

## Organiska ämnen i askor

Henrik Bjurström



# **Organiska ämnen i askor**

## **Organic substances in ashes**

Henrik Bjurström  
ÅF-Process AB

Projekt Q4-298



## **Abstract**

I denna översikt sammanställs den information om förbränningsresters innehåll av organiska ämnen som finns tillgänglig i den offentliga litteraturen. Organiska ämnen finns i låga koncentrationer (mg/kg och lägre). Även om innehållet av vissa ämnen som PCDD/F är relativt välkänt så saknas information om andra miljöstörande ämnen.

Information available in open literature on the content of organic substances in combustion residues has been reviewed in this report. Organic substances are present at low concentrations (mg/kg and lower). Even if the content in ashes of certain substances such as PCDD/F is relatively well-known, there is a dearth of information on other environmentally disturbing substances.



## Sammanfattning

I samband med färdigställandet av syntesrapporten för Värmeforsks delprogram "Miljöriktig användning av askor" under perioden 2002-2005 aktualiserades frågan om askors innehåll av organiska miljöstörande ämnen och deras påverkan på miljön. Organiska ämnen finns alltid i askor därför att ingen process, ej heller förbränning, är fullständig. Dessa kan vara ofullständigt reagerade rester från bränslen, eller produkter från reaktioner under processen.

Askprogrammet har gett ÅF-Process i uppdrag att sammanställa dagens kunskap om organiska ämnen i askor som ett underlag för beslut om eventuella ytterligare utredning eller forskning. Begäran avser såväl medialt välkända ämnen, bl a dioxiner, furaner och PAH, som utfasningsämnen i miljömålet Giftfri Miljö, delmål 3 som antagits av Svenska Riksdagen.

Efter en genomgång av offentliga rapporter framgår följande:

- Organiska ämnen utgör en mindre del av TOC, Total Organic Carbon, och elementärt, inert kol utgör den största delen av TOC som normalt uttrycks i viktprocent av askan.
- Organiska ämnen är spårämnen, med koncentrationer i storleksordningen mg/kg, undantagsvis g/kg, i screeninganalyser. I riktade analyser är halterna från ng/kg till mg/kg.
- Resultatet från en screening av de organiska ämnena beror i stor utsträckning på provbehandlingen och analysmetoden. De ämnen som vanligen identifieras är alifatiska syror och alkaner (semi-flyktiga ämnen). I en undersökning fann man i stället klorerade kolväten som trikloretylen, vilka är mer flyktiga än syrorna och alkanerna.
- I lakvattnen består de organiska ämnen mest av humusliknande nedbrytningsprodukter som är relativt högmolekylära.
- Det saknas ett experimentellt underlag om utfasningsämnen eller riskminskningsämnen som skulle tillåta en bedömning av deras betydelse.
- Halten av dioxiner och furaner i nästan samtliga askor förefaller vara låga, några till några tiotals ng/kg TEQ. Halterna i bioaskor ligger klart under schablonvärdet i UNEP:s anvisningar för inventeringar av dioxinkällor. Undantaget är rökgasreningrester från avfalls-förbränningen som innehåller 200 till 2000 ng/kg TEQ beroende på anläggning. Askor från avfallsförbränningen är väl dokumenterade, men inte askor från andra bränslen.
- Halten av PAH är mer varierande och osäker, från 0,015 mg/kg TS till några hundratals mg/kg TS.

Konsekvenserna för miljön att organiska ämnen förekommer i askor kan emellertid inte bedömas i detta tillägg till syntesrapporten. Detta kräver en särskild utredning.





---

## Summary

When the synthesis report for the applied R&D programme “Environmentally correct use of ashes” for the period 2002-2005 managed by Värmeforsk was nearing its completion, discussion within the programme bore on the content of organic pollutants in ashes and its implications for the environmental impact. There are always organic substances in combustion residues because no process is perfect. These substances could be incompletely reacted residues from fuels or products from reactions during combustion.

The Ash Programme assigned to ÅF-Process a review of present knowledge on organic substances in ashes in order to provide a basis for decisions on possible further investigations or research. This includes well-publicized substances, a.o. dioxins, furans and PAH, as well as substances, the use of which is to be terminated according to the environmental policy “An environment free from poisons”, sub-goal 3, adopted by the Swedish Riksdag.

Based on a review of available literature the following conclusions have been reached:

- Organic substances constitute a minor part of the TOC, Total Organic Carbon, and inert, elemental carbon constitutes the major part, TOC being expressed as weight percent of the ash
- Organic substances are trace substances, with concentrations of the order a few mg/kg, exceptionally g/kg, in screening analyses, and of the order of ng/kg to mg/kg in dedicated analyses
- The results from a screening of organic content depend largely on sample preparation and the method of analysis. The substances that are commonly identified are aliphatic acids and n-alkanes (semi-volatile substances). However, in one investigation chlorinated hydrocarbons such as trichloroethylene were found instead, which are more volatile than acids and n-alkanes
- In the leachates, organic substances are mostly humus-like relatively high-molecular products of degradation
- There is not any experimental evidence for substances to be terminated, which evidence would allow an assessment of their importance
- The concentrations of dioxins and furans in all ashes seem to be low, from a few ng/kg TEQ to a few tens of ng/kg TEQ. Their concentration in bioashes is significantly lower than the default value in UNEP’s guidelines for national inventories of sources of dioxins. The exception is air pollution control residues from waste incineration, which residues contain 200 - 2000 ng/kg TEQ depending on the type of plant. If combustion residues from waste incineration are well investigated, residues from other fuels are not.
- The concentration of PAH varies more widely and is more uncertain, from 0.015 mg/kg DS to a few hundreds of mg/kg DS

It is not feasible to assess the consequences for the environment of the presence of organic substances in ashes in this survey. This demands a separate study.



