



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Nya metaller och metalloider i samhället

John Sternbeck och Per Östlund
B 1332
Stockholm, juni 1999

IVL

INSTITUTET FÖR VATTEN- OCH LUFTVÅRDSFORSKNING
SWEDISH ENVIRONMENTAL RESEARCH INSTITUTE

Organisation/Organization Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address Box 21060 100 31 Stockholm	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 08-729 15 00	Anslagsgivare för projektet/Project sponsor Elforsk, Naturvårdsverket, Vägverket
Rapportförfattare, author John Sternbeck, Per Östlund	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Nya metaller och metalloider i samhället / New metals and metalloids in the society	
Sammanfattning/Summary För 18 metaller och metalloider (Ag, As, Ba, Be, Bi, Ga, Ge, In, Li, Pd, Pt, Sb, Se, Ta, Te, Ti, Tl, och V) beskrivs och analyseras: 1 en kort sammanfattning av geokemiska och toxiska egenskaper 2 nuvarande årlig svensk konsumtion samt trender 3 de mängdmässigt viktigaste användningsområdena 4 förekomst och möjlighet till återvinning 5 hur metallerna uppträder i avfallsledet 6 vilka produkter, processer och verksamheter som är mest kritiska för spridning av dessa metaller till ekosystemen 7 betydelsen av fossila bränslen för metallernas omsättning i Sverige, och slutligen 8 en jämförelse av de avsiktliga flödena med de oavsiktliga (kol och olja) samt med de naturliga flödena i ekosystemen.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område, näringsgren eller vattendrag/Keywords metaller, emissioner, materialflöden, konsumtion, tidstrender, återvinning, avfall, kol, antimon, platina, palladium, selen, indium, tellur, silver; vismut metals, emissions, material flows, consumption, time trends, recycling, waste, coal, antimony, platinum, selenium, tellurium, bismuth	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B 1332	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm fax: 08-31 85 16, e-mail: publicationservice@ivl.se	

Förord

IVL har i flera projekt studerat vilka produkter och processer som leder till spridning av metaller, t.ex. Hg, Cr och Ni, till miljön. Föreliggande projekt har syftat till att belysa användningen av ett antal sällan diskuterade metaller i samhället, samt analysera om denna användning kan innebära risker för miljön. Projektet har finansierats av Elforsk, Vägverket och Naturvårdsverket. Projektledare har i tur och ordning varit Per Östlund och John Sternbeck, som tillsammans med Gunnar Hovsenius (Elforsk), Anders Sellner (Vägverket) och Kjell Johansson (Naturvårdsverket) utgjort projektets styrgrupp.

Ett stort tack riktas till de kollegor på IVL som har bidragit med kunskap inom olika områden. Vi vill också tacka de som bidragit med prov för analys: Camilla Spännar och Cecilia Öman på IVL, Stockholm Vatten, Uppsala Energi, Umeå Energi, Norrköping Miljö och Energi, Renova, och VA-verket i Mjölby.

Innehållsförteckning

1.	Abstract	5
2.	Sammanfattning	7
2.1	Bakgrund.....	7
2.2	Målsättning	9
2.3	Övergripande resultat.....	10
3.	Tillgång och hantering av underlagsmaterial	12
3.1	Konsumtion och produktion	12
3.2	Emissioner	14
3.3	Datagenerering - "screening"	18
3.4	Kol och olja.....	21
3.5	Vittring.....	22
4.	Resultat och diskussion.....	25
4.1	Materialkonsumtion och nya tillämpningar	25
4.2	Avfall och återvinning	26
4.3	Analysresultat och bakgrundshalter	29
4.4	Energi- och trafiksektorn: generellt	35
4.5	Miljöeffekter	39
4.6	Platina	45
4.7	Palladium	51
4.8	Silver	56
4.9	Tallium.....	60
4.10	Selen	64
4.11	Tellur	70
4.12	Antimon	74
4.13	Arsenik.....	85
4.14	Vismut.....	90
4.15	Gallium	94
4.16	Indium.....	98
4.17	Germanium	102
4.18	Vanadin.....	105
4.19	Litium	109
4.20	Beryllium	112
4.21	Barium	115
4.22	Titan	119
4.23	Tantal	120
5.	Slutsatser	123
5.1	Förslag till åtgärder och fortsatt forskning.....	128
6.	Referenser	129

Figurförteckning

Figur 1. Preliminär värdering av den relativa betydelsen av konsumtion, vittring och kol som källor till metaller i Sverige.	11
Figur 2. BNP-viktad konsumtion av basmetaller i Sverige och USA mellan 1969 och 1990.	14
Figur 3. Sveriges konsumtion av basmetaller relativt hela världen resp. USA mellan 1969 och 1990.	14
Figur 4. Schematisering av en metalls livscykel.	15
Figur 5. A. Ackumulation av metall i teknosfären. B. Emission av metall över tiden.	17
Figur 6. A. Global nyproduktion av Pt. B. Total konsumtion av Pt i USA.	46
Figur 7. Halter av Pt i svensk mark.	50
Figur 8. A. Global produktion och konsumtion av Pd. B. Total konsumtion av Pd i USA.	52
Figur 9. Halter av Pd i svensk mark.	55
Figur 10. Global nyproduktion av silver.	57
Figur 11. Halter av Tl i svensk mark.	63
Figur 12. Global nyproduktion av selen.	65
Figur 13. Global nyproduktion av tellur.	71
Figur 14. Global nyproduktion av antimon.	75
Figur 15. Flödesschema för Sb i flamskyddsmedel.	80
Figur 16. Halter av Sb i svensk mark.	84
Figur 17. Global nyproduktion av arsenik.	86
Figur 18. Halter av As i svensk mark.	89
Figur 19. Global nyproduktion av vismut.	91
Figur 20. Halter av Bi i svensk mark.	93
Figur 21. Halter av Ga i svensk mark.	97
Figur 22. Global nyproduktion av indium.	99
Figur 23. Global nyproduktion av vanadin.	106
Figur 24. Halter av V i svensk mark.	109
Figur 25. Halter av Li i svensk mark.	112
Figur 26. Halter av Be i svensk mark.	115
Figur 27. Konsumtionen av metaller enligt USA-analogi respektive Produktregistret.	123
Figur 28. Total metalltillförsel från konsumtion och från kol och olja i Sverige.	125
Figur 29. Jämförelse mellan vittring och flodtransport som mått på naturliga flöden	126
Figur 30. Metallflöden orsakade av konsumtion och av kemisk vittring i Sverige.	127

Tabellförteckning

Tabell 1. Beräknad vittring och uppmätt flodtransport av Cd, Cu och Zn.	23
Tabell 2. Beräknad vittringshastighet och uppmätt lakningshastighet av normal svensk åkermark av Cd, Cu och Zn.	24
Tabell 3. Referenshalter samt inom projektet utförda analyser på olika recipientmaterial och avfallsprodukter.	30-35
Tabell 4. Bakgrundshalter i naturliga vatten samt egna analyser av lakvatten och rökgaskondensat.	34
Tabell 5. Kokpunkter för olika metaller, metallklorider och metalloxider.	36
Tabell 6. Smältpunkter för olika metaller, metallklorider och metalloxider.	37
Tabell 7. Exempel på emissionsfaktorer för metaller från vägtrafik.	38
Tabell 8. Metallernas uppträdande i akvatiska miljöer.	41
Tabell 9. Klassificering av metaller enligt några system som kombinerar miljöfarlighet och hälsofarlighet.	44
Tabell 10. De huvudsakliga användningsområdena för Pt.	47
Tabell 11. De huvudsakliga användningsområdena för Pd.	53
Tabell 12. De huvudsakliga användningsområdena för Ag globalt.	57
Tabell 13. De huvudsakliga användningsområdena för Ag i USA.	57
Tabell 14. Svensk import av silver i kemikalier år 1997 enligt Produktregistret.	58
Tabell 15. De huvudsakliga användningsområdena för Se.	66
Tabell 16. Tillförsel till Sverige av Se i kemikalier år 1997 enligt Produktregistret.	66
Tabell 17. Preliminära uppskattningar av emission av Se från några källor i Sverige.	69
Tabell 18. Huvudsakliga användningsområden av Te.	71
Tabell 19. De dominerande användningsområdena för Sb i USA och Nederländerna.	76
Tabell 20. Svensk import av Sb i kemikalier enligt Produktregistret.	76
Tabell 21. Preliminära uppskattningar av emission av Sb från några källor i Sverige.	83
Tabell 22. De dominerande användningsområdena för As i USA.	86
Tabell 23. Svensk import av As i kemikalier enligt Produktregistret.	87
Tabell 24. De dominerande användningsområdena för Bi i USA	91
Tabell 25. Konsumtionen av In fördelad på de primära användningsområdena.	99
Tabell 26. Konsumtionen av V i USA fördelad på de primära användningsområdena.	106
Tabell 27. Svensk import av V i kemikalier enligt Produktregistret.	107
Tabell 28. Konsumtionen av Li fördelad på de primära användningsområdena.	110
Tabell 29. Svensk import av Li i kemikalier enligt Produktregistret.	111
Tabell 30. Svensk import av Ba i kemikalier enligt Produktregistret.	116
Tabell 31. Svensk import av Ti i kemikalier enligt Produktregistret.	119
Tabell 32. Svensk import av Ta i kemikalier enligt Produktregistret.	121

NYA METALLER OCH METALLOIDER I SAMHÄLLET

1. Abstract

Nästan alla metaller och metalloider i det periodiska systemet används i samhället, inom bl.a. elektronik, legeringar, ytbehandling, byggmaterial, glas, plast, katalysatorer och medicin. Så länge återvinning inte sker till 100% kommer denna användning att leda till att metaller ackumuleras i samhället, och en risk föreligger att de sprids till ekosystemen. För att kunna minimera ackumulation och spridning krävs kunskap om var metallerna förekommer, vilka funktioner de har, vilka mängder som omsätts och hur de uppträder i avfallsledet. I Sverige har detta studerats för t.ex. Cd, Pb, Zn, Hg, Cr och Ni.

Det har på flera håll uppmärksammats att andra metaller än de ovan nämnda blir allt vanligare i produkter med stor spridning i samhället, men att såväl miljöeffekter som flöden i samhället i stort sett är okända för ett stort antal metaller (t.ex. Hedemalm et al., 1995; Naturvårdsverket, 1995; Kretsloppsdelegationen, 1996, 1997). Målsättningen med föreliggande studie är att för 18 metaller och metalloider¹ (Ag, As, Ba, Be, Bi, Ga, Ge, In, Li, Pd, Pt, Sb, Se, Ta, Te, Ti, Tl, och V) analysera och redovisa:

- en kort sammanfattning av geokemiska och toxiska egenskaper
- nuvarande årlig svensk konsumtion samt trender
- de mängdmässigt viktigaste användningsområdena
- förekomst och möjlighet till återvinning
- hur metallerna uppträder i avfallsledet
- vilka produkter, processer och verksamheter som är mest kritiska för spridning av dessa metaller till ekosystemen
- betydelsen av fossila bränslen för metallernas omsättning i Sverige, och slutligen
- en jämförelse av de avsiktliga flödena med de oavsiktliga (kol och olja) samt med de naturliga flödena i ekosystemen.

Vid sammanvägning av ovanstående faktorer kan en högriskgrupp utskiljas som omfattar Ag, Bi, In, Pd, Pt, Sb, Se och Te. För dessa metaller anser vi det mest angeläget att öka återvinningen, att kvantifiera emissioner genom experimentella studier, att förbättra kunskapen om uppträdande i produkter och i avfallsledet samt att förbättra kunskapsunderlaget för uppträdande och effekter i miljön.

¹ Selen är varken metall eller halvmetall, men för enkelhets skull benämns alla ämnen metaller.

New metals and metalloids in society

Most existing metal and metalloids are used in the society, e.g. in electronics, alloys, surface coatings, building materials, glass, plastics, catalysts and medicine. In the absence of 100% recycling, this use will lead to the accumulation of metals in society, and this poses a risk of metal emission to the ecosystems. Knowledge concerning the detailed use of metals, the amounts used and their occurrence in the waste stage is essential in order to minimize accumulation and emission. In Sweden, this has previously been investigated for, e.g. Cd, Pb, Zn, Hg, Cr and Ni.

Over the recent years, it has become apparent that other metals than the above-mentioned are becoming increasingly common in products that are used in everyday life. However, both environmental effects and the flow in society are largely unknown for a large number of metals. The objectives of this project is to analyse and describe, for 18 metals or metalloids (Ag, As, Ba, Be, Bi, Ga, Ge, In, Li, Pd, Pt, Sb, Se, Ta, Te, Ti, Tl, and V), the following subjects:

- a brief overview of toxicological and geochemical properties
- the present Swedish consumption and time trends
- the quantitatively most important uses
- the importance of fossil fuels for the cycling of these metals in Sweden
- the occurrence in the waste stage
- the emission pathways from society to the ecosystems
- possibility to and presence of recycling, and finally
- a comparison of the intentional flows with the unintentional flows (fossil fuels) and the natural flows in the ecosystems.

When all these factors are considered, a high-risk group may be identified consisting of Ag, Bi, In, Pd, Pt, Sb, Se and Te. For these metals, we consider it most important to increase the recycling ratio, to quantify emissions through experimental studies, to improve the knowledge on their occurrence in products and in the waste stage, and to improve the knowledge on their distribution and possible effects in the environment.

2. Sammanfattning

Föreliggande rapport är uppdelad i kapitel som skall kunna läsas oberoende av varandra, men där de inledande kapitlen hanterar frågor som är gemensamma för alla metaller. I detta kapitel (2) diskuteras bakgrund och motiv till studien och övergripande resultat summeras. Källor till de faktauppgifter som presenteras här anges inte alltid, men återfinns i andra delar av rapporten, framförallt i kapitel 4. I kapitel 3 diskuteras dataunderlaget, framförallt avseende trender och mängder av metallkonsumtion, framtagning av nya data, emission, betydelsen av fossila bränslen samt naturliga flöden. För att kunna beskriva flöden av metaller, framförallt avseende konsumtion- och avfallsledet, krävs kunskap om de övergripande materialflödena i samhället. Exempel på dessa samt på avfallshantering och återvinning ges mycket översiktligt i kapitel 4.1-4.2. I kapitel 4.3 redovisas de nya data vi genererat och i kapitel 4.4 diskuteras energi- och trafiksektorns generella betydelse för de aktuella metallerna. Möjligheten att utvärdera metallernas eventuella miljöeffekter diskuteras i kapitel 4.5. Varje metall diskuteras individuellt under kapitel 4.6-4.23 och en kort syntes om varje metall avslutar resp. metallkapitel. Övergripande slutsatser samt behov av åtgärder och fortsatta studier redovisas slutligen i kapitel 5.

2.1 Bakgrund

Det är alltför väl känt att människans användning av många metaller orsakat spridning av dessa till ekosystemen och att hälsa och miljö påverkats. Till exempel har halterna av Cd, Hg och Pb ökat i svensk åkerjord (t.ex. Johnsson, 1995). Ett stort antal sjöar har för höga halter av Hg i rovfisk, t.ex. gädda. Halterna av Cd ökar i många grödor och en kronisk påverkan av Cd på vissa organismer anses råda i ett antal svenska sjöar (KEMI, 1998). Detta är bara några få exempel. Till följd av att användningen av bl.a. Cd, Hg och Pb reglerats, och att effektivare reningstekniker utvecklats, kan vi nu se att halterna i miljön i vissa fall sjunker (t.ex. Rühling et al., 1996; Östlund et al., 1998). Kunskap om var metallerna används, vilka funktioner de har, vilka mängder som omsätts och hur de uppträder i avfallsledet är förutsättningar för att kunna minska risken för metallackumulation i samhället, och för att kunna minska risken för att metaller som redan ackumulerats i samhället sprids till ekosystemen. I Sverige har detta studerats för ett antal metaller, t.ex. Cd (Flyhammar, 1995), Pb (Hedemalm, 1994), Zn (Landner och Lindeström, 1996), Hg (KEMI, 1997) och Cr och Ni (Anderberg et al., 1989; KEMI, 1995a).

Det har dock uppmärksammats att ett stort antal andra metaller blir allt vanligare inom olika sektorer av samhället (Hedemalm et al., 1995; Naturvårdsverket, 1995; Kretsloppsdelegationen, 1996, 1997; Sternbeck, 1998). Den tekniska utvecklingen i samhället

leder till en ständig förändring av sammansättningen på de produkter som omger oss och nya produkter introduceras. Många metaller vilka förekommer som spårämnen i naturliga material har erhållit en central funktion i diverse tekniska produkter. Vid framställning, under användande och efter kassering av produkter kan dessa metaller frigöras och på sikt utgöra en belastning för ekosystemen.

För de flesta av dessa “nya metaller” är kunskapen mycket begränsad vad avser vilka mängder som används, hur de används, emissionsvägar, eventuella effekter på hälsa eller miljö och möjlighet till återvinning. Det har konstaterats att halterna av vissa nya metaller i miljön redan är antropogent påverkade. I lokal skala sprids bl.a. Pt, Sb och Ba från vägtrafiken. I atmosfären råder även en storskalig antropogen påverkan av Sb. Halterna av Ag i atmosfären anses påverkade av gruvindustrin och avfallsförbränning. Det har också konstaterats att flyktiga föreningar av bl.a. Se, Sb, Te och Bi bildas i avfallsdeponier och vid rötning av reningsverksslam. Det finns många andra exempel som visar på att de naturliga kretsloppen är eller riskerar att bli störda för ett stort antal nya metaller. Det är inte klart om detta kan ge upphov till effekter på hälsa och miljö eftersom kunskap om bioackumulation, toxicitet och naturligt uppträdande ofta är mycket begränsad för dessa metaller.

Flera faktorer är av betydelse vid en värdering av de risker som är förknippade med användandet av metaller i samhället:

- Metallernas kemiska och toxiska egenskaper. De kemiska egenskaperna har betydelse för vilken eller vilka delar av naturen, t.ex. atmosfär, jord, eller vatten, som kommer att exponeras för metallen. De kemiska och geokemiska egenskaperna reglerar även uppehållstiden av en metall i ett naturligt media. Dessutom påverkas metallers toxicitet i hög grad av i vilken kemisk förekomstform de föreligger.
- Metallernas användningsområden och de mängder som förbrukas. En livscykelanalys för respektive produkt skulle kunna användas för att avgöra när och eventuellt i vilken omfattning som metallerna kan emitteras. För många produkter är avfallsledet betydande för emission av metaller. Vid förändrade konsumtionsmönster av metaller kan därför förändrade emissioner uppstå med lång fördröjning.
- Om emissionsfaktorer är kända kan antropogena emissioner till ekosystemen uppskattas. Dessa emissioner bör relateras till de naturliga emissioner av metallen som orsakas av exempelvis vittring och vulkanutbrott. För närvarande finns ingen riktäckande studie över vittringshastigheter av spårmetaller i Sverige.

2.2 Målsättning

Det föreligger ett stort behov av mer kunskap om de antropogena flödena av "nya metaller" i Sverige. Målsättningen med denna rapport är att ge ett underlag för riskbedömning av den antropogena konsumtionen av 18 metaller (Ag, As, Ba, Be, Bi, Ga, Ge, In, Li, Pd, Pt, Sb, Se, Ta, Te, Ti, Tl, och V). Metallerna är valda för att de initialt ansågs uppfylla två eller flera av följande kriterier: (1) ökande användning i samhället, (2) används i nya tillämpningar, (3) deras flöden i samhället är dåligt kända, (4) toxiska egenskaper, och (5) sällan diskuteras i miljösammanhang. Förutom metallerna i denna rapport finns många andra metaller som uppfyller två eller flera av kriterierna ovan och som sällan diskuteras i Sverige. Eftersom konsumtion och omsättning av flertalet av dessa metaller ökat är studien inriktad på nuvarande och framtida konsumtion, och endast i mindre omfattning diskuteras eventuella effekter av metallmängder som tidigare ackumulerats i samhället. I rapporten analyseras och redovisas:

- en kort sammanfattning av geokemiska och toxiska egenskaper
- nuvarande årlig global och svensk konsumtion samt trender
- sammanställning av de viktigaste användningsområdena
- förekomst och möjlighet till återvinning
- hur metallerna uppträder i avfallsledet
- vilka produkter, processer och verksamheter som är mest kritiska för spridning av dessa metaller till ekosystemen
- betydelsen av fossila bränslen för metallernas omsättning i Sverige, och slutligen
- en jämförelse av de avsiktliga flödena med de oavsiktliga (kol och olja) samt med de naturliga flödena i ekosystemen.

Kunskapsunderlaget för dessa metaller, ur ovan nämnda aspekter, är mycket begränsat och arbetet har delvis varit av iterativ karaktär: de metaller som under arbetets gång framstått vara av störst miljörelevans har behandlats mer utförligt. Därför är denna rapport ett försök till prioriteringsgrund för vilka metaller som bör studeras noggrannare i Sverige, t.ex. genom miljöövervakning och genom förekomst i avfallsledet. Möjligheten att diskutera hur metallerna förekommer i avfallsledet begränsas av bristen på information om de aktuella metallerna. Därför har ett mindre antal prover som är representativa för avfallsledet analyserats med avseende på metallerna.

Användning av metaller är inte bara förknippat med direkt miljöpåverkan i form av att ekosystemen kan exponeras för höga metallhalter. En väsentlig miljöpåverkan är relaterad till nyframställning av metall från malm, vilket ger lokala effekter i brytningsområdet, emission av t.ex. CO₂, SO₂ och stoft från smältverken, samt hög energiförbrukning. Denna studie är dock begränsad till de direkta effekterna av metaller.

2.3 Övergripande resultat

För många metaller är den offentliga svenska statistiken över import och konsumtion av begränsad omfattning, bl.a. eftersom metaller till stor del importeras i produkter. Mycket arbete har därför ägnats åt att uppskatta hur och i vilken form som metallerna används. En uppskattning görs även av det naturliga flödet av de aktuella metallerna i Sverige, till följd av vittring. Dessa uppskattningar är mycket preliminära och är inte direkt jämförbara med de uppgifter om årlig konsumtion som redovisas, utan bör jämföras med emissionsdata från teknosfären. Uppskattningar av antropogena emissioner ges dock bara fragmentariskt på grund av det ofullständiga kunskapsunderlaget. Vi anser ändå att uppskattningar av naturliga flöden är nödvändigt för att ge perspektiv på antropogena mängder och flöden.

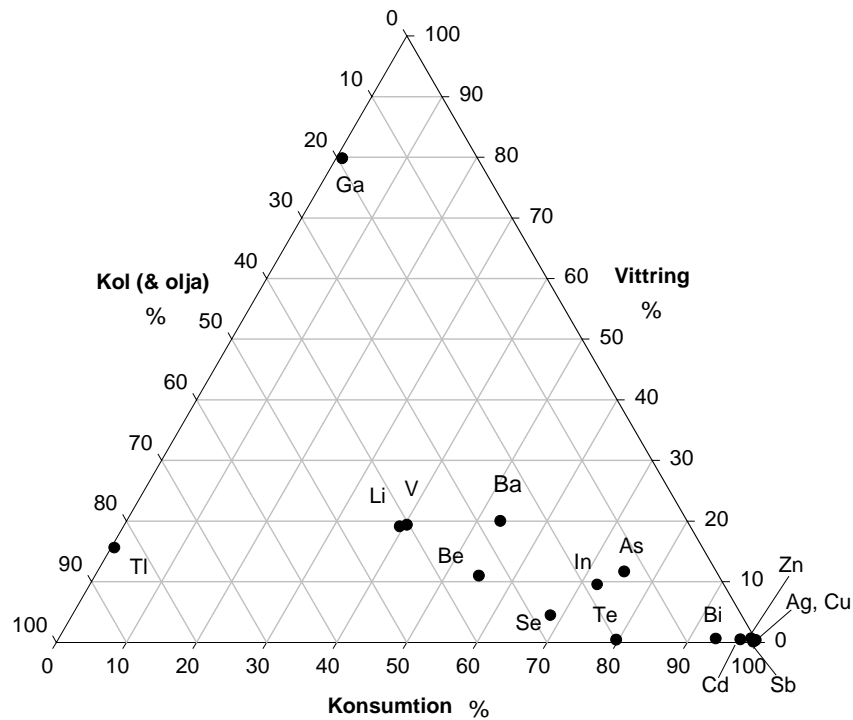
I figur 1 jämförs den årliga konsumtionen av metaller med tillförseln via kol och via vittring. Diagrammet är konstruerat så att varje punkt definieras av den relativa betydelsen av konsumtion, kol och vittring. Summan av dessa utgör 100%. Exempelvis är den årliga tillförseln av V fördelad enligt: vittring 20%; kol och olja 40%; konsumtion 40%. Positionen av många metaller i detta diagram är mycket preliminär, eftersom dataunderlaget är begränsat (se kapitlet 4.6-4.23). Uppskattningarna av Ge, Pd och Pt i kol är så osäkra att vi utelämnat dem från figuren. Det är dock sannolikt att konsumtionen helt dominerar tillförseln av Pd och Pt till Sverige, och det är även känt att kol är en betydande spridningskälla av Ge. Som jämförelse visas också några "traditionella" tungmetaller. Diagrammet är inte avsett som en riskklassificering av metallerna eftersom många aspekter saknas, t.ex. toxicitet, exponeringsvägar, återvinningsgrad.

För åtminstone åtta av de studerade metallerna har den globala konsumtionen ökat markant under det senaste 10-20 åren (Ag, In, Pd, Pt, Sb, Se, Te och V). Den ökade konsumtionen av Sb, In och i viss mån Pd är beroende av elektronikbranschens expansion, medan ökningen av Te och V framförallt är beroende av stålbranschen och ökningen av Pt och Pd framförallt beror på användningen av katalysatorer. Troligen har elektronikbranschens expansion även orsakat en ökad konsumtion av Ga och Ge.

Konsumtionen av Sb, Ba och Ti är större än 1000 ton/år. I relation till naturlig förekomst samt potentiell toxicitet utgör Sb det största hotet av dessa tre "hög-volymermetaller". Återvinningsgraden av Sb är lägre än 20% och flera betydande emissionskällor är identifierade, t.ex. vägtrafik och avfallsförbränning. Arsenik, Bi och ev. Li är de metaller som har mest dissipativ användning, dvs där spridning under användarledet är betydande. För Ag, Sb, Se, Te, V, Pd och Pt så sker spridning både i avfallsledet och i användarledet. För övriga metaller torde spridningsrisken vara störst i avfallsledet.

Återvinningsgraden av dessa metaller är generellt låg i Sverige (och utomlands) vilket kan bero på flera faktorer, t.ex.: relativt små mängder och osäkerhet om var metallerna förekommer; ekonomiska drivkrafter låga eftersom metallerna ofta förekommer i låga koncentrationer och mängder; avfallshanteringen styrs av andra faktorer; tekniska

problem. I vissa fall är dock återvinningsgraden mycket hög. Exempel på detta är Sb i blylegeringar och V i höglegerat stål. Platina och Pd återvinns både från elektronik och katalysatorer men återvinningsgraden borde kunna öka om insamlingen blir mer effektiv.



Figur 1. Preliminär värdering av den relativa betydelsen av konsumtion, vittring och kol som källor till metaller i Sverige. I de fall där olja är betydelsefull för metalltillförseln har detta inkluderats i värdet för kol. Konsumtionen är uppskattad som 3.5% av USAs konsumtion. Även kol och framförallt vittring är första uppskattningar och det verkliga läget av vissa metaller, särskilt de som förekommer centralt i diagrammet är därför osäkert.

3. Tillgång och hantering av underlagsmaterial

Eftersom flertalet metaller som diskuteras i denna studie sällan diskuteras i miljö-sammanhang och är relativt ovanliga i naturen har mycket arbete ägnats åt litteratursökning och flera databaser har använts. Av denna anledning diskuteras tillgång och hantering av dataunderlaget i detta kapitel.

3.1 Konsumtion och produktion

Globalt gäller följande ekvation:

$$\text{konsumtion} = \text{nyproduktion} + \text{återcirkulering} \pm \text{lagerförändringar}. \quad (1)$$

Uppgifter om lagerförändringar redovisas inte så ofta men för t.ex. ädelmetaller saknar de vanligen betydelse (Johnson Matthey, 1997). Uppgifter om global produktion kan variera ca 10-30% mellan olika källor, vilket delvis kan bero på en osäkerhet huruvida återcirkulerade metaller är redovisade. Graden av återcirkulering varierar mellan olika metaller och är ofta betingad av ett ekonomiskt intresse, som t.ex. för ädelmetaller. För många metaller redovisar vi trender i den globala nyproduktionen. Dessa uppgifter inkluderar alltså inte sekundär produktion av återvunnet material, och är därför ett mått på nytillförseln av metaller till samhället.

Uppgifter om årlig import och konsumtion av de studerade metallerna i Sverige har visat sig vara svåra att ta fram, vilket också tidigare studier betonat (KEMI, 1991a; Hedemalm et al., 1995; Palm, 1995; Gartz och Nylén, 1996). En av svårigheterna ligger i att kemiska ämnen importerar både som råvara, halvfabrikat och i färdig produkt. Av detta och av andra skäl är det av stor betydelse att identifiera i vilka typer av produkter som metallerna förekommer.

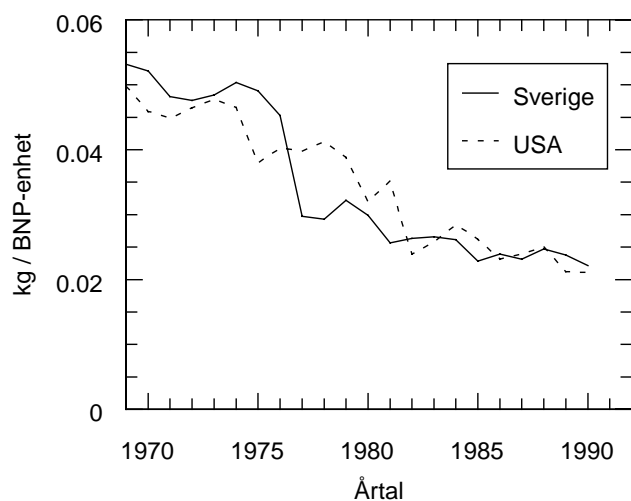
Kemikalieinspektionens produktregister (härefter benämnt Produktregistret) redovisar import och inhemsk produktion av kemiska ämnen. I Produktregistret ingår ämnen som är anmälningspliktiga, men om ämnet ingår i en vara (hel- eller halvfabrikat) är det inte anmälningspliktigt. Till exempel är halvledarmaterial anmälningspliktigt som kemikalie men inte som färdig och funktionsduglig halvledare. Produktregistret är inte helt tillgängligt p.g.a. av att de måste följa både offentlighetsprincipen och sekretesslagen. Därför offentliggörs inga mängder om produkten används vid färre än tre platser. Vidare anges mängder ofta i stora intervall och mängder mindre än 0.5 ton rapporteras ofta som noll! Statistiska Centralbyråns, SCB, uppgifter går generellt inte att använda för dessa metaller. Artiklar som är upptagna i SCBs statistik måste ha ett eget tulltaxeringsnummer. De flesta metaller som behandlas i denna rapport saknar detta och sannolikt

sker dessutom import till stor del i färdiga eller halv-färdiga produkter. Innehållet av dessa metaller i produkter är vanligen okänt och kan sannolikt variera stort.

