fokus för uppmärksamheten.

Antalet organiska föreningar är emellertid nästan obegränsat stort, och det saknas fortfarande en helhetsbild av askornas innehåll av organiska ämnen. Organiska ämnen är inte lika väl undersökta i askor som oorganiska ämnen och troligen är en påtaglig andel av de organiska ämnena som kan förekomma också potentiellt miljöfarliga. Att isolera de organiska ämnena i askor och att bestämma deras koncentration är ett angeläget analytiskt problem.

1.2 Forskningsuppgiften och dess roll inom forskningsområdet

Med en så bred och otydlig måltavla som ”organiska ämnen i aska” får man mest kostnadseffektiv information genom att, som ett första steg, utföra en s k screening av materialen. Ämnena skiljs ut ur aska genom extraktion med en vätska eller genom förångning. För att isolera de enskilda ämnena från varandra används någon form av kromatografering följt av identifiering och kvantifiering med moderna instrumentella tekniker. Några få screeningar av denna typ har utförts för askor. I Sverige är det Pavasars som har undersökt askor från avfallsförbränning [4]. Slaggruset i det s k Dåvaprojektet har också undersökts genom en screeningmetod [5], [6].

Målet med projektet är tvåfaldigt: dels att ta fram information om några askors innehåll av organiska ämnen och dels att granska möjligheter och begränsningar hos en screeningmetod för analys av organiska ämnen i askor. Det är frågan om rutinanalyser som utförs av kommersiella analyslaboratorier snarare än forskning vid ett universitet. Screeningmetodens möjlighet att identifiera olika ämnen och ämnesgrupper samt precisionen i angivandet av förekommande halter skall utvärderas. Fokus är på potentiellt miljöfarliga ämnen.

¹ PCDD/F, PolyChlorinated DibenzoDioxins respektive PolyChlorinated DibenzoFurans

Då det redan finns ett visst underlag om innehållet av organiska ämnen i askor från avfallsförbränningen genom ovannämnda undersökningar [5], [4], är målet i detta uppdrag mer precist att komplettera befintligt underlag med information om innehållet i några askor från andra bränslen än hushållsavfall.

För att erhålla en första indikation på askors organiska ämnen genomfördes därför i detta uppdrag en GC/MS-screening av några askor med en metod som tidigare nyttjats av Statens geotekniska institut (SGI). Metoden är ny i den bemärkelsen att den hittills endast utnyttjats i ett mindre antal undersökningar, bl a i det s k Dåvaprojektet [5], [6], med tämligen varierande resultat. Gången i en analys är:

- Först extraheras de organiska ämnen ur askan till ett lösningsmedel
- Extraktet injiceras in i en gaskromatograf (GC) där ämnena separeras efter huvudsakligen kokpunkt
- För detektering, identifiering och haltbestämning i extraktet används en masspektrometer (MS). Spektret av fragmentjoner som uppstår när varje ämne slås sönder i mindre delar under joniseringen är karakteristiskt för ett ämne

Flyktiga ämnen har ett så pass högt ångtryck att de avgår från askorna redan vid rumstemperatur. De ämnen som är aktuella i screeningen är semi-flyktiga, d v s de förångas vid värmetillförsel men har en jämförelsevis hög kokpunkt, upp till 200-300°C. Ämnen som har en kokpunkt som är så höga att de riskerar att pyrolyseras i stället för att avgå är svårflyktiga.

Dels undersöks opolära ämnen i en screeninganalys, och dels behandlas proven med en reagens för att omvandla polära ämnen, som ofta är svårflyktiga, till semi-flyktiga ämnen som undersöks i en andra screening av derivatiserade prover.

Med derivatisering kan känsligheten ökas vad gäller detektering av polära organiska ämnen, som vid normal GC/MS-screening annars skulle kunna ge lågt detekteringsutbyte. GC/MS-screening utan derivatisering ger normalt starkare respons för opolära organiska föreningar.

Metodens användbarhet har undersökts med avseende på repeterbarhet och noggrannhet. För repeterbarheten genomfördes dubbelprov så långt möjligt för ingående provmaterial. För noggrannheten kontrollerades de semi-kvantitativa resultaten genom riktade analyser för några utvalda grupper av ämnen.

Uppdraget genomfördes som ett projekt inom Värmeforsks delprogram ”Miljöriktig användning av askor” i ett samarbete mellan ÅF-Process och SGI (Statens geotekniska institut). Uppdragsledaren var Henrik Bjurström vid ÅF och ansvarig vid SGI var Bo Lind. I uppdraget har anlitats utomstående analyslaboratorier:

- AL-Control
- ALS Scandinavia (f d Analytica)
- Kemi vid IFM, Linköpings Universitet (prof Hans Borén)

Uppdraget har följts å Värmeforsks vägnar av en referensgrupp som bestått av:

- Ann-Marie Fällman, Naturvårdsverket
- Anna Lundborg, Energimyndigheten
- Stellan Marklund, Umeå Universitet
- Stig-Olof Taberman, Tekniska Verken i Linköping
- Claes Ribbing, Värmeforsk

1.3 Mål och målgrupp

Rapporten vänder sig till forskare och praktiker med intresse för egenskaper och kemisk sammansättning hos energiaskor, men även kemister, forskare och yrkesverksamma med särskilt intresse för analysmetoder.

I målgruppen ingår också myndighetspersoner och yrkesverksamma med intresse för miljömässiga bedömningsgrunder beträffande energiaskor. Rapporten bör ses som en förstudie som indikerar screeningmetodens möjligheter och tillförlitlighet som bedömningsgrund för organiskt innehåll i askor.

2 Material och experimentella förfarandet

2.1 Materialprov

Materialproven som undersökts i detta uppdrag har hämtats från en tidigare undersökning inom Askprogrammet [7]. Proven är redan väl karakteriserade med avseende på de vanliga måtten för oförbränt (glödförlust, TOC). Ur de 21 prov som finns att tillgå från denna undersökning valdes tre trädbränslebaserade askor:

- En mognad bottenaska från en rosterpanna som förbränner RT-flis med en mindre andel gummi (Händelö P11),
- En elfilteraska från en CFB-panna som eldas med rena trädbränslen (Skellefteå)
- En elfilteraska från en rosterpanna med bark som bränsle (Iggesund)

Provmängden från Skellefteås CFB-panna (SGI:04133) som fanns kvar efter den tidigare undersökningen [7] räckte inte för alla undersökningar. Ett nytt prov togs ut 2007 av Skellefteå Kraft och ställdes till förfogande för projektet.

Informationen om askproven har sammanställts i Tabell 1.

Tabell 1. Sammanfattande information om proven och deras lagring

Table 1. Summary of information on samples and their storage

Aska, beteckning	A1	A2	A3
Leverantör	Händelö P11	Skellefteå CFB	Iggesund
Panntyp	roster	CFB	roster
Asktyp	bottenaska	elfilteraska	elfilteraska
Bränsle	RT-flis, 10 % gummi	skogsbränsle	bark
Datum	4/10-04	5/2-07	10/12-04
Prov nummer	04124	?	04146
Glödförlust 550°C	22,6 %	(0,8 %) ²	17,2 %
TOC	21,4 %	(0,4 %) ²	15,4 %
Lagrad vid SGI i rumstemperatur	I plasttunna av PP ¹ med lock	I plasthink, troligen av PP ¹ , med lock	Neddelad i plastpåse, PE ¹

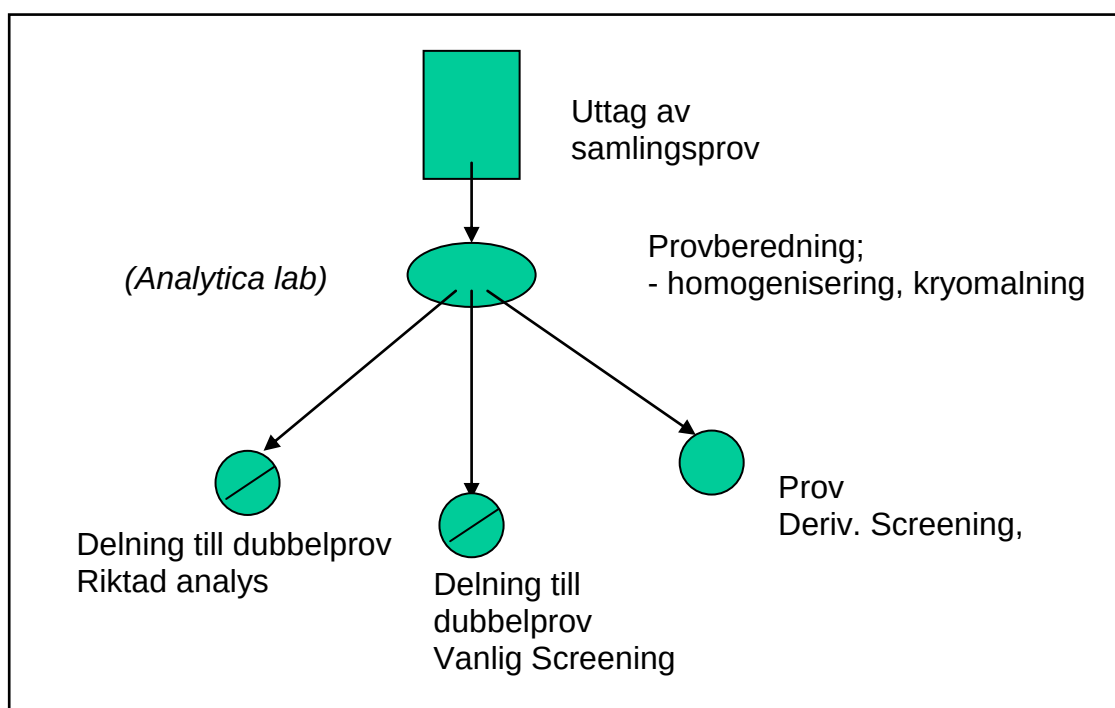
¹ PE, polyeten, PP, polypropen

² Uppgifter för provet i tidigare uppdraget [7]

Mer information om bränsle och förbränning från respektive anläggning finns i rapporten från Bjurström & Suèr [7].

2.2 Provberedning

De tre askorna överlämnades i februari 2007 till ALcontrol AB, Linköping (B. Aurell) som homogeniserade varje aska var för sig. Proven maldes i en laboratoriekross med käftar av wolframkarbid. Under malningen tillfördes flytande kväve till provet (s k kryomalning). Därefter delade ALcontrol upp varje aska i sex delprov för de olika analyserna, enligt figur 1. Två delprov av varje aska genomgick vanlig extraktion och GC/MS-screening vid ALcontrol, två delprov av varje aska sändes till IFM/Kemi Linköpings universitet för extraktion, derivatisering samt GC/MS analys av det derivatiserade extraktet. De två kvarvarande delproven från varje aska lagrades vid ALcontrol och utnyttjades senare för riktade analyser. Information om speciella provberedningar i form av olika extraheringar ges i de följande avsnitten.



Figur 1. Schema för provberedning och analys

Figure 1. The scheme for sample treatment and analyses

Benämningen av delproven är enligt följande De delprov som genomgått GC/MS-screening med icke-derivatiserat extrakt ges i Tabell 2. De delprov som genomgått GC/MS-screening på derivatiserat extrakt ges i Tabell 3. Delprov som genomgått riktade analyser ges i tabell 1c. Ytterligare information ges i avsnitt 3.1.

Tabell 2. Delprov som har genomgått GC/MS-screening på icke-derivatiserade extrakt

Table 2. Samples for which a non-derivatised extract has been screened using GC/MS

Provbenämning	Förklaring
A1D1	Delprov 1 av mognad bottenaska från förbränning av flis och gummidäck
A1D2	Delprov 2 av mognad bottenaska från förbränning av flis och gummidäck
A2D1	Delprov 1 av elfilteraska från CFB-förbränning av skogsbränsle
A2D2	Delprov 2 av elfilteraska från CFB-förbränning av skogsbränsle
A3D1	Delprov 1 elfilteraska med relativt högt TOC från förbränning av biobränsle i barkpanna
A3D2	Delprov 2 elfilteraska med relativt högt TOC från förbränning av biobränsle i barkpanna

Tabell 3. Delprov som har genomgått GC/MS-screening på derivatiserade extrakt

Table 3. Samples for which a derivatised extract has been screened using GC/MS

Provbenämning	Förklaring
Aska 1-Der	Delprov 3 av mognad bottenaska från förbränning av flis och gummidäck.
Aska 2-Der	Delprov 3 av elfilteraska från CFB-förbränning av skogsbränsle
Aska 3-Der	Delprov 3 elfilteraska med relativt högt TOC från förbränning av biobränsle i barkpanna

Not från IFM: Samtliga askor var pulvrerade, 1 och 3 var mycket mörka, närmast svarta, medan aska 2 var ljus brun.

Tabell 4. Delprov som genomgått riktade analyser av grupper av organiska ämnen

Table 4. Samples used for analysis of specific groups of organic compounds

Provbenämning	Förklaring
Aska 1	Samplingsprov från Aska 1, Händelö
Aska 2	Samplingsprov från Aska 2, CFB-aska, Skellefteå
Aska 3	Samplingsprov från Aska 3, Iggesund

2.3 GC/MS-screening

En förbehållslös semi-kvantitativ GC/MS-screening av askornas semi-flyktiga innehåll innebär följande operationer:

- de organiska ämnena extraheras från askan med ett lösningsmedel
- eventuellt derivatiseras extraktet med en reagens för att omvandla svårflyktiga ämnen till mer lättflyktiga ämnen som kan separeras i en gaskromatograf
- extraktet förs in i gaskromatograf (GC) för att separeras
- de ämnen som elueras ut från GC detekteras och haltbestäms med hjälp av masspektrometri (MS)
- resultaten utvärderas

2.3.1 Allmänt om haltbestämning

Innehållet i ett extrakt separeras i gaskromatografens kolonn i stort sett efter kokpunkt. För att detektera ämnen som kommit igenom kolonnen används masspektrometer (MSD²). Med MSD erhålls ett masskromatogram, ett s k TIC eller Total Ion Chromatogram. Mönstret av fragment i MS-kromatogrammet utvärderas med hjälp av ett datoriserat bibliotek för att identifiera av enskilda ämnen. En vanlig benämning är GC/TIC.

För signaler med låg intensitet kan det vara svårt, dels att med säkerhet identifiera vilket ämne det är frågan om, dels att beräkna en halt. Som framgår av resultaten ligger detektionsgräns för semi-kvantifiering vid ca 0,1 mg/kg TS. En mindre intensiv signal är endast en indikation på att ämnet kan finnas. Varje signifikant respons i MS registreras med möjlig identitet (namn) för ämnet och en sannolikhet för att identiteten är korrekt, d v s en kvalitativ bestämning. För enbart kvalitativ detektering kan detektionsgräns endast uppskattas och då grovt till ca 0,01-0,05 mg/kg TS. Denna varierar dock, och kan i vissa fall vara högre, beroende på anlitat laboratorium och de analyser eller paket av analyser som respektive laboratorium erbjuder. Därtill kan provets innehåll av andra ämnen göra att dessa haltgränser höjs avsevärt. Sådana störningar brukar avspeglas som en puckel (hump på engelska) i GC-kromatogrammet.

För de mest dominerande föreningarna beräknas även en semi-kvantitativ halt. Ämnesspecifika standarder används inte här därför att man inte i förväg vet vilka ämnen som förekommer i provet. I stället används någon eller några icke-ämnesspecifika standarder vars respons jämförs med utslaget för de ämnen för vilka en halt skall beräknas. Noggrannheten blir därmed sämre (härav ”semi”-kvantifiering).

Föreliggande undersökning utfördes på dubbelprov för icke-derivatiserade screeningen varvid resultaten kan ge viss indikation på storleken av den sammantagna osäkerheten. Screeningen av derivatiserade prov utfördes på enkelprov.

² MS för masspektrometer, D för detektor

Extraktion av askproven och analysen av de icke-derivatiserade proven genomfördes av AL-Control. Extraktion, derivatisering av extrakten och analys av dessa genomfördes av professor Hans Borén, Kemiavd., IFM, Linköpings Universitet. Inget av laboratorierna är ackrediterade för nämnda analyser.

2.3.2 Icke-derivatiserade extrakten

Denna del av analysarbetet utfördes av AL-Control. Askproven extraherades med diklormetan i en Soxhlet-apparatur. Det erhållna extraktet injicerades i en högupplösande GC/MS. Vid screeningen upptogs "Full Scan Spectra" i masstalsområdet 29-350 amu (mass units).

Erhållna masspektra tolkades med hjälp av datoriserade bibliotek från NBS 75K, Nist 98, Wiley 275 samt Molstruc. Sammanlagt innehåller dessa bibliotek idag ca ½ miljon masspektra av organiska föreningar, bl.a. sådana som är välkända ur miljösynpunkt och som har svenska riktvärden i mark.

De mest dominerande föreningarna semi-kvantifierades mot n-dodekan där beräkningen utfördes enligt externstandardmetoden på Total Ion Chromatogram.

2.3.3 Derivatiserade extrakten

Som komplement till screening på icke-derivatiserat extrakt utfördes GC/MS-screening på derivatiserat extrakt. Analyserna utfördes av professor Hans Borén, Kemiavd., IFM, Linköpings Universitet.