---

## Innehållsförteckning

<b>1</b>	<b>BAKGRUND TILL DENNA UTREDNING .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>DEFINITIONSFRÅGOR.....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>AGGREGERADE MÅTT .....</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>ANALYS AV ENSKILDA ÄMNEN ELLER GRUPPER AV ÄMNEN .....</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>UTFASNINGSAEMNEN OCH RISKMINSKNINGSAEMNEN .....</b>	<b>6</b>
<b>6</b>	<b>LÅNGLIVADE ORGANISKA MILJÖGIFTER .....</b>	<b>8</b>
<b>7</b>	<b>PAH.....</b>	<b>12</b>
<b>8</b>	<b>SUMMERING AV INFORMATIONEN OM ORGANISKA ÄMNEN.....</b>	<b>13</b>
<b>9</b>	<b>REFERENSER .....</b>	<b>14</b>
9.1	LITTERATURREFERENSER .....	14
9.2	TELEFONSAMTAL .....	16



## 1 Bakgrund till denna utredning

Askor är de huvudsakligen mineraliska resterna efter en förbränning. Den miljörisk förbunden med askor som har prioriterats i många sammanhang har därför mycket ofta varit halterna av de oorganiska grundämnena, bl a tungmetallerna, och deras utlakning.

I samband med färdigställandet av syntesrapporten [1] för Värmeforsks delprogram "Miljöriktig användning av askor" under perioden 2002-2005 aktualiserades frågan om askors innehåll av organiska miljöstörande ämnen och deras påverkan på miljön. Organiska ämnen finns alltid i askor därför att ingen process, ej heller förbränning, är fullständig. Dessa kan vara ofullständigt reagerade rester från bränslen, eller produkter från reaktioner under processen.

Askprogrammet har gett ÅF-Process i uppdrag att sammanställa dagens kunskap om organiska ämnen i askor som ett underlag för beslut om eventuella ytterligare utredning eller forskning. Denna sammanställning skulle vara ett komplement till syntesrapporten för programperioden 2002-2005 och därför vävas in i denna rapport.

Emellertid är frågeställningen och den tillgängliga informationen komplex, varför de inte lät sig naturligt vävas in i syntesrapporten. Att lägga sammanställningen som en bilaga till rapporten var inte heller ändamålsenligt. Denna kortfattade översikt redovisas därför som en egen skrift.

## 2 Definitionsfrågor

Organiska ämnen, miljöstörande och oförbränt är vida begrepp som inte helt sammanfaller varför deras förhållanden bör preciseras:

- Organiska ämnen är alla ämnen som behandlas i den organiska kemin<sup>1</sup> d v s ämnen som innehåller minst en kolatom, och som reagerar och omvandlas till andra organiska ämnen.
- De organiska ämnen som är miljöstörande är framför allt de ämnen som är prioriterade ämnen i lagar, föreskrifter eller internationella fördrag. I arbetet med miljömålen identifieras utfasningsämnen (giftfri miljö, delmål 3), d v s sådana ämnen som så långt som möjligt inte skall förekomma i varor, och riskminskningsämnen (giftfri miljö, delmål 4), d v s riskerna förbundna med tillverkning och användning av dessa ämnen skall minska fortlöpande. Vissa särskilt farliga ämnen är föremål för regleringar och förbud, t ex A-listan i arbetsmiljöverkets föreskrifter om hygieniska gränsvärden, eller internationella överenskommelser, t ex de s k POP:s (Persistent Organic Pollutants<sup>2</sup>), långlivade organiska miljögifter, som är föremål för bilaga C i Stockholmkonventionen.
- Oförbränt är den del i en aska som kunde ha brunnit ut men inte gjort det. Organiska ämnen i aska är därför ”oförbränt”, men inte allt ”oförbränt” är organiskt. Träkol eller elementärt kol är i praktiken inert och därmed inte längre organiskt: endast i undantagsfall kan det ingå i de reaktioner som kännetecknar den organiska kemin eller biokemin.

Större bränslerester som förkollnade träbitar, telefonkataloger m fl bortses från i denna korta översikt därför att dessa kan alltid avskiljas mekaniskt och föras tillbaka till eldstaden. De ämnen som är av intresse här är de som finns i askkornen, eller är adsorberade på dem, eller har samma kornstorlek som den mineraliska askan och som inte kan avskiljas på mekanisk väg. De kan påverka miljön genom att vara toxiska i någon form, antingen redan i askan eller när de sprids ut från askan genom lakning, eller genom att underlätta spridningen av andra miljöstörande ämnen, t ex genom komplexbindning.

---

<sup>1</sup> Det är en cirkeldefinition, men det är svårt att göra definitioner med gränstragningar som är helt tillfredsställande. En definition på organiska ämnen är alla ämnen med minst en bindning mellan två kolatomer, men då skulle inte metan vara organiskt och diamant vara det, vilket strider mot det invanda. En annan är alla ämnen med minst en bindning mellan en kolatom och en väteatom, men då skulle inte hexaklorbensen vara organiskt, vilket också strider mot det invanda. Avfallsförordningen löser nomenklaturproblemet med organiskt kol genom att ge exempel: biologiskt avfall och plastavfall.

<sup>2</sup> Dessa är klorerade bekämpningsmedel, dioxiner och furaner (PCDD/PCDF), polyklorerade bifenyler (PCB) och hexaklorbensen (HCB). Listan över ämnen utökas löpande.