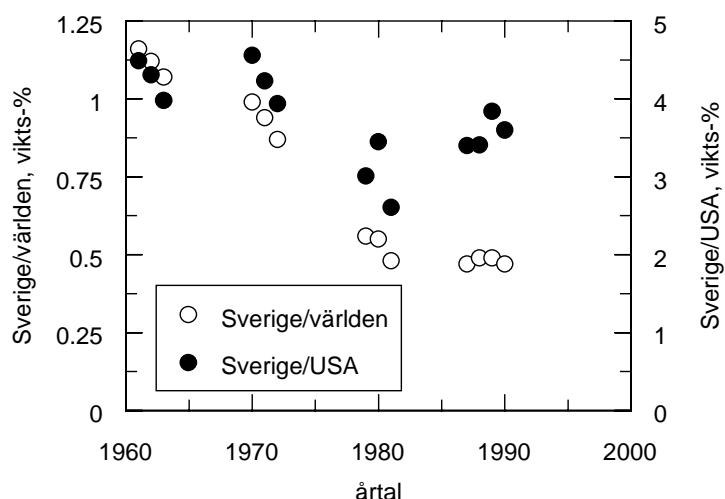
Vad gäller inhemsk produktion av nya metaller, som biprodukter vid exempelvis Fe och Cu framställning, saknas offentliga uppgifter. Rimligen har vissa av de företag som konsumerar eller producerar metaller statistik över detta. Dessa uppgifter har vi dock inte lyckats få tillgång till. Jernkontoret, som är ett branschorgan för stålindustrin, uppger sig inte heller ha information om konsumtionen av legeringsmetaller.

Konsumtion av metaller i ett land har för t.ex. Cu och Zn visats starkt korrelerad till BNP (Världsbanken, 1995; Naturvårdsverket, 1996a; Landner och Lindeström, 1996). Som framgår av figur 2 skiljer sig konsumtionen av metaller (figuren visar summan av Cu, Ni, Zn, Pb, Fe, Mn, Sn, P och Al) per BNP-enhet i Sverige och USA väldigt lite. Eftersom den Geologiska Undersökningen i USA (USGS) har omfattande statistik för konsumtionen av ett stort antal metaller i USA har vi, som komplement till en undersökning av den svenska marknaden, uppskattat Sveriges konsumtion genom att vikta deras data mot BNP.

Figur 3 visar att Sveriges konsumtion av ovanstående metaller utgjort 3-4.5 vikts-% av USAs konsumtion under perioden 1969-1990. Detta överensstämmer väl med BNP-förhållandet mellan dessa nationer under 1992-1994 (SCB, 1997a) och vi har därför valt att vikta USAs konsumtion av metaller under 1995-1997 med en faktor 0.035. Som exempel på metodens tillförlitlighet kan nämnas att den svenska konsumtionen av Pb år 1992 uppskattades till ca 35 000 ton (Hedemalm, 1994) medan USA-analogin för 1992 ger 43 500 ton. En annan metod som kan användas för att grovt uppskatta den svenska materialkonsumtionen är att anta att den motsvarar 1% av den globala konsumtionen (t.ex. Hedemalm, 1994; Sternbeck, 1998). Enligt figur 3 torde denna approximation för närvarande innebära en överskattning, åtminstone för basmetallerna. För ett flertal metaller visar vi hur den globala nyproduktionen förändrats över tiden. Även om nyproduktionen ökat väldigt snabbt för vissa metaller så behöver ökningen av den svenska konsumtionen av dessa metaller inte vara lika markant, eftersom Sveriges andel av den globala konsumtionen sjunkit på senare år (Figur 3).



Figur 2. BNP-viktad konsumtion av basmetaller i Sverige och USA mellan 1969 och 1990 (efter Världsbanken, 1995).

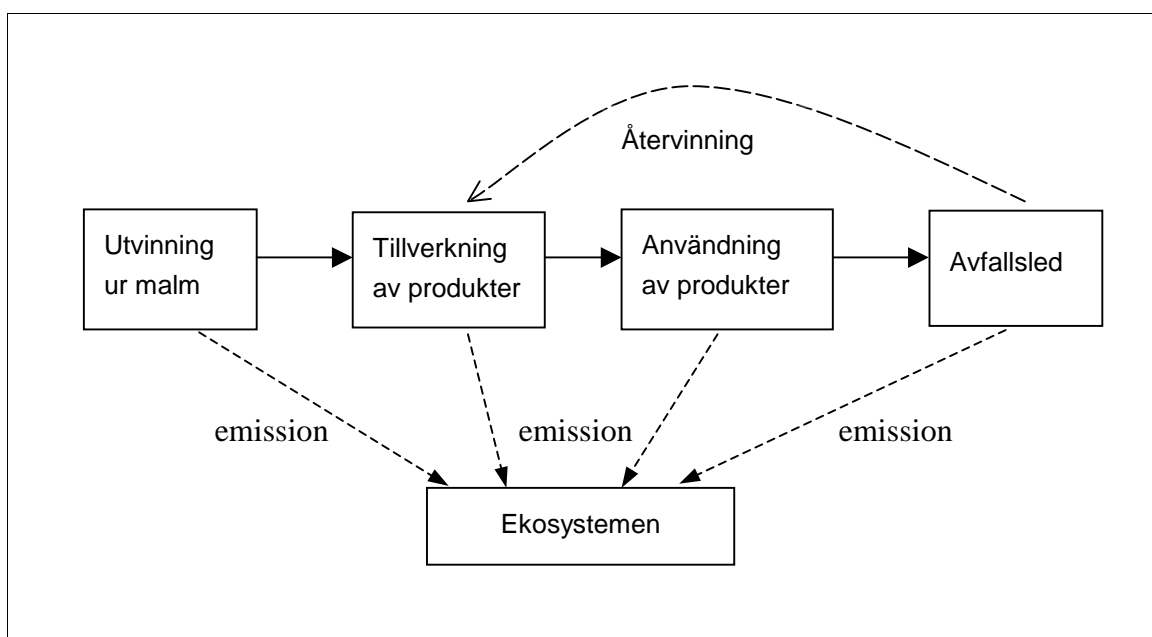


Figur 3. Sveriges konsumtion av basmetaller relativt hela världen resp. USA mellan 1969 och 1990 (efter Världsbanken, 1995). Trenderna förklaras med att den globala konsumtionen ungefär fördubblats under perioden, emedan konsumtionen i Sverige och i USA inte förändrats nämnvärt.

3.2 Emissioner

Ett av syftena med denna studie är att identifiera, och om möjligt kvantifiera, troliga emissionsvägar för nya metaller från teknosfären till ekosystemen. Denna kunskap är viktig för att kunna inrikta emissionsbegränsande åtgärder till de områden där de gör störst effekt. Emission kan ske under tillverkning och användning samt i avfallsledet av

varje produkt där metallen ingår, samt inte minst vid brytning och upparbetning av den ursprungliga malmen. I figur 4 illustreras en metalls livscykel förenklat. Eftersom föreliggande rapport är fokuserad på användning och avfallshantering av metaller kommer framförallt de två sista stegen i livscykeln att diskuteras. Därmed inte sagt att dessa är av större betydelse för metallernas spridning till ekosystemen. Möjliga emissionsvägar diskuteras för varje metall i kapitel 4.6-4.23. När de huvudsakliga emissionsvägarna identifierats kan mätprogram utformas för att förbättra precisionen av de uppskattade emissionerna. I detta kapitel diskuteras emission av metaller ur ett generellt perspektiv.



Figur 4. Schematisering av en metalls livscykel. Föreliggande studie hanterar huvudsakligen användnings- och avfallsledet samt återvinning.

Såväl antropogena som naturliga emissioner av metaller är ofta svåra att uppskatta med någon högre säkerhet (se t.ex. Palm, 1995; Finnveden, 1996; Skeaff och Dubreuil, 1997). Inom EMEP har en del uppgifter sammanställts om metallemission till atmosfären för vissa industriella processer (EMEP/CORINAIR, 1996). Uppgifterna omfattar dock huvudsakligen de "vanliga" metallerna (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se och Zn). Det har också visats att värdet på emissionsfaktorer, t.ex. vid metallproduktion i smältverk, kan skilja sig mångfaldigt mellan olika litteraturkällor även om värdena representerar samma tidsperiod, d.v.s. kan förutsättas ha likartad reningsteknik (Skeaff och Dubreuil, 1997). Detta exemplifierar problemet med att emissionsfaktorer för metaller inte alltid kan överföras från ett system till ett annat. För emission i användarledet, särskilt för mer ovanliga metaller, är underlaget mycket begränsat även om vissa exempel finns på t.ex. emissionsfaktorer från biltrafik (se kapitel 4.4).

Emissionsfaktorernas storlek beror på hur begreppet emission definieras. Vid t.ex. CO₂-produktion från förbränning av organiskt material är definition av emission otvetydig eftersom CO₂ är flyktig och huvudsakligen förekommer i en form (som gas). Emission av CO₂ sker dessutom direkt. För metaller är definition av emission mer komplex p.g.a.:

- Metaller spridning drivs inte bara av metallernas eller produkternas egna egenskaper utan även av den omgivande miljöns (t.ex. pH, hydrologi).
- Spridning av metaller från produkter är ofta en långsam process, vilket innebär att emission och effekter av en viss metallmängd kan vara förskjuten långt fram i tiden.
- Metaller emitteras till olika recipienter: atmosfär, vatten, sediment och mark. Transport av metaller mellan dessa recipienter sker genom naturliga processer, t.ex. diffusion, advektion, volatilisering samt bildning och upplösning av partiklar. Hur de metaller vi diskuterar i denna rapport transporteras i naturen är till stor del okänt.

Den praktiska livslängden för produkter där dessa metaller ingår varierar stort mellan olika användningsområden. I stora byggnadskonstruktioner är livslängden kanske 50-100 år eller mer, medan t.ex. rakblad når avfallsledet inom några månader. I det första exemplet är risken för emission avsevärd under användarledet, t.ex. genom korrosion, medan avfallsledet torde vara mer betydande för det andra exemplet. Emission (E) i användarledet kan dock som en första approximation antas vara proportionell mot den totala mängden² (M, ton) av den aktuella metallen i en viss produkt:

$$E = f \times M \text{ (ton år}^{-1}\text{)}, \quad (2)$$

och där emissionsfaktorn (f) anges som en hastighetskoefficient (t.ex. år⁻¹ eller % år⁻¹).

För att reducera emissioner i avfallsledet anläggs deponier där avfall placeras direkt eller efter förbehandling såsom avfallsförbränning. För flertalet metaller innebär för-bränning att metallerna koncentreras i askor och rökgasreningsprodukter, även om mindre mängder emitteras direkt. Även från deponier sker dock emissioner till luft, mark och vatten och metallemission från en deponi kan som en första ansats antas vara proportionell mot mängden av denna metall i deponin. Under dessa antaganden kan alltså emission från en deponi också beskrivas med ekvation 2, där M är den totala deponerade mängden av en metall. Med tiden kan alltså ansemliga metallmängder byggas upp i både användar- och avfallsledet. I användarledet kommer mängden (M) växa till med ett värde som motsvarar den årliga konsumtionen (K, ton/år) av metallen inom det aktuella användningsområdet, och emissionen (E) kommer att tära på den ackumulerade mängden. Om konsumtionen är konstant över tiden så är det för avfallsledet rimligt att anta att den totala deponerade mängden tillväxer med ett värde som

² Ibland kan det dock vara mer korrekt att relatera metallemission till yta än till massa, t.ex. vid korrosion.

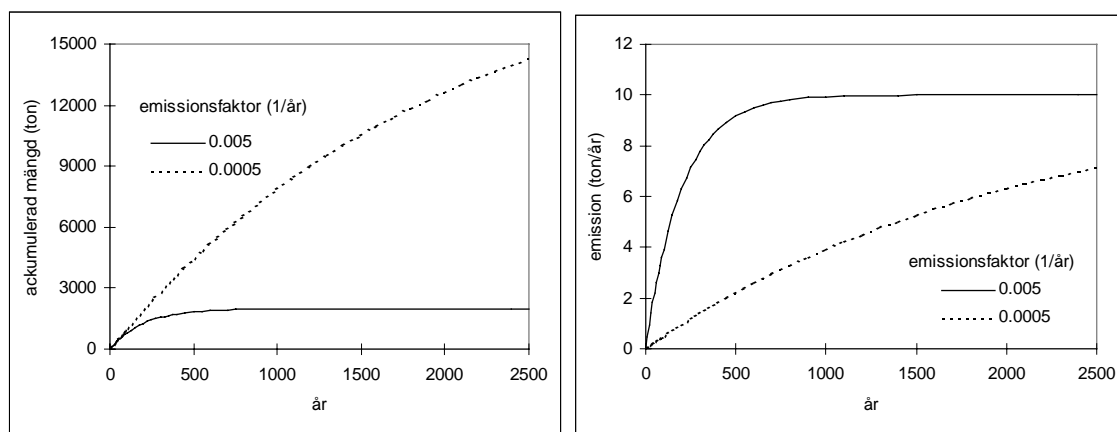
motsvarar den årliga konsumtionen, och att emission från deponin på lång sikt motverkar ackumulation i avfallsledet. I användarledet och avfallsledet kommer metall att ackumuleras över tiden (t) enligt:

$$M(t) = K/f \times (1 - e^{-f \times t}), \quad (3)$$

om mängden M är noll vid tiden noll. Emissionshastigheten kommer att öka med tiden enligt

$$E(t) = K \times (1 - e^{-f \times t}). \quad (4)$$

I figur 5 illustreras ovanstående med två hypotetiska fall där konsumtionen är 10 ton/år och emissionsfaktorerna är 5×10^{-3} resp. $5 \times 10^{-4} \text{ år}^{-1}$. Även om dessa fall både är förenklade och hypotetiska så illustrerar de att metallackumulation (Figur 5A) är ett långsiktigt problem. Det framgår att även om emissionen kan betraktas som låg på kort sikt så innebär upplagringen av metall i användar- eller avfallsledet att den årliga emissionen på lång sikt riskerar att bli lika stor som den årliga konsumtionen (Figur 5B). Hur fort detta går beror av emissionsfaktorns storlek. Det enda sättet att med bibehållen konsumtion minska metallackumulation och risken för omfattande men fördröjd emission är att öka återvinningen. Sekundär metallproduktion har dessutom oftast betydligt mindre miljöpåverkan än produktion från malm (tex. energiåtgång och SO_2 utsläpp).



Figur 5 A. Upplagring av metall i teknosfären under antagandet att konsumtionen är 10 ton/år och att emission sker med en hastighet av 5×10^{-3} resp. $5 \times 10^{-4} \text{ år}^{-1}$. B. Emissionshastigheten från den upplagrade metallmängden. Exemplet kan gälla upplagring i både användar- och avfallsledet. I båda graferna förutsätts att den årliga tillförseln är i steady-state med konsumtionen samt att emissionen är direkt proportionell mot en ackumulerade metallmängden.

3.3 Datagenerering - "screening"

Eftersom det under projektets gång visat sig råda stor brist på data av de aktuella metallernas halter i olika material (t.ex. produkter, bränslen, avfall och naturliga material) har vi inom projektet låtit analysera en mindre mängd prov. Att analysera halten av de aktuella metallerna i alla de produkter där de kan tänkas ingå är ett oändligt projekt (t.ex. elektroniska komponenter, byggmaterial, bildäck, bromsbelägg och plast). Som ett en indikator på metallflöden i samhället valde vi att analysera askor från avfallsförbränning. Eftersom stora metallmängder omsätts vid denna process kan det även utgöra en källa till metaller i atmosfären. Detta gäller även för förbränning av kol och möjligen för biobränsle. Därför har även askor från förbränning av kol och biobränsle analyserats.

Askor och övrigt avfall deponeras till stor del i Sverige och det föreligger en risk att metaller kan spridas från deponier i skadliga koncentrationer. Av hushållavfallet har det uppskattats att 45% deponeras och av industriavfallet ca 90% (NUTEK, 1994). Som en indikator av detta har lakvatten och slam från uppsamlingsbassänger från tre deponier analyserats. Som en första kontroll av om det idag sker spridning av dessa metaller till ekosystemen har reningsverksslam och sediment analyserats. För att identifiera metallspridning från fordonstrafiken har vi analyserat ett slam från en sedimentationsbassäng för vägdragvatten. De analyserade proven samt analysmetoderna beskrivs kort i det följande.

3.3.1 Avfallsförbränning

Slagg och flygaska från Boländernas anläggning i Uppsala samt från Ålidshemsverket i Umeå har analyserats. Vid anläggningen i Uppsala var 18% industriavfall och resterande framförallt hushållsavfall och i Umeå ingick enbart hushållsavfall (RVF, 1997). Industriavfall är en mycket heterogen grupp och det prov vi analyserat representerar självklart inte hela denna grupp. Från Tageneverket i Göteborg, där industriavfall utgör ca 35% (RVF, 1997), har flygaska blandad med slam från rökgasrening samt orenat rökgaskondensat analyserats.

3.3.2 Kol och biobränsle

Bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska från kolförbränning (med ca 10% gummi) i rosterpanna har analyserats (Norrköping Miljö och Energi). Vid denna anläggning genereras årligen ca 5700 ton bottenaska, 3200 ton cyklonaska och 2100 ton filteraska och ca 420 GWh produceras varav 350 GWh härstammar från kolet (Hindersson, 1997). Den totala energiproduktionen från kol i Sverige är 31 TWh/år (NUTEK, 1997). Om man antar att metallerna i askan framförallt härrör från kolet kan den totala årliga tillförseln av metaller med kol till Sverige uppskattas som 88 gånger den mängd metaller som askorna i denna anläggning innehåller.

Från Norrköping Miljö och Energi har vi även analyserat en bottenaska och en elfilteraska från förbränning av skogsavfall som exempel på biobränsle. Så länge biobränslet växt i Sverige utgör det ingen nettotillförsel av metaller. Dock kan en omfattande användning av biobränsle leda till ökad återcirkulering av metaller och därmed längre uppehållstid i ekosystemen, särskilt vid askåterföring. Även om de uppskalningar vi gör för kolaskor är baserade på alldeles för få prov så kan de styrkas genom att halterna är jämförbara med litteraturdata. För biobränsle är detta inte möjligt eftersom vi knappast funnit några litteraturdata över halter av de aktuella metallerna i biobränsle. Olika typer av biobränsle förefaller dessutom ha vitt skilda halter av Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, och troligen även av metallerna som diskuteras i denna studie (Nordin, 1994; Johnsson, 1995). Därför anser vi inte ens att en mycket grov uppskalning bör göras utifrån dessa biobränsleaskor.

3.3.3 Läckage från deponier

Vid IVL pågår för närvarande en studie av metaller och organiska miljögifter i lakvatten från avfallsdeponier (Öman och Wennberg, 1997; Öman et al., in prep.). Inom detta program har vi valt ut tre anläggningar där lakvatten och slam från sedimentationsbassänger analyserats. Dessa prover är alltså tagna innan reningssteget och motsvarar inte vad som emitteras direkt till ekosystemen.

De huvudsakliga avfallsslagen vid respektive anläggning är:

Deponi 1: industriavfall, byggavfall, aska och hushållsavfall;

Deponi 2: framförallt industriavfall, inget hushållsavfall

Deponi 3: kolaskor, slam, brännbart, hushållsavfall, industriavfall.

3.3.4 Fordonstrafik

Endast ett prov har analyserats. Provet är taget från ett magasin vid Eugeniattunneln, Stockholm, som används för passiv rening av trafikpåverkat dagvatten innan det når recipienten (Brunnsviken). Tillrinningsområdet belastas av i storleksordningen 110 000 bilar per dygn och 68 miljoner fordonskilometer per år (Stockholm Vatten, 1997). Omkring 25 500 kg torrs substans sedimenterade i Eugeniattunnelns dagvattenmagasin under ett år (Stockholm Vatten, 1997). Utifrån denna information, en uppskattad reningseffektivitet om 75 % (efter Stockholm Vatten, 1997) samt de halter vi uppmätt kan vi uppskatta emissionsfaktorer från biltrafik (se kap. 4.4). Endast metaller som är tydligt förhöjda jämfört med bakgrundshalter har använts. Detta synsätt är mycket förenklat eftersom vi bortser från andra källor till magasinet, t.ex. nederbörd och erosion. Det begränsade dräneringsområdet och den mycket höga trafikbelastningen rättfärdigar i viss mån denna förenkling. Stockholm Vatten studerar magasinets effekt på rening av Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, och ett antal organiska miljögifter. Det kan även nämnas att halterna av dessa mer traditionella metaller inte är nämnvärt högre i detta slam än i sediment från centrala Stockholm (Östlund et al., 1998).

3.3.5 Reningsverk och sediment

Slam från reningsverk i Stockholm och Mjölby har analyserats. Alla tre verken i Stockholm ingår och dessa belastas även av industrier och dagvatten, medan verket i Mjölby inte tar emot dagvatten. Dessa reningsverk har delvis valts för att det tidigare visats att Henriksdal och Bromma är reningsverk som tar emot mycket Ag per person, medan Mjölby tar emot små mängder Ag per person (Naturvårdsverket, 1997a). Loudden är minst industribelastad av de tre reningsverken i Stockholm (Lars Alvin, Stockholm Vatten, pers. komm.). Den enda deponin som är ansluten i Stockholm är Sofielundstippen, till Henriksdal.

Som en första ansats för att se om halterna av dessa metaller är antropogent påverkade i de akvatiska ekosystemen har vi valt att analysera fyra sjösediment. Sediment från Årstaviken i Stockholm är representant för en generellt starkt påverkad miljö (Östlund et al., 1998). Detta område förefaller inte vara påverkat av punktkällor såsom t.ex. en viss industri men däremot mynnar dagvattenrör i området och naturligtvis är sedimenten påverkade av den totala verksamheten som pågår i en stad av Stockholms storlek. Från denna station har prov på tre djup analyserats, motsvarande ungefär år 1940, 1970 och 1995. För att uppskatta en mer storskalig diffus spridning har vi analyserat ett ytsediment (ungefär 1995) från Bornsjön, söder om Stockholm, som kan vara påverkad av atmosfärisk deposition men som inte är direkt påverkad av verksamheten i en tätort. Halterna av t.ex. Cd, Pb och Zn i sedimenten i denna sjö är endast måttligt påverkade (Östlund och Palm, 1998).

3.3.6 Analysmetodik

Möjligheten att analysera flera av de metaller som diskuteras i denna studie har ökat betydligt under de senaste åren. Det är dock definitivt inte att betrakta som rutinanalyser och det är svårt att finna certifierade referensmaterial för många av metallerna. Det är väl känt att analys av t.ex. In, Pd, Pt och Te är svårt (t.ex. Hall et al., 1990; Orians och Boyle, 1993; Halliday et al., 1998; Helmers et al., 1998). Mer arbete med utvärdering av referensmaterial för dessa metaller vore önskvärt men har inte kunnat inrymmas i detta projekt. Följande referensmaterial användes: askor - NIST 1633b; sediment - GSD-7 och GBW 10; slam - BCR 144. Dessa referensmaterial är dock bara undantagsvis certifierade för de "nya" metaller som diskuteras i denna rapport. Analyserna är utförda med ICP-AES, ICP-MS eller högupplösande ICP-MS vid SGAB Analys i Luleå.

Vid ICP-MS analys kan ett problem vara att huvudisotopen av ett visst spårämne har samma masstal som ett vanligare ämne eller metalloxid, vilket ger upphov till interferenser. Dessa problem är generellt mindre då högupplösande ICP-MS används. Dessutom analyseras flera isotoper av varje metall och det inbördes förhållandet mellan dessa indikerar om interferensproblem föreligger. Detta var bl.a. uppenbart för Pd men eftersom tre Pd isotoper stämde väl överens inbördes, efter korrektion för interferenser, torde kvaliteten på dessa resultat ändå vara god.

I askorna analyserades de flesta metallerna efter upplösning i LiBO_2 -smälta. För As och Ge upplöstes proven i HNO_3 och för Pt, Pd och Rh i HCl/HNO_3 (3:1).

Sediment och reningsverksslam upplöstes enligt följande:

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) i mikrovågsugn (As, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Li, Pb, Tl och Zn)

HCl/HNO_3 (3:1) (Ag, Bi, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, och Te)

LiBO_2 -smälta (övriga element).

3.4 Kol och olja

Globalt är energisektorn en av de mest betydande antropogena metallkällorna (t.ex. Nriagu och Pacyna, 1988) framförallt p.g.a. koleldningen. Till Sverige importerades år 1996 3.9×10^6 ton stenkol och koks och 18×10^6 ton olja (NUTEK, 1997). På längre sikt har sveriges kolkonsumtion avtagit. Oljekonsumtionen minskade markant kring 1980 men har därefter långsamt stigit (NUTEK, 1997). Utvinning av energi och värme från biobränslen (inkluderar även vissa typer av avfall) har ökat sedan 1980. Trädbränsle svarar för en stor del av ökningen även om den största energimängden fortfarande härrör från massaindustrins avfall (NUTEK, 1997). Drygt 2×10^6 ton trädbränsle (räknat som torrsvikt) användes år 1996.

Tillförseln av metaller genom import av kol och olja har uppskattats. Det måste betonas att en viss osäkerhet är behäftad med de koncentrationsdata som används. Vi har endast i vissa fall funnit analyser av de aktuella metallerna i det kol och den olja som importerar till Sverige och litteraturkällorna visar ofta att metallinnehållet varierar med kolets eller oljans ursprung. Bland annat har vi använt en databas över metallhalter i nordamerikanskt kol som omfattar mer än 2600 prov (USGS, 1997b). USGS uppger dock att osäkerhet föreligger avseende analyskvalitet av vissa spårmetaller och i förekommande fall har vi inte använt data. Metallmängderna från kol beräknas även utifrån de analyser vi gjort på svenska kolaskor (kapitel 3.3). Trots osäkerheterna anser vi att de stora mängder kol och olja som förbrukas i Sverige motiverar en jämförelse med övriga metallkällor. Vi har inte kunnat finna information om metallhalter i koks men gör antagandet att halterna är desamma som i stenkol. Emission av metaller från förbränning av kol och olja är normalt kontrollerade i Sverige idag genom rökgasreningsteknik. De flesta metallerna anrikas i askorna som huvudsakligen deponeras men i viss utsträckning används i samhället (ca 20-25%, Hinderson, 1997). Exempel på användningsområden är fyllnadsmaterial vid t.ex. vägbyggen, som täckningsmaterial för avfall och vid tillverkning av Cefyll (Hinderson, 1997).

3.5 Vittring

Metaller frigörs ständigt från berggrund och mark genom vittring. Dessa metaller tas upp i växande biomassa men transporteras också vidare till sjöar och slutligen till havet via floder. Vid bedömning av eventuella miljökonsekvenser till följd av antropogen metallanvändning är det därför relevant att jämföra dessa mängder med vad som naturligt omsätts i akvatiska miljöer i Sverige. För att erhålla jämförbara storheter måste dock de ackumulerade metallmängderna i teknosfären multipliceras med emissionsfaktorer, vilket är en osäker process i det nuvarande kunskapsläget (se kap. 3.2). Det måste också betonas att vittring och antropogen emission inte är helt jämförbara eftersom

- (1) vittringstillskottet är spritt relativt homogent över sveriges yta emedan antropogena utsläpp kan vara mycket lokala, och
- (2) antropogena metaller kan ha en annorlunda biotillgänglighet än de metaller som frigörs genom vittring.

Vi har valt att uppskatta vittringstillskottet av metaller i Sverige genom att vikta vittringshastigheten av Ca, för vilken data finns publicerade, mot metallkoncentrationer i mark. Med vittring avses här endast kemisk vittring, vilket är den process som producerar biotillgängliga metaller. Vittringshastigheten av Ca och Mg har för svensk skogsmark beräknats till 0.06-0.4 g/m²/år och 0.035-0.2 g/m²/år, respektive (Olsson et al., 1993). Skogsmark utgör ca 55% av sveriges yta (SCB, 1997a) och om dessa vittringshastigheter antas gälla även för all obebyggd mark (ca 4×10¹¹ m²) frigörs årligen 24-160 kton Ca och 14-80 kton Mg genom vittring. Dessa kemiska vittringshastigheter är något lägre än vad som beräknats som genomsnitt för de stora kontinenterna (se Schlesinger, 1991), vilket är rimligt med tanke på att Sverige domineras av långsamt vittrande kristallin berggrund.

Fysikalisk vittring är mycket betydelsefull för materialtransport men torde inte nämnvärt öka den biotillgängliga mängden metaller och försummas därför här. Under det mycket förenklade antagandet att spårmetaller frigörs genom samma vittringsprocesser som Ca kan härmed vittringshastigheter för dessa metaller enkelt uppskattas³. Kalcium är vanligen den mest lättvittrade metallen i förhållande till koncentrationen i berggrunden (Schlesinger, 1991) eftersom Ca i mindre utsträckning än många andra metaller anrikas i fasta vittringsprodukter, t.ex. lermineral, eller tas upp i biomassa. Den metod vi använder torde därför representera en övre gräns för vittringshastigheten av spårmetaller. I viss mån kompenseras detta av att många spårmetaller även vittrar från sulfidmalmer och gruvavfall.

³ Den svenska berggrunden domineras av silikatmineral och vittring av dessa mineral styr frisättningen av t.ex. Ca, Na och Mg. Många spårmetaller förekommer dock till stor del i andra mineral än dessa, t.ex. i oxid och sulfidmineral vars vittringsegenskaper skiljer sig från silikatmineralens.

Metallkoncentrationer i mark är oftast tagna från SGUs rikstäckande geokemiska karteringar, och representerar områden som inte är specifikt kontaminerade av mänsklig aktivitet. Analyserna är utförda på prov tagna från C-horisonten i morän (ca 0.8m djup) och före analys är material grövre än 60 µm borttaget. Medianvärden är använda och vid viktningen har vi använt median halten av Ca i svensk mark (exkl. kalkområden) vilken är ca 1.5 vikts-%.

För att uppskatta kvalitén i denna vittringsuppskattning har vi för varje metall beräknat den totala utförseln från Sverige via floder. Dessa beräkningar baseras på halter i svenska sötvatten (Naturvårdsverket, 1999a; Tabell 4) samt total vattenföring från Sverige (HELCOM, 1996). Vittring och flodtransport kan förväntas stämma överens om (1) vittring är den huvudsakliga källan av metaller till floder; (2) metallerna endast i ringa grad fastläggs i terrester miljö genom t.ex. utfällning i fasta vittringsprodukter; och (3) långväga atmosfärstransport är av ringa betydelse. Vi har även jämfört vittringsmetoden på två sätt med oberoende data för Cd, Cu och Zn. I dessa beräkningar har medelhalt av Cd, Cu och Zn tagits från en sammanställning om metaller i svensk mark (Johnsson, 1995).