Från varje aska blandades 1,0 g av respektive fraktion till ett analysprov på 2,0 g. Till proven sattes 4,0 ml vatten, varpå svavelsyra tillsattes under omskakning under flera timmar, så att proverna förblev sura. Därpå tillsattes 15 µg vardera av två interna standardföreningar, 1,4-dibrombensen, IS 1 och 3-brombensoesyra, IS 2. Lösningarna behandlades i ultraljudbad i 15 min och skakades därefter med dubbeldestillerad eter. Eterfaserna separerades och vatten eliminerades genom utfrysning varpå proverna indunstades under renad kvävgas till ca 100 µl. Ca två droppar silyleringsreagens (N,O-bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid : trimetylklorsilan : pyridin, 10 : 1 : 10) tillsattes och 1,5 µL av varje prov injicerades i GC-MS instrumentet.

Gaskromatografen var utrustad med en BPX5 kolonn 30 m x 0,25 mm med en 0,25 µm tjock stationärfas. Injektionsmetoden var splitless med en splitless tid på 30 sek. Temperaturprogrammet var 80°C i 5 min, därefter ökade temperaturen med 5°C/ min till 250°C, en temperatur som bibehölls i 15 min. Joner med ett förhållande massa/laddning 12 – 450 dalton registrerades. Erhållna masspektra jämfördes med biblioteksspektra (Wiley275) och tolkades även manuellt.

2.4 Riktade analyser

Med riktad organisk analys menas att man i förväg bestämmer sig för vilken eller vilka organiska ämnen som ska analyseras. Analysrespons från känd halt av standard av varje specifikt ämne sätts i relation till respons av samma ämne i extrakt från den undersökta askan.

De riktade analyserna utfördes av Analytica AB (ALS Scandinavia AB). De organiska ämnen som denna analys fokuseras på bestämdes utifrån respons från GC/MS-screeningarna.

De analyser som utfördes betecknades av analyslaboratoriet som OA-1 EPA-PAH (speciellt anpassad för askor), OJ-4 Ftalater samt en specialanalys som endast inriktade sig på >C10-C12 alifater och på >C12-C16 alifater, båda intervallen med så låg detektionsgräns som möjligt.

2.5 Utvärdering

Efter att ämnena identifierats i analyserna kontrollerades i litteraturen vilka egenskaper de har och om de kan vara utfasningsämnen enligt kriterierna:

- CMR, d.v.s. cancerframkallande, mutagena eller reproduktionsstörande (kategori 1 eller 2)
- PBT, d.v.s. persistenta, bioackumulerande och toxiska
- vPvB, d.v.s. mycket persistenta och mycket bioackumulerande
- hormonstörande

För detta utnyttjades Kemikalieinspektionens prioriteringsguide PRIO, föreskrifterna KIFS 2005:05, amerikanska EPA:s ämnesregister IRIS. De s k riskminskningsämnena ingick inte i uppdraget, men när ett sådant ämne identifierades i resultaten noterades detta. När ingen uppgift för ämnen fanns i dessa databaser söktes efter säkerhetsdatablad på Internet för att kontrollera om någon av de riskfraser kunde innebära att ämnet är ett utfasningsämne eller ett prioriterat riskminskningsämne.

Det finns ytterligare två kriterier för att identifiera utfasningsämnena: de är ozonnedbrytande eller är kvicksilver, kadmium eller bly och deras föreningar. Vi har inte sökt efter dessa kriterier här. Ozonnedbrytande ämnen är flyktiga och fångas troligen inte av analyserna. Övriga ämnen är oorganiska och kan inte bestämmas genom denna typ av screening.

Med ledning av allmän kunskap om förbränning och innehåll i bl a rök förväntades vissa bland ämnena återfinnas i resultaten. Därutöver har ett antal mer oväntade ämnen identifierats i resultaten. En sökning har därför genomförts för flertalet av ämnen i databaser som är tillgängliga via Internet. Uppgifter om möjliga ursprunget eller användningen har noterats.

2.6 Test av konformitet

För att testa om det nya provet av aska A2 (Skellefteå CFB) var likvärdigt med det prov som undersöktes tidigare genomfördes en TGA-undersökning (Termogravimetrisk analys) vid Luleå Tekniska Universitet. TGA-instrumentet är kopplat till en masspektrometer. Om både vatten, och koldioxid avgår i ett temperatursteg är det troligt att viktsförlusten är organiskt kol, om enbart koldioxid avgår är det troligt att det är elementärt kol.

3 Resultat

3.1 Icke-derivatiserade proven

Gaskromatogrammen för de tre askproven visas bredvid varandra i Figur 2. Endast ett av delproven för varje aska visas då kromatogrammen för båda delprov i samtliga fall visade sig vara mycket lika.

Samtliga kromatogram uppvisar väl åtskilda toppar, som till antalet är få. De saknar för det mesta den breda puckel som vanligen uppträder vid separering av en komplex blandning av isomerer och substituerade ämnen. Kromatogrammet för askprov A1 avviker i viss utsträckning med en bred topp vid ungefär 20 minuter. Toppens form antyder ett ämne som finns i jämförelsevis hög koncentration och dränker samtidiga toppar för andra ämnen.

De ämnen som kunde identifieras och semi-kvantifieras i delproven har sammanställts i Tabell 5. Den breda toppen i kromatogrammen för aska A1 är elementärt svavel, vilket sannolikt härrör från gummit i bränslet. De organiska ämnena som indikerats är:

- Polycykliska Aromatiska Kolväten (PAH), dock endast naftalen i aska A1
- Raka alifatiska kolväten som dekan och undekan i A1
- Några i detta förbränningssammanhang mer udda ämnen som en ftalat (di-butylftalat), en omättad alkohol (9-oktadekenol) och oleamid

Notera att om ett ämne har detekterats och semi-kvantifierats i ett delprov för en aska, så finns det också i det andra delprovet.

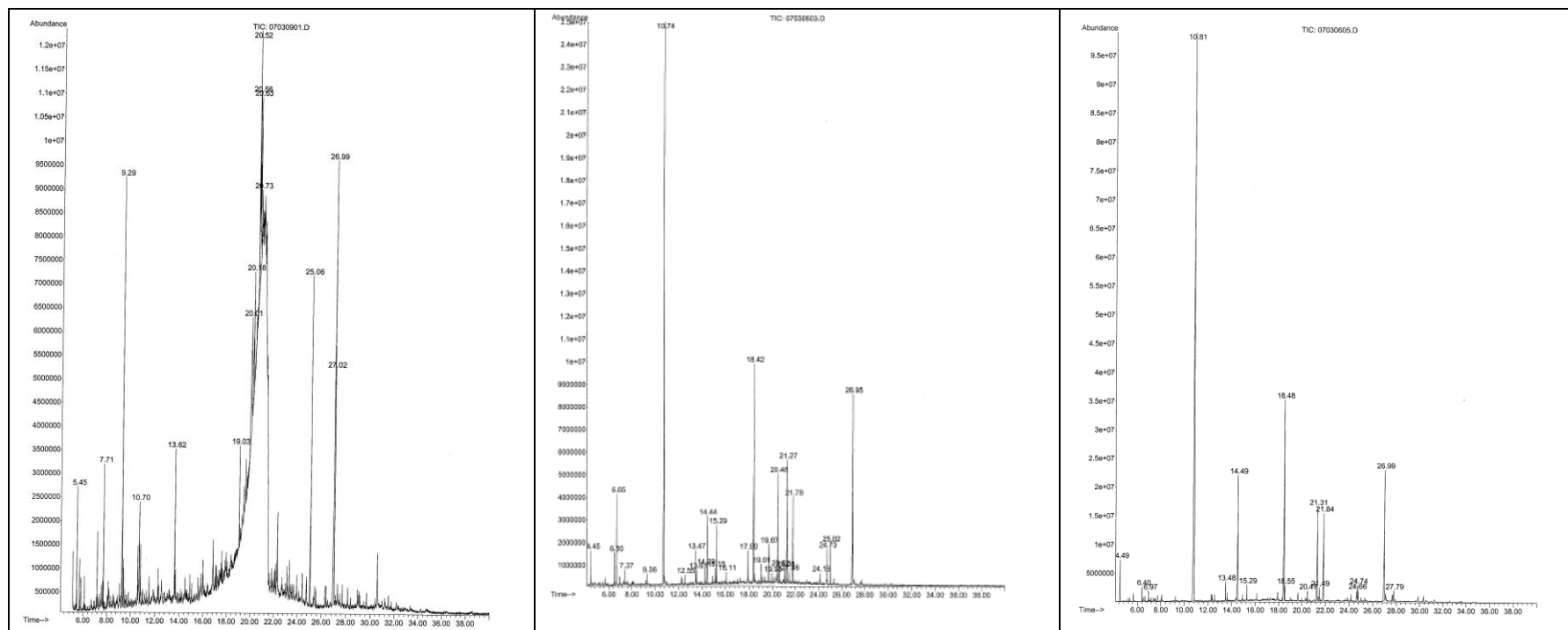
Utöver dessa semi-kvantifierbara ämnen kunde ytterligare ämnen identifieras dock med mindre säkerhet, men med minst måttlig sannolikhet (>50 %). Halterna bedöms ligga under 0,1 mg/kg, men troligen över 0,01 till 0,05 mg/kg. I Tabell 6 ges en sammanställning över resultaten från samtliga delproven. Det är som för de semi-kvantifierbara ämnen frågan om:

- PAH
- Alifatiska kolväten
- Ftalater
- Ett antal mindre vanliga ämnen som en nitrosamin eller tetraklordisilacyklobutan

Värt att notera om varje delprov är följande:

- Inga ämnen utöver de semi-kvantifierbara kunde identifieras med minst måttlig ”quality” (en uppskattad sannolikhet över 50 %) i delprov A1D1, vilket till en del kan bero på den breda svaveltoppen
- I delprov A1D2 föreligger hydroxyklorokin med en minst måttlig sannolikhet (72 %, d v s mer än 50 %), troligen med halt under 0,045 mg/kg
- Antalet ämnen som föreligger med minst måttlig sannolikhet (>50 %) i askans A2:s delprover är betydligt större, ett dussin, men endast tre ämnen är gemensamma för båda delprover (1,1'-bifenyl, dipropylftalat och en PAH)

- I askan A3 är det bara ett halvt dussin ämnen som kan förekomma, men hälften bland dem är gemensamma för båda delproven (1,1'-bifenyl, alfa-pinen och bensaldehyd)
- 1,1'-bifenyl är det enda ämne som förekommer i både A2 och A3
- Analogt listan över de semi-kvantifierbara ämnen innehåller denna lista PAH, alifatiska kolväten samt ftalater
- Endast ett klorerat ämne har identifierats, i ett delprov



Figur 2. GC/TIC kromatogram för icke-derivatiserade extrakt från de tre askproven, ett delprov per aska – vänster, delprov A1D1, mitten, delprov A2D1, höger, delprov A3D1. Toppen vid 10,70 min i A1D1, 10,74 min i A2D1 och 10,81 min i A3D1 är naftalen. Notera den breda toppen vid 20–22 min i A1D1.

Figure 2. GC/TIC chromatograms for non-derivatised extracts from the three samples, one sample per ash – left, sample A1D1, middlemost, sample A2D1 and right, sample A3D1. The peak at 10.70 min in A1D1, 10.74 min in A2D1 and 10.81 min in A3D1 is naphthalene. Please note the broad leading peak at 20 – 22 min in A1D1.

Tabell 5. Ämnen som detekterats och semi-kvantifierats i askproven vid screeningen av icke-derivatiserade proven: För varje enskilt ämne anges ämnets CAS-nummer och semikvantifierad halt

Table 5. Substances detected and semi-quantified in the ash samples when screening non-derivatised samples. The CAS number and a semi-quantitative concentration is given for each substance.

Ämne	CAS-nr	Semi-kvantifierad halt i provet (mg/kg)					
		A1D1	A1D2	A2D1	A2D2	A3D1	A3D2
dekan	124-18-5	0,060 ¹	0,045				
undekan	1120-21-4	0,18	0,12				
naftalen	91-20-3	0,058	0,037	1,7	1,6	14	15
tetradekan	629-59-4	0,070	0,10				
acenaftylen	208-96-8			0,16	0,17	2,1	2,2
dibensofuran	132-64-9			0,13	0,14	0,19	0,20
fenantren	85-01-8			0,66	0,77	4,4	4,0
fluoranten	206-44-0			0,40	0,49	1,9	1,6
pyren	129-00-0			0,25	0,32	1,8	1,7
svavel	10544-50-0	10	16				
9-oktadeken-ol	506-42-3 alt 142-28-2			0,094	0,21		
di-n-butylftalat	84-74-2	0,14	0,26	0,094	0,12 ²		
(z)-9-oktadekenamid	301-02-0	0,40	0,25	0,58	1,9	2,3	2,0

¹ – anges av analyslaboratoriet som dekan men retentionstiden i GC stämmer inte. Analyslaboratoriets egna databibliotek föreslår butyl glyoxylat (CAS 6295-06-3), men med en mycket låg kvalitet på uppgiften (mycket låg sannolikhet att förslaget är korrekt)

² – finns även på listan över ämnen som kan förekomma i askprovet för en annan topp i kromatogrammet

Tabell 6. Övriga ämnen som databiblioteket angett har potential att föreligga i askproven med minst måttlig sannolikhet (Qual > 50 %). De har inte tagits med i laboratoriets lista över kvantifierbara ämnen och redovisas endast i rådatautskriften. Ämnen som förekommer i både A2 och A3 askorna har markerats med gult, de som förekommer i båda delprov för en aska anges har markerats med grönt

Table 6. Additional substances that may exist in the ash samples with at least moderate probability (Qual > 50 %) according to the data library. These substances have not been reported by the laboratory as quantifiable and are reported only in the raw data printout. Substances that are found in both ashes A2 and A3 have been coloured yellow, substances that are found in both samples for one ash have been coloured green

A1D1	A1D2	A2D1	A2D2	A3D1	A3D2
	hydroxiklorokin	2-(2-propynyl-oxy)- etanol	Bensenamin, n- hydroxi-n-nitroso- ammonium salt	1R- α -pinen	4-hydroxi-4- metylpentan-2-on
		2-klor-2-metylbutan	1-metyl-naftalen	Bensaldehyd	1R- α -pinen
		2,2,-dimetyldekan	1,1'-bifenyl	1,1'-bifenyl	Bensaldehyd
		Bensocykloheptatrien	Hexatriacontan	Antracen	1,1'-bifenyl
		1,1'-bifenyl	Hexadekan	1,1,3,3-tetraklor- 1,3-disilacyklobutan	benso[a]antracen
		2-metylpentadekan	9-H-fluorenon	trifenylen	
		Bifenylen	3-amino-5,6-difenyl- 1,2,4-triazin		
		Di-n-propylftalat	Dibutylftalat		
		Cyklohexanol	Di-n-propylftalat		
		benso[g,h,i]fluoranten	1,4-difenylbutadiyn		
		Diisooktylftalat	benso[g,h,i]fluoranten		

3.2 Derivatiserade proven

Den första derivatiseringen och analysen av askprovets extrakt misslyckades. I resultaten ingick ämnen som uppenbart inte härrör från askor, utan mycket troligen kan knytas till andra provtyper som undersökts med den aktuella laboratorieuppställningen i anslutning till försöken i detta uppdrag. Kolonnen byttes ut och derivatiseringen upprepades med det som återstod av proven. I stället för två delprov som det var tänkt kunde därför endast ett delprov genomföras.

Gaskromatogrammen för de tre askproven visas bredvid varandra i Figur 3. De ämnen som har kunnat identifieras och semi-kvantifieras i proven har sammanställts i Tabell 7. De ämnen som finns i två av proven har markerats med grönt och de som finns i alla tre proven har markerats med gult. Av sammanlagt 36 detekterade och semikvantifierade föreningar i de tre askproven förelåg 6 föreningar i samtliga tre askor och 18 föreningar i två av askorna. Ämnen som finns i minst två av proven överväger och ett mindre antal ämnen har kunnat bestämmas i endast ett askprov.

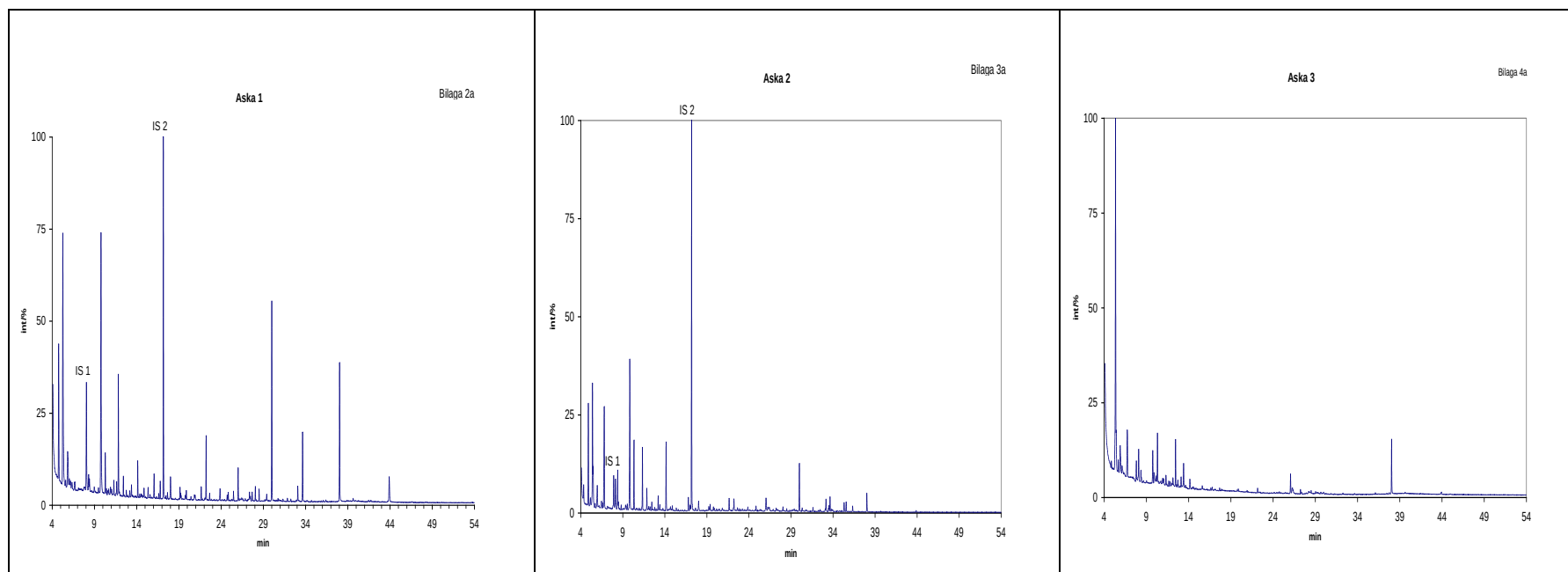
Dessa identifierade ämnena är alifatiska syror, både enkla syror som hexansyra och bensoesyra som dubbla syror som bärnstenssyra, adipinsyra eller ftalsyra, alifatiska kolväten, ftalater, alifatiska alkohol samt ett antal mer udda ämnen som tributylfosfat eller indol-5-hydroxi-2-karboxylsyra. Som för de icke-derivatiserade proven är de klorerade organiska ämnena mycket få. De flesta av ämnena i denna screening är polära.