### 3 Aggregerade mått

Antalet organiska föreningar är nästan obegränsat stort. De har varierande egenskaper och deltar i olika reaktioner av betydelse för hälsa och miljö. En detaljerad bild kräver analyser ämne för ämne, vilket blir kostsamt och medför även att helhetsbilden lätt förloras. Den andra ytterligheten är att smälta ihop alla till en sammansatt eller aggregerad storhet som är ett resultat av en analys, t ex glödförlusten, men med ett så sammansatt begrepp finns det stor risk för att de betydelsefulla detaljerna förloras, eller att måttet mest återger oväsentliga komponenter.

I projektet "Vad är oförbränt?" [2] har olika metoder att bestämma det sammansatta måttet "oförbränt" (glödförlust, TOC<sup>3</sup> samt halt våtoxiderbart med bikromatsvavelsyra) och deras bäring på begreppet organiskt innehåll undersökts. Genomförda elementaranalyser av bränslen ger en kolhalt på ca 50 % med resten som väte, syre, kväve och svavel. Det "oförbrända" uttryckt som TOC i aska har en kolhalt nära 100 %, d v s mycket av detta är elementärt kol, d v s koks eller sot, och endast en del är organiskt. Elementärt kol är brännbart, men kemiskt inert då askan deponeras eller används. Inget av måtten TOC, glödförlust eller våtoxiderbart uttrycker endast innehållet av organiska ämnen.

Ett aggregerat mått på hur mycket som kan lösas ut i vattenlösningar är det s k lösta organiska kolet, DOC<sup>4</sup>. Bottenaskor från avfallsförbränning ger upphov till 10 – 2000 mg DOC per kg aska [3], [4]. Motsvarande siffror erhöles i en metodundersökning av lakningen av organiska ämnen från askor [5] och i utländska arbeten [6], [7]. För flygaskor och rökgasreningrester är DOC i intervallet 10 till 60 mg/kg aska [6].

Det kan finnas en korrelation mellan de aggregerade måtten (glödförlust, TOC, våtoxiderbart), halten av elementärt kol, halten av miljöstörande organiska ämnen och miljöpåverkan, men för att kunna kartlägga detta samband krävs en mer ingående undersökning av de organiska ämnena, var för sig eller i en grupp av liknande ämnen. Att Pavasars inte fann t ex någon korrelation mellan glödförlusten vid 550°C och mängden av lättlösliga organiska ämnen betyder inte nödvändigtvis att det inte skulle finnas någon [3].

---

<sup>3</sup> TOC, totalt organiskt kol, vilket snarare borde betyda totalt oxiderbart kol

<sup>4</sup> DOC, Dissolved Organic Carbon, omfattar endast det organiska kolet som finns kvar i vätskan efter filtrering (0,45 µm) till skillnad mot det besläktade TOC som även inkluderar partikelbundet organiskt kol. Gränser är alltid dock lite flytande, då en del kolloider alltid går igenom filtret.

## 4 Analys av enskilda ämnen eller grupper av ämnen

Det är en grannlaga analytisk uppgift att identifiera alla organiska ämnen och bestämma deras halt i en blandning som en aska eller dess lakvatten. Man får aldrig alla ämnen i en enda analys. De organiska ämnena förekommer ofta i så låg halt att proven måste upparbetas för att öka ämnenas koncentration och därmed analysens känslighet. Det kan även vara lämpligt att separera ämnena efter karakteristiska egenskaper (storlek, laddning, hydrofoba eller hydrofila egenskaper m fl) innan de identifieras och om möjligt deras koncentration bestäms. Den s k semikvantitativa bestämning med gaskromatografisk separering och strukturbestämning med en masspektrometer är en teknik (GC/MS). Resultaten beror på förbehandlingen av provet och på undersökningstekniken.

Environment Agency i Storbritannien har låtit undersöka askor från tre avfallsförbränningsanläggningar [8] genom en screening med hjälp av GC/MS. I såväl bottenaska som rökgasreningsrest hittades mest klorerade alifatiska eller aromatiska ämnen som trikloretylen eller tetraklorbensen, dock i halter för det mesta under 10 mg/kg för varje ämne, med undantag för ett prov bottenaska som hade betydligt högre halter, upp till ca 4 g/kg 1, 1, 2, 2-tetrakloretan. Dessa ämnen bör anses tillhöra gruppen av de lättflyktiga ämnena. Överlag var halterna av organiska ämnen mycket lägre i rökgasreningsresterna än i bottenaskorna.

Bottenaskan från Däva kraftvärmeverk har karakteriserats av SGI genom både riktade analyser, d v s kvantitativa analyser av en grupp av ämnen, och förutsättningslös screening av semi-flyktiga organiska ämnen [4]. Resultaten från de riktade analyserna för ftalater, dioxin och PAH refereras i ett senare avsnitt i denna PM. I screeningen dominerades resultaten av en mineraloljefraktion med huvudsakligen n-alkaner, d v s opolära föreningar. När provet behandlades med en reagens för att få fram polära organiska ämnen hittades organiska syror, alifatiska syror (bl a fettsyror). Några ftalater hittades i båda screeningförsök.

De enkla organiska föreningar med låg molmassa som hittats i lakvattnen från bottenaskor efter avfallsförbränningen, d v s DOC, är huvudsakligen organiska syror (framför allt alifatiska syror), alifater som n-alkaner, alkoholer. Halterna av dessa grupper av föreningar är upp till några tiotals mg/kg aska [3], [8]. Inga klorerade organiska ämnen hittades i lakvattnen av Environment Agency trots att de enligt screeningens resultat dominerade i askan [8]. Man har hittat även ketoner och alkaloider (kaffein). Bland andra föreningar av intresse i svenska bottenaskor fann Pavasars isosackarinsyra som är en nedbrytningsprodukt från cellulosa och komplexbildare med tungmetaller. Utöver syror och alifater identifierade Lind m fl ftalater och några steroider i en screening av lakvatten från försöken i Däva [4].