1. Årlig vittring av Cd, Cu och Zn i det svenska dräneringsområdet till Bottenviken ($115 \times 10^3 \text{ km}^2$) resp. Bottenhavet ($180 \times 10^3 \text{ km}^2$) har beräknats och jämförs med årlig svensk flodtransport av Cd, Cu och Zn till dessa havsområden (enligt HELCOM, 1993). Dessa områden har valts därför att atmosfärtillförsel av metaller är avsevärt lägre än i södra Sverige (Rühling et al., 1996) och områdena är generellt sett mindre antropogent påverkade. Resultaten framgår av Tabell 1 och överensstämmelsen är särskilt god för Cd. Generellt är beräknad vittring något lägre än flodtransport vilket kan bero på antropogen påverkan på flodtransporten.

Tabell 1. Jämförelse av beräknad vittring och uppmätt flodtransport (HELCOM, 1993) av Cd, Cu och Zn (ton/år).

	Bottenviken		Bottenhavet	
	Beräknad vittring	Flodtransport	Beräknad vittring	Flodtransport
Cd	0.09-0.61	0.36	0.16-1	1
Cu	7-46	61	11-73	150
Zn	27-180	300	43-290	800

2. Beräknade vittringshastigheter av Cd, Cu och Zn jämförs med lakningshastigheter i svensk normal åkerjord (Johnsson, 1995). Resultaten visas i Tabell 2 och även här är

överensstämmelsen god med beräknade värden något lägre än uppmätta.

Tabell 2. Jämförelse av beräknad vittringshastighet och uppmätt lakningshastighet av normal svensk åkermark av Cd, Cu och Zn (g/ha/år).

	Beräknad vittringshastighet	Uppmätt lakningshastighet
Cd	0.009-0.06	0.06
Cu	0.6-4.0	4.3
Zn	2.4-16	7.5

Jämförelserna är inte helt korrekta eftersom metaller, efter frisättning genom vittring, till viss del fastläggs i t.ex. lermineral eller sjösediment och eftersom koncentrationer uppmätta i floder kan vara antropogent påverkade samt delvis härrör från atmosfärisk deposition. Dessa faktorer har inbördes motsatt effekt på jämförelsen. I båda fallen ovan är överensstämmelsen dock mycket god, vilket indikerar att detta sätt att uppskatta vittring av spårmetaller ger värden i rätt storleksordning.

4. Resultat och diskussion

4.1 Materialkonsumtion och nya tillämpningar

För vissa av metallerna redovisas deras användningsområden i % av den totala konsumtionen. Normalt saknas sådana uppgifter för den svenska marknaden och kan inte heller sammanställas ur befintliga statistiska uppgifter eftersom metallerna till stor del följer produktströmmar (kapitel 3.1). De uppgifter om användningsområden som vi redovisar är naturligtvis ungefärliga och uppgifterna kan skilja sig mellan olika källor och framförallt mellan olika tidsperioder. Skillnaderna beror även på att t.ex. USGS redovisar konsumtionsuppgifter, medan metallgrossister (t.ex. Johnson Matthey) redovisar till vilken bransch som metallerna säljs. Exempelvis är andelen Pd som går till elektronikbranschen betydligt högre i Japan än i Europa och USA. De elektroniska produkter som tillverkas i Japan exporteras ju sedan till bl.a. Europa och vid importen registreras inte innehållet av Pd. Med den globalisering som sker av våra konsumtionsmönster är det möjligt att uppdelning i användningsområden globalt är mest representativt för Sverige.

Utvecklingen inom elektronikområdet är snabb och många metaller som tidigare saknat eller haft begränsad teknisk användning används nu i produkter med allmän spridning. Detta har bl.a. uppmärksammats genom en rapport som delvis diskuterar förekomsten av spårmetaller i elektroniska produkter (Hedemalm et al., 1995). Författarna menar att rhenium och transuranerna är de enda metaller som *inte* förefaller användas inom elektroniken. Dock används exempelvis transuranen americium i brandvarnare.

Metaller förekommer ofta specifikt i vissa elektronikkomponenter men halterna kan variera stort och i många fall har inte ens tillverkarna kunskap om de ingående materialens sammansättning (Kretsloppsdelegationen, 1996). Därför kan metallmängderna i elektroniska produkter inte uppskattas med försäljningsstatistik av elektroniska produkter. Som kommer att framgå är dock elektronikbranschens expansion en viktig orsak till den ökade globala konsumtionen av vissa metaller.

Antalet persondatorer i samhället har ökat kraftigt under 1990-talet och den årliga försäljningen uppgavs för några år sedan till 600 000-700 000 (Naturvårdsverket, 1995; Technoworld, 1997). Kretskorten i dessa består av stort antal olika komponenter och innehåller de flesta existerande metallerna (Hedemalm et al., 1995). Kretskorten i datorer utgjorde år 1991 ca 10 % av totala mängden (i m²) kretskort som tillfördes Sverige årligen (Hedemalm et al., 1995). Exakt vilka metallmängder som ingår i kretskorten är dock inte känt och varierar sannolikt över tiden, även om ett stickprov analyserades av Bergendahl och Hedemalm (1994).

Stålindustrin konsumerar stora mängder legeringsmetaller. Enligt en rapport från Metallforskningsinstitutet (Gartz och Nylén, 1996) råder för närvarande en trend med ökande halter legeringsmetaller i rostfritt stål och lägre halter i stål för konstruktion och verktyg.

Inom bilindustrin används också stora metallmängder och biltrafiken är en viktig källa till metallemission (kapitel 4.4). Även om detta inte är en ny företeelse så har det prognostiserats att trafikintensiteten kommer att öka i Sverige (Trafikverken, 1997) och vissa nya metaller förekommer också i denna bransch, t.ex. platinagruppens metaller och elektronikassocierade metaller.

Plaster innehåller en rad tillsatser, bl.a. metaller (KEMI, 1995b). Konsumtionen av plast var år 1997 ca 650 000 ton, framförallt bestående av polyeten (310 000 ton), polypropen (95 000 ton), PVC (105 000 ton), polystyren (42 000 ton) och ABS (14 500 ton) enligt Plastnordica (1998).

4.2 Avfall och återvinning

Här beskrivs mycket kortfattat mängder och återvinning av vissa typer avfall som är av relevans för de aktuella metallerna. Avfallsmängder och dess hantering diskuteras utförligt i t.ex. NUTEK (1994), Nilsson, (1996), Sundqvist (1998) och Granath (1998). Det kan även nämnas att ingen helt enhetlig bild över avfallsmängder i Sverige finns (Nilsson, 1996). Nilsson (1996) uppskattade dock den totala avfallsproduktionen till ca 52 miljoner ton/år, av vilket ca 32 miljoner ton deponeras. Till detta kommer från gruvindustrin ca 50 miljoner ton/år som deponeras, framförallt i bolagens egen regi. En stor del av detta avfall är dock kristallin berggrund som inte är tungmetallanrikad. Detta avfall diskuteras inte vidare men det kan inte uteslutas att detta avfall innehåller avsevärda mängder av vissa av de metaller som diskuteras i denna rapport.

Förordningen om miljöfarligt avfall (1985:841) ersattes under 1996 av förordningen om farligt avfall (1996:971). I den förra listades specifikt följande metaller: Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V och Zn. I den nu gällande förordningen om farligt avfall är färre metaller listade specifikt och istället anges ett antal kriterier för när avfall är farligt, t.ex. giftigt; ekotoxiskt, fosterskadande och cancerogent. Därför kan material klassificeras som farligt avfall trots att de ingående ämnena inte ingår i förordningen om farligt avfall (Naturvårdsverket, 1997d).

För många individuella varugrupper har återvinningsgraden ökat under 1990-talet och är ofta högre än 70% för t.ex. glas- och aluminiumförpackningar för dryck och för papper (NUTEK, 1994; RVF, 1997). De metaller som diskuteras i denna rapport utgör ofta bara en liten del av en produkts volym eller vikt och kan dessutom vara svåra att identifiera vid demontering. Därför kan möjligheten till återvinning skilja sig från t.ex. glas, stål

och papper. Möjligheten till sådan metallåtervinning är därför kopplad till produkternas design och konstruktion men det kan även vara tekniska problem vid själva upparbetningen. Återvinning av metaller diskuteras också av Gartz och Nylén (1996). För närvarande råder en mycket snabb utveckling inom återvinningsmarknaden i Sverige, både vad gäller målsättningar och tekniska möjligheter, och följande avsnitt avser inte att ge en samlad och heltäckande bild över detta område.

Återvinning av elektronik pågår på flera håll i landet. Många kommuner har också inlett insamling av elektronik från hushållen. Vidare har Svenska IT-företagens organisation (SITO) startat ett system för insamling och återvinning av IT-produkter. Enligt Naturvårdsverket (1997d) insamlades ungefär 3000 ton elektronik år 1994 och 8000 ton år 1996. Det har uppskattats att innan 1995 fragmenterades ca 1% av allt elektronikavfall för återvinning (Naturvårdsverket, 1995) men andelen är sannolikt betydligt högre nu (<10% enligt Kretsloppsdelegationen, 1996) och torde fortsätta öka om producentansvar för elektronik införs. Förslag till producentansvar för elektronik har utarbetats av Kretsloppsdelegationen (1996) och regeringen avser att en förordning skall träda i kraft år 2000. Ett antal olika alternativ för behandling eller återvinning av bildskärmar diskuteras av Technoworld AB (1997).

Av den elektronik som insamlas och demonteras kan ädelmetaller, Cu och Ag (t.ex. i kretskort) återvinnas av Rönnskärsverken, medan komponenter innehållande andra toxiska ämnen deponeras. Sannolikt så innehåller det material som återvinns för Cu och ädelmetaller även andra metaller (t.ex. In, Ga och Sb). Eftersom sådana metaller inte uppges återvinnas är det troligt att de anrikas i restprodukter som deponeras. Den stora variationen och ständiga utvecklingen av elektroniska produkter gör att det vid demontering kan vara svårt att identifiera de komponenter vars sammansättning motiverar deponering. Även om demontering och återvinning av elektronik kommer att öka om producentansvar för elektroniska produkter införs är det osäkert om detta leder till återvinning av de metaller som diskuteras i denna rapport, eftersom det även finns tekniska och ekonomiska begränsningar för återvinning av metaller.

Huruvida ”nya metaller” introduceras i stål- och metallindustrin är svårt att avgöra då företagen av konkurrensskäl inte redovisar sådana data (Gartz och Nylén, 1996). Det är dock känt sedan länge att flera av metallerna i denna studie används i vissa typer av legeringar. Specialstål innehållande värdefulla metaller återcirkuleras troligen till närmare 100% (Gartz och Nylén, 1996; Naturvårdsverket, 1996a). I Recycler's World, som är en internationell marknadsplats på internet där handel av metallskrot sker, återfinns bl.a. följande metaller under rubriken exotic metals: •Arsenic Metal/Oxide Scrap •Beryllium Scrap •Bismuth Scrap •Cerium (Mishmetal) Scrap •Cadmium Scrap •Indium Scrap •Gallium Scrap •Germanium Scrap •Lithium Metal/Oxide Scrap •Selenium Scrap •Tantalum Scrap •Tellurium Scrap och •Vanadium Scrap.

För bilar gäller lagen om producentansvar fr.o.m. januari 1998, vilket syftar till att öka återvinningsgraden av bilar. I pressmeddelande från Miljödepartementet står bl.a. "... ska bilproducenterna redovisa vilka material, komponenter och kemiska produkter som ingår i bilen. De ska dessutom se till att bils-krotarna får tillgång till anvisningar om demontering och dränering. ... Minst 85 % av bilen ska återanvändas och återvinnas senast år 2002. År 2015 ska minst 95 % av bilen återanvändas och återvinnas". För de metaller som diskuteras i denna studie gäller som för ovan att det förutom möjligheten att isolera de produkter där respektive metall ingår också krävs tillgänglig teknik för framställning av de rena metallerna. Sådan teknik är tillgänglig i Sverige för katalysator-metallerna.

Metaller förekommer ofta i höga halter i askor från förbränning av kol, olja, hushålls-avfall, industriavfall och biobränsle. Avfallsförbränning genererar omkring 400 000 ton aska och slagg årligen och sammanslaget för alla anläggningar så utgör slagg ca 85%, dvs 330 000 ton (NUTEK, 1994; RVF, 1997). Förbränning av kol och biobränsle genererar ca 200 000 ton askor per år vardera (Hindersson, 1997). Till övervägande del deponeras askor och slagg i Sverige idag men en mindre del används till vägfyllnads-material, cement, täckningsmaterial, gödningsmedel m.m.. Återvinning av metaller ur förbränningsaskor förefaller inte ske för närvarande men bl.a. så studeras möjligheten att utvinna Zn ur aska (Hindersson, 1997).

Möjligheten att använda aska från biobränsle till skogsgödning har undersökts i ett forskningsprogram som finansierats av NUTEK, Vattenfall och Sydkraft (se Bjurström och Sjöblom, 1997). Det finns starka skäl att återföra askan till skogsmarken men i vissa fall kan tungmetallinnehållet göra detta olämpligt. Därför studeras det bl.a. om tung-metallerna kan avskiljas till en separat askfraktion under förbränningen (t.ex. Ljung och Nordin, 1997).

Reningsverksslam innehåller relativt höga halter av många metaller (Tabell 3). Enligt Granath (1998) så deponeras årligen 670 000 ton och 300 000 ton återvinns, dvs sprids på åkrar. Av dessa mängder utgör ca 80% vatten (Nilsson, 1996) och räknat som torrt slam så deponeras ca 130 000 ton/år och 60 000 ton/år sprids på åkrar och skogsmark.

4.3 Analysresultat och bakgrundshalter

En översiktlig screening av metallerna har gjorts i de media som redovisas i kapitel 3.3 och resultaten redovisas i Tabell 3. Som referensvärden för de fasta proven ges genomsnittliga halter i jordskorpan samt medianhalter av vissa metaller i svensk mark och sediment. Halterna i mark härrör från SGU (se kapitel 3.5) och för vissa metaller finns uppgifter om halternas variation inom landet. I förekommande fall redovisas detta som kumulativa diagram under kapitlen om respektive metall. Halterna av de flesta spårmetaller uppvisar stor variation både mellan och inom olika typer av naturliga vatten. Därför redovisas halter av de aktuella metallerna i både havsvatten, sötvatten och grundvatten, i den mån uppgifter återfunnits (Tabell 4). Dessa värden baseras i vissa fall endast på en referens, men troligen kommer antalet studier av dessa metaller i naturliga vatten att öka i takt med att analystekniken förbättras.

Resultaten som framtagits i denna studie diskuteras under kapitlen om respektive metall. Eftersom bara ett eller några få prov av varje typ analyserats är det svårt att avgöra provens representativitet. Resultaten jämförs dock med tillgängliga värden från litteraturen under kapitlen för respektive metall.

Tabell 3. Referenshalter samt inom projektet utförda analyser av olika recipientmaterial och avfallsprodukter. Alla värden i mg/kg TS förutom Bi, In, Pd, Pt, Rh och Te som är i µg/kg TS och Ti (%). Halterna i svensk mark är medianhalter som härrör från SGUs karteringar. För vissa metaller redovisas även uppgifter om halternas variation inom landet i kapitlen om resp. metall.

	continental crust ¹	bakgrund i svenska sediment ²	mark i Sverige ³	Vägdag-vattenslam	Avfallsdeponi 1 sed.-bassäng	Avfallsdep. 2 sed.-bassäng	Avfallsdep. 3 sed.-bassäng
Ag	0.07				1.3	0.064	0.73
As	1.7		7.0		8.3	260	89
Ba	580	370	500#		650	2950	1370
Be	2.4	2.1	0.4	1.0	4.6	6.0	8.4
Bi, ppb	85		80	300	660	120	600
Ga	15	23	15	6.7	9.5	1.8	3.1
Ge	1.4	11		<20	0.02	0.11	0.089
In, ppb	50				100	120	170
Li	18	52	11		110	21	20
Pd, ppb	0.4		0.4	90	910	362	1270
Pt, ppb	0.4		2.0	82	11	3.8	16.5
Rh, ppb	0.06				<10	14	26
Sb	0.3	0.8	0.02	12.9	0.31	1.6	14.7
Se	0.12		0.34 [§]		1.4	0.95	7.6
Te, ppb	(5)			<68	42	30	50
Ti %	0.4				0.41	0.11	0.20
Tl	0.52	0.6	0.16	0.34	0.45	0.16	0.62
V	98	104	56	82	102	79	
Cd	0.10			0.96	3.2	0.39	11.4
Cr	120				115	90	124
Cu	25			180	134	16.5	1900
Hg	0.04				0.36	0.20	2.5
Pb	15				180	21	500
Zn	65			780	760	235	1900
SiO2%	60				46.6	33.1	29.4
Ca%	3.9				5.6	6.8	4.4
LOI	-		-		16	22	19

1. Wedepohl 1995; 2. median värde i kust och havssediment, Naturvårdsverket (1999b); 3. SGU.

svenska marknätet; § Naturvårdsverket (1997c)

Tabell 3 fortsättning. Alla värden i mg/kg TS förutom Bi, In, Pd, Pt, Rh och Te som är i µg/kg TS och Ti; SiO₂, Ca och LOI (%).

	Reningsverksslam				Sediment			
	Mjölby	Loudden	Bromma	Henriksdal	Bornsjön ≈år 1990	Årsta 2-4cm 2prov ≈år 1995	Årsta 44- 46cm ≈år 1970	Årsta 68- 70cm ≈år 1940
Ag	2.26	16.2	9.76	12.7-14.1(2)	<0.05	3.4-3.7	2.45	0.19
As	4.55	4.11	6.21	7-7.3(2)	3.19	7.2-8.5 (2)	13	5.39
Ba	389	242	356	360(2)	575	576 (2)	648	593
Be	1.65	3.05	2.95	3.03-3.07(2)	4.51	4.9-5.8 (2)	5.8	5.96
Bi, ppb	362	1610	1400	1250 (2)	125	2950(2)	1210	526
Ga	2.2	4.31	4.62	4.2-4.5 (2)	5.66	≈11 (2)	13.1	14.8
Ge	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
In, ppb	<20	82.5	619	105-111 (2)	22.4	130-160 (2)	176	81.7
Li	1.61	1.49	6.75	3.7-4.7 (2)	9.21	26-29 (2)	32.1	43.9
Pd, ppb	365	736	1750	220-3000(2)	175	315-346(2)	445	330
Pt, ppb	3.4	18.6	18.6	15-34 (2)	<1	2.1-4.2 (2)	2.2	<1
Rh, ppb	6.4	8.6	7.7	8.4 (2)	2.2	8 (2)	8.3	4.0
Sb	0.93	2.45	1.94	2.0-2.3 (2)	0.094	1.23-1.6 (2)	1.44	0.23
Se	1.26	1.58	1.84	1.5-1.7 (2)	0.197	0.7-0.72 (2)	1.11	0.152
Te, ppb	<5	<50	18.4	17-40	7.9	40-50 (2)	50	37.7
Ti %	0.10	0.22	0.21	0.23	0.24	0.35	0.41	0.47
Tl	0.594	0.079	0.132	0.13 (2)	0.155	0.46-0.49(2)	0.59	0.582
V	24.8	46.9	47.7	44-45(2)	68.8	105-111 (2)	122	130
Cd	1.32	1.34	1.41	1.2-1.4 (2)	0.204	2.4-2.8 (2)	6.13	0.264
Cr	42.3	59.2	67.2	70-76 (2)	102	132-168 (2)	125	119
Cu	304	414	410	365-380 (2)	4.54	226-238 (2)	218	40.2
Hg	0.735	0.661	0.941	1.5-3.2 (2)	0.204	1.8-4.3 (2)	1.94	0.256
Pb	29.9	35	36.4	40-44 (2)	21.1	202-205 (2)	235	36.7
Zn	559	712	535	551-560 (2)	85.3	726-768 (2)	1840	199
SiO ₂ %	11.1	8.5	12.0	10.1-10.3(2)	71.3	57(2)	50.7	54.7
Ca%	7.9	2.1	2.7	2.1-2.2 (2)	1.4	1.1-1.2(2)	1.0	3.2
LOI%	63.4%	59.7	58.1	59(2)	3.9	12.1-12.6(2)	13.6	7.2

Tabell 3 fortsättning. Alla värden i mg/kg TS förutom Bi, In, Pd, Pt, Rh och Te ($\mu\text{g/kg}$ TS) och Ti; SiO_2 , Ca och LOI (%).

	Slagg avfallsförbr. Uppsala	Flygaska avfallsförbr. Uppsala	Flygaska- rökgasslam: avfallsförb.. Tagene	Slagg avfallsförbr. Umeå	Flygaska avfallsförbr. Umeå
Ag	26.6	27.2	46.7	6.1	26.6
As	39.7	62.6	213	16.7	72.7
Ba	2710	909	3330	1300	343
Be	3.72	3.23	3.23	2.56	2.63
Bi, ppb	7990	14 000	9410	2580	11 400
Ga	13.2	6.94	11.5	14.3	2.47
Ge	<1.34	<1.07	<0.766	<0.071	<0.630
In, ppb	2180	3070	2010	794	2350
Li	9.8	27.1	3.43	12.7	8.73
Pd, ppb	607	337	263	152	<10
Pt, ppb	30.8	46.6	87	9.6	14.4
Rh, ppb	122	78.6	122	130	74.8
Sb	526	425	1420	97.2	343
Se	7.42	13.2	9.16	0.65	17.3
Te, ppb	267	420	1130	54	1500
Ti %	1.1	1.0	1.6	0.73	0.11
Tl	0.416	1.02	1.05	n.a.	n.a.
V	40.2	28.3	42.7	47.9	19.3
Cd	108	201	210	7.77	246
Cr	387	470	717	483	153
Cu	1250	784	1440	1340	591
Hg	0.579	33	17.7	0.083	6.2
Pb	2750	2840	4760	1050	3840
Zn	17700	23000	19400	4390	12 800
SiO_2 %	45.2	14.7	22.6	46.2	5.51
Ca%	5.7	18.4	13.9	10.8	32.6
LOI%	1.7	11.7	9.7	3.5	20.1

Tabell 3 fortsättning. Alla värden i mg/kg TS förutom Bi, In, Pd, Pt, Rh och Te ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) och Ti; SiO_2 , Ca och LOI (%).

	Kolbotten- aska Norrköping	Kolcyklon- aska Norrköping	Koltex- til- filteraska Norrköping	Bottenaska biobränsle Norrköping	Elfilteraska biobränsle Norrköping
Ag	<0.196	0.577	1.38	<0.199	0.36
As	10.9	19.5	86.8	3.47	13.5
Ba	5730	1190	320	1180	1490
Be	6.37	4	3.6	3.75	3.87
Bi, ppb	322	554	2270	26.6	332
Ga	7.25	6.51	3.98	7.08	7.58
Ge	<0.384	<1.58	<13.2	<0.228	<0.373
In, ppb	<19.6	157	706	<19.9	28.6
Li	23.4	<1.97	<1.94	<1.99	8.27
Pd, ppb	250	392	1160	51	115
Pt, ppb	<1	4	3	11.7	1.4
Rh, ppb	7.3	14.6	38.1	9.6	15.6
Sb	0.6	3.97	19.5	0.459	1.96
Se	0.46	2.79	4.96	0.182	1.09
Te, ppb	<5	97	484	<5	29.1
Ti %	0.32	0.13	0.03	0.16	0.24
Tl	0.0603	0.684	2.45	0.0972	0.674
V	98.7	54.1	33.3	45.3	62.3
Cd	0.101	2.7	8.71	0.26	5.27
Cr	176	59.4	82.4	132	238
Cu	108	107	202	27.5	59.4
Hg	<0.196	0.305	1.25	<0.199	0.242
Pb	13	235	651	17.9	97.3
Zn	93.3	4550	23100	966	735
SiO_2 %	38.3	14.7	5.0	66.6	46.2
Ca%	1.7	21.8	29	9.93	16.4
LOI%	23.6	17.7	8.4	0.3	4.2

Tabell 4. Bakgrundshalter av nya metaller i naturliga vatten samt egna analyser av lakvatten och rökgaskondensat. Observera att enheterna varierar mellan olika metaller. Halter i havsvatten från Nozaki (1997) och Li (1990), svenska sjöar från Naturvårdsverket (1999a), Svenska sjöar-2 från Borg (1994) och grundvatten från Hodge et al. (1998). Övriga referenser till litteratordata återfinns under kapitlen om resp. metall.

	Havsvatten	Östersjön	Svenska sjöar ‡	Svenska sjöar-2	Grundvatten i kalkberggrund	Lakvatten från deponi (ofiltrerat)	2 Rökgaskondensat från avfallsförbränning #
Ag (ng/l)	0.05-4		<2		<3	40-110	11-21×10 ³
As (µg/l)	1.2(medel)	0.6-1.2		0.1-0.4	20	1-11	34-41
Ba (µg/l)	4-20		2.1-20	7-10	50	110-1300	150-216
Be (ng/l)	0.04-0.2		<0.1-41		<27	i.a.	<100
Bi (ng/l)	0.03(medel)		<5-6.4		<6	4-9	75-116×10 ³
Ga (ng/l)	0.14-4.0		1-24		7.0	55-125	5500-8200
Ge (ng/l)	5.5(medel)	3.5-35	<1-7.8		650	250-300	2500-2900
In (ng/l)	0.005-0.23		<0.5		<3.5	<10-60	1600-2400
Li (µg/l)	175		0.09-1.4		120	300-620	i.a.
Pd (ng/l)	0.06(medel)		<0.5-4.4		<2	36-170	<100
Pt (ng/l)	0.04-0.3				i.a.	6-18	<100
Sb (ng/l)	≈150	25-75	10-63	60-190	350	800-1700	570-1060×10 ³
Se (µg/l)	0.04-0.17?		<0.03-0.15	<0.1-1.0	1.0	50-110	i.a.
Ta (ng/l)			<0.02-0.14		7.2	i.a.	i.a.
Te (ng/l)	0.25-0.8				16	12-40	<100
Ti (ng/l)	0.3-14		1.1-11		900	i.a.	i.a.
Tl (ng/l)	13(medel)		0.65-13		250	1-31	7600-9400
V (µg/l)	0.5-1.5			<0.1-1.5	1.7	i.a.	i.a.

‡ Intervallen representerar 10- resp. 90-percentilskoncentrationerna ; # Rökgaskondensat släpps inte ut orenat och är därför inte direkt jämförbart med övriga prov. Det är dock intressant som indikator av förekomsten av dessa metaller i rökgaser (i detta fall från avfallsförbränning).; i.a. inte analyserat.

4.4 Energi- och trafiksektorn: generellt

Energisektorn har under lång tid varit en betydande källa till spridning av vissa metaller, framförallt genom förbränning av fossila bränslen och avfall (t.ex. Nriagu och Pacyna, 1988). Askanalyserna visar att betydande mängder av de metaller som konsumeras i samhället går till förbränning med avfall. Genom införandet av reningstekniker för rökgaser och rökgaskondensat (Westermarck, 1996) har dock utsläppen till atmosfären minskat betydligt. Vid exempelvis avfallsförbränning så minskade de direkta utsläppen av Cd, Hg, Pb och Zn i Sverige med mer än 95% under perioden 1985-1993 (NUTEK, 1994). Problemet med tungmetallrika askor kvarstår dock och dessutom uppstår rökgasreningsprodukter som måste deponeras. Det framgår av kapitel 4.6-4.23 samt tabell 3 att metallhalterna i biobränsle vanligen är lägre än i kol. Visserligen är energiinnehållet något högre i kol än i biobränsle men i gengäld är askinnehållet vanligen lägre i biobränslen (t.ex. Energimyndigheten, 1998). Detta innebär att biobränslen är ett ur metallsynpunkt renare bränsle än kol.

Många metaller i denna studie förefaller sällan eller aldrig studerats vid förbränning, och hur dagens rökgasreningsteknik fungerar för dessa metaller är dåligt känt. Av dessa skäl kan emissionsfaktorer vid förbränning av olika bränslen sällan redovisas för de aktuella metallerna. För de få metaller där mätningar finns publicerade diskuteras detta under kapitlen om respektive metall. Ett första stöd för att kunna klassa risken för luftemissioner vid förbränning är kokpunkt och smältpunkt för metallen eller för en sannolikt uppträdande metallförening. För att en sådan ansats ska vara helt relevant krävs termodynamiska beräkningar av vilken fas av en viss metall som är mest stabil under rådande förhållanden (T, P, kloridhalt, syrgashalt etc). Sådana beräkningar rymms inte inom detta projekt men har tidigare utförts för vissa bränsletyper, både för de mer vanliga metallerna men även för Ag, As, Sb och V (t.ex. Fernández et al., 1992; Verhulst et al., 1996; Ljung och Nordin, 1997). I Tabell 5 och 6 redovisas kokpunkter och smältpunkter för de rena metallerna samt för deras klorid- och oxid-föreningar. Några mer välkända metaller har också inkluderats som referensmetaller. I tabellen har många data inkluderats utan hänsyn till termodynamiska stabilitetsaspekter. Det är dock inte troligt att t.ex. Ba, Be, Li eller Ti skulle kunna förekomma som rena metaller. Tabellerna visar också att flyktigheten av vissa metaller beror starkt på förekomstformen. Under kapitlen om respektive metall diskuteras uppträdande vid förbränning i större detalj.

Tabell 5. Kokpunkter för olika metaller, metallklorider och metalloxider. Vid förbränning kan detta påverka fördelningen av metall mellan bottenaska, flygaska och rökgaser. Naturligtvis kan ett stort antal andra ämnen tänkas bildas vid förbränning av komplexa matriser och tabellen är avsedd som grov indikator på flyktigheten vid förbränning.

metall	kokp. °C	klorid	kokp. °C	klorid	kokp. °C	oxid	kokp. °C
Ag	2212	AgCl	1550			Ag ₂ O	instabil
As	613 ^{subl.}	AsCl ₃	130				
Ba	1640	BaCl ₂	1560			BaO	≈2000
Be	2970	BeCl ₂	≈500			BeO	3900
Bi	1560	BiCl ₃	447			Bi ₂ O ₃	1890
Ga	2403	GaCl ₃	201				
Ge	2830	GeCl ₂	→Ge + GeCl ₄	GeCl ₄	84	GeO	710 ^{subl.}
In	2080	InCl ₃	600			In ₂ O ₃	850
Li	1347	LiCl	1350			Li ₂ O	1200
Pd	3140	PdCl ₂	instabil				
Pt	3827	PtCl ₂	instabil	PtCl ₄	instabil		
Sb	1750	SbCl ₃	283	SbCl ₅	79 ^{\$}	Sb ₄ O ₆	1550 ^{subl.}
Se	684	Se ₂ Cl ₂	instabil	SeCl ₄	instabil	SeO ₂	340 ^{subl.}
Ta	5425					Ta ₂ O ₃	
Te	1390	TeCl ₂	327	TeCl ₄	380	TeO ₂	1245
Ti	3287					TiO ₂	?
Tl	1457	TlCl	720				
V	3380	#				VO ₂	?
Cd	765	CdCl ₂	960				
Cr	2672	CrCl ₃	1300 ^{subl.}				
Cu	2567	CuCl	1490				
Hg	357	HgCl ₂	302				
Pb	1740	PbCl ₂	950				
Zn	907	ZnCl ₂	732				

\$ SbCl₅ bryts ned vid 140°C (Cotton and Wilkinson, 1988).