Sammantaget detekterades och semi-kvantifierades 4,4 mg/kg TS i Aska 1, 20,4 mg/kg TS i Aska 2 och endast 0,65 mg/kg TS i Aska 3. Aska 2 innehöll alltså mest av föreningar som med denna metod gick att detektera och semi-kvantifiera. Dess halt ”oförbränt” är dock lägst med en TOC på ca 0,4 %. Både A1 och A3 har högre TOC: 21,4 % resp 15,4 %.

Vidare är det viktigt att notera att de interna standardföreningar som tillsatts proven har vid analyserna erhållits med mycket olika utbyten. I prov 2, var utbytet 100 %, medan det i prov 1 var 40 % och i prov 3 endast ca 1 %. Analysen för prov 3 upprepades med samma resultat. De låga utbytena berodde förmodligen på att prov 1 och 3 efter förbränning innehöll en stor andel elementärt kol. Detta kan ha stora likheter med aktivt kol, som är en utmärkt adsorbent. De interna standardföreningar som använts är aromatiska och sådana fastnar ofta mycket effektivt på aktivt kol. De analyter som identifierats har till helt övervägande del alifatiska strukturer. Eventuella aromatiska föreningar har varit svåra att laka med den använda tekniken.

Mot bakgrund av de låga utbyten som erhållits för standardföreningarna har dessa ej utnyttjats för kvantifiering. Endast individuella toppareor har använts.

Förutom de identifierade föreningarna förekommer ytterligare ett antal komponenter som ej gått att identifiera. Huvuddelen av dessa förekommer i mycket låga koncentrationer.



Figur 3. GC/TIC kromatogram för screeningen av derivatiserade extrakten från de tre askproven – vänster, prov A1-Der, mitten, prov A2-Der och höger, prov A3-Der

Figure 3. GC/TIC chromatograms from screening analysis of derivatised extracts of the three ash samples – left, sample A1-Der, middlemost, sample A2-Der and right, sample A3-Der

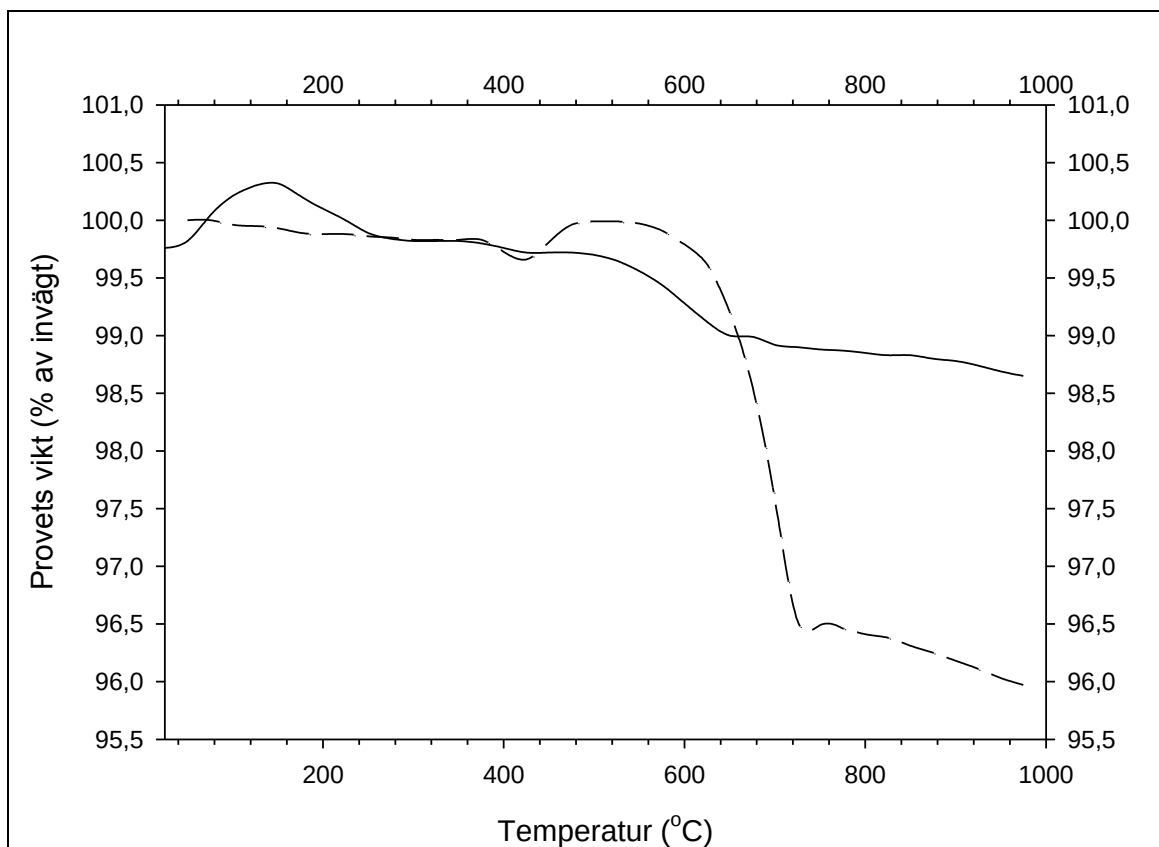
Tabell 7. Identifierade och semi-kvantifierade föreningar i askprover från semi-kvantitativ screening på derivatiserat extrakt. Gulmarkerade detekterades i alla tre askorna, grönmarkerade i två av tre askor.

Table 7. Substances identified and semi-quantified in the three ash samples during a GC/MS screening of derivatised extracts. Rows that have been coloured yellow denote substances detected in all three ashes, rows coloured green denote substances that have been detected in two ashes.

Organiskt ämne	CAS-nr	Aska 1 mg/kg TS	Aska 2 mg/kg TS	Aska 3 mg/kg TS
Mjölksyra	598-82-3		1,7	
Hexansyra	142-62-1		0,11	
Glykolsyra	79-14-1		0,05	
Undekan	1120-21-4	0,14	0,46	
1-Oktanol	111-87-5	0,10	5,1	0,39
Heptansyra	111-14-8	0,09	1,3	
Etylenglykol	107-21-1		0,16	
Dodekan	112-40-3		0,24	
Bensoesyra	65-85-0	0,09	2,0	
Dietylenglykol	111-46-6	0,05		
Oktansyra	124-07-2	0,05	2,0	
Glycerol	56-81-5	0,05	0,18	
Bärnstenssyra	110-15-6	0,01	0,08	
Nonansyra	112-05-0	0,11	2,2	
2-Hydroxiheptansyra	636-69-1	0,15		
4-Klorbensoesyra	74-11-3	0,10	0,16	
Glutarsyra	110-94-1		0,11	0,03
Tetradekan	629-59-4	0,04		
Dekansyra	334-48-5	0,05	0,35	
2,6-Di-tert.butyl-4-metylfenol	128-37-0	0,07	0,17	0,03
Adipinsyra	124-04-9	0,13	0,34	
Tributylfosfat	126-73-8	0,02	0,10	
Dodekansyra	143-07-7	0,03	0,39	0,03
Ftalsyra	88-99-3	0,49	0,47	
Azelainsyra	123-99-9	0,03	0,13	
Diisobutylftalat	84-69-5	0,09		
Tetradekansyra	544-63-8	0,12	0,67	
Dibutylftalat	84-74-2	0,11		0,02
Elementärt svavel, s ₈	10544-50-0	0,09		
Indol-5-hydroxi-2-karboxylsyra	21598-06-1	0,11	0,16	0,02
1-Hexadekanol	36653-82-4	0,10	0,08	
Oljesyra	112-80-1	0,13	0,10	
Oktadekansyra	57-11-4	0,50	0,45	0,03
Dehydroabietinsyra	1740-19-8		0,36	
Bis(2-etylhexyl)ftalat	117-81-7	1,20	0,73	0,10
Skvalen	111-02-4	0,14		
TOT semi-kvantifierat		4,39	20,35	0,65

3.3 Kontroll av Aska A2

Ett nytt prov av aska A2 införskaffades därför att den befintliga provmängden inte räckte för alla analyser. För att kontrollera att båda prov var jämförbara genomfördes en TGA (Termogravimetrisk analys). För resultatdiagrammen för provet 2007 hänvisas till Bilaga A. Kurvorna för viktsförlusten som funktion av instrumentets bör-temperatur har överlagrats varandra i Figur 4.



Figur 4. En jämförelse mellan TGA-kurvor för aska A2: det prov som tidigare karakteriserats (heldragen kurva) och det prov som undersökts här (streckad kurva)

Figure 4. A comparison between TGA-curves for ash A2: the sample that has been previously characterised (full curve) and the sample used in the present investigation (dashed curve)

Slutförbränningen av det oförbrända, elementärt kol eller organiskt sker vid ca 400°C, något under för flygaskor, något över för bottenaskor [7]. Upp till 550°C är skillnaderna mellan de två A2-proven mycket små: båda prov förlorar mindre än 0,5 % av sin vikt vid upphettningen. Det oförbrända angivet som TOC i det nya provet bör inte överstiga eller avvika nämnvärt från TOC i det tidigare provet.

Några kommentarer om askprovens egenskaper kan vara på sin plats:

- Viktminskningen är i huvudsak exoterm (värme utvecklas) tills kolet i askan slutförbrännts. Över ca 500°C vidtar en endoterm viktminskning till något över 700°C, under vilken process avgång av koldioxid registreras av masspektrometern – oorganiska karbonater sönderfaller till oxider och koldioxid. Det nya provet innehåller mycket mer karbonater (3,5 % viktsförlust) än det tidigare (0,7 % viktsförlust) vilket avspeglar sig i den streckade kurvans kraftiga nedgång
- Ingen vattenavgång kunde registreras för det tidigare provet men en tydlig endoterm avgång (0,1 %) vid ca 400°C har iakttagits för det nya provet
- Koldioxidavgången vid ca 400°C är mer markerad i det tidigare provet och motsvarar en viktsförlust på ca 0,1 % medan den syns knappt för det nya provet där i stället en viktökning på ca 0,3 % kan iakttas.

Slutsatser som kan dras är att det nya provet troligen har utsatts för mer fukt än det tidigare och hunnit karbonatisera i större utsträckning. Samtidigt innebär viktökningen vid slutförbränningen att flygaskan inte är fullständigt oxiderat: något oorganiskt har tagit upp syre.

3.4 Riktade analyser

Som en kontroll av de semi-kvantitativa halter som erhöles i GC/MS screening för både icke-deriverade och deriverade extrakt genomfördes riktade analyser av askproven med avseende på ett par grupper av ämnen. Med hänsyn taget till förekomst och miljöfarlighet valdes följande grupper av ämnen:

- PAH
- Ftalater
- Alifatiska kolväten

I GC/MS-screeningarna på icke-derivatiserade extrakt var det främst PAH och alkaner som framträdde. I screeningarna av derivatiserade extrakt är det organiska syror som förekommer i för sammanhanget hög koncentration, men de bedömdes inte vara lika intressanta i ett miljöperspektiv. Ftalater är däremot i fokus för samhällets miljöarbete och de har detekterats i både derivatiserade och icke-derivatiserade extrakt.

Varje analys utfördes på två delprov från varje aska (dubblade analyser). Resultaten redovisas i tabell 23. Av resultaten framgår att de flesta PAH var kvantifierbara medan ingen ftalat förelåg med kvantifierbar halt över detektionsgränsen 0,1 mg/kg TS.

Alifaterna kunde inte analyseras som enskilda föreningar utan enbart som alifatintervall. Som standard hade laboratoriet detektionsgränsen 10 mg/kg TS men ansåg att de i bästa fall skulle kunna nå 100 gånger lägre detektionsgräns. För alkanerna beslöts att enbart analysera med avseende på två alifatintervall ($>C_{10}-C_{12}$ alifater och $>C_{12}-C_{16}$ alifater) med reservation för osäkerhet i att kunna uppnå önskad detektionsgräns.

I Tabell 8 ges en sammanställning av resultaten riktade analyser tillsammans med resultaten från semi-kvantitativa analyser av icke-derivatiserade samt derivatiserade extrakt.

Tabell 8. Jämförelse av resultaten från de tre riktade analyserna med de semi-kvantitativa resultaten från screeningarna.

Table 8. A comparison of results from the three group analyses with the semi-quantitative results from screening

Aska	A1 mg/kg			A2 mg/kg			A3 mg/kg		
	Icke-der	Der	Riktad	Icke-der	Der	Riktad	Icke-der	Der	Riktad
PAH									
Naftalen	0,048+/- 0,10	-	0,175+/- 0,015	1,65+/- 0,05	-	5,7+/- 0,2	14,5+/-0,5	-	26+/-0
Acenaftylen	-	-	<0,050	0,165+/- 0,005	-	0,55+/- 0,11	2,15+/- 0,05	-	6,3+/- 0,7
Acenaften	-	-	<0,050	-	-	<0,050	-	-	0,115+ /-0,01
Fluoren	-	-	<0,050	-	-	<0,050	-	-	<0,050
Fenantren	-	-	0,014+/- 0,04	0,715+/- 0,055	-	2,2+/- 0,2	4,2+/-0,2	-	8,45+/- 0,85
Antracen	-	-	<0,050	-	-	0,15+/- 0,03	-	-	0,75+/- 0,11
Fluoranten	-	-	<0,050	0,445+/- 0,045	-	1,45+/- 0,05	1,75+/- 0,15	-	4,2+/- 0,7
Pyren	-	-	<0,050	0,285+/- 0,035	-	0,975+/- 0,025	1,75+/- 0,05	-	4,2+/- 0,7
Bens(a)antracen	-	-	<0,050	-	-	0,125+/- 0,005	-	-	0,425+ /-0,08
Krysen	-	-	<0,050	-	-	0,195+/- 0,005	-	-	0,605+ /-0,10
Bens(b)fluoranten	-	-	<0,050	-	-	0,175+/- 0,005	-	-	0,42+/- 0,07
Bens(k)fluoranten	-	-	<0,050	-	-	0,078+/- 0	-	-	0,175+ /-0,03
Bens(a)pyren	-	-	<0,050	-	-	0,110+/- 0,011	-	-	0,61+/- 0,11
Dibens(ah)antracen	-	-	<0,050	-	-	<0,050	-	-	<0,050
Benso(ghi)perylen	-	-	<0,050	-	-	0,165+/- 0,005	-	-	0,785+ /-0,07
Indeno(123cd)pyren	-	-	<0,050	-	-	0,16+/- 0,01	-	-	0,595+ /-0,09

¹ De tre analyserna var "Icke-der" = GC/MS-screening på icke-derivatiserat extrakt, "Der" = GC/MS-screening på derivatiserat extrakt, "Riktad" = Kvantitativ analys. Angivna halter för "Icke-der" och "Riktad" är medelvärde av dubbelprov. Max- och min-värde av halterna motsvaras av angivna intervall.

Tabell 8 forts Jämförelse av resultaten från de tre riktade analyserna av ämnesgrupper med de semi-kvantitativa resultaten från screeningarna

Table 8 contd A comparison of results from the three group analyses with the semi-quantitative results from the screenings

Aska	A1 mg/kg			A2 mg/kg			A3 mg/kg		
	Icke-der	Der	Riktad	Icke-der	Der	Riktad	Icke-der	Der	Riktad
FTALATER									
Di-n-butylftalat	0,2+/- 0,06	0,11	<0,10	0,107+/- 0,013	-	<0,10	-	0,02	<0,10
Bis(2-etylhexyl)ftalat	-	1,20	<0,10	-	0,73	<0,10	-	0,10	<0,10
Diisobutylftalat	-	0,09	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
Dimetylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
dietylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
di-n-propylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
di-pentylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
di-n-oktylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
butylbensylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
di-cyklohexylftalat	-	-	<0,10	-	-	<0,10	-	-	<0,10
ALKANER/ALKEN									
Undekan + Dodekan/ >C ₁₀ -C ₁₂ alifater	0,15+/- 0,03	0,14	<10,0	-	0,70	<10,0	-	-	<10,0
Tetradekan/ >C ₁₂ -C ₁₆ alifater	0,085+/- 0,015	0,04	<10,0	-	-	<10,0	-	-	<10,0

1/ De tre analyserna var "Icke-der" = GC/MS-screening på icke-derivatiserat extrakt, "Der" = GC/MS-screening på derivatiserat extrakt, "Riktad" = Kvantitativ analys. Angivna halter för "Icke-der" och "Riktad" är medelvärde av dubbelprov. Max- och min-värde av halterna motsvaras av angivna intervall.