Uppsättningarna av organiska ämnen som hittats i de screeningar som utförts av Environment Agency, av Pavasars och av Lind m fl är så pass skilda att det är troligt att förbehandlingen av proven och analysförfarandet har stor betydelse.



---

I DOC finns även mer högmolekylära organiska ämnen som är snarlika humusämnen, d v s produkter från nedbrytningen av organiskt material från djurriket och växtriket. Dessa humusämnen har en varierande och komplex kemisk struktur, med både hydrofoba grupper och polära och därmed hydrofila grupper som hydroxylgrupper eller karboxylgrupper. De kommer inte med i en screening av lättflyktiga eller semi-flyktiga ämnen, men deras nedbrytningsprodukter kan eventuellt göra det.

Även om det elementära kolet räknas bort är det enligt Ferrari endast en mindre del av det organiska kolet som kan extraheras ur bottenaskor [6].

Betydelsen av humusliknande ämnen för utlakningen av koppar har undersökts bland annat i Askprogrammet [9]. Utlakningen av koppar ökar, men dess tillgänglighet i lakvattnet är låg därför att den hårt bunden. Det tycks emellertid finnas samband mellan halten av organiska syror i lakvattnen som komplexbindare för metaller och ekotoxiciteten [7].

Enligt Pavasars bryts de utlakade organiska ämnena i DOC snabbt ner utanför askan. Enligt Environment Agency var DOC-innehållet i lakvattnen lättnedbrytbart [8]. Även Lind m fl noterar att en eventuell nedbrytning kan göra analysresultaten inte helt tillförlitliga. Kaibouchi har påvisat en viss mikrobiologisk nedbrytning av organiska ämnen i bottenaskan under mognadsprocessen [10]. Åldring av askan med tillhörande karbonatisering i Johanssons undersökning påverkar emellertid inte mängden utlakat organiskt kol (DOC i lakvattnen) i någon nämnvärd utsträckning [11]. Karbonatiseringen av bottenaskor och rökgasrester med rökgaserna från en cementugn i Environment Agencys regi minskade drastiskt halten av (de klorerade) organiska ämnen som kunde tas fram i screeningförsöken, troligen för att dessa dunstat, men hade ingen effekt på halterna av DOC i lakvattnen [8].

## 5 Utfasningsämnen och riskminskningsämnen

Det finns två förutsättningar för en diskussion av utfasningsämnen och riskminskningsämnen i askor. Den första förutsättningen är att ett ämne kan identifieras och om möjligt kvantifieras i askan eller dess lakvatten. Den andra förutsättningen är att detta ämne kan identifieras som ett utfasningsämne eller ett riskminskningsämne. För det behövs antingen resultat från en undersökning eller en bedömning utgående från strukturdata.

Kriterierna för utfasning eller riskminskning utgår från påverkan på människohälsa eller miljö, se Tabell 1:

*Tabell 1. Kriterier som används för att bedöma om ett ämne är ett utfasningsämne eller ett prioriterat riskminskningsämne [12]*

*Table 1. Criteria used to determine whether a substance is to be phased out or whether reduction of the risks associated with its use is to be prioritised*

Utfasningsämne	Prioriterat Riskminskningsämne
CMR, d v s cancerframkallande, mutagen eller reproduktionsstörande (kategori 1 och 2)	Mycket hög giftighet
PBT, d v s persistent, bioackumulerande och toxiskt	Allergiframkallande
vPvB, d v s mycket persistent och mycket bioackumulerande	Mutagen, kategori 3
Särskilt farliga metaller (kvicksilver, kadmium och bly) och deras föreningar	Hög kronisk giftighet
Hormonstörande	Miljöfarligt, långtidseffekter
Ozonedbrytande	Potentiellt PBT eller vPvB

De kriterier som gör ett ämne till ett utfasningsämne i Sverige är samma som gör det tillståndspliktigt i EU:s kemikaliepolitik REACH<sup>5</sup>. Uppskattningsvis är det ca 900 organiska ämnen som kommer ifråga, t ex bekämpningsmedel.

För de ämnen som påvisats i analyser av aska och som a priori kunde ha sådana egenskaper har en sökning gjorts i listan över ämnen i förordningen KIFS 2005:5: träffarna är mycket få. Det är dock för tidigt att dra slutsatsen att dessa ämnen inte

<sup>5</sup> REACH står för Register, Evaluation, Authorisation of CHemicals, eller registrering, utvärdering och tillstånd för kemikalier.

skulle vara aktuella för utfasning eller riskminskning. Att ett ämne inte kunnat identifieras i en analys är inte en garanti för att det inte finns i askan eller lakvattnet

En typ av ämnen som kunnat identifieras i några bland de få undersökningarna [3], [4], [11] av askor och som troligen är utfasningsämne är ftalater och PAH<sup>6</sup>. Andra ämnen som kunde vara aktuella har kunnat identifieras i enstaka prov. I rapporterna diskuteras dock ofta frågan om kontaminering av provet med ämnen från något annat håll.

I Environment Agencys undersökning hittades bensen i lakvattnet från en bottenaska, trots att bensen inte kunde detekteras i askan. I lakvattnet från ett par prov hittades bisfenol-A i låga halter [8]. Inga allvarliga miljöstörande ämnen kunde hittas i lakvattnen från rökgasreningensresterna.

Av underlaget framgår att halterna överlag är låga. Om det ändå är angeläget att undersöka dem närmare behövs en systematisk undersökning, ämne för ämne.