V bildar ej klorider vid förbränning (Ljung och Nordin, 1997)

Tabell 6. Smältpunkter för olika metaller, metallklorider och metalloxider. Vid förbränning kan detta påverka fördelningen av metall mellan bottenaska, flygaska och rökgaser. Naturligtvis kan ett stort antal andra ämnen tänkas bildas vid förbränning av komplexa matriser och tabellen är avsedd som grov indikator på flyktigheten vid förbränning.

metall	smältp. °C	klorid	smältp. °C	klorid	smältp. °C	oxid	smältp. °C
Ag	962	AgCl	455			Ag ₂ O	instabil
As	613 ^{subl.}	AsCl ₃	-8				
Ba	725	BaCl ₂	963			BaO	1923
Be	1278	BeCl ₂	405			BeO	2530
Bi	271	BiCl ₃	232			Bi ₂ O ₃	820
Ga	30	GaCl ₃	78			Ga ₂ O ₃	1900
Ge	937	GeCl ₂	→Ge + GeCl ₄	GeCl ₄	-49	GeO	710 ^{subl.}
In	156	InCl ₃	300 ^{subl.}				
Li	181	LiCl	605			Li ₂ O	1700
Pd	1554	PdCl ₂	instabil				
Pt	1772	PtCl ₂	instabil	PtCl ₄	instabil		
Sb	630	SbCl ₃	74	SbCl ₅	3 [§]	Sb ₄ O ₆	656
Se	217	Se ₂ Cl ₂	-85	SeCl ₄	≈180 ^{subl.}	SeO ₂	340 ^{subl.}
Ta	2996					Ta ₂ O ₃	
Te	450	TeCl ₂	209	TeCl ₄	224	TeO ₂	733
Ti	1660					TiO ₂	1830
Tl	304	TlCl	430				
V	1890	#				VO ₂	1967
Cd	321	CdCl ₂	568				
Cr	1857	CrCl ₃	1150				
Cu	1083	CuCl	430				
Hg	-39	HgCl ₂	276				
Pb	328	PbCl ₂	501				
Zn	420	ZnCl ₂	283				

§ SbCl₅ bryts ned vid 140°C (Cotton and Wilkinson, 1988).

V bildar ej klorider vid förbränning (Ljung och Nordin, 1997)

Från vägtrafik kan metaller emitteras från bl.a. avgaser, korrosion, däck, vägbana och bromsbelägg. Vägtrafiken är en betydande källa till spridning av exempelvis Cu, Pb och Zn (t.ex. SGI, 1994, 1996; Monaci och Bargagli, 1997; Cadle et al., 1997; de Miguel et al., 1997). Även andra metaller än Cu, Pb och Zn emitteras dock från biltrafiken. Till exempel utfördes för luften i Washington D.C. en massbalans för ca 40 metaller med uppskattning av de dominerande källorna för varje metall (Kowalczyk et al., 1982). Det visades att trafiken var en betydande källa av Cu, Zn, Br, Cd, Sb, Ba och Pb. Flera andra studier har också visat att Ba (kap. 4.21) och Sb (kap. 4.12) emitteras från biltrafiken. På senare år har det också framkommit att Pt emitteras från bilkatalysatorer (kap. 4.6). I Tabell 7 återges emissionsfaktorer för ett antal metaller. Värdena i tabellen ska inte betraktas som definitiva utan mer för att visa vilka metaller som överhuvudtaget har en tydlig koppling till trafik. Ofta anges bara "mindre än"-värden. De emissionsfaktorer vi beräknat (från vägavgattenslam) är bara baserade på ett prov, dvs. ett stickprov. Även EMEP/CORINAIR anger att deras värden är mycket preliminära. För de metaller där flera källor återges är överensstämmelsen därför förvånansvärt god.

Tabell 7. Exempel på emissionsfaktorer för metaller från vägtrafik ($\mu\text{g}/\text{fkm}$). De två första kolumnerna avser endast emission med avgaser, och inte emission orsakad av korrosion eller förslitning. Kolumn tre är ett totalmått på emission till vatten/mark men är endast baserat på ett prov och värdena är därför mycket preliminära. I kolumn fyra är värdena omräknade för den svenska trafiksituationen där ca 10% av antalet fordons-km utgörs av dieselfordon.

	Medelvärde från högemitterande bilar (Cadle et al., 1997)	EMEP/CORINAIR (1996)	Beräknat utifrån analys av vägavgattenslam (kapitel 3.3)	Tunnel i USA 1977 (Pierson och Brachaczek, 1983)	Tunnel i USA 1995 (Gertler et al., 1997)
Cd	1-1.6	0.8	0.5	< 3.5	
Cu	5-20	130	97	60	280
Cr	3-12	4		7	10
Ni	3-10	5	#		3.8
Zn	130-550	80	420	180	270
Se	< 0.6	0.8			
Sb	3		7	0.4	30*
Pt			0.09\$	< 50	
Pd	0.75-1		0.09\$	< 5	
Ba	15-22 ‡			90	580
V	0.5-2.5		#	0.4	6*
Li				< 0.8	
Ag	< 0.6			< 1	
As	< 0.6			<12	
Ga	< 0.6			<1.4	
In				< 0.4	
Tl				< 10	
Bi				< 100	

ej tydligt förhöjt i provet.; \$ beräknat på antalet bilar med katalysator (se även kap. 4.6-4.7). ‡ Ba från trafik anses dock framförallt härröra från dieselfordon.* baserat på flera värden med stor spridning.

4.5 Miljöeffekter

Huruvida konsumtionen av de metaller som diskuteras i denna rapport kan leda till effekter på miljön diskuteras mycket kortfattat i kapitlen om respektive metall. För organiska miljögifter klassificeras miljöfarlighet ofta enligt tre kriterier: persistens, bioackumulerbarhet och toxicitet. Detta är, som vi visar, inte fullt tillämpligt på metaller. Produktion av metaller leder även till indirekt miljöpåverkan som exempelvis den höga energiåtgången vid deras framställning samt produktion av SO₂ och svavelsyra vid rostning av sulfidmalm. Denna studie är dock fokuserad till de direkta effekterna av metaller. Kunskapen om det naturliga uppträdandet samt toxiciteten av flertalet metaller som diskuteras i denna studie är mycket begränsad. Den ekotoxikologiska kunskapen är ofta obetydlig emedan toxiska effekter på människor och andra däggdjur är något mer studerade.

4.5.1 Persistens

Med undantag för radioaktiva metaller så kan metaller inte brytas ned eller förändras. Däremot kan formen som en metall förekommer i förändras, t.ex. från löst till partikulär fas, genom ligandbyte (t.ex. H₂O mot Cl⁻) eller genom metylering. Förekomstformen påverkar hur fort en metall elimineras ur ett system, genom t.ex. sedimentation eller volatilisering, och har stor betydelse för biotillgängligheten. En metall som binder starkt till partiklar har en kortare uppehållstid i atmosfären eller hydrosfären jämfört med en metall som framförallt förekommer i löst fas. Som exempel kan nämnas att uppehållstiden för Pb och As i Östersjön beräknats till 0.3 resp. 17 år (utbytestiden för vattnet är 20-30 år; Naturvårdsverket, 1991). Bly förekommer här som starkt partikelbunden Pb²⁺ medan arsenik förekommer som den mer konservativa jonen AsO₃⁻.

Då persistensbegreppet inte är relevant för metaller föreslår vi att metaller istället klassificeras efter deras partikelaffinitet i naturliga medier. För flertalet av de här beskrivna metallerna saknas denna information men däremot är de flesta av metallerna studerade i haven. I dessa studier har metallerna indelats i tre grupper efter huvudsakligt beteende (Li, 1991; Nozaki, 1997). Denna generalisering är mycket användbar för att ge en första bild av en metalls uppträdande i akvatiska miljöer.

- **Närsalt:** Metallen uppför sig likt närsalter, dvs. tas upp i alger och plankton och frigörs när dessa organismer bryts ned. Denna association innebär inte nödvändigtvis att metallen har en biologisk funktion men visar att effektiva mekanismer finns för biologiskt upptag av metallen.
- **Konservativt:** Metallen uppför sig som t.ex. Na⁺ eller Cl⁻, d.v.s. påverkas inte nämnvärt av vare sig biologiskt upptag eller adsorption på partiklar. Dessa metaller har lång residenstid i akvatiska miljöer och ett enstaka men omfattande utsläpp kan därför ge långtidseffekter och få stor geografisk spridning.

- **Partikelbundet:** Metallen påverkas starkt av adsorption på partiklar och får en kort residensstid i akvatiska miljöer. Bakgrundshalter av starkt partikelbundna metaller är vanligen mycket låga i naturliga vatten.

I Tabell 8 redovisas detta för de aktuella metallerna samt för några i miljödebatten mer vanliga metaller. I tabellen redovisas även om det är känt att det naturligt bildas metylföreningar av metallen, t.ex. $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Metylering innebär att det finns en naturlig icke stoftbunden källa till metallen i atmosfären. I vissa fall är de metylerade föreningarna även väldigt toxiska, vilket är väl känt för HgCH_3^+ .

4.5.2 Bioackumulerbarhet

Metaller kan ackumuleras i organismer till följd av ökande koncentrationer i omgivning (t.ex. vatten) eller föda. Ackumulation i organismer beror bl.a. på hur lipofil metallen är. Metaller i fri jonform är inte lipofila men vissa metaller bildar mer lipofila metallorganiska föreningar. Det är väl känt att t.ex. metyl-Hg och metyl-Sn bioackumuleras starkt (t.ex. Pelletier, 1995). Utifrån detta perspektiv är det möjligt att även As, Bi, Ge, Sb och Se kan uppvisa hög bioackumulation (Tabell 8). Detta diskuteras vidare i kapitlet om respektive metall (4.6.-4.23).

Att beskriva bioackumulation med ett enstaka värde för varje metall har dock starkt kritiserats (Chapman et al., 1996). Kritiken grundas dels på att olika organismer reagerar väldigt olika på metallexponering, men framförallt på att de flesta organismer har förmåga att i viss utsträckning reglera intracellulära metallhalter genom olika processer. I första hand gäller detta essentiella metaller men eftersom många toxiska metaller liknar essentiella metaller kan även vissa av de toxiska metallerna regleras. I djur (från evertebrater till däggdjur) är det inducerbara proteinet metallothionein (MT) viktigt för reglering av vissa metaller (Mason och Jenkins, 1995). MT kan dock inte induceras för metaller med lägre klass-B karaktär än Zn och bindingsstyrkan till olika metaller avtar enligt $\text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (Mason och Jenkins, 1995). Det är dock känt att även andra metaller kan regleras av MT, t.ex. Pt.

I både terrestra och akvatiska växter är motsvarigheten till MT phytochelatin (PC), som har central betydelse för avgiftning av t.ex. Cd, Cu, Hg och Pb (Mason och Jenkins, 1995). Det har visats att av 53 metaller (och metalloider) aktiveras PC endast av följande, angivna i fallande ordning efter hur effektivt PC verkade (Zenk, 1996): $\text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{As}^{5-} > \text{In}^{3+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Ge}^{4+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Ga}^{3+}$.

Tabell 8. Metallernas förekomstformer och uppträdande i akvatiska miljöer. Förekomstformerna är ofta teoretiska uppskattningar och bör i vissa fall betraktas som preliminära. Betydelsen av organiska komplex torde ofta vara underskattad. Uppträdande i havet indelas i n: närsalt; k: konservativt; p: adsorption på partiklar. Denna indelning förenklar möjligheten att förstå hur ämnet uppträder även i andra akvatiska miljöer. Om ämnet kan metyleras av naturliga processer innebär det att det kan finnas en betydande naturlig källa till metallen i atmosfären.

Metall	Primär förekomstform i sötvatten	Primär förekomstform i havsvatten	Uppträdande i havet (Li, 1991; Nozaki, 1997)	Metyleras
Ag	Ag^+ , AgCl	AgCl_2^-	n	
As	HAsO_4^{2-}	HAsO_4^{2-} , $\text{As}(\text{OH})_3^0$	n, p	ja
Ba	Ba^{2+}	Ba^{2+}	n	
Be	Be^{2+} , BeOH^+	BeOH^+	n	
Bi	$\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$	$\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$	p	ja
Ga	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	p + n	
Ge	$\text{Ge}(\text{OH})_4^0$	$\text{Ge}(\text{OH})_4^0$	n	ja
In	$\text{In}(\text{OH})_2^+$, $\text{In}(\text{OH})_3^0$	$\text{In}(\text{OH})_3^0$, $\text{In}(\text{OH})_2^+$	p + n	?
Li	Li^+	Li^+	k	
Pd	$\text{Pd}(\text{OH})_2^0$, Pd(II)-org.	$\text{Pd}(\text{OH})_2^0$, PdCl_4^{2-} , Pd(II)-org.	n	
Pt	$\text{Pt}(\text{OH})_2^0$, Pt(II)-org.	$\text{Pt}(\text{OH})_2^0$, PtCl_4^{2-} , Pt(II)-org.	n	
Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	nästan k	ja
Se	SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-}	SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-}	n	ja
Ta	starkt partikelbunden, ev. $\text{Ta}(\text{OH})_5^0$	starkt partikelbunden, ev. $\text{Ta}(\text{OH})_5^0$?	
Te	TeO_3^{2-}	TeO_3^{2-}	p	ja
Ti	partikelbunden, "olöslig", $\text{Ti}(\text{OH})_4^0$	partikelbunden, "olöslig" $\text{Ti}(\text{OH})_4^0$	p + n	
Tl	Tl^+ , TlCl^0	Tl^+ , TlCl^0	nästan k	?
V	HVO_4^{2-} , VO_3^-	HVO_4^{2-} , VO_3^-	n	
Cd	Cd^{2+} , Cd^{2+} -org	CdCl_2^0 , Cd^{2+} -org	n	
Cu	Cu(II)-org	Cu(II)-org	p + n	
Hg	Hg(II)-org, HgCl^+	Hg(II)-org, HgCl_4^{2-}	p + n	ja
Ni	Ni^{2+}	Ni^{2+} , NiCl^+	n	
Pb	Pb^{2+} , PbCO_3^0	Pb^{2+} , PbCO_3^0 , PbCl^+	p	?

4.5.3 Toxicitet

Metallers toxicitet eller eventuella biokemiska funktion, framförallt för akvatiska organismer, är mycket kort summerade under kapitlen om respektive metall. Toxicitet och biotillgänglighet av en viss metall är starkt kopplad till den kemiska form i vilken metallen förekommer och ofta är den fria metalljonen mest toxisk (t.ex. Campbell, 1995; Moffett et al., 1997; Hogstrand och Wood, 1998). I brist på annan information utgår vi från att metallerna, efter att de emitterats, uppträder i former som är stabila eller metastabila i den rådande miljön. Det finns många metallföreningar som är starkt toxiska men som inte sannolikt är stabila i naturliga vatten, t.ex. LiH, och dessa är inte av intresse i denna studie.

Effekter av dessa metaller på akvatiska eller andra organismer är sällan studerade. Metallers ekotoxicitet är ett omtvistat ämne (t.ex. Luoma, 1995; Chapman et al., 1996) och känsligheten för metallexponering varierar markant mellan olika organismer. Exempelvis har det visats att toxiciteten av Cu^{2+} skiljer upp till 100 gånger mellan olika grupper av fytoplankton (Brand et al., 1986). En viss metall kan både vara essentiell och toxisk beroende på koncentration. Det är dock bara ett mindre antal metaller som har en känd biologisk funktion och därmed är essentiella. Cotton och Wilkinson (1988) anger följande metaller som essentiella för åtminstone vissa organismer: Na, K, Mg, Ca, Fe, As, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Se, V, Zn, och W. Mason och Jenkins (1995) anger även Si och Sn, men inte Li eller W. Som framgår är det endast As, Se, V och eventuellt Li som kan vara essentiella av de metaller som vi diskuterar.

Metalltoxicitet har föreslagits (Mason och Jenkins, 1995) bero på

- (1) blockering av essentiella funktionella grupper på biomolekyler,
- (2) utkonkurrering av essentiella metaller i biomolekyler, och
- (3) ändring av biomolekylers konformation.

Samtliga effekter kan orsakas av klass B-metaller emedan "borderline-" och klass A-metaller framförallt anses ge toxiska effekter genom utkonkurrering. Därför är det sannolikt att metaller kan ge toxiska effekter om de liknar essentiella metaller, t.ex. Tl-K, Ba-Ca, Cd-Zn, och Ga-Fe(III).

Ett flertal studier har syftat till att korrelera metallers toxicitet för en viss organism (t.ex. som EC50-värden) med kemiska egenskaper hos metallerna. En liknande metod är vanlig för prediktering av organiska ämnens toxicitet. För metaller har dessa metoder stora brister, dels för att de återspeglar akuttoxiska effekter men inte långtidseffekter såsom mutagenicitet och fosterskador. Ett exempel på en sådan studie är McCloskey et al. (1996) som tyvärr inte heller kan användas eftersom experimenten utförts vid olika pH-värden för olika metaller. Dessutom är sådana studier vanligen utförda i "enkla lösningar" där en stor andel av metallen förekommer som fri jon. I naturliga vatten bildar

många metaller komplex med olika organiska och oorganiska föreningar, vilket kan reducera toxiciteten avsevärt (t.ex. Moffett et al., 1997; Hogstrand och Wood, 1998). En ytterligare komplikation är att olika metaller kan ha helt olika verkningsmekanismer.

Som ett komplement till de få studier vi funnit om toxicitet av de aktuella metallerna har vi trots ovanstående invändningar använt ett samband för toxiciteten av metaller på den globalt förekommande vattenloppan *Daphnia Magna* (Kaiser, 1980) för att kunna relatera potentiellt toxiska egenskaper hos metallerna som ingår i denna studie med mer kända metaller. Denna jämförelse refereras som "Kaiser-metoden" i den löpande texten. För följande metaller var toxiciteten uppmätt experimentellt, givna i ökande toxicitetsordning med oxidationstalet inom parantes:

Ba(II) < Al(III) < As(V) = Cr(III) < Sn(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cu(II) = Au(III) < Co(II) = Pb(II) < Pt(IV) < Hg(II) < Cd(II).

Den relativt låga toxicitet som As erhåller i denna serie beror delvis på att den mest toxiska formen, As(III), inte ingick i studien.

Ett stort antal listor existerar där man enligt olika kriterier försökt klassificera kemikalier efter deras toxicitet och miljöfarlighet. Många av dessa listor diskuteras och utgör underlag för det svenska solnedgångsprojektet (KEMI, 1994a). Naturligtvis kan dessa listor inte beskriva mer än en bråkdel av alla kemiska ämnen som används i samhället. Det är vår uppfattning att många av de metaller som vi diskuterar inte har utvärderats ännu, delvis p.g.a. bristande underlag. Avsaknad av markering på listorna är definitivt ingen garanti för att metallen ifråga skulle vara ofarlig. Kriterierna för toxicitetsklassificering varierar stort och vi har här medtagit några listor som kombinerar miljö- och hälsokriterier (Tabell 9; se appendix för beskrivning av listornas kriterier).

Tabell 9. Klassificering av metaller enligt några system som kombinerar miljöfarlighet och hälsofarlighet. Andra metaller än de som diskuteras i denna studie är inkluderade för jämförelse. I de fall som endast en enstaka form av metallen är rapporterad i listan så anges denna om den är relevant för naturliga miljöer. Därför har vi exempelvis inte inkluderat litiumhydrid. Avsaknad av markering på listorna är definitivt ingen garanti för att metallen ifråga skulle vara ofarlig. De flesta metallerna har sannolikt, pga bristande kunskapsunderlag och i vissa fall låga produktionsvolymerna, inte utvärderats (t.ex. EPA, 1997) vilket eventuellt kan förklara deras frånvaro från listorna. Listorna har inte alltid uppdaterats under de senaste åren.

	Draft prioritized chemical list, (USA); score 18 highest)	SARA (USA): Toxic substances	SARA (USA) Extremely hazardous substances	CERCLA (USA)	WMS (The Netherl.)	Begränsningslistan, 1996 (KEMI, Sverige)	OBS-listan, 1998 (KEMI, Sverige)
Ag	13	√		√			√
As	13	√	√	√	√	√	√
Ba	14	√			√		
Be	14	√		√	√	√	
Bi							
Ga			√ GaCl ₃				
In							
Li	7 (LiCl)						
Pd							
Pt			√ PtCl ₄				
Sb	14	√		√	√		
Se	13			√			√
Ta							
Te			√		√		
Ti							
Tl	14	√	√	√	√		
V	17		√	√	√		√
Cd	14	√	√	√	√	√	√
Cu	13	√		√	√	√	√
Hg	18	√	√	√	√	√	√
Ni	14	√		√	√	√	√
Pb	13	√		√	√	√	√

4.6 Platina

4.6.1 Miljöegenskaper

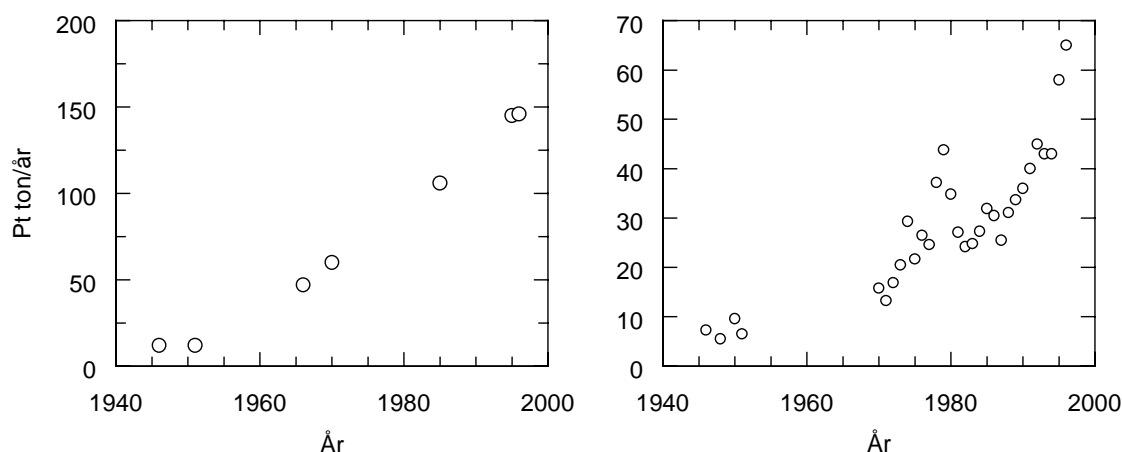
Platina klassificeras som "very toxic to aquatic organisms" enligt EU (se Hedemalm et al., 1995) och PtCl_4 är klassificerad som "extremely hazardous substance" i USA (Tabell 9). Såväl Pt(s) som lösliga Pt-salter och organiska Pt-föreningar har toxiska effekter (Lewis, 1992). Cisplatin, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, används i cancerterapi men har också rapporterats vara cancerogen i laboratoriestudier. Denna Pt-förening uppges utsöndras snabbt via urin medan andra Pt former kan ackumuleras i människokroppen (Alt et al., 1997).

Några flyktiga naturliga former av Pt är inte kända. Sannolikt kommer därför vatten, mark och sediment att utgöra de primära recipienterna för antropogent emitterad Pt. I naturliga "opåverkade" material är halterna av Pt mycket låga (se t.ex. Alt et al., 1997 och Tabell 3, 4).

På termodynamiska grunder har det föreslagits att Pt i naturliga vatten föreligger som $\text{Pt}(\text{OH})_2^0(\text{aq})$ eller som Pt^{2+} -organiska komplex (Wood, 1991) men eftersom ligandbyte sker extremt långsamt för platina (Cotton och Wilkinson, 1988) är det inte troligt att termodynamikens villkor uppfylls i naturliga miljöer, dvs att jämvikt uppnås. Den form som Pt emitteras i kan därför ha betydelse för hur Pt uppträder och verkar i naturen. Höga halter av löst Pt i markvatten invid en väg har förklarats med att Pt i jonform stabiliseras genom komplexbildning med organiska ämnen (Wei och Morrison, 1991). Platina som emitterats från biltrafik blir under de förhållanden som råder i mark till stor del biotillgängligt (Lustig et al., 1996). Det har bl.a. visats att Pt kan tas upp i växter (Hall et al., 1990; Alt et al., 1998). En studie av ett antal tyska viner tillverkade före och efter införandet av katalytisk avgasrening visade dock ingen skillnad i Pt-innehåll mellan de två grupperna (Alt et al., 1997).

4.6.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala konsumtionen av Pt har ökat markant sedan 1960-talet. Platinagruppens metaller återcirkuleras relativt effektivt och därför är den globala konsumtionen högre än den globala nyproduktionen. Redan under slutet av 1940-talet återvanns i USA motsvarande 20-25% av den inhemska konsumtionen (Wise, 1953). Nyproduktionen av Pt har ökat snabbt under 1990-talet (Figur 6A) och den globala efterfrågan på Pt slog nytt rekord 1995 med 150 ton (Johnson Matthey, 1996). I figur 6B redovisas konsumtionen av Pt i USA sedan år 1946. Ökningen liksom den totala konsumtionen domineras numera av användandet av Pt i katalytisk avgasrening (USGS, 1997a; Johnson Matthey, 1996). Eftersom USA införde katalytisk avgasrening först så ökade Pt-konsumtionen också tidigt i USA (Figur 6B). Den svenska konsumtionstrenden är därför troligen förskjutet 10-15 år framåt i tiden relativt figur 6B.



Figur 6. A. Global nyproduktion av Pt. B. Total konsumtion av Pt i USA sedan år 1946. Konsumtionen i Sverige motsvarar uppskattningsvis 3-3.5% av USAs konsumtion.

Under de senaste åren har Pt ofta ersatts av den billigare metallen palladium, Pd, i bilkatalysatorer. Samtidigt har dock Pt börjat användas för rening av avgaser från dieselbilar (Johnson Matthey, 1998). Enligt Johnson Matthey (1997) konsumerar smyckesindustrin en stor del av den globala Pt försäljningen. Detta anses framförallt ske i Japan, och i USA och Europa utgör smycken en mycket liten del av Pt konsumtionen. Platinas katalytiska egenskaper utnyttjas även inom den kemiska industrin och petroleumindustrin. Vissa Pt-föreningar används inom cancerterapi och inom elektroniken används Pt som beläggning på hårddiskar och i glaset till bildskärmar. För denna bransch förutspås en ökande efterfrågan (Johnson Matthey, 1997). Ett kommande användningsområde för Pt är i bränsleceller till elbilar som är under utveckling. Denna användning kan komma att öka kraftigt under 2000-talet eftersom det finns en strävan att utveckla bensinmotorer, men kommer samtidigt att minska behovet av katalysator-Pt. Den relativa fördelningen av Pt-konsumtionen över de dominerande användningsområdena redovisas i Tabell 10.

Enligt USA-analogin var den svenska konsumtionen av Pt ungefär 2000 kg/år under 1995-1996. I Produktregistret anges att omkring 500 kg/år importerades som metallisk Pt år 1996. De huvudsakliga användningsområdena för denna mängd uppges vara avfettningsmedel, katalysatorer och som syntesråvara. Dessa 500 kg/år inkluderar exempelvis inte Pt i importerade bilar utan motsvarar troligen de katalysatorer som används inom kemi- och petroleumindustrin. Mängden Pt som årligen tillförs via nyförsäljningen av bilar är naturligtvis beroende av storleken på bilförsäljningen samt det faktum att mängden Pt i en katalysator varierar mellan bilmodellerna. Vid Katalysatoråtervinning AB uppges det att varje katalysator i snitt ger 1.5 g Pt (J. Pennson, pers. komm.). Då ungefär 200 000 bilar säljs per år blir ny tillförseln ca 300 kg/år, vilket är något lägre än 1100 kg Pt/år från bilar enligt USA-analogin. Skillnaden kan bero på större bilar i USA samt att vi inte inkluderat lastbilar. Den Pt som används inom

medicin försäljs i Sverige framförallt genom Bristol-Meyers Squibb AB. De uppger en försäljning om 3.27 kg Pt/år (Bo Ericsson, pers. komm.).

Tabell 10. Den relativa fördelningen av de huvudsakliga användningsområdena för Pt under 1990-1997. USGS uppgifter återspeglar konsumtion emedan Johnson Matthey redovisar till vilken bransch som Pt sålts.

	Katal. avgas- rening	Smycken [‡]	Elektronik	Glas	Kemi- och petro- leum industrin	Övrigt, inkl. medicin
Europa 1990 [§]	53%	11%	5,7%	3,5%	14%	12,8%
Europa 1996 [§]	60%	15%	3,0%	4,8%	9%	9,0%
Globalt 1990 [§]	39%	35%	5%	3,5%	9%	8,5%
Globalt 1996 [§]	35,5%	37,5%	5%	5%	8%	9%
USA 1990 [§]	58%	1,2%	11%	1,2%	15%	13,6%
USA 1996 [§]	58%	6%	9%	2%	9,5%	15%
Västv. 1992 [#]	41%	40%	4,3%	2%	8,8%	3,9%
Västv. 1995 [#]	39%	38%	6,9%	4,7%	7%	4,4%

Källor: [#]SGU (1996), [§]USGS (1997a), [§]Johnson Matthey (1997)

[‡] Den höga andelen inom smycken för västvärlden beror på Japans konsumtion av smyckes-Pt.

Flera tidigare arbeten har påvisat problemet med att kvantifiera innehållet av spårämnen i elektronik (Naturvårdsverket, 1995, Hedemalm et al., 1995). Enligt USA-analogin är mängden elektronik-Pt för närvarande 180 kg/år medan 1% av den globala konsumtionen av elektronik-Pt är 75 kg/år. Lika stora mängder används till glas, t.ex. LCD.

4.6.3 Återvinning och avfallshantering

Tack vare ädelmetallernas höga ekonomiska värde finns det ett kommersiellt intresse i återvinning. I USA motsvarade den sekundära produktionen av platinagruppens metaller (PGM) 30-40% den totala konsumtionen under 1996-1997 (USGS, 1998a). I USA återvinns PGM ur katalysatorer från petroleum- kemi- och bilindustrin, och från elektronik, tandmaterial och smycken (USGS, 1996a). Återvinningsgraden är eventuellt högre eftersom de återvunna metallerna härrör från produkter som sålts tidigare år, då konsumtionen var lägre.

I Sverige har katalytisk avgasrening endast varit i bruk ca 10 år och ytterligare några år kvarstår innan stora mängder katalysator-Pt hamnat i avfallsledet. Återvinningsteknik är redan utvecklad och åtminstone ett företag är etablerat (Katalysatoråtervinning AB i Angered) som påbörjat insamling och återvinning. De får in ca 20 000 katalysatorer per år varav uppskattningsvis 10-15 000 kommer från bilar som körts i Sverige och varje katalysator ger i genomsnitt 1.5 g Pt (J. Pennson, pers. komm.). Pennson uppger att det är ett visst problem att förmå bilskrotarna att lämna ifrån sig dessa. Under de senaste 10-15 åren har 150 000-300 000 bilar sålts per år i Sverige, vilket skulle innebära att

återvinningsgraden är lägre än 10%. Dock är det ännu endast en viss del av de bilar som skrotas som har katalysator, och dessutom är det möjligt att andra återvinnare agerar på marknaden. En återvinningsgrad mellan 80 och 100% uppges dock av U. Wass på Volvo (pers. info., uppgifterna representerar Wass uppfattning och inte Volvos).