Av resultaten framgår att de flesta PAH var kvantifierbara i proven A2 och A3 medan ingen ftalat förelåg med kvantifierbar halt över detektionsgränsen 0,1 mg/kg TS. Notera att inga alifater kunde detekteras i den riktade analysen.

De PAH-halter som var relativt höga i GC/MS-screeningen var även höga i den kvantitativa riktade analysen. Därtill, alla PAH-halter som analyserades kvantitativt låg 1,4-3,0 gånger högre än de semi-kvantifierade halterna (minsta differens för fenantren, största differens för acenaftylen).

Vidare kan noteras att GC/MS-screeningen inte detekterade någon cancerogen PAH. Halterna av dessa var visserligen låga i alla askorna men de bör ha varit tillräckligt höga i Aska 3 för att vid en första anblick kunna bli semi-kvantifierade. Emellertid, GC/MS-screeningen var inriktad på semi-flyktiga föreningar. I en serie analoger har de med lägsta masstal högre ångtryck (lägre kokpunkt) än de med högre masstal. Alla de cancerogena PAH-erna är tyngre PAH och kommer möjligen mycket sent i kromatogrammen.

Vad gäller ftalaterna så detekterades inte någon i den kvantitativa analysen men däremot detekterades några i antingen det derivatiserade eller i de icke-derivatiserade extrakten. Mest påtaglig är differensen av den mest toxiska ftalaten, bis(2-etylhexyl)ftalat. Denna semi-kvantifierades i det derivatiserade extraktet från Aska 1 med en halt som var mer

än 12 gånger högre, jämfört med den riktade analysen. Därtill gav analys av det derivatiserade extraktet betydligt lägre detektionsgräns för de detekterade ftalaterna, jämfört med de övriga metoderna. Detta är fullt naturligt eftersom derivatisering är speciellt lämpat för att detektera och analysera ftalater.

Notera att inga alifater kunde detekteras i den riktade analysen. Den relativt höga detektionsnivån speglar att analysmetoden inte är specifikt anpassad för askor. Den höga detektionsgränsen återspeglar svårigheten att detektera tillsatta standardlösningar. En rimlig förklaring kan även i detta fall vara bindning till ingående kol i askmatrisen, även om just alifater tycks ha lägre affinitet till kol än t ex aromatiska föreningar.

Sammantaget gav den riktade analysen av PAH halter som var 1,4-3,0 gånger högre än GC/MS screening (icke-derivatiserat) medan screening (derivatiserat) gav som mest mer än 12 gånger högre halt på ftalater, jämfört med den riktade analysen. För alifater var detektionsgränsen betydligt högre i den riktade analysen och inga alifater med halter över detektionsgräns registrerades.

4 Ämnenas egenskaper och klassificering

Efter analys och utvärdering av screeningarna har information om deras toxikologiska och ekotoxiska egenskaper sökts i tillgängliga register och databaser, bl a PRIO databasen vid Kemikalieinspektionen. Resultatet av dessa sökningar återges i tabellerna i Bilaga B. Där information inte har hittats i PRIO har säkerhetsdatablad för kemikalierna eftersökts på Internet för att se om något av dem har riskfraser som karakteriserar ett prioriterat riskminskningsämne³.

För att göra framställningen överblickbar har ämnena grupperats efter ämneskategori i detta avsnitt.

4.1 PAH och liknande föreningar

De mest kända bland de aromatiska kolvätena i askor är de s k PAH. Amerikanska EPA har valt ut en delgrupp bland dem, EPA16, som bestäms i en standardanalys. Det finns många fler. I de riktade analyserna av askorna med avseende på PAH kunde alla EPA16⁴, de sju cancerogena såväl som de nio övriga, bestämmas utom dibens[a,h]antracen som troligen också förekommer men i halter under detekteringsgränsen.

Därutöver har några PAH som inte ingår i EPA16 gruppen bestämts kvalitativt: 1-metylnaftalen, 1,1'-bifenyl, bifenylen, trifenylen, benso[g,h,i]fluoranten, dibensofuran och bensocykloheptatrien. En oxo-PAH har bestämts kvalitativt: 9-H-fluorenon. Vissa bland dem uppfyller f ö inte riktigt de teoretiska kraven för aromaticitet (bifenylen, bensocykloheptatrien).

De cancerogena PAH⁵ är utfasningsämnen. De övriga bland EPA16⁶ och de som inte finns bland EPA16 behöver inte nödvändigtvis vara det. Varken naftalen eller bifenyl är klassade som humant cancerogen, men är prioriterade riskminskningsämne i PRIO därför att de enligt Kemikalieinspektionen är miljöfarliga och kan ge långtidseffekter.

Vanligen undersöks endast delgruppen EPA16 bland PAH. De som inte ingår i gruppen är mindre kända och information om deras egenskaper i hälsöhänseende förekommer sparsamt. Dibensofuran är inte klassat som humant cancerogen. I andras fall är man hänvisad till analogier med andra PAH: de som inte är bland EPA16 här liknar mest PAH i gruppen ”övriga”. För det mesta finns inte tillräckligt mycket underlag för att avgöra om de är cancerogena eller inte.

³ R26 till R28, R34/26 till R34/28, R42-43, R48/23 till R48/25, R68, R50/53 samt R53

⁴ EPA16, de 16 PAH som ingår i amerikanska EPA:s standardanalys och dess riktvärden

⁵ bens[a]antracen, chrysen, bens[a]pyren, bens[b]fluoranten, bens[k]fluoranten, di bens[a,h]antracen, indeno[1,2,3,c,d]pyren

⁶ naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren och benxo[ghi]perylen

Riktvärden för PAH i mark 1998 (Känslig Mark) är 0,3 mg/kg för de cancerogena och 20 mg/kg för övriga [8]. Aska A3 överskrider båda värden. För Mindre Känslig Mark är riktvärdena 7 mg/kg resp 40 mg/kg. Alla värden avser summan av ämnena i en grupp inom EPA16.

4.2 Alifatiska kolväten

Dekan, undekan och tetradekan kunde semi-kvantifieras i aska A1, icke-derivatiserat extrakt. Därutöver kunde ytterligare kolväten detekteras i askorna A2 eller A3: 2,2-dimetyldekan, 2-metylpentadekan, hexatriacontan (C_{36}), hexadekan. I de derivatiserade proven kunde undekan, dodekan, tetradekan och skvalen bestämmas semi-kvantitativt. Samtliga utom skvalen (C_{30}) är mättade.

Inget av dessa ämnen kunde hittas i PRIO eller liknande register. Det finns dock gränsvärden i riktlinjerna för förorenad mark, bensinstationer [8].

Tabell 9. Riktvärden för alifatiska kolväten i 1998:s riktlinjer för förorenad mark vid bensinstationer

Table 9. Limit values for aliphatic hydrocarbons in the guidelines for polluted soil at petrol stands in 1998

Ämnen	Grupp	Riktvärde i KM-områden (mg/kg)	Riktvärde i MKM-områden (mg/kg)	Halt i denna förstudie (mg/kg)
Dekan	$>C_8-C_{10}$	10	35	< 1
Undekan, dodekan, dimetyldekan	$>C_{10}-C_{12}$	35	120	< 1
Tetradekan, Hexadekan, metylpentadekan	$>C_{12}-C_{16}$	100	500	< 1
Hexatriacontan		-	-	kvalitativt
Skvalen		-	-	0,14 i A1

4.3 Ftalater

Ftalater har detekterats i alla proven. Dibutylftalat (DBP) semi-kvantifierades i icke-derivatiserade extrakten från askorna A1 och A2, diisobutylftalat (DiBP) och DBP i derivatiserade extrakt från askan A1 samt bis(2-etylhexyl)ftalat (DEHP) i samtliga derivatiserade extrakt. Därutöver finns indikationer på di-n-propylftalat (DPrP) och diisooktylftalat (DiOP) i askan A2.

DBP och DEHP är utfasningsämnen i PRIO. Övriga ftalater finns inte i detta register, vilket kan bero på att de är mindre väl undersökta då de volymer som produceras är mindre. Det är svårt att hitta information, men man bör kunna utgå från att de har farliga egenskaper liknande de hos DBP och DEHP i varierande utsträckning.

4.4 Alkoholer, aldehyder och syror

Ett antal alkoholer och fettsyror kunde semi-kvantifieras i de derivatiserade extrakten, inga alifatiska aldehyder.

Bland alkoholen är det oktanol och hexadekanol som semi-kvantifierats i derivatiserade prov, oktadek-9-en-1-ol i en icke-derivatiserad aska. Cyklohexanol dyker upp som potentiellt förekommande ämne i ett icke-derivatiserat delprov. Dioler och trioler förekommer: etylenglykol, dietylenglykol, glycerol. Ingen information har framkommit om att de skulle vara prioriterade riskminskningsämnen eller skulle ha sådana egenskaper. Glykoler är toxiska men riskfrasen är bara Xn, R22.

De enkla alifatiska mättade syror som semi-kvantifierats i de derivatiserade proven är heptansyra, oktansyra, nonansyra, dekansyra, dodekansyra, tetradekansyra, och oktadekansyra. En omättad syra fanns i två askor, oljesyra eller ω -9 omättad oktadekensyra. Dubbla karboxylsyror som bärnstenssyra (C₄), glutarsyra (C₅), adipinsyra (C₆) och azelainsyra (C₇) semi-kvantifierades i minst ett prov. Alfahydroxysyror har också detekterats: glykolsyra, mjölksyra, 2-hydroxiheptansyra. De finns inte i PRIO eller motsvarande register. Säkerhetsdatabladet ger inget.

Aromatiska föreningar som detekterats är bensaldehyd, bensoesyra och ftalsyra. Ingen information tyder på att de skulle ingå i PRIO-listor. Ftalsyraanhydriden är dock ett prioriterat riskminskningsämne. Bensaldehyden är toxisk.

4.5 Klorerade ämnen

Endast ett fåtal klorerade ämnen kunde identifieras: 2-klor-2-metylbutan kvalitativt i ett icke-derivatiserat extrakt från aska A2, 4-klorbensoesyra (p-klorbensoesyra) i två derivaterade extrakt. De har toxiska egenskaper, men finns inte i PRIO-registret.

4.6 Mindre vanliga ämnen

Utöver de ämnen som beskrivits samlade i kategorier har ett antal enstaka eller mindre vanliga ämnen semi-kvantifierats eller troligen detekterats:

- Butylglyoxylat eller butyl-oxoacetat (alternativ identifiering av dekan i A1D1)
- Elementärt svavel (S_8) i aska A1
- Oktadek-9-enamid, med handelsnamnet oleamid (semi-kvantifierat i alla icke-derivatiserade proven)
- Hydroxiklorokin, kvalitativt i ett delprov
- 2-(2-propynyl-oxy)-etanol, kvalitativt i ett delprov
- Bensenamin, n-hydroxi-n-nitrosoammonium saltet, kvalitativt i ett delprov
- 3-amino-5,6-difenyl-1,2,4-triazin, kvalitativt i ett delprov
- 1,4-difenylbutadiyn, kvalitativt i ett delprov
- 1R- α -pinen, kvalitativt i en aska (A3)
- 1,1,3,3-tetraklor-1,3-disilacyklobutan, kvalitativt i ett delprov
- 2,6 di-t-butyl-4-metylfenol i alla tre derivatiserade extrakten
- Tributylfosfat i två derivatiserade extrakten
- Indol-5-hydroxi-2-karboxylsyra i alla derivatiserade extrakten
- Dehydroabietinsyra i A2-Der

De kunde inte hittas i PRIO, och med några undantag (bl a oleamid och svavel) är det svårt att hitta information om toxiska egenskaper eller miljöegenskaper. Ibland finns riskfraser i säkerhetsdatablad, men ingen som borde ge en klassning som prioriterat riskminskningsämne. Svavel förekommer dels som amorft svavel och som kristallint svavel S_8 – och den senare formen uppges vara mer toxisk än amorft svavel.

Föreningar med trippelbindningar (propynyloxietanol och difenylbutadiyn) torde vara tämligen reaktiva. Nitrosaminen torde ha farliga egenskaper och är klassad som cancerogen⁷ i flera amerikanska delstater enligt säkerhetsdatablad på Internet [9], [10].

⁷ Riskfrasen är R45, d v s möjlig cancerogen

5 Diskussion

Diskussion av resultaten som kommit fram i denna undersökning förs med båda delmålen i minne: dels en granskning av screeningmetodens användbarhet, dels askors innehåll av organiska ämnen med farliga egenskaper.

5.1 Screeningmetoden, allmänt

En screening ger möjlighet att i ett tämligen okänt prov identifiera ett stort antal organiska ämnen. I denna undersökning har totalt 45 ämnen identifierats med stor sannolikhet och ytterligare ungefär lika många med måttlig sannolikhet (> 50 %). Av de identifierade ämnena har endast ett fåtal (4 stycken) identifierats i både icke-derivatiserade och derivatiserade prover.

Derivatiserade prover kan utnyttjas framförallt för att detektera ämnen som snabbt kan laka ut askorna, d v s främst vattenlösliga organiska föreningar. Vattenlösliga föreningar lakar lätt ut och generellt vet man att vattenlösliga föreningar främst är akut-toxiska och inte speciellt bio-ackumulerande medan de ämnen som i högre grad detekteras i icke-derivatiserade prov är mer fettlösliga och därmed mer benägna att bio-ackumulera.

Till bilden hör att screeningmetoden är känslig för störningar och föroreningar i samband med analyserna. Inom projektet har stora svårigheter erfarits i samband med analyserna av de derivatiserade proven. Två analysomgångar underkändes kvalitetsmässigt därför att orimliga halter av vissa ämnen registrerades. Orsaken bedömdes vara olika typer av kontaminering eller störningar i såväl GC-instrumentet, analyskolonnen som ingående reagenser. Det är idag svårt att få denna typ av analyser utförda i Sverige - och detsamma tycks gälla stora delar av Europa. Screeninganalys av derivatiserade prover är idag inte en metod för rutinmässiga analyser.

På motsvarande sätt orsakar askor med hög halt av organiskt kol problem vid analyser med tillgängliga standardmetoder. Metoderna bör i större utsträckning anpassas efter den aktuella matrisen.

Screeningmetoderna har en generell begränsning i det relativt snäva masstalsintervall som idag erbjuds av de svenska kommersiella laboratorierna. Bredare analysintervall skulle medföra att även tunga PAH, som i högre grad är cancerogena, skulle kunna detekteras.

Styrkan hos GC/MS screeningen, detektera många olika ämnen utan att behöva leta efter dem, uppvägs av svagheten att ämnena kan som bäst semi-kvantifieras. En orsak är bristen på specifika internstandarder. En annan orsak är osäkerheter vid tolkningen av de masspektra som erhålls. Det är inte säkert att endast ett ämne elueras ut ensamt varför spektrum kan bli komplicerad. Olika ämnen ger olika fragmenteringsbilder som är mer eller mindre lätta att tolka. Ett ämne i låg koncentration ger inte ett lika distinkt spektrum.

Vidare, vid GC/MS-screening kan i vissa fall även indikation erhållas på ämnen som med relativt låg sannolikhet kan finnas i det undersökta provet. De ämnen som inte kunnat semi-kvantifieras, men som kvalitativt kan anses kunna föreligga (med en rimlig sannolikhet), kan rapporteras med namn och sannolikhet men utan bestämd koncentration.

Trots att nästan ett femtiotal ämnen kunde detekterats, var separationen mellan ämnen tydlig i denna undersökning, med få toppar eller spikar. Det är rätt vanligt att en puckel uppträder i kromatogrammet med illa separerade ämnen. Den enda puckeln är den för svavel. Att den dränkte andra ämnen beror mer på att svavlets koncentration var så mycket större än alla andra ämnens.

Observera att det finns flera skäl att tolka resultaten försiktigt. De föreningar som identifierats har endast masspektra och retentionstider som grund. För en säker identifiering krävs analys av referenssubstanser, d.v.s. vad som här kallas riktad analys.

Vidare är det viktigt att notera att de interna standardföreningar som tillsatts proven har vid analyserna erhållits med mycket olika utbyten. I prov 2, var utbytet 100 %, medan det i prov 1 var 40 % och i prov 3 endast ca 1 %. Analysen för prov 3 upprepades med samma resultat. De låga utbytena berodde förmodligen på att prov 1 och 3 efter förbränning innehöll en stor andel elementärt kol. Detta kan ha stora likheter med aktivt kol, som är en utmärkt adsorbent. De interna standardföreningar som använts är aromatiska och sådana fastnar ofta mycket effektivt på aktivt kol. De analyter som identifierats har till helt övervägande del alifatiska strukturer. Eventuella aromatiska föreningar har varit svåra att laka med den använda tekniken.

Mot bakgrund av de låga utbyten som erhöles för standardföreningarna har dessa ej utnyttjats för kvantifiering. Endast individuella toppareor har använts.