---

<sup>6</sup> DEHP eller di-(2-etylhexyl)ftalat är reproduktionstoxisk och vissa PAH är cancerframkallande.

## 6 Långlivade organiska miljögifter

När man lyfter fram organiska ämnen i miljösammanhang menas oftast dioxiner och andra toxiska föroreningar (de s k POP:s), d v s halerade ämnen som dioxiner och furan (PCDD/F), PCB, HCB och bekämpningsmedel. Dessa och de polynukleära eller polycykliska aromatiska kolväten (PAH) undersöks ofta i s k riktade analyser.

För överskådlighetens skull brukar man använda aggregerade storheter för varje kategori av ämnen:

- Summakoncentrationen av flera ämnen i samma grupp, som de s k EPA 16, med 7 cancerframkallande PAH och 9 övriga PAH.
- TCDD-ekvivalenter, eller s k TEQ, för att ge ett tal för alla kongener i en kategori av ämnen. Det finns flera skalor, med Eadon och I-TEQ i litteratur som är äldre än några år, t ex Ahlgren och Marklund [13] och WHO-TEQ i nyare rapporter. Syftet är att relatera giftigheten hos blandningen till det giftigaste ämnet genom att vikta halterna. En summakoncentration på ca 100 ng/kg kan då komma att uttryckas som 5 ng/kg TEQ med kunskap om de olika kongeners verkliga koncentration. Systemet har använts länge för PCDD/F men även PCB brukar nu redovisas som TEQ snarare än totalhalt.

### Från mycket till lite: kg, g, mg, µg, ng och pg

Då analysresultat redovisas för koncentrationer av ämnen väljs den enhet som klarast återger uppgiftens precision. Utöver antalet signifikanta siffror väljs den presentation som ger bästa läsbarheten. Emellertid, när många ämnen diskuteras i samma text innebär detta ett jonglerande mellan olika multiplar av enheten kg/kg eller g/g som försvårar jämförelser. I denna PM väljer vi att referera en koncentration till kilogram aska, motsvarande uppgifterna för halterna av grundämnena. Därefter följer valet av multipel för täljaren i haltangivelsen, g, mg eller ännu mindre multiplar, analysresultatet.

Uppgifterna i text blir svårlästa om halterna varierar mellan proven med flera tiopotenser för samma ämne. För att underlätta jämförelser väljer vi att använda enheten ng/kg för dioxiner och furaner, mg/kg för PAH.

Dioxiner och furaner brukar emellertid redovisas i vetenskaplig litteratur per gram material, t ex ng/g. För att underlätta för läsaren lämnas här en översättningsnyckel mellan enheterna.

$$1 \mu\text{g/g} = 1 \text{ mg/kg} = 1\,000 \mu\text{g/kg} = 1 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ ng/g} = 1 \mu\text{g/kg} = 1\,000 \text{ ng/kg} = 1 \text{ ppb}$$

$$1 \text{ pg/g} = 1 \text{ ng/kg} = 1 \text{ ppt}$$

Eftersom PCDD/PCDF har varit i fokus för uppmärksamheten kring förbränningsprocesser finns det ett visst dataunderlag från avfallsförbränningen, med halter på upp till ett tiotal eller ett fåtal tiotals ng/kg för bottenaskor från avfallsförbränningen och 100 till 2 000 ng/kg i flygaskor eller rökgasreningsrester:

- I en RVF-undersökning har deras halt i flygaska och rökgasreningsrester funnits ligga i intervallet 140 till 18 000 ng/kg I-TEQ, att jämföra med bottenaskornas ca 30 ng/kg I-TEQ [13]. Förnyade analyser i underlagsrapporten [14] till Naturvårdsverket kartläggning av oavsiktliga källor till dioxiner [15] ger jämförbara värden<sup>7</sup>.
- I Dåva-projektet ligger dioxinhalten i de två proven bottenaska på samma nivå, 18 och 34 ng/kg I-TEQ [4]
- En undersökning 2002 av dioxinhalten i bottenaskor och rökgasreningsrester (fem månadsprov vid alla 11 brittiska anläggningar) gav ett medelvärde på ca 14,5 ng/kg I-TEQ för bottenaskorna och ca 1 000 ng/kg i rökgasreningsrester [16]. I Environment Agencys undersökning 2004 [8] var halterna i bottenaskor lägre än 14,5 ng/kg I-TEQ. I samma undersökning var halterna i rökgasreningsresterna 800 till 1 800 ng/kg.
- Medelvärdet i franska bottenaskor uppges vara ca 9 ng/kg I-TEQ [17]
- I en österrikisk rapport anges halten dioxiner och furaner till 1 – 56 ng/kg TEQ i bottenaskor från avfallsförbränning och till 1 000 – 4 000 ng/kg TEQ [18] i rökgasreningsrester
- En schweizisk uppföljning under tre månader i sju anläggningar gav värden på 1 – 10 ng/kg TEQ för fem av anläggningarna och 40 – 100 ng/kg för de två övriga anläggningarna [19]

För biobränslen är dataunderlaget inte lika omfattande:

- På uppdrag från Energimyndigheten har Umeå Universitet och SLU bestämt även dioxinhalten i flygaskor från biobränslen till 3 till 27 ng/kg<sup>8</sup> WHO-TEQ [13]. Flygaskan från en enstaka barkpanna håller en högre halt, upp till 500 ng/kg<sup>9</sup>. Här också är PCB-föreningars bidrag till giftigheten på WHO-TEQ skalan betydligt lägre än bidraget från PCDD/F.
- Bottenaskor och flygaskor från tre biobränsleanläggningar undersöktes i underlagsrapporten för kartläggningen, men resultat för alla proven låg i nivå med det för blankprovet, ca 20 ng/kg för dioxinerna [21], [22], varför inget kan sägas annat än halten är högst 20 ng/kg.
- I en dansk undersökning [23] var halten dioxin i bottenaskan från biobränsleeldade fjärrvärmeanläggningar i intervallet 0,03 till 1,4 ng/kg I-TEQ, i askan från vedspisar i intervallet 0,02 till 74 ng/kg I-TEQ. Undersökningar inom kartlägningsprojekt ger liknande resultat [14], [15].
- En österrikisk utredning anger halter på 6 – 10 ng/kg (totalhalt) i bioaskor [18]

<sup>7</sup> Halten PCB i två rökgasreningsrester bestämdes i två prover till 24 resp 52 ng/kg WHO-TEQ.

<sup>8</sup> Enheten anges som ng/kg i texten, men i tabellen där resultaten redovisas anges enheten som pg/kg.

<sup>9</sup> Se förgående fotnot.

I det internationella arbetet med inventering av dioxiner och furaner har UNEP<sup>10</sup>, FN:s miljöprogram, sammanställt en handbok för uppskattning av utsläppen av PCDD/F, den så kallade UNEP Toolkit [24]. Om inga mätdata föreligger rekommenderar UNEP att följande värden ur den vetenskapliga litteraturen används som schablonvärden för rökgasrester från anläggningar med modern rökgasreningsutrustning:

- 1 000 ng/kg i flygaska från avfallsförbränningsanläggningar
- 5 ng/kg i bottenaska från avfallsförbränningsanläggningar
- 4 000 ng/kg i flygaska från förbränningen av träavfall (otillräckliga uppgifter om bottenaska)
- 3 000 ng/kg i askor från förbränningen av biomassa i kraftvärmeverk (tillgängliga data tillåter inte differentiering mellan flygaska och bottenaska)

Värdena för avfallsförbränning i UNEP Toolkit förefaller stämma relativt väl överens med de kända nordiska värdena. Däremot förefaller UNEP Toolkits data om biomassa och träavfall vara väl höga i förhållande till de få data som finns i Norden. UNEP Toolkit sätter följande samman höga halt dioxin och furan med hög halt ”oförbränt kol”.

Dioxiner är inte vattenlösliga och kommer inte att diffundera (se t ex Ahlgren och Marklund, [13]) utom när de är bundna till mycket små partiklar. Detta bekräftas i tre undersökningar. Den ena är Dåva-projektet [4] där dioxin inte kunde bestämmas i lakvattnen från en väg byggd med bottenaska från avfallsförbränning. Den andra är en brittisk undersökning där man inte heller kunde finna dioxiner i lakvattnen från samma typ av askor på laboratoriet [25], [8]. Den tredje är en fransk undersökning av den faktiska utlakningen av dioxiner från bottenaska från avfallsförbränning i vägar. Inget av proven närmast asklagret hade någon halt som överskred bakgrundshalten, för dioxinhalter i aska på upp till 721 ng/kg<sup>11</sup> för en väg anlagd 1978 [17]. Emellertid finns uppgifter om att förekomsten av kompost i en askdeponi tycks öka mobiliteten för dioxiner enligt litteraturunderlaget till Ecke och Bjurström [26].

I en rapport till EC har förekomsten av dioxiner och furaner i luft, jord, vatten, växter och djur sammanställts för medlemsländerna [27]. Ur det tillgängliga men inte heltäckande underlaget bedöms bakgrundshalten i europeisk jord ligga i ett intervall från mindre än 1 ng/kg I-TEQ till 100 ng/kg I-TEQ. I en sammanställning publicerad av OSPAR<sup>12</sup> anges bakgrundshalten i jordbruksmiljö vara 2-5 ng/kg TEQ och i stadsmiljö tio gånger högre [28].

<sup>10</sup> UNEP, United Nations Environmental Program

<sup>11</sup> Dagens franska askor ligger snarare på ca 9 ng/kg I-TEQ [17]

<sup>12</sup> OSPAR, Oslo Convention for the Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic

Tillförsel genom aska och genom depositionen

Enligt OSPAR är atmosfäriska depositionen av PCDD/F från luft till mark 5 – 10 pg TEQ per m<sup>2</sup> och dygn i lantlig miljö och 30-40 pg TEQ per m<sup>2</sup> och dygn i stadsmiljö [28]. Över ett år innebär detta 1,8 till 3,65 ng/m<sup>2</sup> för lantlig miljö och 11 till 14,6 ng/m<sup>2</sup> för stadsmiljö.

Om bioaska med 20 ng/kg TEQ PCDD/F sprids i skogsmark, med en giva på 3 ton per hektar, innebär det ett tillskott på 6 ng/m<sup>2</sup> under en omloppstid, mellan 60 till 100 år. Depositionen från luften är under denna tidsperiod betydligt högre: med 5 – 10 pg TEQ per m<sup>2</sup> och dygn skulle det innebära 108 till 365 ng/m<sup>2</sup> under en omloppstid.

AEA Technology gjorde en bedömning av den risk som dioxin i bottenaskor utgör då de används som bundna material i vägbyggen [25]. Damning bedömdes utgöra den största risken, framför allt vid anläggandet och rivningen av en väg, men det dagliga intaget beräknades till ca 0,04 pg per kg kroppsvikt och dag, långt under det högsta tolererade dagliga intaget (TDI) på 2 pg per kg kroppsvikt och dag.