Rönnskärsverken återvinner ädelmetaller ur elektronikskrot. Under åren 1993 till 1997 ökade mängden återvunnen Pt från 59 till 126 kg/år, av vilket endast 3-4% härrörde från Sverige, dvs ca 4.4 kg under 1997. De återvunna mängderna exporteras till England. Om man antar att den genomsnittliga livslängden för elektroniska produkter är 8 år (Naturvårdsverket, 1995) så borde de 4.4 kg som återvanns 1997 härröra från 1989. Enligt USA-analogin tillfördes Sverige ca 80 kg elektronik-Pt under 1989 (Johnson Matthey, 1997) vilket motsvarar en återvinningsgrad på ca 5%. Detta är naturligtvis en grov uppskattning men visar att återvinningsgraden är mycket låg och i samma storleksordning som för elektronik i sin helhet (se kapitel 4.2). Platina som används till katalysatorer inom kemi- och petroleumindustrin återvinns i USA och åtminstone i vissa fall även i Sverige (Stripple et al., 1998). Med tanke på platinas höga pris är det sannolikt, men ej verifierat, att allt industriellt Pt även återvinns effektivt i Sverige.

För närvarande är det ungefär lika stora andelar av hushållsavfall som bränns och som deponeras direkt. Förbränningen genererar ca 400 000 ton aska per år, varav ca 90% är slagg (NUTEK, 1994). Slaggen och flygaskorna från avfallsförbränning innehöll 10-31 och 14-87 µg/kg Pt respektive (Tabell 3), och halterna var högre i de prov där industriavfall ingått. Om halterna är representativa innebär det att i storleksordningen 10 kg Pt årligen hamnar i avfallaskor som huvudsakligen deponeras.

4.6.4 Kol, olja och biobränsle

I en studie av kanadensiska kol uppvisar Pt mycket stor variation, från <0.001 mg/kg (ca 40% av proven) upp till ett extremvärde på 1.7 mg/kg kol (van der Flier-Keller, 1990). Om halterna omräknas till askbas framgår det att av de prov där Pt detekterats är halterna ofta högre än 0.1 mg/kg. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är Pt halterna <0.001, 0.004 och 0.003 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3), vilket i jämförelse förefaller lågt. Dessa halter är förvånansvärt låga jämfört med Pd, och mycket nära analysmetodens detektionsgräns. En spekulativ förklaring kan möjligen vara att Pt men inte Pd avskiljs vid avsvavling. Utifrån askanalyserna och tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det uppskattas att kolimport tillför Sverige ett fåtal kg Pt per år. Uppskattningen är mycket preliminär och betydligt mer data på halter av Pt i kol och kolaskor är nödvändigt för att utröna om våra halter är generellt representativa. För olja har vi ej funnit tillförlitliga data på Pt-innehållet. Ej heller för biobränsle har vi uppgifter om förekomst av Pt, men askorna uppvisar låga halter (Tabell 3) med en stark anrikning av Pt i slaggen. Det är dock känt att Pt kan anrikas i växter (se Hall et al., 1990).

4.6.5 Emission

Eftersom det finns ett stort kommersiellt värde i att återvinna Pt (se ovan) borde avfalls-mängderna vara relativt begränsade jämfört med den "aktiva mängden". Därför kan det förväntas att risken för emission är högre i användarled än i avfallsledet. Avfallsaskorna indikerar också att en relativt liten mängd Pt (se kap. 4.6.3) går till avfallsförbränning. Förekomsten av Pt i deponier är okänd men deponislammerna är endast måttligt förhöjda på Pt (Tabell 3). Även reningsverksslammerna är endast måttligt förhöjda på Pt (Tabell 3) och indikerar att av Pt i reningsverksslam så deponeras ca 1-2 kg/år och 0.4-0.8 kg/år sprids. Ovanstående styrker antagandet att avfallsledet endast mottar en mindre mängd Pt relativt konsumtionen.

I Sverige ökade halterna av Pt invid vägar mellan 1984 och 1991, vilket förklaras med införandet av katalytiska avgasrenare (Wei och Morrison, 1991). Studier kring hårt trafikerade vägar i Tyskland visar att halterna av Pt (men även Rh och Pd) är mycket förhöjda närmast körbanan och avtar snabbt inom bara några meter från körbanan (Cubelic et al., 1997; Zereini et al., 1997). Cubelic et al. (1997) visar också att dessa metaller sprids med vind från körbanan, eftersom halterna avtar betydligt långsammare i vindriktningen från körbanan. Platina från biltrafik har även påvisats i kustnära sediment utanför Boston, USA (Tuit et al., 1997), vilket visar att spridningen inte enbart omfattar områden i trafikens omedelbara närhet. Det slam från vägavgasvattenmagasinet vid Eugeniattunneln som vi analyserat innehöll 82 µg/kg Pt. Detta är avsevärt högre än både geologiska bakgrundshalter och ytsediment från Stockholm (Tabell 3).

För personbilar under drift har en Pt emission av 2-270 ng/km uppskattats (Zereini et al., 1997 och referenser däri). Detta stora intervall återspeglar delvis att emission uppskattats med olika metoder, men det har även spekulerats att de äldre katalysatorerna var mer lättkorroderade. Under 1996 var den totala körsträckan för personbilar med katalysator 33.5×10^9 km i Sverige (Vägverket, pers. info.). Detta skulle motsvara en årlig emission av 0.067-8.8 kg Pt från personbilar. Nyligen uppmättes att 25 500 kg torrsubstans sedimenterade i Eugeniattunnelns avgasvattenmagasin under ett år (Stockholm Vatten, 1997). Följdaktligen fastläggs i storleksordningen 2g Pt/år i magasinet, sannolikt dominerat av emissioner från trafiken. Trafikbelastningen på detta magasin motsvarar ~ 0.9 % av det totala antalet fordonskm i Sverige. Bly togs upp till 75% (högst av de studerade metallerna) i magasinet (Stockholm Vatten, 1997) och om detta anses gälla även för Pt leder en grov extrapolering för hela Sverige till att ca 3 kg Pt per år emitteras från biltrafiken. Detta hamnar mitt i det stora intervall som uppskattats ovan.

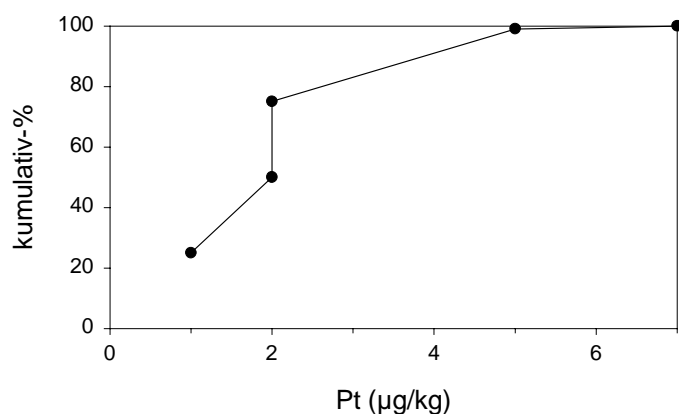
Den "rullande" mängden katalysator-Pt i bilar uppskattas för 1996 till 2500 kg (ca 1.6×10^6 bilar tillverkade efter 1988). Med de uppskattningar av emission från denna källa som gjorts ovan erhåller vi emissionsfaktorer på 0.03-3.5 % år⁻¹. Alltså är det en mycket liten andel av bilkatalysator-Pt som emitteras under produktens livslängd.

De platinaföreningar som används medicinskt uppges utsöndras snabbt via njurarna (Alt et al., 1997). Härvid sker alltså ingen ackumulation av Pt och den årliga emissionen borde vara i samma storleksordning som konsumtionen, dvs ca 3 kg/år. Om emission av Pt sker från kemi- och petroleumindustrin är inte undersökt.

Huruvida Pt kan emitteras vid avfallsförbränning eller anrikas i rökgaser är okänt men inom geologin anses Pt inte vara en flyktig metall under t.ex. hydrotermala förhållanden. I de orenade rökgaskondensaten kunde Pt inte detekteras (Tabell 4) och åtminstone ren Pt har mycket hög kokpunkt (Tabell 5). Platinas fördelning mellan bottenaska och flygaska varierar mellan avfall, kol och biobränsle (Tabell 3), vilket kan bero på att Pt förekommer i olika former i dessa tre bränslen.

4.6.6 Naturlig förekomst och vittring

Platina förekommer i mycket låga halter i berggrunden men är anrikat i vissa malmer. Medianhalten av Pt i svensk mark är 2 µg/kg (SGU; Figur 7) vilket motsvarar ett vittringstillskott om 3-20 kg/år. Detta är i samma storleksordning som uppskattningen av emission från biltrafiken ovan. Med tanke på platinas inerta egenskaper är det dock tveksamt om vittringshastigheten kan jämföras med den betydligt mer reaktiva metallen Ca.



Figur 7. Den kumulativa fördelningen av Pt i svensk mark.

4.6.7 Syntes

Nyttillförseln av Pt ökar snabbt i ett globalt perspektiv. Den totala konsumtionen av Pt i Sverige är sannolikt avsevärt större än de mängder som omsätts med fossila bränslen. I Sverige återvinns Pt från elektronik till mindre än ca 10% och resterande elektronik-Pt deponeras som avfall eller som förbränningsprodukt. Återvinningsgraden av elektronik-Pt borde kunna öka framgent till följd av mer effektiv insamling av elektroniska

produkter. Insamling och återvinning av Pt från bilkatalysatorer fungerar i Sverige men i vilken utsträckning detta sker varierar mellan olika informationskällor (se 4.6.3). Den största enskilda källan till Pt i avfallsledet är eller blir sannolikt katalysatorer från bilar och det är därför angeläget att ökad insamling och återvinning av katalysatorer verkligen sker. Det är oklart vart den Pt tar vägen som används inom industrin, men eftersom användningen är katalytisk borde metallflödena vara kontrollerbara. Åtminstone i vissa fall är det bekräftat att återvinning sker.

Mycket preliminära beräkningar indikerar att de nuvarande antropogena emissionerna är i samma storleksordning som tillförseln från vittring (~10 kg/år). Biltrafiken är en av de dominerande emissionskällorna på kort sikt. Spridningen förefaller dock ännu vara lokal. Vi föreslår därför att innehåll av Pt bör invägas vid bedömningar av huruvida vägkantsmaterial skall deponeras eller användas som fyllnadsmaterial (se SGI, 1996). Om det stämmer att medicinskt Pt inte ackumuleras i människokroppen så är det möjligt att detta lokalt kan vara en betydande källa till Pt i reningsverksslam. Kunskapen om hur Pt sprids i naturen samt dess eventuella biologiska effekter är mycket begränsad, men det är känt att Pt är mycket toxisk och även cancerogen.

4.7 Palladium

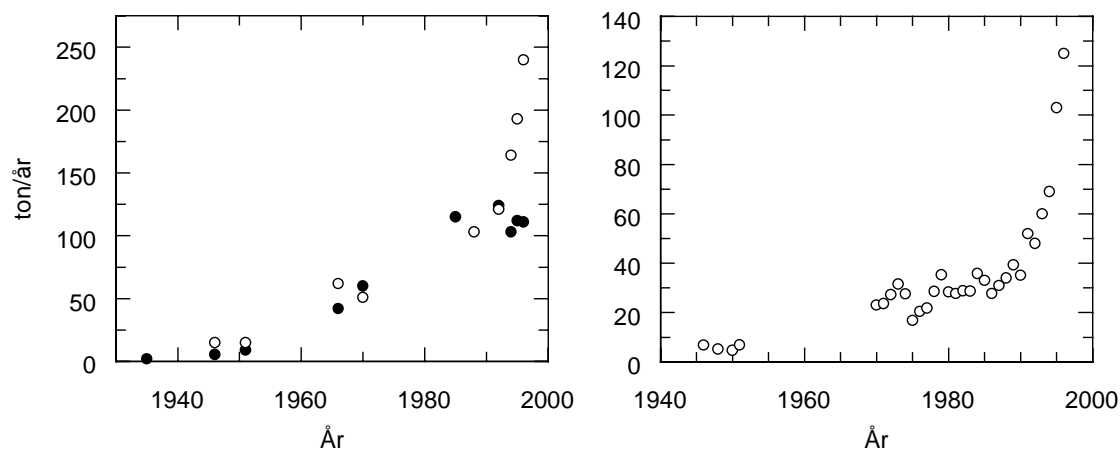
4.7.1 Miljöegenskaper

Palladium förefaller generellt inte vara lika toxiskt som Pt men ett antal effekter har påvisats i laboratoriestudier (Lewis, 1992). Palladium binder mycket starkt till aminosyror (Li och Byrne, 1990) vilket innebär att Pd kan blockera enzymer och påverka nerver. Användningen av Pd inom tandvård har på vissa håll, bl.a. i Tyskland, starkt kritiserats av toxikologiska skäl. Denna toxicitet är emellertid omtvistad (Wataha och Hanks, 1996). Enligt Kaiser-metoden är Pd ungefär lika toxiskt som Zn.

Palladiums kemiska egenskaper har stora likheter med platinas, men Pd^{2+} och dess komplex är betydligt mer reaktiva än Pt^{2+} . Palladium uppvisar därför snabbare reaktionshastigheter vid t.ex. ligandbyte (Cotton och Wilkinson, 1988). Geokemiska studier av ett område i Quebec som är naturligt anrikt på Pt och Pd visar att Pd är betydligt mer mobil och har högre löslighet än Pt (Wood och Vlassopoulos, 1990). Palladium förekommer troligen som $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$ (aq), organiska komplex eller PdCl_4^{2-} i naturliga vatten (Li och Byrne, 1990; Li, 1991).

4.7.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala konsumtionen av Pd har i likhet med övriga metaller i platinagruppen ökat dramatiskt under 1900-talet (Figur 8). Efterfrågan på Pd slog nytt rekord 1997 med ca 240 ton (Johnson Matthey, 1997). Palladiums främsta användningsområde har under ca 50 år varit elektronik (Sternbeck, 1998) men under 1996 och 1997 dominerade katalytiska avgasrenare konsumtionen (Tabell 11). Katalytiska avgasrenare dominerades tidigare av Pt men fr.o.m. 1995 domineras tillverkningen av Pd (Johnson Matthey, 1997). Stora mängder Pd omsätts fortfarande inom elektronikbranschen och därefter följer tandvård och medicin och tidigare var även kemiindustrin en betydande konsument av Pd (Tabell 11). Inom tandvården används Pd som legeringsmetall till guld i halter åtminstone upp till 40% (Svensk Dentalhandel). Detta har av hälsoskäl förbjudits i ett fåtal länder, dock ej Sverige.



Figur 8. A. Global produktion (●) och konsumtion (○) av Pd. B. Total konsumtion av Pd i USA sedan år 1946. Konsumtionen i Sverige motsvarar f.n. uppskattningsvis 3-3.5% av USAs konsumtion.

Total Pd-konsumtion i Sverige var enligt USA-analogin uppemot 4000 kg/år under 1995-1996, av vilket ca 2400 kg/år går till bilkatalysatorer och 800-900 kg/år torde förekomma i elektronik. Om den svenska konsumtionen av elektronik-Pd istället uppskattas som 1% av den globala konsumtionen av elektronik-Pd blir siffran ca 700 kg/år. I Produktregistret är Pd och PdCl₂ redovisade med 0-500 kg/år vardera för 1996. Av dessa föreningar används Pd framförallt till katalysatorer, elektronik och läkemedel, medan PdCl₂ används till katalysatorer samt ytbehandling av metaller. I likhet med de flesta andra metaller i denna studie så underskattar Produktregistret den totala importen av Pd p.g.a. betydande import med produkter.

Tabell 11. Den relativa fördelningen av de huvudsakliga användningsområdena för Pd under 1990-1997. Under de senaste 10 åren har konsumtionen av Pd ökat markant, varför en minskande relativ andel ändå kan motsvaras av en ökad mängd. USGS uppgifter återspeglar konsumtion emedan Johnson Matthey redovisar till vilken bransch som Pt sålts.

	Katal. avgasrening	Elektronik	Tandvård, medicin	Kemi-industrin	Övrigt †
Europa, 1990 [§]	1%	34%	44%	13%	8%
Europa, 1997 [§]	60%	19%	14%	4%	3%
Globalt 1990 [§]	9%	48%	29%	6%	8%
Globalt 1997 [§]	40%	33%	18%	3%	5%
USA 1990 [§]	8%	51%	18%	7%	16%
USA 1997 [§]	58%	21%	5,3%	2,8%	3%
Västv. 1992 [#]	12%	47%	31%	#	10%
Västv. 1995 [#]	29%	43%	21%	#	7%

Källor: [§]USGS (1997a); [§]Johnson Matthey (1997); [#]SGU (1996), i SGUs uppgifter ingår även kemiindustrin i övrigt; †Övrigt är framförallt smycken.

4.7.3 Återvinning och avfallshantering

Palladium har återvunnits från produkter åminstone sedan 1940-talet (Wise, 1953) vilket förklarar att den globala konsumtionen vanligen överskrider nyproduktionen (Figur 8A). Återvinning av Pd från bilkatalysatorer sker på samma sätt som för Pt (se kapitel 4.6.3) men i avfallsledet är dessa mängder än så länge små eftersom Pd alldeles nyligen börjat användas i större utsträckning i katalysatorer. I Sverige återvinns Pd från elektronikskrot vid Rönnskärsverken. Under åren 1993 till 1996 ökade mängden återvunnen elektronik-Pd i Sverige från 1000 till 2000 kg/år men sjönk år 1997 till 1800 kg. Av detta härrör dock endast 3-4% från Sverige, dvs ca 65 kg under 1997. Om man antar att den genomsnittliga livslängden för elektronik är 8 år (Naturvårdsverket, 1995) så borde de 65 kg som återvanns 1997 härröra från 1989. Enligt USA-analogin tillfördes Sverige ca 450 kg elektronik-Pd under 1989 (Johnson Matthey, 1997) vilket motsvarar en återvinningsgrad på ca. 15%. Detta är i samma storleksordning som uppskattningen för Pt ovan och visar också att återvinningsgraden är låg. Återvinning av uttjänta Pd-katalysatorer inom industrin torde motiveras av priset men huruvida detta sker är inte känt.

Slaggen och flygaskorna från förbränning av avfall där industriavfall utgjorde en mindre del innehöll 600 och 260-340 µg/kg Pd respektive, medan rent hushållsavfall gav halter om 150 och <10 µg/kg Pd i slagg och flygaska, respektive (Tabell 3). Dessa halter indikerar att i storleksordningen 100 kg Pd årligen hamnar i avfallsaskor som huvudsakligen deponeras (se kapitel 4.2). I reningsverksslammen är Pd, till skillnad från Pt, kraftigt förhöjt (Tabell 3) och det kan uppskattas att reningsverken årligen tillförs i storleksordningen 100-200 kg Pd.

4.7.4 Kol, olja och biobränsle

I en studie av kanadensiska kol uppvisar Pd halterna mycket stor variation, från <0.001 (ca 75% av proven) upp till ett extremvärde på 0.25 mg/kg kol (van der Flier-Keller, 1990). Generellt så är halterna av Pd lägre än Pt i de kanadensiska kolen. Om halterna omräknas till askbas framgår det att av de prov där Pd detekterats så är halterna vanligen högre än 0.01 mg/kg. I de kolaskor vi analyserat är halterna av Pd 0.25, 0.39 och 1.16 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textfilteraska, respektive (Tabell 3). Dessa halter är förvånansvärt höga jämfört med Pt, men i samma storlek som vissa av de kanadensiska kolen (van der Flier-Keller, 1990). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det uppskattas att i storleksordningen 0.5 ton Pd per år tillförs med kol. Dessa värden liksom motsvarande för Pt måste betraktas som mycket preliminära. Inga uppgifter har återfunnits om innehållet av Pd i olja. Det är känt att Pd, liksom Pt, kan anrikas i växter (t.ex. Hall et al., 1990) men halter för typiska biobränslen saknas i litteraturen.

4.7.5 Emission

Priset på Pd borde, liksom för Pt, motivera återvinning och minimering av avfallsmängderna. Avfallsaskorna antyder dock att en icke obetydlig mängd Pd går till avfallsförbränning (kapitel 4.7.3). Även slammen från avfallsdeponierna uppvisar mycket höga Pd halter (Tabell 3) vilket indikerar att Pd även deponeras med avfall. Reningsverkslammen är också förhöjda på Pd. Dessa mycket begränsade uppgifter antyder att det föreligger en risk för emission av Pd både i avfall- och användarled. Det bör även nämnas att samtliga halter av Pd som uppmätts är förvånansvärt höga (se kapitel 3.3).

Det har konstaterats att även Pd emitteras från biltrafiken, men i betydligt mindre utsträckning än Pt (Cubelic et al., 1997; Zereini et al., 1997). Den mindre omfattningen beror på att Pd katalysatorer just börjat införas på den europeiska marknaden. Palladiumhalten i vägdragvattenslammet var 90 µg/kg, vilket är avsevärt högre än bakgrundshalter i Sverige (Tabell 3). Analogt med Pt-diskussionen innebär detta att i storleksordningen 3 kg Pd årligen emitteras från trafiken i Sverige och att en preliminär genomsnittlig emissionfaktor på 90 ng/km kan beräknas. Detta är jämförbart med de värden som rapporterats för Pt (se ovan) men är betydligt lägre än det värde som rapporterades från en studie av amerikanska bilars avgasutsläpp: medelvärdet på emissionsfaktorn för Pd = 1000 ng/km (Cadle et al., 1997). Detta medelvärde var dock inte statistiskt säkerställt.

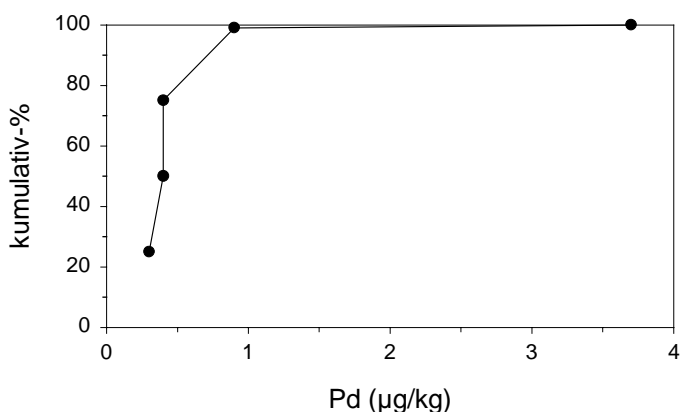
Stora mängder Pd används inom elektroniksektorn (Tabell 11). Eftersom återvinningsgraden fortfarande är relativt låg föreligger en risk för emission i avfallsledet. Liksom för Pt finns inga uppgifter om palladiums uppträdande vid förbränning av avfall men det förefaller troligt att Pd inte är en särskilt flyktig metall (Tabell 5 & 6). De relativt höga Pd halter som uppmätts i slam från uppsamlingsbassänger för läckage från avfalls-

deponier (se ovan) torde inte orsaka omfattande emission till ekosystemen eftersom slammet återdeponeras, men visar att Pd mobiliseras i deponier.

Halterna av Pd i reningsverksslammen är mycket höga vilket även konstaterats i Tyskland, där mycket tyder på att dentalt Pd läcker till reningsverken (Helmers et al., 1998). Faktum är att USA-analogin ger en konsumtion av dentalt Pd i Sverige på ca 200 kg/år vilket stämmer utmärkt med vår uppskattning att reningsverken mottar 100-200 kg Pd per år (se kap. 4.7.3). Av detta Pd deponeras ca 70-140 kg/år och ca 30-60 kg/år sprids.

4.7.6 Naturlig förekomst och vittring

Medianhalten av Pd i svensk mark är 0.4 µg/kg (SGU, Figur 9) vilket motsvarar ett vittringstillskott om 0.6-4 kg/år.



Figur 9. Den kumulativa fördelningen av Pd i svensk mark.

4.7.7 Syntes

Den totala konsumtionen av Pd i Sverige är sannolikt avsevärt större än de mängder som omsätts med fossila bränslen och konsumtionen ökar snabbt, åtminstone globalt. Användningen av Pd till katalytiska avgasrenare har under de sista åren ökat dramatiskt och dominerar nu över elektronikbranschen. Det är för Pd, i likhet med Pt, väsentligt att återvinningsgraden av elektronik, och eventuellt även av bilkatalysatorer, ökar markant för att minska avfallsmängderna och risken för emission från avfallsledet i ett långsiktigt perspektiv.

Emission av Pd kommer sannolikt att öka från trafiksektorn. Relativt stora mängder Pd torde även gå till avfallsförbränning och avfallsdeponier. Underlag saknas för att bedöma risken för Pd emission i avfallsledet, liksom spridningstendens och toxicitet i naturen.

4.8 Silver

För silver föreligger en färsk rapport om dess användning, spridning och miljöeffekter i Sverige (Naturvårdsverket, 1997a). Vi behandlar därför Ag summariskt men anser ändå att dess omfattande användning och höga toxicitet motiverar en plats i denna rapport.

4.8.1 Miljöegenskaper

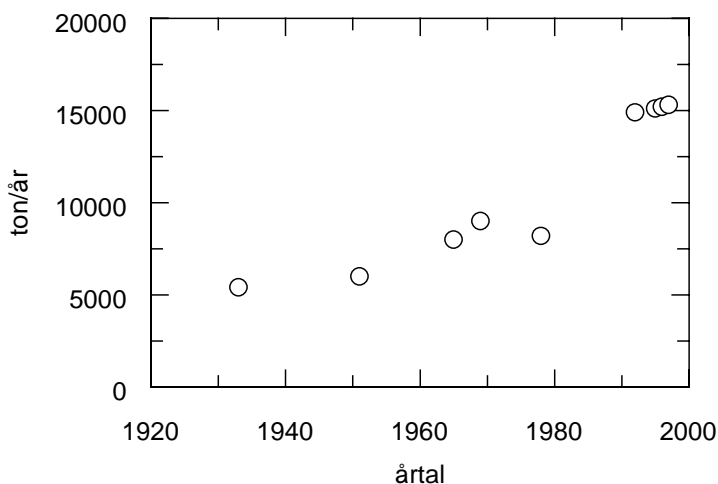
Silver förekommer i naturliga vatten som fri Ag^+ , som starka komplex av denna jon med t.ex. Cl^- , HS^- och organiska ämnen, och på partiklar. I naturliga vatten är koncentrationerna av löst Ag låga till extremt låga (Tabell 4) och Ag är starkt partikelbunden (Sañudo-Wilhelmy och Flegal, 1992; Tanizaki et al., 1992; Benoit et al., 1994; Benoit, 1995).

Det finns ett antal studier över effekter av Ag på akvatiska organismer och det har visats att olika förekomstformer av Ag skiljer sig mångfaldigt med avseende på åtminstone de akuttoxiska effekterna. För fisk är den fria jonen, Ag^+ , mångfaldigt mer akuttoxisk än diverse silverkomplex (Hogstrand och Wood, 1998). Därför är toxiciteten av Ag (för fisk) högre i sötvatten än i marina miljöer. Enligt Kaiser-metoden är Ag ungefär lika toxisk som Pt(IV).

4.8.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala nyproduktionen av silver har under perioden 1992-1997 legat konstant på 15 000 ton/år (USGS, 1996a, 1998a) men har ökat på längre sikt (Figur 10). Den globala produktionen är ca 25 000 ton/år, inklusive återcirkulerat Ag. Silver är till-sammans med Se de enda metallerna i denna studie som för närvarande bryts och nyproduceras i Sverige, även om t.ex. Pt och Pd återvinns från vissa typer av avfall. Årligen produceras närmare 300 ton Ag i Sverige (USGS, 1996c).

Den globala efterfrågan på Ag har ökat under 1990-talet och år 1997 var den globala efterfrågan på Ag nästan 27 000 ton. Den höga efterfrågan relativt nyproduktionen förklaras med ökad återvinning samt försäljning av lager och bankreserver (The Silver Institute).



Figur 10. Global nyproduktion av silver (USGS, 1935; Konrad och Meier, 1954; Naturvårdsverket, 1976; Wolfe, 1984; USGS, 1996a; USGS, 1998a).

De huvudsakliga användningsområdena för Ag anges i Tabell 12 och 13. Eftersom statistiken globalt resp. för USA delvis är uppdelad på olika områden redovisas uppgifterna i två tabeller. I den industriella konsumtionen (Tabell 12) ingår bl.a. industriella katalysatorer; batterier (t.ex. klockor och kameror); ytbehandlat stål; elektronik (t.ex. kontakter, ledare, säkringar, strömbrytare, reläer, kretskort m.m.); värmereflekterande skikt på vindrutor; och baktericid i vattenreningssystem.

Tabell 12. De huvudsakliga användningsområdena för silver globalt (efter The Silver Institute).

	fotografi	smycken	industriellt	medicin	mynt
Globalt, 1997	27%	32.5%	31.5%	6%	3%
Globalt, 1991	30.5%	26.5%	38.5% ¹	ingår i ind.	4.5%

1. inkluderar medicin

Tabell 13. De huvudsakliga användningsområdena för silver i USA.

	fotografi	elektronik	ytbehandling och smycken	kemi-industrin & övrigt
USA, 1996 ¹	50%	20%	10%	20%
USA, 1970 ²	29%	20%	13%	38%

1 USGS (1997a)

2 Naturvårdsverket (1976)

Enligt USA-analogin är sveriges konsumtion 130 ton/år, vilket är avsevärt mer än de mängder som registreras i produktregistret (Tabell 14). År 1994 importerades 63 ton Ag (som AgNO₃) vilket framförallt används inom fotografi (Naturvårdsverket, 1997a). Sannolikt importeras stora mängder Ag i produkter, t.ex. elektronik, batterier och film.

Tabell 14. Svensk import av silver i kemikalier år 1997 enligt Produktregistret. Produktregistret upptar endast bråkdelar av importen.

Förening	Ag (ton)	Primärt användningsområde
Ag	3	lödning; färg, lack och glasyr; katalysator; elektronik...
AgNO ₃	1.3	baktericid; desinfektionsmedel; foto; labbkemikalie; ytbehandling; läkemedel...
AgCN	0.8	elektrolyt; extraktionsmedel; ytbehandling

4.8.3 Återvinning och avfallshantering

Under 1990-talet har den globala produktionen av Ag från avfall ökat från 4 000 till 4 700 ton/år (The Silver Institute). Vilken återvinningsgrad detta motsvarar är svårt att uppskatta eftersom åldern på det material som återvinns är okänd och dessutom anges det inte från vilken typ av avfall som Ag återvinns. I USA återvinns ca 1500-2 000 ton/år, vilket är i samma storleksordning som den primära framställningen av Ag i USA (USGS, 1998a). Detta silver kommer huvudsakligen från fotografisk verksamhet men även från juvelerare, industriella katalysatorer och elektronik.