Förutom de identifierade föreningarna förekommer ytterligare ett antal komponenter som ej gått att identifiera. Huvuddelen av dessa förekommer i mycket låga koncentrationer.

I ett delprov (A2D2) semikvantifierades dibutylftalat och även identifierades som möjligen förekommande. Det är dock inte ovanligt att i screeningar flera toppar tilldelas samma kemiska förening, se t ex [11].

Det är kanske förvånande att de askor som har de högsta TOC-halterna har den lägsta andelen identifierade komponenter. Detta kan bero på att en stor del av TOC förekommer som elementärt kol och därmed som en mycket effektiv adsorbent. En annan orsak är att förbränningstemperaturen är högst i rosterpannor (A1 och A3) och lägst i CFB:n (A2): vid högre temperaturer destrueras flera organiska ämnen.

Vad angår adsorptionen uppger uppdragsansvarig vid Linköpings Universitet, som utfört derivatisering och analys, att de i ett tidigare projekt har studerat extraktion av kolfilter med olika lösningsmedel och lösningsmedelsblandningar. Det visade sig då att dietyleter

är ett dåligt extraktionsmedel för aktivt kol. Med dietyleter kunde de t.ex. extrahera diklorbensen till 2 % och metyldodekanoat (metylestern av den ogrenade karboxylsyran med 12 kolatomer) till 14 %. Samma föreningar extraherades med bensen till 67 % resp. 52 %. Det finns av ovanstående skäl anledning att förmoda att askorna innehåller fler lågmolekylära organiska föreningar än de som identifierats i denna undersökning. De föreningar som identifierats kan också förekomma i betydligt högre halter än här rapporterade.

5.2 Screeningmetodens reproducerbarhet

Reproducerbarheten testades genom att använda två delprov för samma aska. Meningen var att både icke-derivatiserade och derivatiserade analyserna skulle testas, men problemen med analysen av derivatiserade extrakt gjorde att detta moment fick utgå för den analysen.

Reproducerbarheten var allmänt god i den icke-derivatiserade analysen:

- Kromatogrammen för delproven från samma aska ser mycket lika ut
- Samma ämnen identifierades i båda delproven från samma aska

De semi-kvantitativa halterna av varje enskilt ämne varierade i de två delproven för aska A1 med mellan 29 % och 60 %, Tabell 10, för aska A2 mellan 6 och 106 %, Tabell 11, samt för aska A3 mellan 5 % och 17 %, Tabell 12. Variationsintervallen är ganska olika i procent, men det är inte frågan om skillnader i storleksordningar.

I Tabell 10, Tabell 11 och Tabell 12 åskådliggörs den procentuell haltdifferens mellan dubbelproven för ämnena som kunde semi-kvantifieras, som funktion av haltmedelvärdet i de enskilda askornas dubbelprov. Övre raden i Figur 5 innefattar endast ämnena som kunde semi-kvantifieras i alla tre askornas dubbelprov, de två nedre raderna i Figur 5 i båda dubbelproven av minst en av de tre askorna.

Resultaten kan tolkas så att säkerheten i den semi-kvantitativa bestämningen ökar med ökad semi-kvantifierad halt. Underlaget (två ämnen och tre askor med vardera två dubbelprov) är dock alltför statistiskt begränsat för att detta skall kunna tolkas entydigt. Om en trend ändå skall ges så förefaller halter över ca 3-5 mg/kg TS i en semi-kvantifiering varierar procentuellt med mindre än 20 %. Osäkerheten blir snabbt mycket större för ämnena med lägre koncentrationer. Den statistiska säkerheten är alltså störst för de ämnen som detekterats i alla askornas dubbelprov.

Under gränsen för semi-kvantifiering blir osäkerheten större. Endast en mindre andel av potentiella ämnen återfinns i båda delprov, vilket torde till en del bero på svårigheter att identifiera ett ämne.

Tabell 10. Semi-kvantifierade ämnen i de båda delproven för aska A1 och differens i uppmätta halter.

Table 10. Semi-quantitative concentrations of substances in both samples for ash A1 and differences in percent

Ämne	CAS-nr	A1D1, mg/kg TS	A1D2, mg/kg TS	Differens, mg/kg TS	Medelvärde, mg/kg TS	Diff. relativt medelvärde, %
Dekan	124-18-5	0,060	0,045	0,015	0,0525	29
Undekan	1120-21-4	0,18	0,12	0,06	0,15	40
Naftalen	91-20-3	0,058	0,037	0,021	0,0475	44
Tetradekan	629-59-4	0,070	0,10	0,03	0,085	35
Cykliskt svavel (S8)	10544-50-0	10	16	6	13	46
Di-n-butylftalat	84-74-2	0,14	0,26	0,12	0,2	60
(z)-9-Oktadekenamid	301-02-0	0,40	0,25	0,15	0,325	46

Tabell 11. Semi-kvantifierade ämnen i de båda delproven för aska A2 och differens i uppmätta halter.

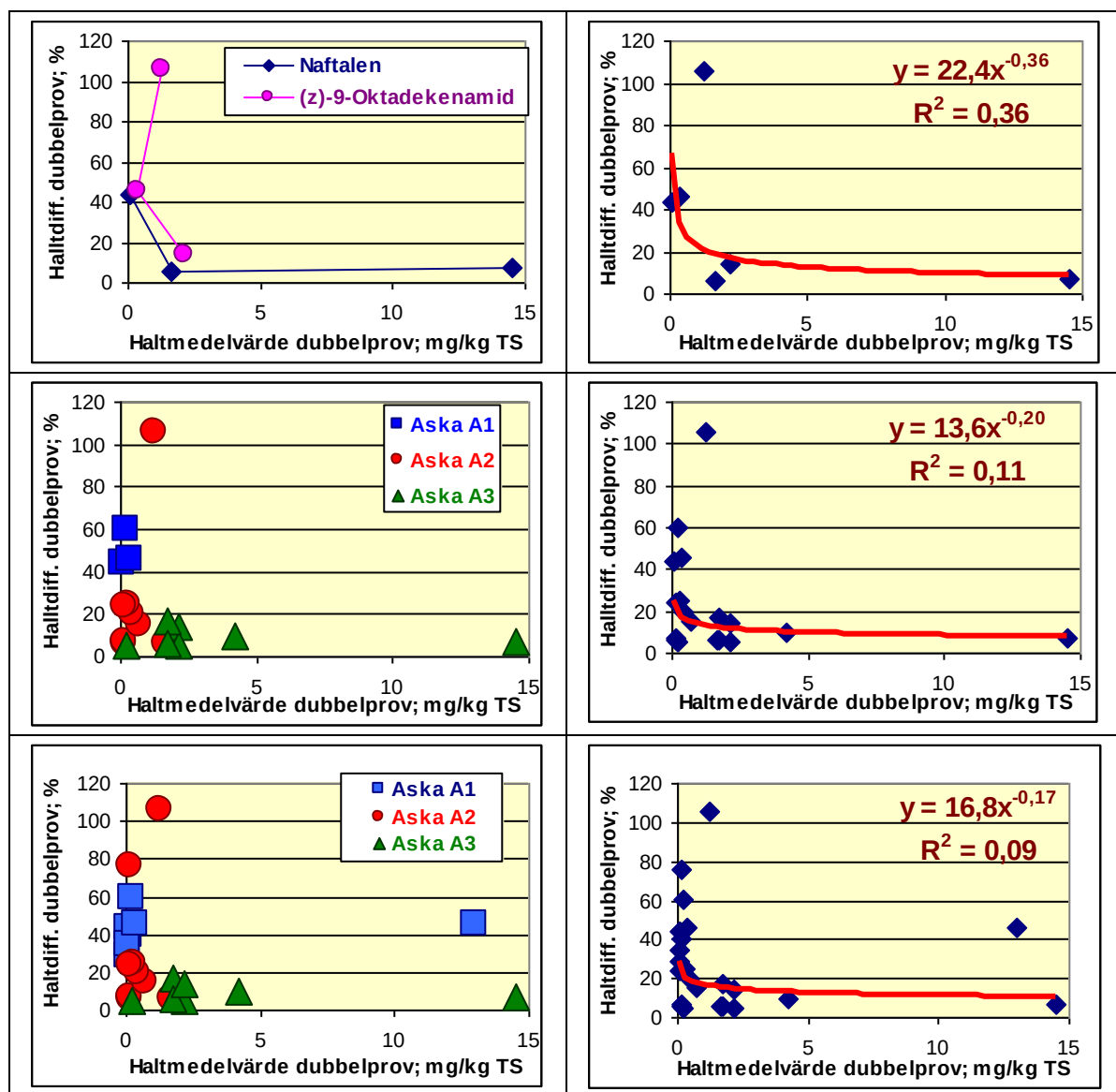
Table 11. Semi-quantitative concentrations for substances in both samples for ash A2 and differences in percent

Organiskt ämne	CAS-nr	A2D1, mg/kg TS	A2D2, mg/kg TS	Differens, mg/kg TS	Medelvärde, mg/kg TS	Diff. relativt medelvärde, %
Naftalen	91-20-3	1,7	1,6	0,1	1,65	6
Acenaftylen	208-96-8	0,16	0,17	0,01	0,165	6
Dibensofuran	132-64-9	0,13	0,14	0,01	0,135	7
Fenantren	85-01-8	0,66	0,77	0,11	0,715	15
Fluoranten	206-44-0	0,40	0,49	0,09	0,445	20
Pyren	129-00-0	0,25	0,32	0,07	0,285	25
9-Oktadeken-ol	506-42-3	0,094	0,21	0,116	0,152	76
Di-n-butylftalat	84-74-2	0,094	0,12	0,026	0,107	24
(z)-9-Oktadekenamid	301-02-0	0,58	1,9	1,32	1,24	106

Tabell 12. Semi-kvantifierade ämnen i de båda delproven för aska A3 och differens i uppmätta halter.

Table 12. Semi-quantitative concentrations of substances in both samples for ash A3 and differences in percent

Organiskt ämne	CAS-nr	A3D1, mg/kg TS	A3D2, mg/kg TS	Differens, mg/kg TS	Medelvärde, mg/kg TS	Diff. relativt medelvärde, %
Naftalen	91-20-3	14	15	1	14,5	7
Acenaftylen	208-96-8	2,1	2,2	0,1	2,15	5
Dibensofuran	132-64-9	0,19	0,20	0,01	0,195	5
Fenantren	85-01-8	4,4	4,0	0,4	4,2	10
Fluoranten	206-44-0	1,9	1,6	0,3	1,75	17
Pyren	129-00-0	1,8	1,7	0,1	1,75	6
(z)-9-Oktadekenamid	301-02-0	2,3	2,0	0,3	2,15	14



Figur 5. Procentuell haltdifferens i dubbelprov av de ämnen som kunde semi-kvantifieras i båda dubbelproven av en aska som funktion av haltmedelvärde i dubbelproven.- övre raden: i samtliga proven, mellersta raden, i minst två av de tre askorna, nedre raden, i minst en askas dubbelprov. Diagrammen till höger är ett försök att finna en trendlinje. Det mycket låga värdet på R^2 indikerar dock att given trendlinje med dess matematiska uttryck är en mycket dålig representant för alla mätpunkterna.

Figure 5. Difference in concentration determined in the duplicate samples for all substances that could be semi-quantified as a function of average concentration in the two duplicate samples – upper row, substances found in all three ashes, middlemost row, substances in at least two ashes, lower row, substances in at least one ash. The diagrams on the right are an attempt to correlate the data points, but the correlation coefficient is very low.

Den punkt för aska A1 i nedre raden i Figur 5 som avviker från den allmänna trenden är den för svavel. Avvikelsen behöver inte bero på osäkerheter i semi-kvantifieringen. I samband med denna undersökning gjorde preliminära försök i ett Raman-instrument som tillåter att analysera små ytor, typiskt med någon mikrometers radie. I det halvdussin punkter som undersöktes kunde svavel upptäckas i endast en punkt. Det elementära svavlet uppträder alltså troligen som enskilda korn. Halten i en semi-kvantifiering av ett litet prov beror på hur många sådana korn som kommit med.

5.3 Screening kontra riktad analys

Av Tabell 8 framgår att de PAH-halter som var relativt höga i GC/MS-screeningen även var höga i den kvantitativa riktade analysen och vice versa. Därtill, alla PAH-halter som analyserades kvantitativt låg 1,4-3,0 ggr högre än de semi-kvantifierade halterna (minsta differens för fenantren, största differens för acenaftilen). Den riktade analysen utfördes av Analytica AB medan GC/MS-screening på icke-derivatiserat extrakt utfördes av ALcontrol AB. Den riktade analysen för PAH var speciell så till vida att den var anpassad för askor (Soxhletextraktion). GC/MS-screeningen var inte anpassad till någon speciell fast matris.

Vidare kan noteras att GC/MS-screeningen inte detekterade någon cancerogen PAH. Halterna av dessa var visserligen låga i alla askorna men bör ha varit tillräckligt höga i Aska 3 för att vid en första anblick bli semi-kvantifierade. Detta är troligen ett resultat av två eller flera samverkande företeelser:

- I förhållande till de semi-flyktiga ämnen som denna screening avsåg är de tyngsta PAH:erna svårflyktiga. Detta innebär att retentionstiden i kolumnen blir lång. Med en kolumnfyllning finns det dessutom stor risk att de fastläggs i fyllningsmaterialet
- Ju högre molmassa en PAH har desto sämre känslighet har en vanlig MS-detektor. Denna detektor var inställd på masstalsintervallet 29-350 amu (mass units), inom vilket intervall t ex krysen ligger med masstalet 228 amu. Krysenhalten borde ha varit tillräckligt hög för att ge ett utslag, men detektorns känslighet kan inte ha räckt till för detta

Vad gäller ftalaterna så detekterades inte någon i den kvantitativa analysen men däremot detekterades några i antingen det derivatiserade eller i de icke-derivatiserade extrakten. Mest påtaglig är differensen av den mest toxiska ftalaten, bis(2-etylhexyl)ftalat. Denna semi-kvantifierades i det derivatiserade extraktet från Aska 1 med en halt som var mer än 12 gånger högre, jämfört med den riktade analysen. Därtill gav analys av det derivatiserade extraktet betydligt lägre detektionsgräns för de detekterade ftalaterna, jämfört med de övriga metoderna. Detta är fullt naturligt eftersom derivatisering är speciellt lämpat för att detektera och analysera ftalater.

Sammantaget gav den riktade analysen av PAH halter som var 1,4-3,0 gånger högre än GC/MS screening (icke-derivatiserat) medan screening (derivatiserat) gav som mest mer än 12 gånger högre halt på ftalater, jämfört med den riktade analysen. För alifater var detektionsgränsen betydligt högre i den riktade analysen och inga alifater med halter över detektionsgräns registrerades.

5.4 Tolkning av det organiska innehållet

Samtliga undersökta askor härrör från trädbränslen, även om RT-flis formellt är ett avfall. Bränslets karakteristika bör återspeglas i uppsättningen av ämnen som indikerats i screeningen. Indikationerna på att ett ämne förekommer i proven tolkas i detta avsnitt mot denna bakgrund.

Tolkningen bör dock ske mot bakgrund av att:

- Screeninganalys med den typ av konventionella instrument som utnyttjats i denna undersökning alltid ger lägre känslighet än riktade analyser
- De upptagna MS-spektra jämförs med spektra lagrade i bibliotek, och mjukvaran anger det ämne för vilken spektrum stämde bäst, vilket inte behöver det rätta ämnet. I undersökningen har två skilda toppar i kromatogrammet för icke-derivatiserade A2D2 provet identifierats som di-n-butylftalat.
- Normalt bekräftas identifieringen genom att det föreslagna ämnet injiceras, om retentionstiden är densamma är identifieringen säkrare. Samtidigt kalibreras systemets respons för detta ämne vilket ökar säkerheten i kvantifieringen
- Normalt verifieras de ämnen som indikerats i screeningen med riktade analyser, vilket har endast gjorts för några grupper av ämnen. För övriga indikerade ämnen är osäkerheten större beträffande både identifieringen och semi-kvantifieringen

5.4.1 Vad kan förväntas i träaska

I uppdraget har vi inte kunnat hitta litteraturuppgifter om innehållet av organiska ämnen i trädbränsleaskor från stora förbränningsanläggningar, utöver välkända ämnen som PCDD/F och PAH. Därför kan en jämförelse endast göras med näst bästa objekt, förbränning av ved i små eldstäder som kaminer eller öppna spisar. I arbetet med luftföroreningar har finpartiklarna i rök (flygaska) analyserat med avseende på dess organiska innehåll, bl a för att kunna identifiera markörer som skulle tillåta en bedömning av vedeldningens bidrag till luftröroreningarna [12], [13], [14], [15].

De klasser av ämnen som identifierats i olika undersökningar av rök är:

- n-alkaner och n-alkener från C_{17} till C_{29}
- n-alkoholer (mest eicosanol) och n-aldehyder (mest i rök från lövträd)
- n-alkansyror, och alkensyror från C_8 till C_{28}
- alkandisyror från adipinsyra (C_6) till heptacosandisyra (C_{27})
- metylakanoater, metylalkenoater och etylalkanoater
- guaiakol, syringol m fl derivat och aromatiska syror, aldehyder och fenoler, samt lignaner (nedbrytningsprodukter från lignin)
- PAH och oxy-PAH, furaner
- Levoglukosan och andra sockerderivat
- Kådsyror som abietinsyra, terpenier, steroider och terpenoider (bl a skvalen)

Det bör noteras att förbränningen av ved i öppna eldstäder eller små kaminer sker vid jämförelsevis låga temperaturer. Det organiska innehållet i dessa flygaskor är dock vida större än det i denna undersöknings askor. Flera av de ämnen som angetts ovan kan ha slutförbränts i industriella eldstäder och därmed saknas i de tre askorna. Det kan även

noteras att ämnen som innehåller kväve, som aminer, amider, kväveheterocykler saknas i sammanställningen.