## 7 PAH

För PAH ligger summahalterna i askor på en högre nivå än TEQ-halterna för PCDD/F, men variationen är betydande:

- Pavasars anger PAH-halten i de bottenaskor från avfallsförbränning som han har undersökt till 0,16 – 19 mg/kg [3] och Johansson anger 0,5 till 3,6 mg/kg [11]. Halterna av PAH i Dåvaaskan är på samma nivå [4]
- Den schweiziska undersökningen av bottenaskor från avfallsförbränning visar på PAH-halter på 0,015 – 0,16 mg/kg [19]
- I Dåvaprojektet fanns inte PAH i mätbara koncentrationer i lakvattnen, varken i laboratoriet eller i fält (Lind m fl, 2005)
- För askan från pulvereldade pannan i Kalmar (rena trädbränslen) som har hög glödförlust eller TOC, 20-60 %, kan den ena undersökningen ge koncentrationer på ca 1 mg/kg [29] och den andra på 1 757 mg/kg [30]<sup>13</sup>.
- PAH-halterna i askan från en biobränsleeldad CFB som stabiliserats med mineraliska material var ca 70 mg/kg [11]
- Den österrikiska utredningen anger PAH-halter från 0,0016 mg/kg i bottenaska till 0,16 mg/kg i spärrfilteraska [18]

I litteraturen skrivs att organiskt material som humusämnen bidrar till att PAH sprids från askan. Ett snabbt nedslag i geoteknisk litteratur ger emellertid en antydning om att humusämnen kan fastlägga PAH vid oxidtytor. Det finns alltså motsägande uppgifter om växelverkan mellan humusliknande ämnen, PAH och mineraltytor. I examensarbetet fann Fuhrman inget samband mellan PAH-halten i den mineraliska resten och utlakningen av PAH [30].

De miljöstörande organiska ämnena PCDD/F och PAH finns i mycket låga koncentrationer, vilket dels ställer höga krav på provberednings- och analysförfarandet, dels medverkar till felkällor som förluster i hanteringen, kontaminering, interferenser (Marklund, 2006). Dioxiner m fl klorerade ämnen kan bestämmas i mycket låga koncentrationer med god noggrannhet. Analysen av andra som PAH och ftalater är känsligare och enligt Marklund skulle metodutveckling behövas.

---

<sup>13</sup> Detta värde på 1 757 mg/kg avviker tydligt från andra värden i undersökningen och bör bekräftas (Enell, 2006). Sarenbo uppger att halten PAH i denna pannas flygaska kan under vissa förhållanden uppgå till några hundratal mg/kg (Sarenbo, 2006)



## 8 Summering av informationen om organiska ämnen

Informationen i denna översikt kan summeras som följer:

- Det som är lakbart bland organiska ämnen är 10 – 2 000 mg/kg organiskt kol räknat som DOC. Lågmolekylära ämnen som organiska syror, fettsyror, alkaner m fl utgör en liten del av detta, och mer högmolekylära humusliknande ämnen en stor del. Dessa ämnen har betydelse för utlakningen av tungmetaller, framför allt koppar. Det som lakar ut bryts ner mikrobiologiskt ganska fort.
- Identifieringen och haltbestämningen av enskilda organiska ämnen har inte genomförts tillräckligt utförligt för att några säkra slutsatser skall kunna dras om halterna av utfasningsämnen eller riskminskningsämnen
- Halten av dioxiner och furaner (PCDD/F) i askor från avfallsförbränningen är jämförelsevis välkänd, men det finns en kunskapsbrist om innehållet i askor från andra bränslen. Dioxiner och furaner fastläggs i askor och sprids inte i någon större utsträckning från dessa.
- Kunskapsbristen är större vad gäller PAH, med stora variationer i de halter som rapporteras i litteraturen. De förefaller inte kunna spridas från askor i någon större utsträckning, men det finns inte mycket information att tillgå.

Det som inte utförts i denna sammanställning är en bedömning av de konsekvenser för människohälsan eller för miljön som askors innehåll av organiska ämnen medför. En sådan bedömning bör göras i en särskild utredning.

## 9 Referenser

### 9.1 Litteraturreferenser

- [1] Bjurström H; ”Syntes av delprogrammet ”Miljöriktig användning av askor” för 2002-2005”, Värmeforsk, Stockholm april 2006, rapport nr 972
- [2] Bjurström H och Suèr P; ”Vad är oförbränt?”, Värmeforsk, Stockholm januari 2006, rapport nr 951
- [3] Pavasars I; ”Characterisation of organic substances in waste materials under alkaline conditions”, doktorsavhandling vid Linköpings Universitet, Linköping maj 1999
- [4] 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
- [5] Laine-Ylijoki J, Kaartinen T, Syrjä J-J, Wahlström M, Oberender A, Bjerre Hansen J, Hjelmar O, Suèr P och Lyth M; ”Tests for DOC-leaching from waste materials”, Nordtest, 2005, teknisk rapport TR 582
- [6] Ferrari S; ”Chemische Charakterisierung des Kohlenstoffes in Rückständen von Müllverbrennungsanlagen: Methoden und Anwendungen”, doktorsavhandling vid Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1997, nr ETH 12
- [7] Quilici L; « Le carbone organique dans les mâchefers d’incinération d’ordures ménagères : extraction, structures et rôle sur l’environnement », doktorsavhandling vid Université du Sud Toulon-Var, Toulon 2001, sammanfattning på [www.sudoc.abes.fr](http://www.sudoc.abes.fr)
- [8] Environment Agency; ”Testing of residues from incineration of municipal solid waste”, Environment Agency, Bristol november 2004, rapport P1-494/SR2
- [9] Olsson S och Gustafsson J-P; ”Kopparformer i lakvatten från energiaskor”, Värmeforsk, Stockholm februari 2006, rapport nr 962
- [10] Kaibouchi S ; « Mâchefers d’incinération d’ordures ménagères : contribution à l’étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective », doktorsavhandling vid Institut National des Sciences Appliquées, Lyon oktober 2004
- [11] Johansson I; ”Characterisation of organic materials from incineration residues”, doktorsavhandling vid Örebro Universitet, Örebro april 2003
- [12] Kemikalieinspektionen; information om miljömålet ”Giftfri miljö” på nätplatsen [www.kemi.se](http://www.kemi.se)
- [13] Ahlgren N och Marklund S; ”Förbränning av avfall – En kunskapssammanställning om dioxiner”, Renhållningsverksföreningen, Malmö oktober 2001, rapport RVF 01:13
- [14] Bergqvist P-A, Tysklind M, Marklund S, Åberg A, Sundqvist K, Näslund M, Rosén I, Tsytsik P, Malmström H och Cato I; ”Kartläggning av utsläppskällor för oavsiktligt bildade ämnen: PCDD/F, PCB och HCB”, Umeå Universitet, Kemiska Institutionen, Umeå mars 2005, rapport MK2005:01 till Naturvårdsverket