Silverhaltigt avfall, t.ex. från fotografisk verksamhet, är klassat som farligt avfall enligt Förordning 1997:236. De större fotografiska laboratorierna i Sverige är ålagda att rena utgående avloppsvatten (Naturvårdsverket, 1997a). Många tryckerier har infört reningsystem som möjliggör återvinning av Ag. Stena Metall återvinner 10-12 ton/år från fixerbad. Rönnskärsverken uppger att de producerar mindre mängder Ag från gamla mynt och elektronikskrot såsom kretskort.

Slaggen och flygaskan från förbränning av avfall där industriavfall utgjorde en mindre del innehöll båda 27 mg/kg Ag, medan rent hushållsavfall gav halter om 6 och 27 mg/kg Ag i slag och flygaska, respektive (Tabell 3). I andra länder har högre halter av Ag i avfallsaskor uppmätts (Fernández et al., 1992; Linak och Wendt, 1993; Eighmy et al., 1995). De halter vi uppmätt indikerar att i storleksordningen 5-10 ton Ag årligen hamnar i avfallsaskor som deponeras (kapitel 4.2).

4.8.4 Kol, olja och biobränsle

I amerikanskt kol är medelvärdet för Ag 0.08 mg/kg (intervall 0.01-3.4; USGS, 1997b) vilket överensstämmer väl med kol från andra länder (IEA, 1987). Detta skulle innebära att Sverige tillförs omkring 0.3 ton Ag per år från kol. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Ag <0.2, 0.58 och 1.4 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan

det utifrån askanalyserna beräknas att 0.4 ton Ag per år tillförs med kol, vilket stämmer utmärkt med uppskattningen ovan.

Silverhalter i olja förefaller sakna betydelse i detta sammanhang (<0.013 mg/kg, Filby och Olsen, 1994). Vi har inte funnit några uppgifter om halter av Ag i biobränsle, men i bio-bränsleaskorna är Ag halterna något lägre än i kolaskorna.

4.8.5 Emission

Många studier har visat att halterna av Ag ofta är starkt antropogent påverkade i bl.a. kustområden (t.ex. Sañudo-Wilhelmy och Flegal, 1992; Szefer et al., 1995) och i den terrestra atmosfären (tex. Kowalczyk et al., 1982; Biegalski et al., 1998). Till kustområden föreslås källan vara avloppsvatten och till atmosfären metallsmältverk eller avfallsförbränning. De sediment vi analyserat visar att Ag halterna ökat starkt under 1900-talet i Stockholm, men att ytsedimentet från Bornsjön inte uppvisar någon antropogen påverkan (Tabell 3). Detta indikerar att lokal-regional spridning av antropogent Ag är mer betydande än långväga spridning. Emissioner av Ag till luft och vatten i Sverige har preliminärt uppskattats till 0.5 och 0.2 ton/år, respektive (Naturvårdsverket, 1997a). Dessa emissioner ansågs bl.a. härröra från fotoindustrin, kol och olja, avfallsförbränning, krematorier, och gruvindustrin.

Som framgått ovan har ett flertal studier dragit slutsatsen att förbränning av kol, olja och avfall är en betydande källa av Ag i atmosfären. Halterna i kolaskorna är ju låga men eftersom reningstekniken ofta är mindre effektiv än vid avfallsförbränning kan kol inte uteslutas som en källa av Ag till atmosfären. Halterna i avfallsaskorna indikerar att stora mängder Ag omsätts vid förbränning av avfall. Det har visats att Ag anrikas starkt i stoftet jämfört med flygaskan (Greenberg, 1978a; Linak och Wendt, 1993). Flera studier indikerar att Ag förekommer som flyktiga AgCl-föreningar vid avfallsförbränning, och därför anrikas i de finaste fraktionerna (Fernández et al., 1992; Linak och Wendt, 1993; se även Tabell 6). Vid överskott av klorid kan Ag snabbt lakas ut ur dessa restprodukter (Fernández et al., 1992).

Slammen från reningsverken är kraftigt förhöjda med avseende på Ag vilket även tidigare studier visat (Naturvårdsverket, 1997a): de prov som kommer från Stockholmsregionen har halter på 10-16 mg/kg, och provet från Mjölby 3 mg/kg (Tabell 3). Uppskalning av våra resultat indikerar att av Ag i reningsverksslam så deponeras ca 1-2 ton/år och ca 0.4-0.8 ton/år sprids som gödsel. Summan av dessa stämmer utmärkt med en tidigare uppskattning om 3 ton/år (Naturvårdsverket, 1997a). Silver renas mycket effektivt i reningsverk. I en studie av ett antal reningsverk passerade 2-6 % av tillfört Ag ut till recipienten där det snabbt bands till sedimenterande partiklar (Shafer et al., 1998). För Sverige skulle detta innebära att ca 0.06-0.2 ton Ag årligen sprids till de akvatiska miljöerna från reningsverken. De slam som analyserats från avfallsdeponier uppvisar alla relativt låga halter av Ag men halterna i lakvattnen var höga (Tabell 3, 4).

4.8.6 Naturlig förekomst och vittring

Genomsnittlig halt av Ag i jordskorpan är 0.07 mg/kg (Wedepohl, 1995) vilket motsvarar en årlig vittring om 0.11-0.7 ton Ag. Halter i svenska floder kunde inte detekteras ($< 2\text{ ng/l}$, Tabell 4). Halter i amerikanska floder varierar över ett stort intervall, troligen beroende på påverkan av punktkällor men bakgrundshalter är i storleksordningen 1 ng/l.

4.8.7 Syntes

Halterna av Ag i miljön är ofta antropogent påverkade, både i luft, vatten och sediment. Silver är dokumenterat toxisk men toxiciteten påverkas dock starkt av förekomstformen. Tillförseln av Ag till Sverige domineras av produkter och kemikalier medan fossila bränslen tillför mindre mängder. Stora mängder silver används i fotografibranschen och inom elektroniken. Silver återvinns inom båda dessa sektorer men i vilken utsträckning är osäkert, särskilt för elektronik. Hur Ag förekommer och hanteras i avfallsledet är kritiskt för spridningen av Ag till ekosystemen. Både avfallsförbränning och reningsverk emottar stora mängder Ag. I reningsverk renas Ag relativt effektivt men hur Ag renas i rökgaser vid förbränning är ej helt klarlagt.

4.9 Tallium

4.9.1 Miljöegenskaper

Tallium anses vara en av de giftigaste metallerna och kan hos människor orsaka blindhet, dövhet, nervskador samt ackumuleras i skelett och njurar. Den letala dosen för en vuxen människa är 0.5-1 g (Lewis, 1992). I naturen förekommer Tl framför allt som Tl(I) vars toxiska effekt bl.a. beror av att den substituerar för K^+ i biokemiska reaktioner (Fergusson, 1990; Borgmann et al., 1998). En nyligen utförd studie visar att för en lakustrin amfipod är den kroniska toxiciteten av Tl jämförbar med Pb, högre än Ni, Cu och Zn, och något lägre än Cd och Hg (Borgmann et al., 1998). Enligt Kaiser-modellen, som avser akut toxicitet, är Tl och Pb de mest toxiska metallerna.

Mobilitet, löslighet och förekomstform av Tl i naturen är dåligt känt men dess kemiska egenskaper antyder måttligt stark affinitet för partiklar. De få data som finns från sötvatten visar också en svagare partikelassociation för Tl än för t.ex. Pb (Cheam et al., 1995). I haven är Tl klassificerat som ett konservativt ämne, vilket stödjer att Tl inte är partikelreaktivt. I likhet med Hg och Pb kan Tl metyleras av vissa organismer (Fergusson, 1990). Detta har visats i laboratorieförsök men metylerade Tl-föreningar har oss veterligen ännu ej detekterats i naturen. Troligen dominerar Tl^+ över Tl^{3+} i naturliga vatten. Båda formerna anses kunna bilda starka lösliga komplex med organiska ämnen (Turner and Whitfield, 1983). Studier av marina sediment indikerar att Tl anrikas under reducerande förhållanden (Thomson et al., 1995).

4.9.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala produktionen av Tl var 5 ton år 1985 men under perioden 1995-1997 15 ton/år (Fergusson, 1990; USGS, 1997a, 1998a). Uppgifter för tidigare år saknas. Tallium används inom den kemiska industrin, som legeringsmetall, i supraleutare, i halvledare samt i vissa strålkastare för starkt ljus (Hedemalm et al., 1995; Gartz och Nylén, 1996). I USA uppges forskning och utveckling stå för en stor del av Tl konsumtionen (USGS, 1997a). Det radioaktiva Tl som används inom medicinsk diagnostik är framförallt ^{201}Tl som har en halveringstid på 73 timmar och följdaktligen inte ackumuleras i naturen.

Ett talliumsalt som används till ytbeläggning av metaller finns upptaget i Produktregistret men den angivna importmängden är 0. BNP-viktning av USAs konsumtion ger en total svensk konsumtion av 10-24 kg Tl/år, medan 1% av världsproduktionen (se kapitel 3.1) ger 150 kg/år. Supraleutare används ännu inte kommersiellt i Sverige men inom forskningen studeras Tl-föreningar (Tord Claesson, Chalmers), vilka är supraleterande vid relativt höga temperaturer. I USA har dock Tl-baserade supraleutare börjat spridas kommersiellt av bl.a. Superconducting Technologies, Inc. (STI), Santa Barbara. Tallium har även använts som rättgift men förbjöds i Sverige för över 25 år sedan. Tallium förekommer som förorening i cement och i en studie uppmättes halter om 0.03-0.5 mg/kg (López-García et al., 1997). I Sverige produceras årligen runt 3.5 miljoner ton cement (SCB, 1997a) vilket alltså motsvarar 0.1-1.7 ton Tl.

4.9.3 Återvinning och avfallshantering

Någon återvinning av Tl från elektronikskrot sker inte i Sverige och inte heller i USA uppges det att Tl från produkter återvinns. De halter av Tl som vi uppmätt inom olika avfallssektorer (avfallsaska, reningsverksslam, avfallsdeponislag) är relativt låga och likaså är sedimentproven och vägdagvattnetslagmet (Tabell 3).

4.9.4 Kol, olja och biobränsle

Tallium förekommer i kol och olja men få koncentrationer är publicerade. En sammanställning av IEA (1987) visar på stora variationer mellan olika kol-förekomster med halter från 0.002 till 13 mg/kg. Det kol som användes inom EU-länderna år 1981 innehöll 1 mg Tl per kg (IEA, 1987) vilket även är medelvärdet för i amerikanskt kol (USGS, 1997b). Importen av stenkol och koks till Sverige är ca 3.5-4 miljoner ton/år (SCB, 1997a; NUTEK, 1997) vilket innebär en Tl mängd i storleksordningen 3500 kg/år. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Tl 0.06, 0.68 och 2.45 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att detta skulle motsvara 700 kg Tl per år tillförs med kol, vilket är lägre än uppskattningen ovan. Detta kan jämföras med världsproduktionen av rent Tl som är ca 15 ton/år (kapitel 4.9.2). Data på

Tl-halter i olja har inte återfunnits i litteraturen. De halter vi uppmätt i aska från bio-bränsle är jämförbara med askorna från kol och avfall (Tabell 3). Sammanfattningsvis tyder detta på att Sverige tillförs mer Tl med kol än vad som avsiktligt konsumeras i produkter etc.

4.9.5 Emission

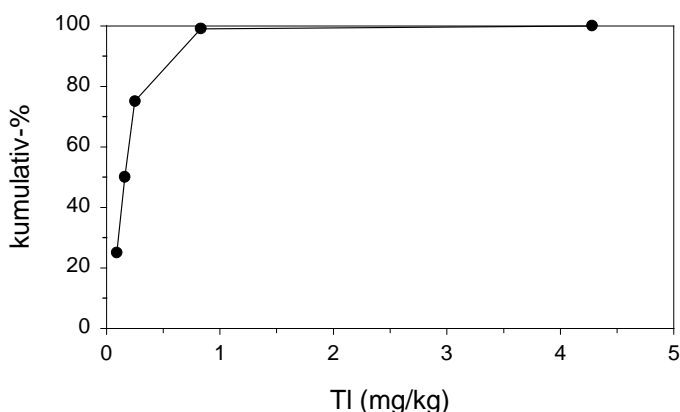
Tallium har uppmätts i snö från arktiska Kanada och anses härröra från antropogena emissioner (Cheam et al., 1996). Detta indikerar en storskalig atmosfärisk spridning av Tl som kan vara orsakad av kolförbränning. Av tidigare text framgår att den avsiktliga konsumtionen av Tl är liten jämfört med de mängder som omsätts med kol. Dessutom förekommer Tl som spårämne i blyglans (PbS) och zinkblände (ZnS) och i samband med dess rostning anrikas Tl i flygaskan (Fergusson, 1990). Globalt har även cementindustrin utpekats som en dominerande källa till atmosfärisk Tl spridning (Nriagu och Pacyna, 1988). Förutom spridning av Tl i Sverige tyder ovanstående på att långväga atmosfärisk transport kan vara av betydelse.

Ovanstående visar att många högtemperaturprocesser (t.ex. förbränning av kol och byggavfall, metallframställning) kan vara betydelsefulla för Tl spridning. Såväl våra analyser (Tabell 3) som litteraturuppgifter visar att Tl anrikas mycket starkt i flygaskorna (t.ex. Linak och Wendt, 1993; Häsänen et al., 1997) vilket förklaras med att Tl bildar flyktiga föreningar vid förbränning (Tabell 5 och 6). Vi har inga uppgifter om hur effektivt Tl renas vid rökgasrening men detta torde vara en kritisk faktor för spridningen av Tl till atmosfären och ekosystemen.

Oavsett osäkerheten i Tl-halter i kol framgår det att kolförbränning kan vara en dominerande spridningsmekanism av Tl till den svenska miljön. Årligen bryts ca 100 000 ton Pb i Sverige varav 40 000 ton upparbetas vid Rönnskärsverken och resten exporteras (USGS, 1996c). För Zn bryts 160 000 ton Zn som exporteras för upp-arbetning. Trots att upp-gifter saknas om vilket förhållande som råder mellan Tl och Pb respektive Zn i svenska malmer, så indikerar dessa siffror att mängden Tl kan vara betydande i jämförelse med den avsiktliga konsumtionen. I ett längre tidsperspektiv kan läckage av Tl från depo-nerade flygaskor utgöra ett problem. Även cement omsätter stora mängder Tl (kapitel 4.9.2). Detta Tl sprids genom korrosion av cement i byggnader och genom förbränning av rivningsavfall. Eventuella emissioner av det Tl som används inom sjukvården ackumuleras inte i naturen eftersom den använda Tl-isotopen är radioaktiv och har en relativt kort halveringstid.

4.9.6 Naturlig förekomst och vittring

Medianhalten av Tl i svensk mark är 0.16 mg/kg vilket motsvarar en årlig vittring om 250-1700 kg Tl. Medianhalten av Tl i svenska sjöar är 5.3 ng/l (Naturvårdsverket, 1999a) vilket med avrinningsdata för Sverige (180 km³/år; HELCOM, 1996) ger en flodtransport av Tl på ca 1000 kg/år. Detta stämmer utmärkt med vittrings-uppskattningen.



Figur 11. Den kumulativa fördelningen av Tl i svensk mark.

4.9.7 Syntes

De dominerande Tl källorna i Sverige är kol, vittring, och eventuellt cement, emedan den avsiktliga användningen av Tl är mycket begränsad (Figur 1). Spridning av Tl till ekosystemen torde framförallt orsakas av förbränningsprocesser och eventuellt även genom lakning av deponerade flygaskor. Talliums höga volatilitet under förbränningsförhållanden motiverar att befintliga rökgasreningsmetoder undersöks avseende effektiviteten att rena Tl. Tallium har hög toxicitet men den eventuella risk som Tl utgör mot ekosystemen är inte relaterad till den avsiktliga användningen av Tl.

4.10 Selen

4.10.1 Miljöegenskaper

Selen är ett essentiellt ämne som dock får toxiska effekter vid förhöjda koncentrationer. Koncentrationsgapet mellan för låga och för höga koncentrationer är relativt smalt (t.ex. Dobbs et al., 1996). Det har bl.a. visats att Se kan motverka tumörer (Fowler et al., 1993). Generellt är Se ett bristämne i svenska marker (Naturvårdsverket, 1997c) vilket har medfört att många människor tar Se som kosttillskott och att Se tillsätts djurfoder.

Selen bioackumuleras och biomagnifieras i näringskedjan (Besser et al., 1993; Dobbs et al., 1996). Organiska Se-föreningar biomagnifieras betydligt starkare än oorganiskt Se i näringskedjan (Besser et al., 1993). Selen är upptagen på den svenska OBS-listan (Tabell 9).

Selen förekommer i naturen framförallt som anjoner (SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-}) samt i reducerade former, Se(-II, 0) och uppträdandet liknar i viss mån svavel. Både i sötvatten och havsvatten varierar Se halterna ofta kring 0.1 $\mu\text{g/l}$ och Se förekommer till största del i löst form och endast till mindre del som partikelbunden (t.ex. Tanizaki et al., 1992). De reducerade formerna förekommer till stor del i organiska föreningar och kan utgöra den dominerande förekomstformen av Se i ytliga vatten där primärproduktion sker (Fergusson, 1990; Cutter, 1992).

4.10.2 Konsumtion - mängder och trender

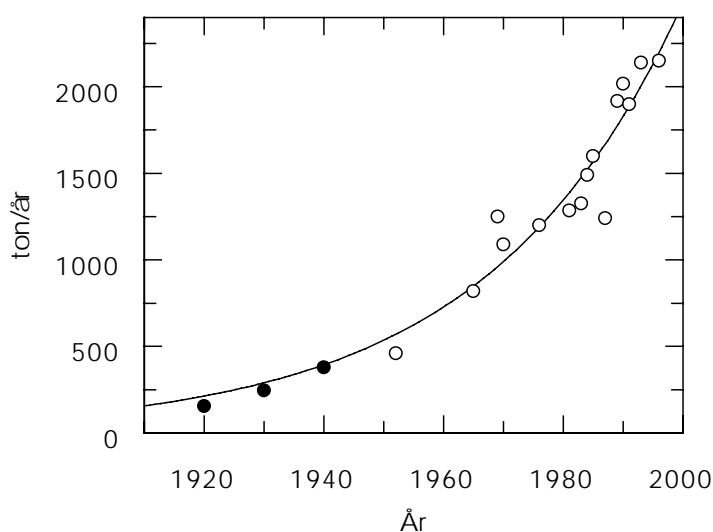
Selen produceras som biprodukt vid Cu framställning. Den globala nyproduktionen av Se var ca 2 200 ton/år i mitten av 1990-talet (SGU, 1995; USGS, 1996a, 1998a). På längre sikt råder en starkt ökande trend för konsumtionen av Se i världen (Figur 12). Selen är tillsammans med Ag de enda ämnena i denna studie som nyproduceras i Sverige. Under perioden 1992-1996 har den svenska produktionen varit 20-50 ton Se per år (USGS, 1996c).

Selens huvudsakliga användningsområden visas i Tabell 15. I glas används Se för att avfärga grön missfärgning från Fe, för att ge rött glas och för att minska värmeledning i fönsterglas. Eftersom selens elektriska egenskaper påverkas av ljus har ett viktigt användningsområde varit kopiatorer, men organiska ämnen tenderar i allt högre utsträckning att ersätta Se inom detta område. Inom elektroniksektorn används Se även till laserskrivare, IR detektorer, solceller, röntgenutrustning. Selen har länge haft en mycket viktig funktion som likriktare men har numera ersatts av Si.

Seleninnehållande pigment, Cd(S,Se), används i plast, keramik, glas och färg för att ge färger inom det orange-röda spektrumet. Pigmentet är stabilt och används i produkter

som exponeras för exempelvis UV-ljus eller korrosiv miljö. Användningen av dessa pigment har minskat i Sverige eftersom pigmenten innehåller Cd och därmed är förbjudna. Viss import av Se-pigment i färdiga produkter sker dock. Inom den metallurgiska sektorn används Se som legeringsämne till kolstål, rostfritt stål och koppar vilket ökar möjligheten att bearbeta materialet. Det faktum att Se är ett näringsämne i låga doser gör slutligen att Se används som tillsats i djurfoder och konstgödsel samt som kosttillsägg. Inom det svenska jordbruket tillsätts Se i djurfoder men ännu inte i konstgödsel, vilket sker i Finland (Naturvårdsverket, 1997c). Flera studier tyder även på att Se kan motverka uppkomsten av cancer.

Enligt USA-analogin skulle sveriges konsumtion av Se vara ca 20 ton/år, vilket överensstämmer väl med den import som registrerats i produktregistret (Tabell 16).



Figur 12. Global nyproduktion av selen sedan 1952. Linjen är en generalisering av produktionsvolymens tidsutveckling. De svarta punkterna (ej använda vid kurvanpassningen) betecknar den globala produktionen av Se utifrån antagandet att Se producerats i samma förhållande till Cu som under perioden 1952-1976 (Cu produktion enligt Schmitz, 1979).

Tabell 15. Den relativa fördelningen av de huvudsakliga användningsområdena för Se i USA och globalt under 1954-1996.

Användnings- område	USA 1954 [#]	USA 1969	USA 1985	USA 1996	Globalt 1990	Globalt 1992
Glas	40%	31%	30%	25%	20%	35%
	inkl. pigment					
Elektronik, kopiatorer	30%	38%	35%	16%	33%	30%
Pigment	i Glas	14%	25%	8%	19%	10%
Stål	20%	i övrigt	i övrigt	16%	12%	10%
Medicin, jordbruk	?	i övrigt	i övrigt	20%	9%	5%
Övrigt	<10%	17%	10%	15%	7%	10%

Källor: Elkin och Margrave (1954), Naturvårdsverket (1976), USGS (1985; 1997a), Oldfield (1990), STDA (1992)

[#] Ungefärliga proportioner efter uppgifter i Elkin och Margrave (1954).

Tabell 16. Tillförsel till Sverige av selen i kemikalier år 1997 enligt Produktregistret.

Förening	Se (ton) 1997	Primärt användningsområde
Se	29	fotokemikalier; färg; kopieringsmaskiner; pigment; legeringsmetall; ytbehandling
H ₂ SO ₃	1.8	absorptionsmedel; rostskydd; ytbehandling
Na ₂ SO ₃	0.46	foder; fotokemikalier; livsmedelstillsats, ytbehandling

4.10.3 Återvinning och avfallshantering

Vi har inte funnit några indikationer om att Se återvinns i Sverige. Globalt är det bara från kopiatorer som Se återvinns (USGS, 1996b, 1998b), och det uppskattades att ca 250 ton sekundärt Se producerades år 1996 (USGS, 1996a). Återvinning av Se från kopiatorer sker sannolikt inte i Sverige men avfallet exporteras för återvinning (exempelvis återvinner Xerox sina kopiatorer i Holland). Det Se som används i djurfoder inom jordbruk hamnar delvis direkt på åkrarna och Se som kosttillskott och medicin når i viss grad åkrar via slam från reningsverken. Inga uppgifter tyder på att Se tillvaratas då stål och annan metall återvinns, och det är en stor risk att Se försvinner med rökgaserna (USGS, 1998b; kapitel 4.10.5).

Selen som förekommer i pigment, elektronik och i vissa fall glas och metall kommer delvis att gå till avfallsförbränning resp. deponeras. Slagg och flygaskor från avfallsförbränning uppvisar relativt höga halter av Se, och i det ena fallet (Umeå) är Se starkt anrikat i flygaskan (Tabell 3). Dessa halter indikerar att i storleksordningen 1-3 ton Se årligen hamnar i avfallaskor som deponeras (se kapitel 4.2).

4.10.4 Kol, olja och biobränsle

I kol är Se-halten vanligen 1-3 mg/kg (Block och Dams, 1975; Naturvårdsverket, 1976; IEA, 1987). Medelvärdet i USGS databas (USGS, 1997b) över nordamerikanskt kol är 1.8 mg/kg vilket skulle motsvara ca 6 ton Se från kol i Sverige årligen. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Se 0.5, 2.8 och 5.0 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att 2 ton Se per år tillförs med kol, vilket är i samma storleksordning som uppskattningen ovan.

I olja har Se halter inom intervallet 0.03-1.4 mg/kg uppmätts (Valkovic, 1978) och vanligen är halterna lägre eller betydligt lägre än 0.5 mg/kg (t.ex. Filby, 1994; Filby och Olsen, 1994). Med olja torde därför Sverige tillföras mindre än 9 ton/år. En sammanställning av metallhalter i olika bränslen anger 0.19 mg Se per kg biobränsle (Thunell, 1988). De askor från biobränsle som vi analyserat uppvisar också relativt låga halter (Tabell 3). Sammanfattningsvis tyder detta på att den icke avsiktliga tillförseln (d.v.s. fossila bränslen) av Se till Sverige med fossila bränslen är i samma storleksordning som, eller lägre än, den avsiktliga konsumtionen.

4.10.5 Emission

Storskalig atmosfärisk spridning av Se i Europa ansågs år 1979 orsakas till ca 50% av kolförbränning och till ca 40% av oljeförbränning (IEA, 1987). Uppenbarligen ansågs emissioner inte vara produktrelaterade. Även Nriagu och Pacyna (1988) uppskattar att kolförbränning men även metallsmältverk är de dominerande globala källorna av Se till atmosfären, medan t.ex. avfallsförbränning anses vara av mindre betydelse. De sediment från Årsta (Stockholm) vi analyserat uppvisar en ökning av halterna under 1900-talet, medan ytsedimenten från Bornsjön uppvisar betydligt lägre halter. Halten av Se i sediment är dock starkt beroende av de kemiska förhållandena i sedimenten och kan inte utan vidare anses återspegla antropogen belastning.

Emission under användarled är sannolikt inte av betydelse från elektronik, glas eller pigment. Däremot kan Se frigöras genom korrosion av stål och användningen av Se inom medicin och jordbruk kan betraktas som 100% dissipativ. Eftersom stora mängder Se förekommer i glas, stål, kol och olja kommer selens uppträdande vid förbränningsprocesser att ha stor betydelse för den totala emissionen av Se. Selen är ett av de ämnen som är allra svårast att rena från rökgaser p.g.a. bildning av de flyktiga föreningarna

SeO₂ och Se⁰ (Tabell 5 & 6; Lövblad och Grennfelt, 1975; Agnihotri et al., 1998; Energimyndigheten, 1998). Tillsats av Ca-sorbenter för rökgasavsvavling kan adsorbera SeO₂ men reaktionen hämmas vid närvaro av SO₂ (Agnihotri et al., 1998).

Vid kolförbränning kan 10-30% eller mer av kolets Se emitteras (Energimyndigheten, 1998). Med en selenhalt i kol på 2 mg/kg motsvarar detta emissionsfaktorer på 0.2-0.6 mg/kg. EMEP/CORINAIR (1996) föreslår för kolförbränning en emissionsfaktor om 0.004-0.01 mg Se/kg kol om rökgasavsvavling används. Detta förefaller mycket lågt och i en studie över flödena av Se i Finland användes en emissionsfaktor på 0.30 mg/kg kol som dock var baserad på mätningar från början av 1980-talet (Wang et al., 1993). Eftersom Se är mycket flyktig vid förbränning är ett värde på 0.2 mg/kg, dvs. ca 10%, troligen i rätt storleksordning. Då Sverige tillförs 2-6 ton Se via kol (kapitel 4.10.4) kan luftemission uppskattas till 0.2-0.6 ton/år. Om samma emissionsfaktor antas gälla för oljeförbränning innebär det en emission på mindre än 0.9 ton/år. Flygaskor från kol kan dessutom orsaka omfattande emission av Se till den akvatiska miljön (se Canton och Derveer, 1997).

Spridning av Se till atmosfären sker också vid förbränning av hushåll- och industriavfall. De avfallsaskor vi analyserat uppvisar högre halter av Se än vad askor från kol och bibränsle gör (Tabell 3) och indikerar att betydande mängder Se (ca 1.3-3.5 ton/år) faktiskt går till avfallsförbränning. Som förväntat är Se anrikat i flygaskefraktionerna men vi har inte funnit några kvantitativa exempel på emission av Se vid avfallsförbränning. Halterna i lakvatten och slam från deponierna var förhöjda, särskilt i den deponi där kolaskor deponerats. Eftersom den totala mängden Se som deponerats ökar med tiden, är det sannolikt att emissionerna ökar med tiden. Avsevärda mängder Se (ca 5-10 ton/år) används i glas och stål. Inget tyder på att Se återvinns då glas och stål omsmälts och därför föreligger en betydande risk att stora mängder Se emitteras till atmosfären då dessa material återvinns.

Antropogen spridning av Se sker även från gruvindustrin (Nriagu och Pacyna, 1988; Wang et al., 1993). För kanadensiska metallsmältverk har följande emissionsfaktorer rapporterats (Skeaff och Dubreuil, 1997): 3.7 g Se per ton Cu+Ni och 0.2 g Se per ton Zn. I denna artikel redovisas även tidigare uppskattningar som ofta är betydligt högre och EMEP/CORINAIR (1996) anger att med avancerad reningsteknik så kan emissionsfaktorn för Se vid primär Cu produktion uppgå till 10-20 g/ton Cu. I Sverige framställs ca 80 000 ton Cu per år vilket skulle motsvara att i storleksordningen 0.3-1 ton Se emitteras från smältprocessen.

Selen är inget typiskt trafikrelaterat ämne även om det skulle kunna tänkas att t.ex. bränslet innehåller Se. I en studie över avgasemission från bilar i USA kunde Se ej detekteras, vilket innebär att emissionsfaktorn för Se var mindre än 0.6 µg/km (Cadle et al., 1997). Då totala antalet fordonskilometer från personbilar i Sverige är 58×10⁹ km i Sverige (Vägverket, pers. info.) kan biltrafikens emission av Se uppskattas till mindre

än 35 kg/år, åtminstone vad avser bränslerelaterade emissioner. Halterna i reningsverksslammen (Tabell 3) är något lägre än i prov från andra länder men svenska jämförelsedata saknas (Naturvårdsverket, 1997c). Om halterna i Tabell 3 kan anses representativa för svenskt slam innebär det att ca 0.1 ton Se årligen sprids på åkrar med reningsverksslam och att ca 0.2 ton Se deponeras med slam. Eftersom djurfoder tillsätts mindre mängder Se antas detta på sikt leda till en anrikning av Se i svensk jordbruksmark (Naturvårdsverket, 1997c).

Tabell 17. Preliminära uppskattningar av emission av Se från några källor i Sverige. Uppgifterna bygger på diskussionen ovan. De mest osäkra uppgifterna är givna kursivt, och de fall där emission sannolikt är betydande men inte går att uppskatta med dagens kunskap betecknas med ?.

Utsläppskälla	Mark (ton/år)	Vatten (ton/år)	Luft (ton/år)
kolförbränning	2-6 (askor som deponeras)	? från askorna	0.2-0.6
avfallsförbränning	1.3-3.5 (askor som deponeras)	? från askorna	em.faktor?
omsmältning av glas & stål			ev. Flera ton/år
kopparproduktion			0.3-1.0
biltrafik			<0.035 [#]
konstgödsel	?	?	
slam från reningsverk	0.1 (åkrar)		
	0.2 (deponeras)		
läckage från deponier	ökar med tiden	ökar med tiden	ökar med tiden
vittring		0.5-3.7	

avser endast emissioner med avgaser.