En annan jämförelse som kan göras är med askor från förbränningen av hushållsavfall. Bottenaskor har undergått screeninganalyser eller riktade analyser av jämförelsevis lågmolekylära ämnen i några undersökningar [4], [16], [17].

De grupper av ämnen som förekom i högsta koncentrationer i dessa bottenaskor var:

- Alkansyror från C₆ till C₂₆, 1,6 – 20,6 mg/kg [4], 30 mg/kg [17] eller 73 mg/kg [16], (och oleinsyra (C₁₆) med högsta halt)
- n-alkaner, C₉ till C₃₆, 6 - 11 mg/kg [4], 2 – 3 mg/kg [17] eller 14 mg/kg [16]
- ftalater, 1 – 3 mg/kg [17] eller 6 mg/kg [16], ej summerat i [5] och [4]
- PAH och liknande aromatiska kolväten, 0,1 - 5 mg/kg [4], 0,1 mg/kg [17] eller 0,1 – 0,2 mg/kg [16]

Därutöver identifierades fenoler [4], [17], steroider som kolesterol [16], [5], aromatiska rester från lignin och rester från cellulosa samt elementärt svavel (S₈) [4], [11].

Den screening som gjordes på uppdrag från Environment Agency har troligen använt en annan metod då listorna över ämnen innehåller mest klorerade ämnen, i detta sammanhang lättflyktiga som trikloretylen men också mindre lättflyktiga som klorbensener [11]. Antalet ämnen och deras koncentration sjönk väsentligt efter att de befuktats och placerats i utloppet av en kalkugn för att karbonatiseras.

Närvaron av alkaner, alkoholer, alifatiska syror och dikarboxylsyror i de tre askor som undersöktes här är alltså något som man kan förvänta sig. Möjligen är de ämnen som identifierats här mer lågmolekylära än de som identifierats i röken från små eldstäder och i bottenaskor från avfallsförbränning.

Med något undantag (aska A3 med 1R- α -pinen, dehydroabietinsyra) saknas de ämnen som kännetecknar ofullständig förbränning av cellulosa (bl a levoglukosan) och lignin (guaiakoler och syringoler, vanillinsyra). Förklaringen för frånvaron kan vara att förbränningstemperaturen varit hög, över 600°C.

5.4.2 PAH

PAH finns alltid i askor – de uppstår under förbränningsprocessen, och deras koncentration avspeglar förbränningens fullständighet.

PAH-halten i bottenaskan A1 är väsentligt lägre än PAH-halten i flygaskorna A2 och A3. Detta är också enligt förväntan då PAH bildas i gasfasen när ofullständigt förbrända organiska ämnen rekombinerar och bildar sot. PAH-halten är högre i aska A3 med högre TOC än i aska A2 med en mycket låg TOC. Aska A2 innehåller en metylnaftalen, d v s en alkylerad PAH, vilket skulle kunna tyda på något lägre temperaturer eller mindre

fullständig förbränning än för andra askor. Aska A3 innehåller f ö signifikant mer PAH än övriga undersökta askor.

Det finns f ö fler källor till PAH i miljön och den relativa koncentrationen av ämnena bland PAH brukar användas för att försöka identifiera ursprunget. Någon sådan utvärdering eller jämförelse har inte gjorts i denna undersökning.

En bedömning av betydelsen för miljön av anläggningsaskornas PAH-innehåll mot bakgrund av bidraget från skogsbränders aska har efterfrågats av referensgruppen. Uppgifter om de senare har sökts i litteraturen, men det är inte enkelt att göra en rak jämförelse. Resultatet av en skogsbrand är ökade PAH-halter, men ökningen är inte begränsad till förekomsten av aska: förångningen av de mer lättflyktiga PAH och efterföljande depositionen i skogsmarken är betydande.

5.4.3 Svavel

Den enda askan som innehåller elementärt svavel är A1, vilken härrör från RT-flis och gummi. Den förklaringen som ligger närmast till hands är att svavlet som använts för att vulkanisera däcken passerat förbränningen utan att oxideras fullständigt. Elementärt svavel hittades i bottenaska av Pavasars [4] och i både bottenaska och tvångskarbonatiserade rökgasreningsrester av Environment Agency [11].

Enligt Hägg förångas svavel som S_8 vid låga temperaturer och bildar tvåatomig S_2 (motsvarande syre) först över 650°C [18]. Det behöver inte innebära att svavel i fasta tillståndet, i askan, förekommer som oktaatomig molekyll. Kristallint svavel kan vara monoklint eller rombisk med S_8 som byggstenar. Svavelkedjorna kan också vara öppna och bilda amorft svavel.

Det är viktigt att notera, inte minst då det har detekterats i relativt höga halter, att litteratursökningen funnit information om att detta S_8 -svavel är toxiskt.

5.4.4 Övriga ämnen

Omvänt finns det ämnen som inte borde finnas i askor, bl a ftalater. Dibutylftalat, DEHP m fl har semi-kvantifierats i samtliga askor i denna undersökning. Pavasars anger att en del av de ftalater som hittades i hans undersökningar troligen härrör från kontaminering av proven [4]. Ftalater är alltför termiskt instabila för att kunna gå igenom en förbränning. Om de skulle vara resultatet av en ofullständig förbränning vid låg temperatur borde man se många fler organiska ämnen i kromatogrammen än de som kunnat identifieras här. Troligen har askproven kontaminerats på något sätt under hanteringen fram till analystillfället. Ftalater är mest kända som mjukgörare i PVC-plast, vilken dock inte använts. Emellertid finns de överallt i biosfären och särskilda mått vidtas i andra sammanhang för att kvantifiera kontamineringen. Det är också känt att de avgasas från materialen i laboratorieinredning [19] eller till och med i rymdkapslar [20].

Ett naturligt förekommande ämne som i dessa tre askor troligen härrör från kontaminering är oleamid eller oktadek-9-enamid. Det har detekterats i en undersökning av rök [16] och av askor [6], men inte i andra [12], [13]. Oleamid, liksom dess analoger stearamid eller eurukamid, används som släppmedel vid tillverkningen bl a plastpåsar i polyeten, eller formsprutade plastföremål i polypropen. Det är den vanligaste släppmedlet på PE-plast (J. Plastic Film & Sheeting 2006; 22: 163-176) och det är just askan som lagrats vid SGI i PE-påsar, Tabell 1, som uppvisar högst halt. De halter som nu detekterats i alla tre askorna (0,3 – 2,3 mg/kg TS) bedöms preliminärt inte utgöra någon allvarlig human- eller miljömässig risk.

En sökning på Internet efter de mer ovanliga eller oväntade ämnena bland de som semi-kvantifierats eller bara angetts som möjligen förekommande gav följande:

- Skvalen är ett naturligt ämne, det har förekommit i rök [13]. Det produceras av levande varelser då det är ett utgångsämne för steroider som kolesterol. Det lär vara en dominerande beståndsdel i fingeravtryck på ytor [22]. Tillsammans med 2-hydroxiheptansyra som i provet A1-Der, Tabell 7, ingår den som aktiv komponent i hudcreme [23]
- Azelainsyra är en naturlig dikarboxylsyra och har identifierats i rök. Det är också en nedbrytningsprodukt från oleinsyra. Den förekommer naturligt även på hud.
- Indol-5-hydroxi-2-karboxylsyra ingår i medel för hårfärgning [24], och av spridda noteringar på Internet tycks den användas som intern standard vid vätskekromatografi (HPLC), bl a vid narkotikatester
- 2,6 di-t-butyl-4-metylfenol har BHT som acronym (Butyl-Hydroxy-Toluene); det är en antioxidant i polymerer, bl a i ”skin adhesives” (d v s plåster) [25] och i laboratoriehandskar [18] (identifierades även av Pavasars [4])
- 4-hydroxy-4-metyl-2-pentanon är produkten av en aldolkondensation av aceton i sur miljö, förekommer vid screeningar av förorenad jord men sägs kunna härröra från en spontan kondensation av lösningsmedlet aceton snarare än från proven [23]
- Nitrosaminsaltet Cupferron är en komplexbildare i vattenanalyser och det är föga sannolikt att det skulle gå igenom en förbränning utan att brytas ner

Det är naturligtvis omöjligt att avgöra om anledningen att dessa ämnen indikerades i askorna är att de är produkter från en ofullständig förbränning, om de är en felaktig identifiering från datasystemet för masspektrometern eller att de är resultat av kontaminering under hanteringen. Innan långtgående slutsatser dras vore det önskvärt att resultaten prövades i en annan undersökning där särskilt hänsyn tas till kontaminering. Ett steg i rätt riktning vore att mer konsekvent använda kärl i metall eller glas för prov till organisk analys i stället för plast, samt blankprover.

På ett mer överordnat plan är summan av halter för de ämnen som semi-kvantifierats långt ifrån TOC⁸, måttet för oförbränt. Anledningen är att elementärt kol, som förkolnat material och sot, är huvudinnehållet i det ”oförbrända” [1], [2].

⁸ TOC, Total Organic Coal, men i askor skall det snarare uppfattas som Totalt Oxiderbart Kol

En annan sida av resultaten är att antalet ämnen som gett upphov till topppar i kromatogrammen är jämförelsevis få. Erfarenhetsmässigt samlas många ämnen i en oidentifierbar puckel i kurvorna, men denna saknas här.

Det kan finnas mycket mer högmolekylära ämnen, vilka löst grupperas inom humusämnen, d v s högmolekylära aggregat av delvis nedbrutet organiskt material. De är a priori svårflyktiga och de vattenlösliga delarna bör komma fram vid en analys av lakvatten.

Utomlands avses oftast PCDD/F, PCB, PAH m fl ämnen när man skriver screening. De flesta av dessa ämnen ligger under detekteringsgränsen för den screeningmetod som använts här.

Denna screeningmetod med de konventionella instrument som använts har alltså begränsningar. Det bör finnas fler organiska ämnen men vid lägre koncentrationer än de ca 0,1 mg/kg som är nedre gräns för semi-kvantifiering här. Detta kräver en större undersökning med bättre instrument, bl a en känsligare MS-detektor.

Beträffande toxicitet bör det påpekas att egenskaperna inte är dokumenterade för alla de ämnen som indikerades i denna undersökning. I dessa fall är det frågan om en bedömning av toxiciteten utgående från kemisk struktur. Flera ämnen kan samverka och ge högre toxicitet, varför direkt toxicitetstester kunde vara att föredra.

6 Slutsatser och rekommendationer

Antalet organiska ämnen som förekommer eller kan förekomma i biobränsleaskor är mycket stort. De mest kända är t ex PCDD/F, PCB, PAH. Analysmetoderna är riktade, d v s anpassade till egenskaperna hos dessa grupper av ämnen och som resultat anges endast dessa ämnens halter.

Målsättningen med denna undersökning var till stor del att få fram alla andra ämnen som inte brukar analyseras i dessa sammanhang. Någon form av screening är ett kostnadseffektivt sätt att få fram så mycket som möjligt. För att få en uppfattning av förekomsten inom ett tämligen brett spektrum av semi-flyktiga ämnen har en kommersiellt tillgänglig screeningmetod utnyttjats. Genom att derivatisera proven kompletteras bilden med polära ämnen som alifatiska syror som är vattenlösliga men mer svårflyktiga.

Screeningmetoden ger ett visst stöd men har dock i dagsläget tydliga begränsningar:

- Metoden har alltid lägre känslighet än riktade analyser
- I de flesta fall bör uppgifter om identifierade ämnen verifieras genom riktade analyser
- Resultaten är i bästa fall semi-kvantitativa
- Vid halter under 3-5 mg/kg bör resultaten allmänt tolkas försiktigt
- Vid lägre halter är identifieringen av ämnen mer osäker
- Eftersom nedre haltgränsen för semi-kvantifiering eller identifiering är ca 0,1 mg/kg resp 0,01 mg/kg tar inte metoden kända viktiga ämnen
- Tillgängliga bibliotek av masspektra är ofullständiga och mjukvara för identifiering är inte perfekta kan ämnen indikeras felaktigt

Metoden är inte någon färdig rutinmetod. Resultaten är i hög grad beroende av analysinstrumentens känslighet samt av analysrutiner. Erfarenheten i forskningslaboratorier är att screeninganalyser kan utföras med betydligt bättre upplösning och identifikation än i denna undersökning.

Mycket möda har lagts i denna undersökning på att hitta kvalitetssäkrade laboratorier som kan åta sig att genomföra screeninganalyser med avseende på organiska ämnen. Inget laboratorium kunde dock åta sig att derivatisera proverna. Detta fick utföras på ett forskningslaboratorium. Vår slutsats är att metoden bör utvecklas vidare med avseende på extraktionsförfaranden, bl a val av lösningsmedel, framför allt för den derivatiserade delen och med hänsyn till möjlig kontaminering. Vi kan idag inte rekommendera metoden för olika typer av föreskrifter eller allmänna rekommendationer. Rekommendationen om metodutveckling utsträcks även till de riktade analyserna av grupper av ämnen.

Vid de låga halter som det är frågan om är alla analyser känsliga för kontaminering – och detta gäller i hög grad screeninganalyserna och det derivatiseringsreagens som utnyttjas. Vår rekommendation är metall eller glas för behållarna i vilka proven lagras och blankprover.

De genomförda analyserna pekar på att det inte finns så många semi-flyktiga organiska ämnen i dessa askprov. De mest kända miljöfarliga ämnena är PAH samt PCDD/F. De förra identifierades här och de senare föreligger normalt i koncentrationer betydligt under metodgränsen här, ca 0,01 mg/kg för kvalitativ bestämning. Man kan förvänta sig i en förutsättningslös screening som den som utförts i denna undersökning att fler ämnen med toxiska egenskaper kommer fram. Så har också skett, men inget i resultaten pekar på mer miljöfarliga egenskaper än det som redan är känt.

En reservation bör lämnas: för flera bland ämnen som indikerades kunde inte uppgifter om toxicitet hittas inom ramen för uppdraget.

Flera bland de organiska ämnen som hittats i denna undersökning var oväntade och kan härröra från en kontaminering (om identifieringen ur MS-spektrum är korrekt). Denna bör utredas och analyserna utföras med tanke på detta.

7 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Det finns fortfarande inte någon klar bild av vilka organiska ämnen som finns i askor. Denna undersökning var ett steg i den riktningen men var långt ifrån uttömmande. Arbetet med att identifiera ämnena och bestämma deras förekomst bör fortsätta.

Screeningmetoden bör utvecklas med avseende på val av extraktionsmedel och extraktionsförfarande, derivatiseringen samt analysinstrument.

8 Litteraturreferenser

- [1] Ferrari S, Belevi H och Baccini P; "Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues", Waste Management vol. 22 (2002), sid 303-314
- [2] Rubli S, Medilanski E och Belevi H; "Characterization of Total Organic Carbon in solid residues provides insight into sludge incineration processes", Environ. Sci Technol. Vol. 34 (2000), sid 1772-1777
- [3] Bjurström H; "Organiska ämnen i askor", Värmeforsk, Stockholm 2007, rapport nr 994
- [4] Pavasars I; "Characterisation of organic substances in waste materials under alkaline conditions", doktorsavhandling vid Linköpings Universitet, Linköping maj 1999
- [5] Lind B, Larsson L, Gustafsson J-P, Gustafsson D, Ohlsson S-Å, Norman J, Arvidsson O och Arm M; "Energiaska som vägbyggnadsmaterial – utlakning och miljöbelastning från en provväg", SGI, Linköping 2005, Varia 557
- [6] Nilsson, U, Larsson L och Håkansson K; "Miljömässig karakterisering av sorterad bottenaska från Däva kraftvärmeverk", intern rapport SGI, Linköping 2002
- [7] Bjurström H och Suér P; "Vad är oförbränt?", Värmeforsk, Stockholm 2006, rapport nr 951
- [8] Naturvårdsverket; "Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer", Naturvårdsverket, Stockholm 1998, rapport nr 4889
- [9] Science Labs; "Material Safety Data Sheet MSDS Cupferron", <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Cupferron-9927505>, 2008-08-31
- [10] Malinckrodt Baker Inc; "Material Safety Data Sheet Cupferron", <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/C5786.htm>, 2008-08-31
- [11] Environment Agency; "Testing of residues from the incineration of municipal solid waste", Environment Agency, Bristol november 2004, rapport P1-494/SR2
- [12] Simoneit B R T, Rogge W F, Mazurek M A, Standley L J, Hildemann L M and Cass G R; "Lignin pyrolysis products, lignans and resin acids as specific tracers of plant classes in emission from biomass combustion", Environ Sci Technol, Vol 27 (1993), sid 2353-2541
- [13] Fine P M, Cass G R and Simoneit B R T; "Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species", Environmental Engineering Science 2004, Vol 21, no 6, sid 705-721
- [14] Schmidl C, Marr I L, Caseiro A, Kotianova P, Berner A, Bauer H, Kasper-Giebl A och Puxbaum H; "Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, Atmospheric Environment vol 42:1 (2008), sid 126-141
- [15] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, Kawamura K, Tsubomura N, Lee M och Komazaki Y; "Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign", J Geophys Res (Atmospheres) vol 109(D19):D19510, doi: 10.1029/2004JD004598 (2004)