- 
- [15] Naturvårdsverket; "Kartläggning av källor till oavsiktligt bildade ämnen – Rapport till regeringen 2005-03-31", Naturvårdsverket, Stockholm mars 2005, rapport nr 5462
- [16] Environment Agency; "Solid residues from municipal waste incinerators in England and Wales", Environment Agency, Bristol maj 2002
- [17] Brazillet C och Badreddine R; « Caractérisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères – Étude expérimentale de l'impact des dioxines sur l'environnement », INERIS, Verneuil-en-Halatte januari 2002, rapport nr DRC-02-25413/DESP-R0
- [18] Winter B, Szednyj I, Reisinger H, Böhmer S och Jahnsen T; "Abfallvermeidung und –verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich", Umweltbundesamt, Wien 2005, rapport REP-0003
- [19] Bouvier R, Wahl A, Dubois D, Ammann P och Guinand H; « Investigation sur la qualité du mâchefer de 7 usines suisses d'incinération de déchets 2004-2005 », Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern 2005, tillgänglig på [www.umwelt-schweiz.ch](http://www.umwelt-schweiz.ch)
- [20] Marklund S, Samuelsson R, Hedman B, Rudolfsson M, Olsson R och Burvall J; "Kartläggning av biobränsleaskors kvalite med avseende på olika bränslen och förbränningstekniker", Umeå Universitet, Inst för Miljökemi, Umeå 2005, preliminär rapport för projekt nr 20814-1 till Energimyndigheten
- [21] Johansson L; "Utsläpp av dioxiner, furaner, hexaklorbensen och PCB från småskalig pelletseldning, avtal nr 505 0405", SP, Borås mars 2005, rapport ETf 6042 till Naturvårdsverket, [www.naturvardsverket.se](http://www.naturvardsverket.se)
- [22] Johansson L; "Utsläpp av dioxiner, furaner, hexaklorbensen och PCB från biobränsleeldade fjärrvärmepannor, avtal nr 505 0406", SP, Borås mars 2005, rapport ETf 6043 till Naturvårdsverket, [www.naturvardsverket.se](http://www.naturvardsverket.se)
- [23] Hansen A B, Vikelsøe J, Avnskjold J och Johansen E; "Dioxin i bioaske – Dioxinmåleprogram 2001-2003 – Viden om kilder og emissioner", Danmarks Miljøundersøgelser, Miljøministeriet, Köpenhamn januari 2004, rapport nr 464
- [24] UNEP Chemicals; "Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases", United Nations Environment Programme, upplaga 2.1, Genève december 2005
- [25] Abbott J, Coleman P, Howlett L och Wheeler P; "Environmental and health risks associated with the use of processed incinerator bottom ash in road construction", AEA Technology Environment, Abingdon oktober 2003, rapport till BREWEB nr AEAT/ENV/R/0716
- [26] Ecke H och Bjurström H; "Evaluering av jordmånsbildande askbehandlingsprocess (EJA)", Värmeforsk, Stockholm mars 2005, rapport nr 913
- [27] Buckley-Golder D; "Compilation of EU dioxin exposure and health data", AEA Technology, rapport till EC DG Environment, Abingdon oktober 1999, rapport nr AEA/EEQC/0016, tillgänglig på Europeiska Kommissionens webbplats <http://ec.europa.eu/environment/dioxin/index.htm>
- [28] OSPAR Commission; "Dioxins", 2005 update, skrift nr 2005/152, tillgänglig från OSPAR kommissionens webbplats:

[http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00152\\_BD%20on%20dioxins.pdf](http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00152_BD%20on%20dioxins.pdf)

- [29] Holmberg S; "Sawdust combustion residues from a converted Wanderrost boiler – Composition, treatment, leaching properties and mineralogy", doktorsavhandling vid Göteborgs Universitet, Göteborg mars 2003
- [30] Fuhrman F; "Läkning av PAH ur askor", examensarbete vid Lunds Tekniska Högskola, Inst för Kemiteknik, Lund 2006

## **9.2 Telefonsamtal**

Enell A, Inst för kemiteknik, Lunds Tekniska Högskola; telefonsamtal maj 2006

Marklund S, Umeå Universitet, Inst för miljö kemi; telefonsamtal april 2006

Sarenbo S, Inst för biologi och miljövetenskap, Högskolan i Kalmar; telefonsamtal maj 2006

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeknisk 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](http://www.varmeforsk.se)

Beställning av trycksaker  
Fax 08-677 25 35