4.10.6 Naturlig förekomst och vittring

Den genomsnittliga halten av Se i jordskorpan är 0.12 mg/kg (Wedepohl, 1995) men i mark kan halterna vara högre. I svensk jordbruksmark är medelhalten 0.34 mg/kg (Naturvårdsverket, 1997c), vilket skulle motsvara att 0.5-3.7 ton Se årligen frigörs genom vittring i Sverige. I svenska sjöar har halter om <0.03-1.0 µg/l uppmätts (Borg, 1994; Naturvårdsverket, 1999a) och Naturvårdsverket (1999a) anger att medianvärdet är <0.03 µg/l. I finska sjöar är medelhalten ca 0.06 µg/l (Naturvårdsverket, 1997c).

4.10.7 Syntes

Selens geokemi är komplicerad eftersom både lösta, fasta och flyktiga former är viktiga naturliga komponenter i selens kretslopp. Exempelvis visades det att halterna metyl-Se i luften ovan ett estuarie var högre än i en närbelägen storstad (Pécheyrans et al., 1998). Det är därför inte alltid så lätt att identifiera den antropogena komponenten av Se i ett

naturligt prov. Dessutom är Se ett essentiellt ämne i måttliga halter och sprids avsiktligt i naturen, t.ex. inom jordbruket.

Sverige tillförs Se med produkter och kemikalier men kol och olja tillför också betydande mängder. Konsumtionen domineras av glas, elektronik, stål och jordbruket, och efterfrågan förutspås öka inom stål/metall industrin och till glas. Selen som används i kopiatorer återvinns i viss utsträckning men i övrigt sker ingen återvinning av Se. Oavsiktlig antropogen spridning av Se sker framförallt i avfallsledet, dvs med rökgaser vid förbränning av kol och avfall, genom lakning av askorna, och vid omsmältning av stål och glas.

4.11 Tellur

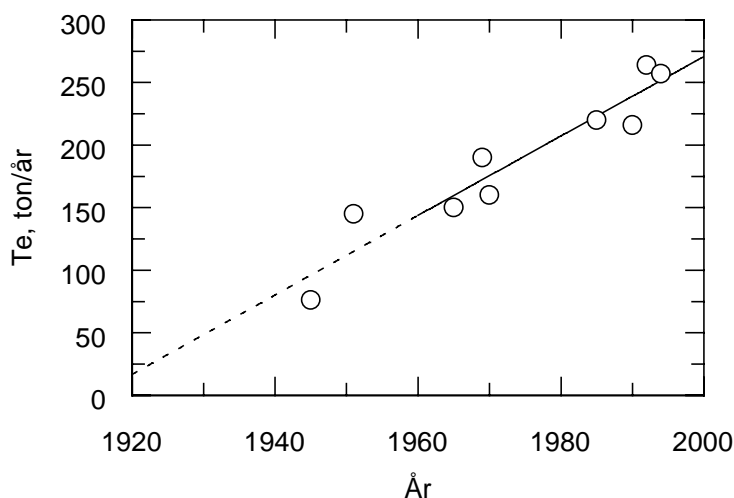
4.11.1 Miljöegenskaper

Vid riskbedömning inom CdTe industrin är det vanligen förekomsten av Cd som diskuteras (Moskowitz, 1995). Dock har Te visats vara mutagen samt påverka reproduktionen (Lewis, 1992) men har inte bevisats vara cancerogen. Tellur påverkar flera mänskliga organ, t.ex. njurar och nervsystemet (Taylor, 1996). Det förefaller som djur och människor saknar mekanismer för att kontrollera Te halten intracellulärt vilket gör att Te kan ackumuleras i vissa organ (se Larner, 1996). I laboratorieförsök har det nyligen visats att syntetiska organiska Te-föreningar är cellödande och därför skulle kunna användas inom kemoterapi (Sailer et al., 1998).

Den genomsnittliga halten av Te i jordskorpan är osäker men sannolikt mycket låg (kapitel 4.11.6). Därför uppvisar även naturliga vatten mycket låga koncentrationer: i havsvatten har totalhalter kring 0.6 ng/l uppmätts (Andreae, 1984) och i grundvatten 15 ng/l (Hodge et al., 1998). I havsvattenproven bestämdes förekomstformerna till TeO_3^{2-} eller HTeO_3^- , vilket kunde förväntas utifrån termodynamiska egenskaper. Ett flertal bakterier som är vanliga i sediment och jord har i laboratoriestudier visats kunna bilda den flyktiga föreningen $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ (Fergusson, 1990; Van Fleet-Stalder och Chasteen, 1998) som nyligen också identifierats i gas från deponier och reningsverk (Feldmann och Hirner, 1995).

4.11.2 Konsumtion - mängder och trender

Den totala Te produktionen är 200-270 ton/år i västvärlden (Selenium-Tellurium Development Association; SGU, 1995). Detta har inte förändrats nämnvärt sedan 1985 men på längre sikt råder en klart ökande produktion av Te (Figur 13). SGU (1995) såg inte några större förändringar i behovet för de närmaste 5-10 åren, men USGS (1998a) betonar att information saknas för att bedöma den globala marknaden för Te.



Figur 13. Global nyproduktion av tellur sedan 1945. Den streckade delen av linjen återspeglar stor osäkerhet i data före 1960, men fortfarande offentliggör inte alla producenter värden på nyproduktion av Te.

Den huvudsakliga fördelningen av Te konsumtionen anges i Tabell 18. Till stål och koppar sätts Te i låga halter för att förbättra egenskaperna vid maskinell bearbetning. Tellur används också som accelerator vid gummitillverkning och som pigment i glas och keramik. Inom elektroniken finns en rad användningsområden: i termoelektronik (BiTe), i kopiatorer, som detektor för gamma- och röntgenstrålning (CdZnTe) och i solceller. CdTe är ett av de allra effektivaste solcellsmaterialen (Birkmire och Eser, 1997) och vid en framtida avveckling av kärnkraften kan solenergi förväntas bli en viktig energikälla. Därför kan Te konsumtionen förväntas öka markant om något eller några decennier.

Tabell 18. Huvudsakliga användningsområden av Te.

Användningsområde	USA 1985 (USGS, 1985)	USA, 1995/1996 (USGS 1996a)	Globalt, 1996 (STDA)
Järn & stål	60%	50%	75% (inkl. övr. met.)
Övrig metallurgi (Cu, Pb)	25%	10%	se ovan
Kemikalier, huvudsakligen till gummi	10%	25%	15%
Elektronik	5%	10%	8%
Övrigt		5%	2%

I Produktregistret finns ett organiskt Te salt upptaget där importen 1997 uppgick till 2 ton vilket motsvarar 0.34 ton Te. År 1996 redovisades mängden till 0. Av rent Te importerades 6 ton år 1997 och 10 ton år 1996. Detta är förvånansvärt stora mängder relativt världproduktionen och det är möjligt att merparten används till stål som delvis

exporteras. Det organiska Te saltet används vid gummitillverkning och rent Te används bl.a. till kopieringsmaskiner, som legeringsmetall samt inom den kemiska industrin. För Cu industrin uppges t.ex. Outokumpu använda ca 0.5 ton Te/år (Gartz och Nylén, 1996). SGU menar att den svenska Te konsumtionen domineras av Cu industrin men belägg för detta redovisas inte (SGU, 1995). USAs konsumtion är inte fullständigt redovisad men de uppgifter som är offentliga indikerar (genom BNP-viktning) att den svenska konsumtionen är ca 2 ton/år, vilket är lågt jämfört med importen enligt produktregistret. Information om Te-användning inom den svenska stålindustrin är dock inte tillgänglig.

De svenska kärnkraftverken har de senaste 5 åren haft en sammanlagd effekt av 10 000 MW (SCB, 1997a). Om detta i framtiden, rent hypotetiskt, helt skulle ersättas av CdTe solceller åtgår ca 900 ton Te (SGU, 1995) vilket för närvarande motsvarar ca fyra års global nyproduktion av Te.

4.11.3 Återvinning och avfallshantering

Den största mängden Te återfinns i stål och koppar och därefter är det framförallt elektronik och gummi som är av betydelse. Generellt så återvinns metaller ur höglegerat stål till hög grad och även koppar uppges återvinnas till ca 90% (Gartz och Nylén, 1996). Specifika uppgifter om Te återvinns från stål eller koppar i Sverige eller utomlands har vi dock ej funnit. Trots att vi inte känner halterna av Te i bildäck kan det inte uteslutas att kassering av dessa (60 000 ton/år) bidrar till Te i avfallsledet. År 1996 återvanns 14% av bildäcken medan 71% brändes och mindre mängder exporterades eller deponerades (enligt Svensk Däckåtervinning AB). USGS (1997a) uppger att viss återvinning av Te sker från elektronik (framförallt från kopiatorer), men att denna sannolikt är blygsam.

Slaggen och flygaskorna från avfallsförbränning innehöll 55-270 och 420-1500 µg/kg Te respektive (Tabell 3), men det var ingen tydlig skillnad med och utan innehåll av industriavfall. Om halterna är representativa innebär det att i storleksordningen 0.1 ton Te årligen hamnar i avfallaskor som deponeras.

4.11.4 Kol, olja och bibränsle

Tellurhalten i kol har rapporterats variera från <0.1 till 0.4 mg/kg (Lövblad och Grennfelt, 1977; Fergusson, 1990) varför stenkol som mest kan tillföra Sverige 1.5 ton Te per år. I USGS stora databas över amerikanskt kol (USGS, 1997b) uppges dock värdena för Te som icke tillförlitliga. I de askor från kolförbränning som analyserats är halterna av Te <0.005, 0.097 och 0.484 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att 0.12 ton Te per år tillförs med kol, vilket är betydligt lägre än den övre gräns som uppskattats ovan. Inga uppgifter om innehållet av Te i olja eller bibränsle har återfunnits i litteraturen och inga uppgifter tyder heller på att Te ackumuleras i

växter (Larner, 1996). Biobränsleaskorna som analyserats uppvisar låga halter: <5 och 29 µg/kg i bottenaska och elfilteraska, respektive (Tabell 3).

4.11.5 Emission

Tellur förekommer i mycket låga halter naturligt (kap. 4.11.1; 4.11.6) och har av analysetkniska skäl sällan uppmätts i luft, vatten och mark. Kunskapen om hur halterna av Te varierar naturligt är alltså mycket begränsad och det kan därför vara svårt att avgöra huruvida halterna är antropogent påverkade i global, regional eller ens lokal skala. Tänkbara källor till emission av Te under användarled i Sverige är nötning av bildäck och korrosion av stål och koppar. Generellt så har Te en icke-dissipativ användning varför avfallsledet torde vara det mest kritiska för emission av Te till ekosystemen.

Svenska bakgrundshalter av Te saknas men eventuellt kan reningsverksslammen från Bromma och Henriksdal betraktas som måttligt förhöjda på Te, men troligen inte Loudden eller Mjölby vilka har lägre industriell belastning. Spridning av Te med rötslam är i storleksordningen kg/år. De sediment från Stockholm som analyserats (Tabell 3) har något högre halter än reningsverksslammen vilket antingen kan bero på att Te anrikas i reducerande sediment eller att Te sprids direkt till akvatiska recipienter men inte via avlopp etc. till reningsverken. Det har visats att volatila Te-föreningar ($\text{Te}(\text{CH}_3)_2$) bildas vid rötning (Feldmann och Hirner, 1995). Halterna av Te i deponislammen är likartade och i lakvattnen från deponierna är halterna jämförbara med grundvatten i nordamerika (regionala referensvärden saknas). Detta indikerar att spridning av Te från deponier inte är omfattande. Det har dock visats att det även i avfallsdeponier bildas volatila Te-föreningar vilket är en potentiell källa till atmosfäriskt Te (Feldmann och Hirner, 1995).

En icke obetydlig andel av Te konsumtionen förekommer i produkter som kan förväntas gå till avfallsförbränning, t.ex. gummi och elektronik. Vi har inga litteraturuppgifter om hur Te uppträder vid förbränning. Dess kemiska egenskaper är dock snarlika Se, vilket är ett flyktigt ämne (kapitel 4.10.5) och åtminstone kloriderna av Te är mycket flyktiga (Tabell 5). Med undantag för avfallsaskorna från Uppsala så är Te mycket starkt anrikat i flygaskor och rökgasreningssprodukter i samtliga analyserade prov (Tabell 3). Detta ger dock ingen information om hur effektiv rökgasreningen är för Te varför emissioner till luft inte kan kvantifieras. Det möjligt att betydande mängder Te, liksom Se, emitteras vid omsmältning av stål. Halterna i flygaskorna antyder att förbränning av både kol och avfall kan vara betydande källor till atmosfärisk spridning av Te.

4.11.6 Naturlig förekomst och vittring

Tellur förekommer i mycket låga halter i jordskorpan och för svensk mark saknas specifika uppgifter. Som genomsnittlig halt i jordskorpan anges ofta 1-5 µg/kg (Fergusson, 1990; Wedepohl, 1995), vilket stämmer väl med nya mycket exakta

bestämningar av bergartsmaterial (Halliday et al., 1998). Om vi antar 2.5 µg/kg så kan vittringstillskottet uppskattas till 4-28 kg/år. Anrikning av Te i Cu och Pb malmer som vittrar kan dock innebära att denna uppskattning är låg. Tillförlitliga värden på Te i flodvatten saknas varför en uppskattning av vittring utifrån flodtransport inte låter sig göras.

4.11.7 Syntes

Kunskapen om hur Te uppträder i naturen och toxiciteten av olika Te-föreningar är mycket begränsad. Halterna är generellt mycket låga och det är känt att både gasformiga, vattenlösliga och fasta former uppträder naturligt. Bakgrundsflödena i Sverige, pga vittring, uppskattas till endast några tiotal kg. Den totala konsumtionen av Te i Sverige är sannolikt större än de mängder som omsätts med fossila bränslen. Detaljer om den svenska konsumtionen saknas men stål och metallprodukter torde vara ett dominerande område. Inga uppgifter tyder på att Te återvinns i Sverige eller utomlands. Risk för emissioner förefaller störst i avfallsledet, vid förbränning av avfall och kol samt eventuellt vid omsmältning av stål. Tellur anrikas mycket starkt i de finaste fraktionerna vid förbränning och riskeras att emitteras med rökgaser. Emission i användarled kan ske genom nötning av bildäck och korrosion av stål och koppar.

4.12 Antimon

4.12.1 Miljöegenskaper

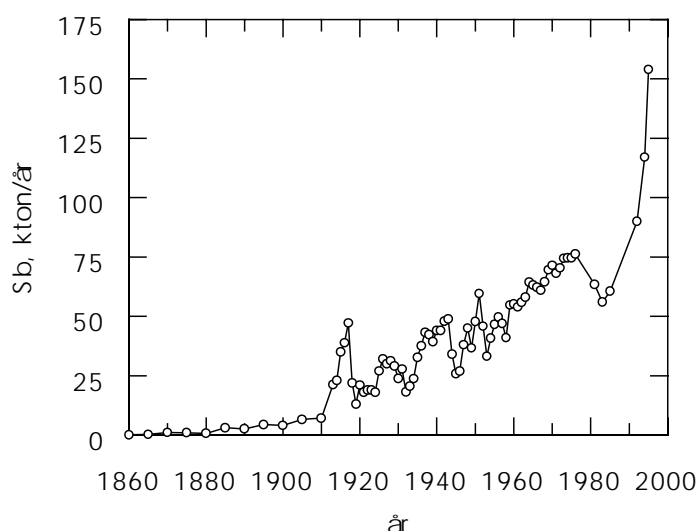
Namnet antimon anses uppkommit till följd av att ämnet under medeltiden användes för att förgifta munkar. Antimon är upptagen på tre av de fyra utländska klassificeringar av miljöfarliga ämnen som redovisas i Tabell 9. Kemikalieinspektionen ansåg nyligen att kunskapsunderlaget inte var tillräckligt för en riskanalys av användningen av Sb i flamskyddsmedel (KEMI, 1996). Humantoxiskt så påverkar Sb lungor, lever och njurar (Fowler et al., 1993) men är troligen inte cancerogen (Leonard och Gerber, 1996). Den tillgängliga informationen tyder inte på att Sb bioackumuleras (KEMI, 1996). Det förekommer även naturligt metylerade Sb-föreningar vilka anses mycket toxiska (Lewis, 1992). Enligt Kaiser-modellen är Sb(V) lika toxisk som Co(II), men Sb(III) anses mer toxisk än Sb(V).

I naturliga, oxiska vatten förekommer Sb framför allt som $\text{Sb}^{\text{V}}(\text{OH})_6^-$ och uppvisar en svag eller måttligt stark association till partiklar (Nyffeler et al., 1984; Tanizaki et al., 1992). I syrefria vatten förekommer också Sb(III), vilken är mer toxisk än Sb(V). Huruvida Sb(III) är stabil i syrerika vatten, och därmed kan vara tillgänglig för högre organismer, är omtvistat (Cutter, 1992; de la Calle, 1995). Antimon uppträder inte konservativt i Östersjön vilket har förklarats med adsorption på partiklar (Andreae och Froelich, 1984). Denna studie visade även att metylerade Sb-föreningar kan utgöra en ansevärd del av totalt Sb i naturliga vatten. Andreae och Froelich (1984) ansåg att dessa

föreningar bildas av alger men senare studier har visat att naturligt förekommande bakterier och svampar bildar dessa föreningar (Jenkins et al., 1998). Trots att naturligt förekommande metylerade Sb-föreningar indikerar att atmosfären ingår i antimonens biogeokemiska kretslopp, så har industriella emissioner och förbränning av fossila bränslen lett till en mångfaldig ökning av Sb i atmosfären (Nriagu, 1989; Arimoto et al., 1995; Shotyk et al., 1996; de Miguel et al., 1997). I den arktiska atmosfären ökar halten av Sb mångfaldigt under vinterhalvåret (Landsberger et al., 1992).

4.12.2 Konsumtion - mängder och trender

Världsproduktionen av Sb är mycket omfattande och är f.n. 2.5 gånger högre än t.ex. produktionen av Ni. Världsproduktionen har varierat kring 150 000 ton/år de senaste åren (USGS, 1997a, 1999) och har uppvisat en markant ökning under det senaste ca 15 åren (Figur 14). Huruvida produktionen kan fortsätta att öka beror sannolikt på Kina, eftersom ca 70% av nyproduktionen kommer därifrån (USGS, 1996a).



Figur 14. Global nyproduktion av antimon (tusen ton/år) sedan 1860. Uppgifter t.o.m. 1976 enligt Schmitz (1979) och därefter framförallt USGS.

Konsumtionen av Sb domineras numera av antimonoxid som används till flamskyddsmedel (Tabell 19) tillsammans med organiska bromerade föreningar. Flamskyddsmedel ingår i ett stort antal varor och produkter, t.ex. plast, textilier och elektronik och har särskild betydelse för produkter där krav på brandskydd råder, exempelvis i transportfordon, offentliga lokaler och högspänningskablar (KEMI, 1994c). I plast används Sb även som stabilisator. I USA anses ca 87% av flamskydds-Sb förekomma i plast, 5-6% i gummi, och 4 % i textilier. Exempel på textilier med högt Sb innehåll är gardiner, mattor och lakan (Nakamura et al., 1996). Även i Sverige anses den största mängden flamskyddsmedel förekomma i plast (KEMI, 1994c). Trots att Sb använts som flam-

skyddsmedel åtminstone sedan andra världskriget så har det viktigaste användningsområdet för Sb under lång tid varit som legeringsmetall till bly, t.ex. till bilbatterier (Tabell 19). Denna användning har eller kommer att erhålla mindre betydelse eftersom man strävar efter att minska konsumtionen av Pb och eftersom Sb numera i viss grad byts ut mot Ca i blybatterier. Antimon förekommer också i bildskärmsglas och som katalysator vid tillverkning av t.ex. flourorganiska föreningar och konstfiber.

Tabell 19. De dominerande användningsområdena för Sb i USA och Nederländerna.

Användningsområde	USA, 1970	USA, 1995	USA, 1996	Nederländ. 1990
Flamskyddsmedel	5%	58%	62%	62%
Blylegeringar: batterier, lager, kabelskydd, m.m.	75%	21%	15%	10%
Kemikalier, plast, pigment	6%	8%	10%	se övrigt
Keramik, glas	5%	7%	8%	se övrigt
Övrigt	9%	6%	5%	27%

Källor: Naturvårdsverket (1976); USGS (1996a, 1997a); van Velzen et al. (1998)

Sveriges totala konsumtion av Sb (år 1995/1996) kan uppskattas till ca 1400 ton Sb enligt USA-analogin. I Produktregistret för år 1996/1997 dominerar Sb-importen av tre produkter: 460-490 ton Sb_2O_3 /år vilket motsvarar ca 380 ton Sb/år; 160-190 ton TiO_2 innehållande Sb; 79 ton/år av ett pigment innehållande Sb, Ni och Ti (Tabell 20). I de två sistnämnda produkterna är Sb innehållet okänt. År 1991 uppgick importen av Sb_2O_3 till ca 600 ton Sb (KEMI, 1991b). Inom metallindustrin användes 42 ton Sb år 1995 och 15 ton år 1996 (SCB, 1997c). Uppenbarligen dominerar kemikalieimporten av antimonoxid vilken framförallt används som flamskyddsmedel. Vissa bromerade flamskyddsmedel försöker man på sikt avveckla i Sverige och detta kan även leda till en minskad konsumtion av Sb.

Tabell 20. Svensk import av antimon i kemikalier år 1996 och 1997 enligt Produktregistret. Innehållet av Sb i de två sista produkterna är okänt, men med säkerhet är mängden Sb mindre än i den första produkten.

Förening	Sb (ton) 1996	Sb (ton) 1997	Primärt användningsområde
Sb_2O_3	380-400	380-400	flamskyddsmedel; färg; legeringsmetall; appreturmedel; råvara för glas, keramik, plast och gummi; smörjmedel m.m.
TiO_2 innehållande Sb & Cr	?	?	färg; plast
TiO_2 innehållande Sb & Ni	?	?	färg

Förutom att Sb importerats som kemikalie enligt ovan, så sker en omfattande import i produkter. På grund av bristande underlag kunde det tidigare bara fastslås att mängden Sb i denna grupp är stor (KEMI, 1991b). I det följande kommer den årliga tillförseln av Sb i olika produktgrupper på den svenska marknaden att uppskattas.

En stor mängd flamskyddsmedel förekommer i elektriska och elektroniska produkter (KEMI, 1991c). Mängden Sb som tillförs Sverige som flamskyddsmedel i elektriska och elektroniska produkter kan uppskattas m.h.a. viktförhållandet mellan bromerade föreningar och Sb_2O_3 vilket vanligen varierar mellan 5:1 och 2.6:1 (KEMI, 1991b; Hedemalm et al., 1995). Mängden bromerade flamskyddsmedel som tillförs Sverige i elektroniska produkter har beräknats för år 1991 till 1000 ton, varav en stor del härrör från kretskort och plastkabinett i persondatorer (Hedemalm et al., 1995). Härav följer att Sverige år 1991 tillfördes 170-320 ton Sb enbart via elektroniska produkter, och att persondatorer dominerade denna tillförsel. Denna siffra är eventuellt högre år 1997 eftersom försäljningen av datorer ökat, men samtidigt har många datortillverkare av miljöskäl nyligen börjat avveckla flamskyddsmedel i plasten till datorhöljet.

Mängden Sb i importerad plast är svår att kvantifiera men är sannolikt av stor betydelse (jämför Br-föreningar: KEMI, 1991c). Flamskyddad plast uppges kunna innehålla 2.5-4% Sb (3-5% Sb_2O_3) (ibid). Plaster som kan vara flamskyddade är PVC, ABS, polystyren, och polykarbonat, medan Sb inte används i så stor utsträckning i t.ex. PE eller PEX plast (Elforsk, 1996). Exempel på Sb-halter i PVC är upp till 3% (Osako et al., 1996); några vikts-% (Naturvårdsverket 1996b); $\leq 0.16\%$ (Bode, 1991); ca 0.05%, (Wagner et al., 1992). Företaget Technoworld, som demonterar elektronik, har vid ett tillfälle analyserat innehållet av Sb i plast som slumpvis tagits ur demonteringsprocessen. De erhöll följande halter: kabelplast 0.4%; hemelektronikplast 0.6%; IT-plast 1.1% (Sjölin, pers.komm.). Den totala plastkonsumtionen i Sverige är ca 650 000 ton/år varav PVC 105 000 ton och ABS 14 500 ton (se kapitel 4.1). ABS används i bilar, vitvaror och datorer (Plastnordica, 1998) och ca 90 000 ton PVC används inom byggsektorn. Som exempel på storleksordningen av Sb i plast kan vi anta att all ABS innehåller 1% Sb och all bygg-PVC är flamskyddad med en genomsnittlig Sb-halt om 0.5%. Detta ger en årlig tillförsel om ca 550 ton. Denna grova uppskattning överensstämmer bra med en direkt USA-analogi (ca 700 ton) men är avsevärt högre än den som Kemikalieinspektionen gjorde 1990, då de uppskattade att mer än 25 ton Sb importerades i plast som halvfabrikat (KEMI, 1991b).

Analys av de olika glasen i en färg-TV visade att en TV innehöll ca 16 g Sb (Technoworld, 1997). Med en årlig försäljning om ca 500 000 TV-apparater tillförs alltså omkring 8 ton Sb. Bildskärmar till datorer väger mindre men ett större antal försäljs, ca 700 000 per år (Technoworld, 1997). Vi har inga uppgifter på halter av Sb i dessa men antar att bildskärmar till datorer tillför en liknande mängd som TV-apparater. Därför skulle konsumtionen av Sb i glas i Sverige uppgå till ca 10-20 ton/år.

Tillförseln av Sb i blylegeringar kan uppskattas med kunskap om förekomsten av blylegeringar. Resultatet kan dock vara överskattande eftersom användningen av bly avvecklas och underlaget om blyanvändning är från 1989 (KEMI, 1991c). Inom de användningsområden där Sb är aktuellt dominerar batterier totalt med 22 000 ton Pb, och därefter kabelskydd med 3000 ton Pb. Bly som kabelskydd skall dock avvecklas innan år 2000 enligt regeringsbeslut (Elforsk, 1996). Blybatterier används som startbatterier i bilar, som kraftkälla i truckar och elbilar (traktionsbatteri), och som reservkraftsaggregat i t.ex. sjukhus. Antimon tillsätts de ledande blydelarna (alltså inte allt bly) för att batteriet ska tåla fler urladdningscykler. Därför är halten högst i traktionsbatterier (genomsnittlig Sb halt ca 10%, Synnermark, K. pers. komm.) och ca 1.6% i reservkraftsbatterier (ibid). I vissa nya batterier, bl.a. de underhållsfria, ersätts Sb med Ca av prestandaskäl. Antimonlegering är dock fortfarande vanligast på den svenska marknaden (Hasting, L. pers. komm.). Vid Bolidens anläggning för återvinning av bly uppger man att Sb halten i genomsnitt är 1.6% (Boliden, pers. info.). Mycket preliminärt säljs alltså omkring 350 ton Sb per år med batterier. Som framgår nedan återvinns dock Sb och Pb effektivt från batterier, varför denna mängd Sb troligen inte representerar nytillförsel!

En sammanfattning med preliminära uppskattningar av den svenska Sb konsumtionen ger:

- 400 ton/år importeras som kemikalie, framförallt till flamskyddsmedel
- Minst 300 ton/år tillförs genom elektroniska produkter
- 550 ton/år tillförs med plast
- Bildskärmar tillför 10-20 ton/år
- Blybatterier tillför troligen mindre än 350 ton/år, varav det mesta är återcirkulerat Sb.

Nettokonsumtionen blir i storleksordningen 1600 ton/år, varav minst 300 ton är återcirkulerat. Överensstämmelsen med USA-analogin på 1400 ton/år är förvånansvärt bra, och den relativa fördelningen av Sb är också mycket snarlik statistik från USA (jämför Tabell 19)! Dock bygger våra uppskattningar på många antaganden och mängderna som vi anger måste betraktas som preliminära.

4.12.3 Återvinning och avfallshantering

Blybatterier återvinns till närmare 100% i Sverige av Boliden. Härvid återlegeras allt Sb. Enligt SCB (1997a) återvinns 22 000 ton batteri-Pb i Sverige per år. Med en genomsnittlig Sb-halt på 1.6% (Boliden, pers info.) återvinns alltså 350 ton Sb per år via batterier. Även i USA härrör återvunnet Sb från blybatterier och den BNP-viktade mängden återvunnet Sb är ca 350 ton. Plast som innehåller flamskyddsmedel återvinns inte men förbränns vid vissa värmekraftverk och Sb torde framförallt hamna i askan

(kapitel 4.12.5). I en Japansk undersökning undersöktes vilka produkter som bidrog till Sb i hushållsavfall (Nakamura et al., 1996). Resultatet är mycket snarlikt uppgifterna om konsumtion i USA (Tabell 19). Plast och flamskyddade textilier dominerar. Vidare bidrar glas från t.ex. TV skärmar.

Halterna av Sb i slagg och flygaska från avfallsförbränning var mycket höga jämfört med de andra askorna (Tabell 3), men jämförbara med tidigare analyser av avfallsaskor (Eighmy et al., 1995; Osako et al., 1996; Linak och Wendt, 1993). De askor som härrörde från avfall där industriavfall ingick (Uppsala och Tagene) uppvisade betydligt högre halter av Sb än där bränslet enbart var hushållsavfall (Umeå). Om värdena är representativa innebär det att omkring 60-200 ton Sb årligen hamnar i avfallaskor som deponeras. Eftersom ca hälften av hushållsavfallet direktdeponeras tillsammans med en stor andel industriavfall är den totala deponeringen av Sb troligen betydligt högre, åtminstone 300-400 ton/år.

4.12.4 Kol, olja och biobränsle

Antimon i kol varierar måttligt runt 1-4 mg/kg (Block och Dams, 1975; Klein et al., 1975; IEA, 1987; USGS, 1997b) vilket innebär att ca 3.5-14 ton Sb årligen tillförs Sverige via kol. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Sb 0.6, 4.0 och 20 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att i storleksordningen 5 ton Sb per år tillförs med kol, vilket stämmer utmärkt med 3.5-14 ton/år enligt ovan.