-
- [16] Dugenes S, Casabianca H och Grenier-Loustalot M F; "Municipal solid waste incineration bottom ash: physicochemical characterization of organic matter", *Analisis* (1999), vol. 27, pp 75-81
- [17] Priester T, Käster R och Eberle S H; Charakterisierung kohlenstoffhaltiger Bestandteile in Hausmüllverbrennungsschlacken unter besonderer Berücksichtigung organischer Stoffe, *Müll und Abfall* vol 6 (1996), sid 387-398
- [18] Hägg G; "Allmän och oorganisk kemi", 5.e upplagan, Almqvist och Wiksell, Stockholm 1969
- [19] Evans Analytical Group; "Cleanroom materials as sources of airborne molecular contamination", Application Note AN 182 (2007)
- [20] Gross F C och Colony J A; "An etiological study of phthalate self-contamination of spacecraft and contamination from their earthly environs", NASA, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, NASA Technical Note TN D-6903 (1972)
- [21] Chen Y, Li S-M och Leithead A; "Chemical characteristics and origins of nitrogen-containing organic compounds in PM2.5 aerosols in the Lower Fraser Valley", *Environ.. Sci. Technol.* Vol 40 (2006), nr 19, sid 5846-5852, Abstrakt vid <http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/esthag/2006/40/i19/abs/es0603857.html>
- [22] Ward M; "Fingerprints hide lifestyle clues", BBC News 2006/04/02, URL: <http://news.bbc.co.uk/1/hi/technology/4857114.stm>
- [23] Dorogi P L, Canestrati D A, Meyers A J and Vargas A (Unilever); "Anhydrous cosmetic composition with ceramides for firming skin", *Eur. Pat. EP 087 9593* (1998)
- [24] Carroll J, Millis C D and Herlihy W (Repligen Corp); "Hydroxyindoles and their use in dyeing", *Eur Pat EP 027 1186* (1992)
- [25] Balinthe I J (Johnson & Johnson Products); "Pressure-sensitive adhesive compositions having high-shear and low peel resistance", *US Patent 433 5026* (1982)
- [26] Anon (EMIS, VITO); "Organische Screening met GC/MS", *Mol*, 2005, tillgänglig på URL: www.emis.vito.be/EMIS/Media/referentielabo_bodem_CMA_2006_3-U.pdf
- [27] Naturvårdsverket; "Generella riktvärden för förorenad mark – Beräkningsprinciper och vägledning för tillämpning – Efterbehandling och sanering", Naturvårdsverket, Stockholm 1996, rapport nr 4638

Bilagor

- A TERMISK ANALYS AV NYA PROVET AV A2-ASKAN**
- B DETALJERAD INFORMATION OM DE ÄMNET SOM HAR IDENTIFIERATS**

A Termisk analys av nya provet av A2-askan

Den termiska analysen av provet A2 utfördes av Johanne Mouzon vid Luleå Tekniska Universitet. Termovågen (TG) är utrustad med DSC⁹ och mass-spektrometer. Analysen har utförts i strömmande luft med en uppvärmingshastighet på 10°C/min till en sluttemperatur på 1000°C. Huvudhändelserna redovisas i Tabell 13 och Figur 6. Avgången av gaser visas i Figur 7.

Tabell 13. Huvudhändelserna under upphettningen av provet A2 i TGA-utrustningen

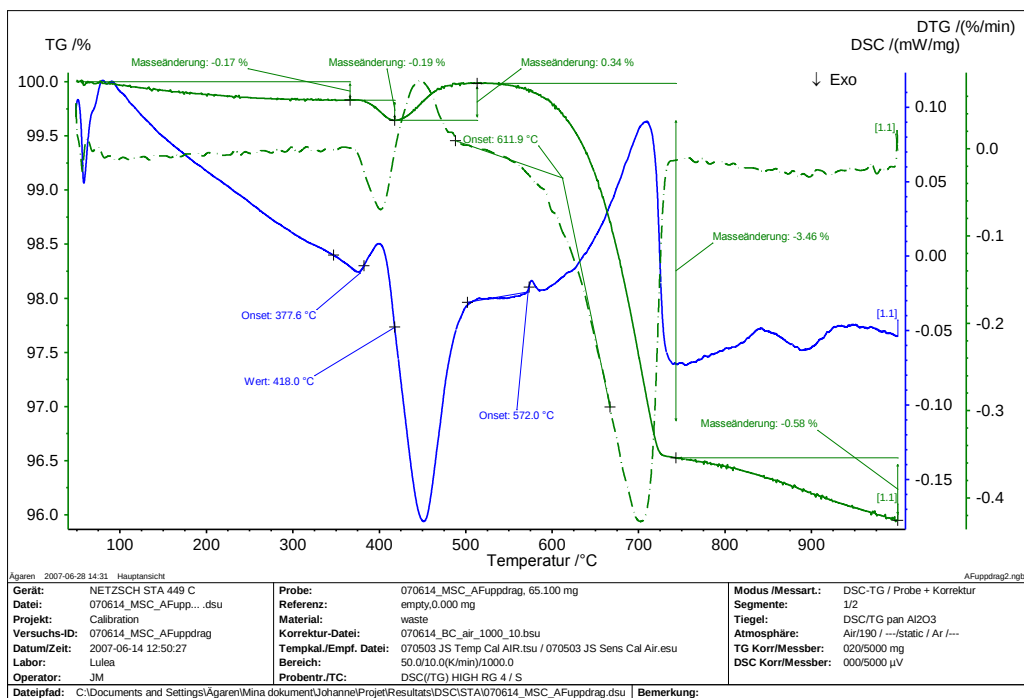
Table 13. The main events during heating sample A2 in the TGA equipment

Topp	Början	DSC	TG	Masspektrometri
400°C	377,6°C	Endoterm	-0.19%	28; 32; 14; 16; 18 ; 17
450°C	418°C?	Exoterm	+0.34%	
580°C	572°C	Endoterm		
700°C	611,9°C	Endoterm	-3.46%	16; 44 ; 12; 22
(850°C+940°C) eller 900°C		2 Endotermer eller 1 Exoterm	-0.58%	

Resultaten tolkas enligt följande:

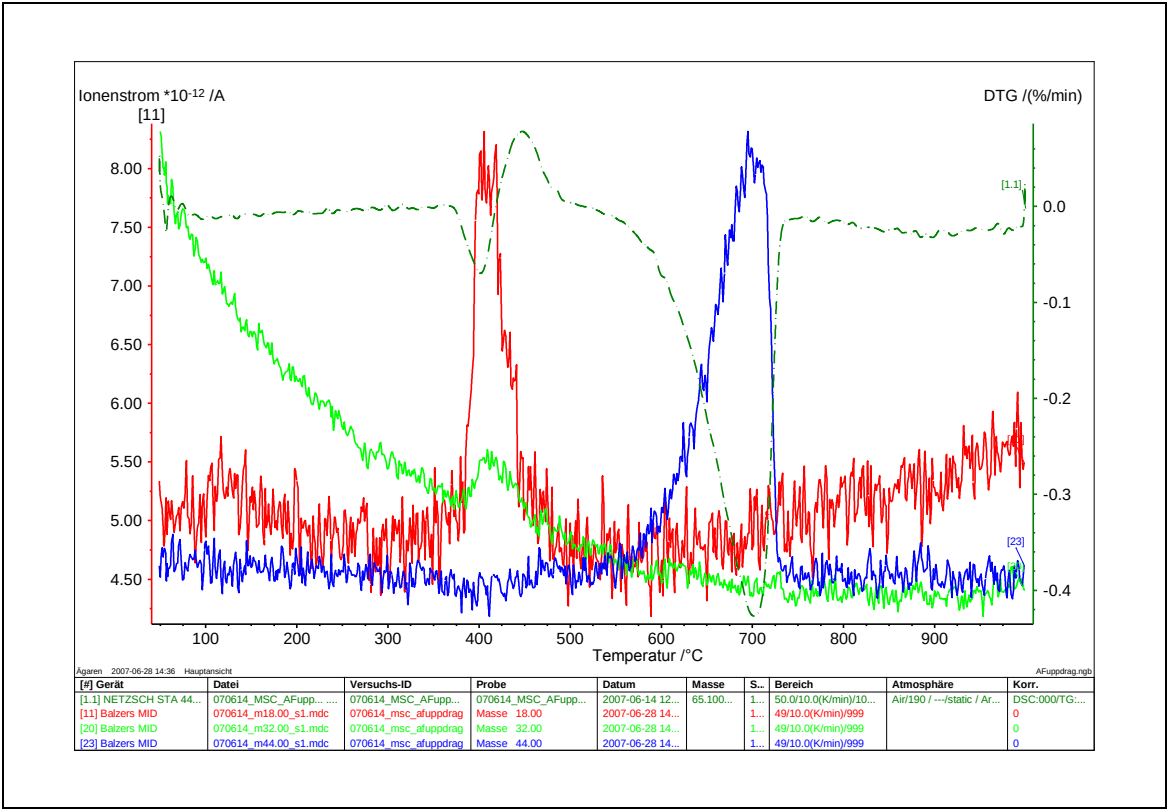
- Vid 400°C pågår en endoterm reaktion med avgång av vatten (sönderfall av en hydroxid?)
- Från ca 418°C börjar en exoterm reaktion som leder till en viktökning. Förmodligen är det en oxidering, men det kan inte bekräftas med masspektrometri då syrgas användes som bärgas. Den topp som syns i Figur 7 för masstal 32 vid 400°C är inte syre utan en produkt av joniseringen i masspektrometern. Puckeln i den kurvan sammanfaller f ö med toppen i vattenkurvan
- Vid 580°C sker en liten men tydlig endoterm reaktion, som kanske kan vara relaterad till början av nästa reaktion
- Från 611,9°C till något över 700°C påbörjar en endoterm reaktion med avgång av koldioxid (sönderfall av ett oorganiskt karbonat)
- Den fortsatta endoterma viktsförlusten efter 700°C är troligen avgången av salter som kaliumklorid
- Inga organiska grupper har kunnat detekteras

⁹ DSC, Differential Scanning Calorimetry eller differentialsvepkalorimetri



Figur 6. TGA och DSC-kurvor från den termiska analysen av prov A2 – TGA-kurvan i grönt och DSC-kurvan i blått. Den gröna streckade kurvan är DTG-kurvan, differentiella TG

Figure 6. TGA and DSC curves from the thermal analysis of sample A2 – the TGA curve is green and the DSC curve is blue. The green dashed curve is DTG, the differential TG-curve



Figur 7. Signaler från masspektrometern: rött för vattenånga, blått för koldioxid och grönt för masstal 32 (produkt av joniseringen av vatten). DTG-kurvan (grön streckad) anges för referens

Figure 7. Signals from the mas spectrometer: red for water vapour, blue for carbon dioxide and green for mass 32 (a product of ionization of water). The green dashed curve is DTG, given as reference

B Detaljerad information om de ämnen som har identifierats

Tabell 14. Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.

Table 14. Information on the substances that were identified in screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Alkaner och alkener				
Dekan	124-18-5	Rakt alifatiskt kolväte (C ₁₀)	Ingår i gruppen ">C ₈ -C ₁₀ alifater" där gruppen har svenska riktvärdet 10 mg/kg TS i genomsläpplig jord i KM omr. (35 mg/kg TS i samma jordtyp i MKM omr.) ^{1/} .	Finns bl.a. diesel och bensin
Undekan	1120-21-4	Rakt alifatiskt kolväte (C ₁₁)	Ingår i gruppen ">C ₁₀ -C ₁₂ alifater" där gruppen har det svenska riktvärdet 35 mg/kg TS i genomsläpplig jord i KM omr. (120 mg/kg TS i samma typ av jord i MKM omr.) ^{1/} .	Grenade C ₁₂ -alkaner finns bl.a. i olika specialoljor.
Dodekan	112-40-3	Rakt alifatiskt kolväte (C ₁₂)		
2,2-Dimetyl-dekan	17302-37-3	Grenat alifatiskt mättat kolväte.		
Tetradekan	629-59-4	Rakt alifatiskt kolväte (C ₁₄)	Ingår i gruppen ">C ₁₂ -C ₁₆ alifater" där gruppen har det svenska riktvärdet 100 mg/kg TS i genomsläpplig jord i KM omr. (500 mg/kg TS i samma jordtyp i MKM omr.) ^{1/} .	Grenade C ₁₆ -alkaner finns bl.a. i olika specialoljor.
Hexadekan	544-76-3	Rak mättad C ₁₆ -alifat		
2-Metyl-pentadekan	1560-93-6	Grenat alifatiskt mättat kolväte.		
Hexatriacontan	630-06-8	Rak mättad C ₃₆ -alifat.		Finns naturligt bl.a. i solrosolja ^{2/} , kamomillolja ^{3/} , samt i petroleumvax ^{4/} .
Skvalen	111-02-4	Terpen, omättat alifatiskt kolväte		Naturligt förekommande, finns bl a i hajleverolja
1R-α- Pinen	7785-70-8	Terpen		finns naturligt i bl a tall, huvudingrediens i terpentin.

^{1/} Naturvårdsverket; "Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer", Naturvårdsverket, Stockholm 1998, rapport nr 4889

^{2/} Hénon G, Recseg K, Kovari K, 2001, J. American Oil Chemists' Soc. Vol. 78, No 4, pp. 401-410.

^{3/} <http://www.scielo.br/pdf/babt/v49n5/05.pdf>

^{4/} <http://www.chem.agilent.com/cag/cabu/pdf/c170.pdf>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
PAH, de s k övriga PAH bland US EPA 16				
Naftalen	91-20-3	Den enklaste PAH med två aromatiska ringar.	Ej klassad som humant cancerogen ^{5/} . Svenskt riktvärde i mark (summa övr. PAH: 20 mg/kg TS; KM-område). IRIS-listad, oralt RfD: 0,02 mg/kg kroppsvikt/dag ^{5/} . Enligt Kemikalieinspektionen miljöfarligt och kan ge långtidseffekter ^{6/} .	Prioriterat riskminskningsämne
Acenaftylen	208-96-8	naftalen med en cyklopenten ring länkad i 1, 10-läge	Ej klassad som humant cancerogen ^{7/} . Svenskt riktvärde i mark (summa övr. PAH: 20 mg/kg TS; KM-omr.) ^{1/} .	
Fenantren	85-01-8	Tre bensenringar och isomer till antracen	Svenskt riktvärde i mark (summa övr. PAH: 20 mg/kg TS; KM-omr.) ^{1/} .	
Antracen	120-12-7	Tre bensenringar och isomer till fenantren	Svenskt riktvärde i mark (s:a övr. PAH: 20 mg/kg TS; KM-omr.) ^{1/} . IRIS-listad med oralt RfD-värde 0,3 mg/kg/dag ^{8/} .	
Fluoranten	206-44-0	Tre bensenringar med en cyklopentanring	Svenskt riktvärde i mark (summa övr. PAH: 20 mg/kg TS; KM-omr.) ^{1/} .	
Pyren	129-00-0	Fyra bensenringar		
PAH, de cancerogena PAH bland US EPA 16				
Benso[a]-antracen	56-55-3	Fyra bensenringar.	Svenskt riktvärde i mark (s:a cancer. PAH: 0,3 mg/kg TS; KM-omr.) ^{1/} .	Utfasningsämne

^{5/} US EPA 2007, <http://www.epa.gov/iris/subst/0436.htm>

^{6/} <http://www.kemi.se/>

^{7/} US EPA, 2007. <http://www.epa.gov/iris/subst/0443.htm>

^{8/} US EPA, 2007, <http://www.epa.gov/iris/subst/0434.htm>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Övriga PAH				
Dibensofuran	132-64-9	Heterocykeln furan med bensenringar på båda sidor	Ej klassad som humant cancerogen ^{9/} . Inget svenskt riktvärde föreligger ännu. I Canada (British Columbia) anses 0,15 mg/kg av ämnet i sediment med 1 % TOC inte ha någon negativ effekt på biota ^{10/} . Lägsta riktvärde i Florida i jord för sanering är 15 mg/kg ^{11/} .	Ingår, liksom andra PAH som är angivna i denna tabell, i t ex kreosot och HA-oljor (t ex i HA-däck). Kan också bildas vid förbränning av bl.a. organiskt material och diesel ^{12/} .
1,1'-Bifenyl	92-52-4	två bensenringar kopplade med en bindning	Toxiskt (oralt intag toxiskt för njurarna). Ej klassad som cancerogent. IRIS-listad med oralt RfD=0,05 mg/kg/dag ^{13/} (kan toxiskt grovt jämföras med naftalen, RfD 0,02 mg/kg/dag, d.v.s. naftalen eventuellt något mer toxiskt). Enligt Kemikalieinspektionen är ämnet miljöfarligt och kan ge långtidseffekter ^{8/} .	prioriterat riskminskningsämne
1-Metyl-naftalen	90-12-0	Alkylerad PAH.	Ej specifikt IRIS-listad, bör grovt kunna jämföras med det IRIS-listade 2-Metyl-naftalen som har oralt RfD 4 µg/kg/dag ^{14/, 15/} .	Finns bl.a. i diesel, lättare tjärar och i rök från förbränning av trä ^{16/, 15/} .

^{9/} US EPA, 2007. <http://www.epa.gov/iris/subst/0429.htm>

^{10/} <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/working.html>

^{11/} http://www.dep.state.fl.us/waste/quick_topics/publications/shw/solid_waste/RSMFINALTotal.pdf

^{12/} http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/pha/chemfax/che_p2.html.

^{13/} US EPA, 2007, <http://www.epa.gov/iris/subst/0013.htm>

^{14/} <http://www.epa.gov/iris/subst/1006.htm>

^{15/} <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp67.pdf>

^{16/} <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs67.html>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Bifenylen	259-79-0	Två bensenringar sammanlänkade genom en cyklobutanring	Ingen toxinfo föreligger. Hypotetiskt bör dess toxicitet någorlunda kunna likställas med t ex naftalen.	Kan kopplas bl.a. till förbränning av diesel ^{17/} .
Trifenylen	217-59-4	Fyraringad PAH. Kallas även bl.a. 9,10-Bensofenantren.	Underlagsdata otillräckligt för att avgöra om den är cancerogen ^{18/} .	Finns i koltjära ^{19/} . Bildas vid förbränning av organiskt mtrl.
Benso[g,h,i]-fluoranten	203-12-3	Femringat polycykliskt aromatiskt kolväte.		Finns i bl.a. kreosot. Bildas bl.a. vid förbränning av tall/gran samt diesel ^{20/} .
Benso-cykloheptatrien (kallas även 3,4-bensotrophiliden)	264-09-5	Aromatiskt kolväte med cyklisk omättad alifatgrupp.		Ämnet detekterat i rök från vedförbränning ^{21/} .
9H-Fluorenon	486-25-9	Är en typ av oxy-PAH.	Oxy-PAH kan hypotetiskt vara mutagena eftersom de kan kopplas till fria radikaler (viss indikation föreligger ^{22/}). Ändå inga indikationer på att ämnet kan vara starkt toxiskt ^{23/, 24/} , ämnet synes inte ha genomgått relaterad grundlig undersökning ^{25/} . Bör hypotetiskt kunna betraktas att generera toxicitet i nivå med fluoren (en sk icke-cancerogen PAH).	Finns bl.a. i dieslavgaser (samt i kolaska) ^{26/} .

^{17/} http://www.arb.ca.gov/toxics/dieseltac/part_a.pdf

^{18/} <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol32/triphenylene.html>

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>

^{19/} <http://en.wikipedia.org/wiki/Triphenylene>

^{20/} <http://www.itm.su.se/natverket/dokument/WesterholmDOKUMENTATION.pdf>

^{21/} <http://glwww.mst.dk/Kemi/PDF/Bilag%20B.pdf>

^{22/} Archives of Oral Biology, 1998. Vol. 43, No 1, pp. 73-81.

<http://www.aobjournal.com/article/PIIS0003996997000733/abstract>

^{23/} <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/FL/9-fluorenone.html>

^{24/} http://www.sciencelab.com/xMSDS-9_Fluorenone-9924071

^{25/} <http://www.conncoll.edu/offices/envhealth/MSDS/chemistry/F/9-Fluorenone,-98.html>

^{26/} <http://www-naweb.iaea.org/nahu/nmrm/nmrm2003/material/ni1650a.htm>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Ftalater				
di-n-butylftalat	84-74-2	Ftalsyraester, DBP	Irritant, moderat/mild akuttoxiskt ^{27/} . Har ansetts vara mutagen ^{28/} , ej klassad som cancerogen ^{29/} , ^{30/} . IRIS-listad, oralt RfD ^{30/} : 0,1 mg/kg kroppsvikt/dag. Enligt Kemikalieinspektionen är det ämnet reproduktionsstörande ^{6/} .	Utfasningsämne Används främst som mjukgörare i plast, men även i bland annat kosmetika (nagellack), drivmedelsmix, kläder, insektsavstötare ^{31/} , ^{27/} , ^{32/} .
Di-n-propylftalat	131-16-8	Ftalat (DPrP)	Misstänkt hormonstörare ^{33/} , ^{34/} .	Används bl.a. som mjukgörare i plast ^{35/} .
Diisobutylftalat	84-69-5	Ftalat (DiBP)		mjukgörare
Bis(2-etylhexyl)ftalat	117-81-7	Ftalat. (DEHP)	Toxiskt. Ämnet är IRIS listat.	Utfasningsämne. Anv. bl a. som mjukgörare i PVC.
Diisooktylftalat	27554-26-3	Ftalat (DiOP)		Används bl.a. som mjukgörare ^{35/} .
Alkoholer, aldehyder, ketoner				
Cyklohexanol	108-93-0		Misstänkt toxisk för bl.a. inre organ ^{36/} . Rankad att utgöra måttlig-låg relativ toxicitet ^{37/} .	Lösningsmedel, bulkkemikalie.
1-oktanol	111-87-5	Alifatisk C ₈ -alkohol		naturligt förekommande
1-hexadekanol	36653-82-4	Alifatisk C ₁₆ -alkohol		

^{27/} NTP Chemical Repository (National Toxicology Program Databas), USA.
http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem8/Radian84-74-2.html
ändring av adress och sidoinnehåll 2007: <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/tid59f8.html>

^{28/} New Jersey Dept. of Health, USA. <http://www.state.nj.us/health/eoh/rtkweb/0773.pdf>

^{29/} <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~RZ76g8:1>

^{30/} <http://www.epa.gov/iris/subst/0038.htm>

^{31/} <http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm?objectid=E883B855-BDB5-82F8-F73E5FA6525FA063>

^{32/} NTP Chemical Repository (National Toxicology Program Databas), USA.
http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/Results_status/ResstatP/M930068.html

^{33/} <http://www.svanen.nu/DocNord/090sv.pdf>

^{34/} <http://toxsci.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/12/3/508>

^{35/} http://www.silentspring.org/newweb/research/Source%20Table_sept05.pdf

^{36/} http://www.scorecard.org/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=108%2d93%2d0

^{37/} http://www.scorecard.org/chemical-profiles/hazard-indicators.tcl?edf_substance_id=108%2d93%2d0

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
9-Oktadeken-ol	506-42-3 / 143-28-2	Kallas även Oleyl alkohol.		Naturlig feromon (sexuell signalsubst. hos djur) ^{38/} . Analys kunde ej särskilja trans- (CAS 506-42-3) eller cis-form (CAS 143-28-2). Cis-form: Additiv till mat som enligt FAO/WHO skall säkerhetsutvärderas 2007 ^{39/} . Naturligt förekommande ^{40/} .
2-(2-Propynyl-oxy)-etanol, även kallat propynol etoxylat.	3973-18-0		Begränsad toxinfo: Xn och R 20-36. Ämnet anges ha LD50 (råtta): 2,5 g/kg och dermal LD50 (råtta): 2 g/kg ^{41/} .	Ämnet är en något udda form av alkoholetoxylat. Vissa sådana ämnen är emulgerande och desinficerande, används i tvättmedel. Ämnet har detekterats i möbelindustri och i metall-/elektro-pläteringsindustri (främst nickelplätering) ^{42/, 43/} .
Etylenglykol	107-21-1			
Dietylenglykol	111-46-6	Glykol	giftig	Kylmedel
Glycerol	56-81-5	Trippelalkohol.		
Klorerade ämnen				
2-Kloro-2-metyl-butan	594-36-5	Klorerad alifat	Ämnet anses inte vara cancerogent eller mutagent men det är toxiskt (påverkar nervsystemet) ^{44/} .	

^{38/} <http://www.rebeca-net.de/downloads/Risk%20assessment%20botanicals%20semiochemicals%20Veronelli.pdf>

^{39/} http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/jecfa68_supplement1.pdf

^{40/} http://en.wikipedia.org/wiki/Oleyl_alcohol

^{41/} <http://www.surtec.com/!SiDa/german/SiDa846II.pdf>

^{42/} <http://www.cdc.gov/noes/noes5/e0273ctr.html>

^{43/} http://www.fuzing.com/vli/001546ae1236/PMEC5H8O2--CAS-NO-3973_18_0

^{44/} <http://courses.cm.utexas.edu/cfjetland/ch210c/Safety/msds.pdf>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
 Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Ketoner				
4-hydroxy-4-metyl-2-pentanon	123-42-2		Toxisk för lever och centrala nervsystemet (i luft: OSHA exponeringsgräns (PEL): 50 ppm (TWA), motsvarar 240 mg/m ³), men anses inte vara allvarligt toxisk för akvatiskt liv i måttliga halter (LC ₅₀ /96-timmars värde för fisk anges vara över 100 mg/l) ^{45/} .	Bulkkemikalie, lösningsmedel
Alifatiska syror				
Hexansyra	142-62-1	C ₆ -fettsyra		
Heptansyra	111-14-8	C ₇ -fettsyra		naturligt förekommande
Oktansyra	124-07-2	C ₈ -fettsyra		naturligt förekommande
Nonansyra	112-05-0	C ₉ -fettsyra (pelargonsyra)		naturligt förekommande
Dekansyra	334-48-5	C ₁₀ -fettsyra		naturligt förekommande
Dodekansyra	143-07-7	C ₁₂ -fettsyra		naturligt förekommande
Tetradekansyra	544-63-8	C ₁₄ -fettsyra		naturligt förekommande
Cis-9-oktadekensyra	112-80-1	Omättad C ₁₈ -fettsyra, (oljesyra)		naturligt förekommande
Oktadekansyra	57-11-4	C ₁₈ -fettsyra		naturligt förekommande
Bärnstenssyra	110-15-6	C ₄ -dikarboxylsyra		naturligt förekommande
Glutarsyra	110-94-1	C ₅ -dikarboxylsyra		
Azelainsyra	123-99-9	C ₇ -dikarboxylsyra		naturligt förekommande
Adipinsyra	124-04-9	C ₈ -dikarboxylsyra		naturligt förekommande
Glykolsyra	79-14-1	C ₂ -αhydroxysyra		
Mjölksyra	598-82-3	C ₃ -αhydroxysyra		Livsmedeltillsats E270
2-hydroxy-heptansyra	636-69-1	C ₇ -αhydroxysyra		

^{45/} <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/h6549.htm>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Estrar				
Butyl glyoxylat	6295-06-3	Ester av en hydroxikarboxylsyra	Ej cancerogen ^{46/} . Ingen ytterligare toxinfo funnen. Ämnet likställs toxiskt med butylacetat ^{46/} som har max arbetsexponeringsvärde ("8-hour total weight average (TWA) permissible exposure limit") i luft av 150 ppm ^{47/}	
Amider				
(z)-9-oktadekenamid	301-02-0	Enkelomättad organisk fettsyraamid (omega-9-baserad)	Orsakar dåsighet ^{48/} . Finns naturligt i hjärnan ^{49/} , ^{50/} . Biologiskt aktiv signalmolekyl ^{50/} , ^{51/} . Misstänks kunna ge toxiska reaktioner på hud / påverka känsel, oklart i vilka halter ^{52/} . Anses vara toxisk för akvatiskt liv ^{53/} . Lättnedbrytbar ^{54/} . Beträktas ej, eller misstänks ej, vara oralt eller dermalt cancerogen ^{55/} , ej mutagen ^{54/} .	Bulkkemikalie ^{52/} . Släppmedel i plast

^{46/} http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-15640.pdf

^{47/} <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0072.html>

^{48/} Caymanchem, 2007. <http://www.caymanchem.com/msdss/90375m.pdf>

^{49/} J. Am. Chem. Soc., 118 (25), 5938 -5945, 1996. <http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/jacsat/1996/118/i25/abs/ja954064z.html>

^{50/} J. Cell Biol., 139 (7), 1785-1792. <http://www.jcb.org/cgi/content/full/139/7/1785>

^{51/} <http://www.biocompare.com/itemdetails.asp?itemid=488638>

^{52/} Scorecard, 2007. http://www.scorecard.org/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=301-02-0

^{53/} http://www.ec.gc.ca/CEPARRegistry/subs_list/dsl/xls/HH_20060905.xls

^{54/} <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/fantdrad/c13319rt.pdf>

^{55/} Scorecard, 2007. http://www.scorecard.org/chemical-profiles/national-risk-characterization.tcl?edf_substance_id=301%2d02%2d0

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Aromater				
Bensaldehyd	100-52-7		Lättnedbrytbart ^{56/} . Ämnet är toxiskt för bl.a. levern, IRIS-listat och har tilldelats oralt RfD-värde 0,1 mg/kg /dag ^{57/} .	Naturligt förekommande (i låga halter) i bl.a. körsbär, mandel, aprikos ^{58/} . Stöter bort bin ^{56/} . Finns bl.a. i rök från förbränning av trä ^{56/} .
Bensoesyra	65-85-0	Aromatisk syra		Konserveringsmedel i mat
4-klorbensoesyra	74-11-3	Klorerad aromatisk syra		
Ftalsyra	88-99-3	Aromatisk dikarboxylsyra		naturligt förekommande
2,6 di-t-butyl-4-metylfenol	128-37-0	Substituerad fenol		Antioxidant i plastindustrin (BHT)
Dehydroabietinsyra	1740-19-8			Naturligt förekommande, barrträd
Benzene, 1,1'-(1,3-butadiyne-1,4-diyl)bis-	886-66-8	Även kallad 1,4-Difenylbutadiyn.	Ingen toxinfo har gått att finna. Molekylstrukturen indikerar att den är fotokemisk (t ex fluorescerande) samt troligtvis toxisk (inte minst då ämnet belyses) med potential att bilda fria radikaler med syre.	
Indol-5-hydroxi-2-karboxylsyra	21598-06-1	Aromatisk syra	Ingen information	
3-Amino-5,6-difenyl-1,2,4-triazin	4511-99-3	Aromatisk heterocyklisk amin även kallat 5,6-difenyl-1,2,4-triazin-3-amin.	Mycket begränsad toxinfo föreligger. Nervgift, LD ₅₀ på råtta 145 mg/kg och kanin 100 mg/kg ^{59/} .	Denna typ av ämnen förekommer som antiinflammatoriska läkemedel

^{56/} <http://www.speclab.com/compound/c100527.htm>

^{57/} <http://www.epa.gov/iris/subst/0332.htm>

^{58/} <http://chemfinder.cambridgesoft.com>

^{59/} <http://www.chemdrug.com/MSDSInfo.asp?ID=13572>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Övriga ämnen				
Svavel	10544-50-0	Rent svavel med cyklisk struktur – amorft svavel har CAS-nummer 7704-34-9	IVL anger att detta svavel är starkt toxiskt. Man skriver: ”Elementärt oktamert cykliskt svavel (S ₈) har visat sig störa Microtox-test i mycket låga koncentrationer (EC ₅₀ (15 min) 15-35 µg/l ...”. ”Studier har indikerat att S ₈ också kan vara toxisk även mot andra organismer.”. ”... S ₈ ... även uppvisa toxiska effekter på yngel av aborre och sebrafisk med LC ₅₀ -värden från S ₈ respektive 470 µg/l.”. ”... Samtidigt verkar S ₈ monomerer vara instabila och aggregera relativt snabbt (1 h) till mindre toxiska former ...”. ^{60/, 61/} . ”S ₈ har också visat sig toxiskt i tillväxsförsök med jäst och bakterier...” ^{62/} .	När svavel förångas förekommer det som S ₈ i gasfasen ^{63/}
Hydroxyklorokin	118-42-3			Läkemedel mot reumatism och malaria ^{64/}

^{60/} RVF Rapport 00:7. <http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1354.pdf>

^{61/} RVFs Utvecklingssatsning Deponering Rapport nr 3. 2000. <http://www.ivl.se/rapporter/pdf/B1353.pdf>

^{62/}

http://www.chem.umu.se/MCN/Exjobb_projrapporter/P_Oden_CharacterisationofLeachates%20from%20Industrial_Landfill%20%E2%80%A6.pdf

^{63/} Hägg, G, ”Allmän och oorganisk kemi”, 5e upplagan, Almqvist och Wiksells Förlag, Uppsala 1969

^{64/} <http://www.farmachemia.it/products/hydroxychl.pdf>

Information om de ämnen som har identifierats i screening-analyserna.
Information on the substances that were identified in the screening analyses

Ämne	CAS-nummer	Kemisk beskrivning	Toxicitet m m	Kommentar
Bensenamin, n-hydroxy-n nitroso-ammoniumsolt	135-20-6	Kallas även Cupferron. Är en typ av nitrosamin.	I Kalifornien är ämnet klassat som cancerogen ^{65/} . Potentiellt cancerogen ^{66/} , fastställdes redan 1978 ^{67/} . I Tyskland anges oralt LD50-värde för råttor vara 199 mg/kg ^{68/} .	Kombination av detta ämne med antimögelkemikalier använda bl.a. inom jordbruket ökar antimögeleffekten ^{67/} . Används även som metallavskiljare/utfällning ^{69/} , ^{67/} , i bl.a. analytiska sammanhang.
1,1,3,3-Tetraklor-1,3-disilacyklobutan	2146-97-6	Klorerad heterocyklisk alifat i vars ringstruktur sitter två kiselatomer	Ingen information föreligger.	Ämnet är bas för produktion av kiselkarbid ^{70/} . Bildas hypotetiskt vid hög temp (ca 700°C) i syreunderskott (pyrolys) då det finns organiskt mtrl, kisel och klor.
Tributylfosfat	126-73-8	fosfonat	Xn, R22	Svårflyktigt lösningsmedel

^{65/} http://www.oehha.ca.gov/prop65/prop65_list/files/P65single120806.pdf

^{66/} <http://potency.berkeley.edu/chempages/CUPFERRON.html>

^{67/} http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/LT_rpts/tr100.pdf

^{68/} Institut für organische chemie der Universität Würzburg
http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/misc/betr_ein/uw-c719.html

^{69/} <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s051cupf.pdf>

^{70/} <http://www.springerlink.com/content/jkrk8502ln1hlph/>

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35