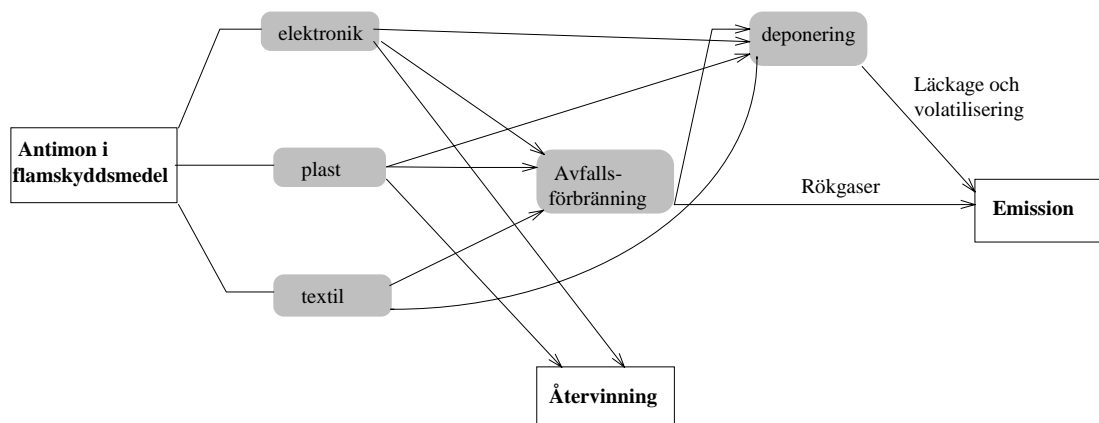
Råolja har rapporterats innehålla 0.1-150 µg Sb/kg (Valkovic, 1978; Filby, 1994). Då Sverige importerar 18 miljoner ton olja per år (NUTEK, 1997) tillförs härmed mindre och sannolikt betydligt mindre än 2.7 ton Sb årligen. Uppgifter om innehållet av Sb i biobränsle har inte återfunnits i litteraturen. Biobränsleaskorna som analyserats uppvisar relativt låga halter: 0.45 och 2.0 mg/kg i bottenaska och elfilteraska, respektive (Tabell 3). Som diskuterats i kapitel 3.3.2 gör vi inga uppskattningar om vilka mängder detta kan motsvara på nationell årsbasis. Uppenbarligen är mängden Sb som tillförs med dessa bränslen liten i jämförelse med den avsiktliga konsumtionen av Sb.

4.12.5 Emission

Studier har visat att antropogena emissioner av Sb till atmosfären pågått i åtminstone 2000 år i centrala Europa, och att de ökade kraftigt i början av 1800-talet (Shotyk et al., 1996). Vissa data tyder på att den atmosfäriska depositionen av Sb i Skandinavien påverkas av långväga källor (Hvatum et al., 1983). Under 1980-talet dominerades de globala antropogena Sb emissionerna av metall-gruvinindustrin, kolförbränning samt förbränning av avfall (Nriagu och Pacyna, 1988). De globala antropogena emissionerna av Sb till atmosfären har uppskattats vara 2.4 (Nriagu, 1989) eller 40 (Fergusson, 1990) gånger högre än den naturliga emissionen till atmosfären. Dessa siffror är mycket grova

uppskattningar och är baserade på ett underlag som åtminstone delvis inte är tillämpligt för dagens situation. Vid exempelvis avfallsförbränning minskade de direkta utsläppen av Cd, Hg, Pb och Zn i Sverige med mer än 95% under perioden 1985-1993 (NUTEK, 1994). Uppskattningarna visar dock att antimons globala kretslopp är starkt påverkat av mänsklig verksamhet. I detta kapitel diskuteras de produkter och processer som är av störst potentiell betydelse för spridning av Sb.

Som framgår av kapitel 4.12.2 så domineras Sb konsumtionen numera av flamskyddsmedel. Emission av Sb från flamskyddade produkter torde i användarled vara begränsad till urlakning vid tvätt av textilier. Betydande mängder Sb kan även spridas vid incidenter som t.ex. bränder i plastupplag (Meharg, 1994). Risken för emission av Sb från flamskyddade produkter torde vara störst i avfallsledet, vid förbränning av avfall och från avfallsdeponier (Figur 15). Lakvattnen från deponierna var något förhöjda m.a.p. Sb (Tabell 4) och slammet från en av deponierna uppvisade mycket höga Sb halter (Tabell 3). Det har även visats att flyktiga Sb-föreningar som avgår till atmosfären bildas i avfallsdeponier (Feldmann och Hirner, 1995). $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ identifierades i höga halter ($25\text{-}70 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i deponigas och det har nyligen visats att denna förening bildas mikrobiellt från oorganiskt Sb (Jenkins et al., 1998). Som jämförelsedata på Sb-halter i luft har halter omkring 0.003 och $0.014 \mu\text{g}/\text{m}^3$ uppmätts i ett låg- resp. högtrafikerat område nära München, och mycket snarlika halter har uppmätts i USA (Pierson och Brachaczek, 1983). De höga halterna av $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ indikerar att gasemission från deponier kan vara en betydande spridningsprocess för Sb, åtminstone lokalt.



Figur 15. Flödesschema för Sb i flamskyddsmedel, under antagandet att emission i användarled är försumbart.

Trots att det länge varit känt att Sb förekommer i mycket höga halter i avfall och avfallsaskor har vi endast funnit ett fåtal studier om de faktorer som reglerar antimonens utträdande vid högtemperaturförbränning. I en teoretisk studie av avfallsförbränning visades att Sb blir flyktigt vid ca 800°C (Verhulst et al., 1996; jämför Tabell 5 & 6), vilket är högre än för t.ex. Cd och Pb men lägre än de temperaturer som normalt råder vid förbränning. Vid småskalig förbränning av PVC har det också visats att Sb kan uppnå höga halter i rökgaserna (Wagner et al., 1992). Experimentella studier stödjer Verhulst et al. (1996) genom att visa stark anrikning av Sb i stoft och flygaska från förbränning av avfall (Greenberg et al., 1978a; Linak och Wendt, 1993; Eighmy et al., 1995; Nakamura et al., 1996; Osako et al., 1996). Detta gäller även för avfallsaskorna från Umeå, medan proven från Uppsala inte uppvisar denna tydliga anrikning i flygaskan (Tabell 3). Halten av Sb i det orenade rökgaskondensatet från avfallsförbränning var kraftigt förhöjd relativt många andra spårmetaller (Tabell 4). Allt ovanstående tyder på att Sb är relativt flyktig vid förbränning.

Flera studier om rening av Sb vid förbränning har återfunnits. Vid en liten amerikansk pilotanläggning för kolförbränning var reningsgraden för Sb ca 88% (Hargis och Pennline, 1997), vilket var betydligt lägre än för alla studerade metaller utom Hg och Se. Vid två japanska fullskala-anläggningar för förbränning av avfall, med och utan våtskrubber, var dock reningsgraden 99.6% och 98.8% respektive. Med våtskrubber emitterades alltså 0.4% av tillfört Sb till atmosfären (Nakamura et al., 1996). Vid avfallsförbränning i Tyskland uppskattades emissionsfaktorn till luft till endast 0.07% i en studie (van Velzen et al., 1998) medan flera andra tyska studier visat på emissionsfaktorer uppemot 1% (Vehlow och Mark, 1997). Detta kan sammanfattas med att det vid förbränning bildas flyktiga Sb-föreningar som anrikas i stoft, och att 0.1-1% av tillfört Sb emitteras till atmosfären, antingen via stoft eller som någon gasförening. Om askanalyserna (Tabell 4) anses representativa för svensk avfallsförbränning så förbränns omkring 60-200 ton Sb per år med avfall. Detta skulle innebära att 0.06-2 ton Sb emitteras till luft i samband med avfallsförbränning.

Även i de kol- och bibränsleaskor som analyserats är Sb starkt anrikt i flygaska och filteraska relativt bottenaska (Tabell 3) vilket också visats i tidigare studier av kolförbränning (Klein et al., 1975). Vid förbränning av kol och olja är den totala emissionen troligen lägre än från avfall, eftersom den totala tillförseln av Sb med kol och olja är betydligt lägre (kap. 4.12.4). Även om vi antar att emissionsfaktorn är något högre än vid avfall (t.ex. 2 %) blir emissionen mindre än 0.3 ton/år.

Halterna i reningsverksslammen var något högre än i ytsedimenten men inte anmärkningsvärt höga (Tabell 3). Proven från Stockholm är samlade runt 2 mg/kg och provet från Mjölby är något lägre. Denna begränsade spridning antyder att källorna kan vara dag-vatten och hushåll men inte punktutsläpp från industrier. Om halterna uppskalas till nationell nivå så fastläggs ungefär 0.3-0.5 ton Sb per år i reningsverksslam: ca 0.2-0.35 ton/år deponeras och ca 0.08-0.15 ton/år sprids. Det har även visats att volatila Sb-föreningar ($\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$) bildas vid rötning (Feldmann och Hirner, 1995).

Antimon sprids i partiklar från vägtrafik (Stechmann och Dannecker, 1990; Dietl et al., 1997). Vägdayvattenslammet (kap. 3.3) innehöll 13 mg Sb/kg, vilket är betydligt högre än geologiska bakgrundshalter och även betydligt högre än i ytsediment från Stockholm (Tabell 3). I naturliga vatten förekommer Sb som en oxyanjon och dess tendens att bindas till naturliga partiklar förefaller vara lägre än för Zn men starkare än för Cd (Nyffeler et al., 1984). Både Zn och Cd togs upp till 60% i vägdayvattenmagasinet vilket därför antas gälla även för Sb. Trafiken i detta område förefaller därför emittera ca 0.5 kg Sb/år vilket med en grov extrapolering innebär att biltrafiken emitterar omkring 0.5 ton Sb/år i Sverige, och att en genomsnittlig emissionsfaktor är ca 7 $\mu\text{g}/\text{fkm}$. Detta värde är mitt i det intervall av emissionsfaktorer som redovisas i Tabell 7 (kapitel 4.4). Flera källor av Sb är tänkbara i bilar förutom bränsle: t.ex. flamskyddsmedel och stabilisatorer i plast samt Sb-Pb legeringar i lager, batterier, och bromsbackar. Stechmann och Dannecker (1990) visade att Sb korrelerade starkt till Cu i trafikgenererade partiklar och att källan inte var bränslet. Bromsbackar har konstaterats utgöra en viktig källa av Cu från trafiken (Stockholms Miljöförvaltning, 1998) och är därför även en trolig källa till Sb.

Emissioner av Sb från batterier är i produktion- och avfallsledet numera troligen små p.g.a. nästan 100%-ig återvinning. Spridning av Sb sker dock säkerligen från äldre bilskrotar etc. där marken kan vara starkt förorenad med bly från batterier. Även i andra fall är det troligt att spridning sker från ackumulerade mängder, exempelvis gruvavfall och blykablar i mark. Omfattningen av detta kan f.n. inte uppskattas.

Antimon sprids till atmosfären även vid metallframställning. För atmosfärisk spridning av Sb vid Cu produktion har följande värden på emissionsfaktorer föreslagits: 1.5, 10-20, 18.6 och 50-200 g/ton framställd Cu (se sammanställning av Skeaff och Dubreuil, 1997). Skillnaderna är, liksom dessa författare diskuterar, inte så förvånande eftersom emissionsfaktorer är ett grovt verktyg som i detta fall bl.a. påverkas av Sb/Cu kvoten i malmen och tillämpad teknik för rökgasrening. De högsta värdena ovan är från 1983 och är sannolikt inte representativa för de förhållanden som råder under slutet av 1990-talet (mer effektiv reningsteknik). I Sverige var år 1995 den primära Cu produktionen 78 000 ton (USGS, 1996c). Om vi antar att emissionsfaktorn är 5-15 g/ton så emitteras årligen 0.4-1.2 ton Sb till atmosfären från denna industri i Sverige.

I Tabell 21 summeras de uppskattningar som presenterats ovan. I emission till mark inkluderar vi även material som deponeras. I vissa fall är det svårt att avgöra huruvida emission sker till luft eller till vatten, t.ex. från biltrafik, och dessutom kan transport mellan atmosfär och vatten vara relativt snabb.

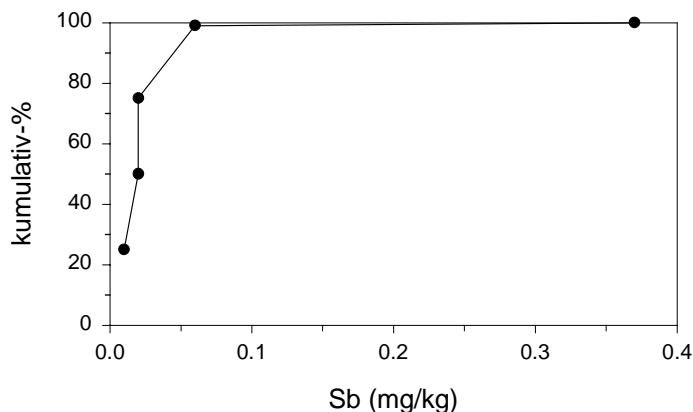
Tabell 21. Preliminära uppskattningar av emission av Sb från några källor i Sverige. Uppgifterna bygger på diskussionen ovan. De fall där emission sannolikt är betydande men inte går att uppskatta med dagens kunskap betecknas med ?.

Utsläppskälla	Mark (ton/år)	Vatten (ton/år)	Luft (ton/år)
kolförbränning	3.5-14 (askor)	? rökgaskondensat	<0.3
avfallsförbränning	60-200 (askor)	? rökgaskondensat	0.06-2
avfallsdeponering	60-200?	?	?
kopparproduktion	?		0.4-1.2
biltrafik			0.5
slam från reningsverk	0.3-0.5	?	
läckage från deponier och bilskrotar	ökar med tiden	ökar med tiden	ökar med tiden
vittring		0.032-0.22	

4.12.6 Naturlig förekomst och vittring

Antimonkoncentrationen i centraleuropeiska floder varierar runt 0.25 µg/l (Andreae och Froelich, 1984; Elbaz-Poulichet et al., 1997). I svenska sjöar har 0.01-0.06 µg/l (Naturvårdsverket, 1999a) resp. 0.06-0.19 µg/l (Borg, 1994) uppmätts. Utifrån medianhalten av Sb i svenska sjöar (0.035 µg/l, Naturvårdsverket, 1999a) och avrinningsdata för Sverige (HELCOM, 1996) kan flodtransporten beräknas till ca 6 ton/år.

Mediankoncentrationen av Sb i svensk mark uppges av SGU till 0.02 mg/kg (Figur 16). Detta är ett förvånansvärt lågt värde jämfört med många andra länder och med genomsnittshalten i jordskorpan (0.3 mg/kg, Wedepohl, 1995) och innebär att vittring i Sverige tillför 0.032-0.22 ton Sb per år. Skillnaden mellan uppskattad vittring och flodtransport kan bero på osäkerheter i dataunderlaget, framförallt halten i svensk mark, men kan eventuellt indikera antropogent påverkade halter i floder.



Figur 16. Kumulativ fördelning av halterna av Sb i svensk mark.

4.12.7 Syntes

Den totala konsumtionen av Sb i Sverige är omfattande, omkring 1500 ton/år, och konsumtionen har ökat snabbt. Detta är mångfalt större än de mängder som omsätts med fossila bränslen. Antimon förekommer huvudsakligen inom plast, elektronik, textil och blybatterier. Återvinning av Sb är väl fungerande för blybatterier. Inom de övriga huvudsakliga användningsområdena förefaller återvinning av Sb inte ske, vilket innebär att den totala återvinningsgraden för Sb är runt 20%. Eftersom konsumtionen ökar inom de senare områdena kommer återvinningsgraden under rådande förhållanden snarast att sjunka framgent.

De dominerande emissionskällor som identifierats är avfallsförbränning, kopparproduktion och biltrafik. En stor osäkerhet är hur effektiv rökgasreningen är för Sb i svenska anläggningar för avfallsförbränning. Enstaka okontrollerade händelser som bränder i plastupplag och deponier kan emittera stora mängder Sb och i deponier bildas dessutom flyktiga Sb-föreningar som kan avgå till atmosfären. Halterna i reningsverkslammen är relativt låga.

Den mycket omfattande antropogena konsumtionen av Sb, den låga återvinningsgraden, och det faktum att effekter av Sb i ekosystemen är dåligt kända gör att detta ämne bör uppmärksammas betydligt mer i den svenska miljödebatten. Detta har redan skett i många andra länder, t.ex. USA, Japan och Nederländerna.

4.13 Arsenik

Arsenik kan inte betraktas som en ny metall eftersom produktionen varit relativt omfattande under lång tid och eftersom As även figurerat i miljödebatten under lång tid. Däremot förekommer As i vissa nya tillämpningar inom elektroniken och vi anser det därför motiverat att undersöka hur detta påverkar flödena av As i Sverige.

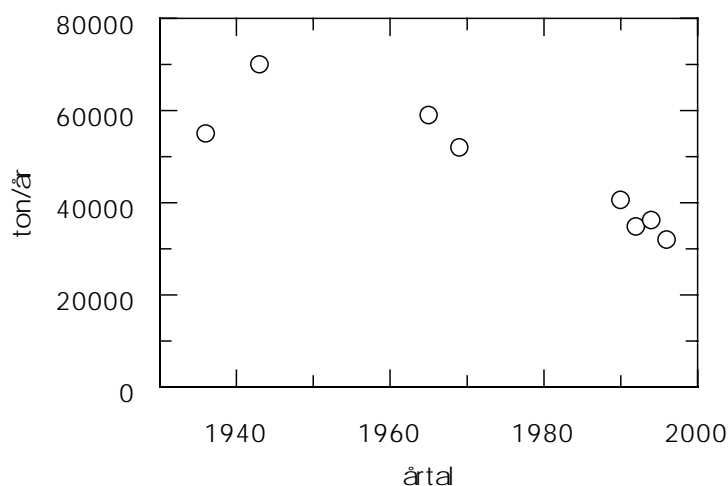
4.13.1 Miljöegenskaper

Arsenik är ett starkt gift med bevisat cancerogena effekter (se Fowler et al, 1993). Dess låga toxicitet enligt Kaiser-modellen (kapitel 4.5.3) beror troligen på att långtidstoxiska effekter inte ingår i modellen och att modellen avser As(V) emedan As(III) är den mest toxiska formen. Arsenik är upptaget på samtliga klassificeringar av miljöfarlighet som redovisas i Tabell 9.

I naturliga vatten uppträder As framförallt som $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ men även som $\text{HAs}^{\text{III}}\text{O}_3^{2-}$ och i metylerade former (Andreae och Froelich, 1984; Cutter, 1992). De två senare formerna anses bildas av alger och de metylerade formerna utgör en naturlig källa till atmosfärisk spridning. I Östersjön har As en mycket lång omsättningstid jämfört med andra tungmetaller (Naturvårdsverket, 1991) och minskade utsläpp ger därför endast på längre sikt lägre halter i vattnet. Ett enstaka men omfattande utsläpp av As kan därför förväntas ge långtidseffekter och nå en stor geografisk spridning.

4.13.2 Konsumtion - mängder och trender

Arsenik har använts under lång tid. Världsproduktionen var 33 000 ton/år under 1996 (USGS, 1996a) och visar en avtagande trend sedan 1940-talet (Figur 17). I Sverige producerades As fram till 1991 då 2 500 ton framställdes. Sedan länge används As tillsammans med Cu och Cr (CCA) som träimpregneringsmedel. Detta var det dominerande användningsområdet i Sverige redan 1970 (Naturvårdsverket, 1976) och i USA svarar denna tillämpning fortfarande för 80-90% av den totala As konsumtionen (USGS, 1997c). Användningen av CCA är reglerad i Sverige och CCA får endast användas till trä som står i kontakt med mark eller vatten. Vid produktion av CCA används arsenikoxid. Övriga användningsområden framgår av Tabell 22 och 23.



Figur 17. Global nyproduktion av arsenik (Roush, 1948; Naturvårdsverket, 1976; KEMI, 1991a; USGS, 1994, 1996a).

Tabell 22. De dominerande användningsområdena för As i USA.

Användningsområde	USA, 1993	USA, 1997
Träimpreg.medel	76%	86%
Bekämpningsmedel	14%	6%
Glas	4%	3%
Legeringar och elektronik	4%	4%
Övrigt	2%	1%

Källa: USGS (1997c)

Arsenikoxid är den helt dominerande formen av As i Produktregistret, där 200 ton As (i form av As-oxid) uppgavs importerat för 1996, och 140 ton år 1997. År 1989 uppgavs denna mängd till 650-3250 ton As (KEMI, 1991a). Minskningen torde återspegla de hårdare villkor för användning av As-haltiga träimpregneringsmedel som införts. Enligt USA-analogin skulle den totala svenska konsumtionen av As vara knappt 800 ton/år. Även i USA dominerar As konsumtionen av CCA framställning och eftersom användningen av CCA kan vara olika hårt reglerad i olika länder är jämförelsen troligen osäker. Enligt USA-analogin skulle ca 0.5 ton/år användas till halvledarindustrin, vilket överensstämmer med denna industris användning av Ga till GaAs (se kapitel 4.15.2).

Tabell 23. Svensk import av arsenik i kemikalier år 1996 och 1997 enligt Produktregistret.

Förening	As (ton) 1996	As (ton) 1997	Primärt användningsområde
As ₂ O ₅	140	120	träskyddsmedel
As ₂ O ₃	57	20	färg; oxidationsmedel; råvara för glas, keramik, plast och synteser
As		13	flamskydd; elektrolyt; foder; legeringsmetall; pigment; livsmedelstillsats; tvättmedel m.m.
C ₂₄ H ₁₆ As ₂ O ₃	4		flamskyddsmedel; elektrolyt; färg; legeringsmetall m.m.

4.13.3 Återvinning och avfallshantering

Inga uppgifter tyder på att As återvinns i Sverige och detta sker inte heller i USA. Konsumtionen domineras troligen av träimpregneringsmedel vilket gett upphov till att vissa gamla industritomter är starkt kontaminerade med As.

I avfallsaskorna var halterna av As något lägre än vad som konstaterats i många andra svenska avfallsaskor (Naturvårdsverket, 1993). Extrapolering av halterna indikerar att omkring 10-20 ton As årligen går till avfallsförbränning i Sverige.

4.13.4 Kol, olja och biobränsle

Innehållet av As i kol varierar flera tiopotenser beroende på kolets ursprung (IEA, 1987). Den stora spridningen kan illustreras med As-halten i amerikansk kol där medianvärdet är ca 5 mg/kg och medelvärdet ca 25 mg/kg (USGS, 1997b). Det kol som används inom EU uppvisar dock en betydligt lägre variation runt 10 mg/kg (IEA, 1987). Detta motsvarar en årlig tillförsel om ca 35 ton via kol. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av As 10.9, 19.5 och 87 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att 27 ton/år tillförs med kol, vilket stämmer utmärkt med 35 ton/år enligt ovan. I råolja varierar As-halterna vanligen mellan 0.01 och 1 mg/kg (Valkovic, 1978; Fergusson, 1990; Filby och Olsen, 1994), vilket motsvarar 0.18-18 ton/år.

Halterna av As varierar sannolikt mellan olika typer av biobränslen men 0.12 och 0.22 mg/kg har angivits som exempel halter i trädbränsle och flis, respektive (Energimyndigheten, 1998). För biobränslen som grupp har intervallet 0.04-0.4 mg/kg angivits (Thunell, 1998). I biobränsleaskorna som analyserats är halterna av As: 3.5 och 13.5 mg/kg i bottenaska och elfilteraska, respektive (Tabell 3). Detta är normalt om man antar att askfraktionen består av geologiskt material. Eftersom askhalterna i det

ursprungliga bränslet inte är kända kan vi inte jämföra detta med halterna i oförbränt biobränsle. Utifrån Thunells uppgifter och den totala förbrukningen av biobränslen (NUTEK, 1997) kan en årlig omsättning om 0.08-0.8 ton As beräknas.

4.13.5 Emission

Antropogen spridning av As till atmosfären har pågått under åtminstone 2000 år i Europa, men spridningen ökade mångfaldigt i slutet av 1880-talet p.g.a. koleldningen (Shotyk et al., 1996). Det har visats att As är starkt antropogent påverkad även i den arktiska atmosfären (Landsberger et al., 1992). De dominerande källorna av As till atmosfären anses vara kolförbränning och gruvindustrin (Kowalczyk et al., 1982; IEA, 1987; Biegalski et al., 1998). Tack vare införda reningssteg har emissioner från gruvindustrin i Sverige minskat från ca 1500 ton/år i början av 1970-talet till ca 20 ton/år i slutet av 1980-talet (SCB, 1990). Reningsverksslammarna är inte förhöjda på As. Faktum är att i en studie av ca 400 sedimentprov från Stockholm är As bara förhöjt i ett fåtal prov, vilket definitivt inte är fallet för Cd, Pb, Zn och Hg (Östlund et al., 1998).

Utifrån moderna emissionsfaktorer för As vid Cu produktion (Skeaff och Dubreuil, 1997) kan nuvarande emission från denna verksamhet i Sverige uppskattas till 7 ton/år, vilket är en ytterligare sänkning från 20 ton/år i slutet av 1980-talet. Som jämförelse kan nämnas att två Estniska kraftverk (ca 1 PJ år⁻¹) som drivs av oljeskiffer årligen emitterar 12 ton As (Häsänen et al., 1997).

Eftersom As är en mycket flyktig metalloid (Tabell 5 & 6) föreligger stor risk för emission vid förbränning av både avfall och andra bränslen (Verhulst et al., 1996) och As är ofta starkt anrikad i flygaskor och stoft (t.ex. Linak och Wendt, 1993). Biobränsle förefaller inte omsätta stora mängder As (kapitel 4.13.4) men däremot kan emissionsfaktorn vara hög vid denna typ av förbränning. Det har beräknats att vid förbränning av flis i rostpanna emitteras 6-21% av tillfört As, beroende på om elfilter eller multicyklon används (Energimyndigheten, 1998). Utifrån dessa uppgifter kan atmosfäremission från biobränslen uppskattas till 0.005-0.17 ton As per år. Vid kolförbränning kan emissionsfaktorn för As vara 0.1-0.4% (Energimyndigheten, 1998) vilket ger en årlig emission om ca 0.03-0.12 ton As från kol. Om vi antar att reningsgraden för As är minst lika hög vid förbränning av avfall som av kol bidrar avfallsförbränning (se kapitel 4.13.4) med omkring 0.02 ton As.

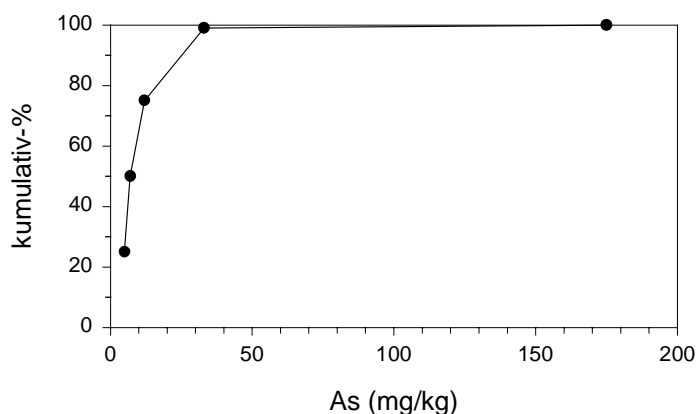
Arsenikkonsumtionen domineras av träimpregneringsmedel, vilket kan betraktas som en dissipativ användning. Läckage av As från impregnerat trä kan ge lokal påverkan av As i mark och vatten. Genom att askor och annat As-haltigt avfall deponeras kan deponier utgöra en källa för spridning av As. Halterna av As i lakvatten och slam från avfallsdeponier uppvisar stor variation men är i flera fall mycket höga (Tabell 3, 4). Det har dessutom visats att det i deponier bildas flyktiga metylarsenik-föreningar (Feldmann och

Hirner, 1995) som förekommer i halter många 1000 gånger högre än vad som uppmätts i luft i storstäder (Kowalczyk et al., 1982; Fergusson, 1990).

I en studie över avgasemissioner från bilar i USA kunde As ej detekteras vilket innebär att emissionsfaktorn för As var mindre än 0.6 µg/km (Cadle et al., 1997). Då totala antalet fordonskilometer från personbilar i Sverige är 58×10^9 km i Sverige (Vägverket, pers. info.) bidrar alltså avgaser från biltrafiken med mindre än 0.035 ton As per år.

4.13.6 Naturlig förekomst och vittring

Medianhalten av As i svensk mark är 7 mg/kg (SGU; Figur 18) vilket gör att vittring i Sverige uppskattas bidra med 12-80 ton/år. Med avrinningsdata för sveriges floder (HELCOM, 1996) och halter på As i svenska sjöar (0.1-0.4 µg/l, Borg, 1994) kan vittringen uppskattas till 18-70 ton/år vilket stämmer utmärkt med uppskattningen utifrån halterna i mark.



Figur 18. Kumulativ fördelning av halterna av As i svensk mark.

4.13.7 Syntes

Konsumtionen av As visar en avtagande trend och domineras troligen av träimpregneringsmedel. De nya tillämpningarna av As inom elektronik saknar ännu betydelse för den totala tillförseln av As. Arsenik förefaller inte återvinnas. Teoretiska uppskattningar tyder på att gruvindustrin fortfarande dominerar den storskaliga spridningen av As till atmosfären i Sverige. Osäkerhet råder dock för emissionsfaktorerna vid förbränning av fossila bränslen och avfall. Användningen av As i träimpregneringsmedel kan vara en lokal källa av As till mark och vatten. Avfallsdeponier kan utgöra en lokal spridningskälla av As till både luft och vatten.

4.14 Vismut

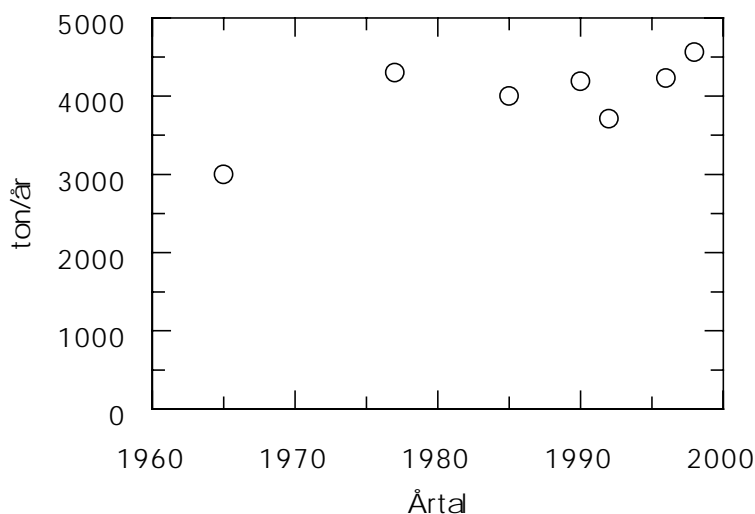
4.14.1 Miljöegenskaper

Trots att vismut ingår i klass B-gruppen (Mason och Jenkins, 1995) vars element vanligen anses mycket toxiska (t.ex. Tl, Pb, Hg och Pt) lanseras Bi som en helt ofarlig metall som kan ersätta många mer miljöfarliga metaller (The Bismuth Institute, 1993). Vismut är inte heller upptagen på de listor över miljöfarlighet som redovisas i Tabell 9. Vismuts eventuella toxiska effekter på människor, djur och växter har nyligen utvärderats (Naturvårdsverket, 1997b). Det fastslogs att Bi inte har någon känd positiv biologisk effekt men att negativa effekter inte sannolikt kan uppstå under nuvarande exponeringsförhållanden. Huruvida effekter kan uppstå i framtiden om spridningen av Bi till ekosystemen skulle öka kraftigt kan dock inte förutsägas (Naturvårdsverket, 1997b).

Vismut förekommer troligen som BiO^+ eller $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ i naturliga vatten och i mycket låga halter (Tabell 4). Kunskapen om vismuts uppträdande i naturliga miljöer är mycket begränsad men i marina system uppträder Bi likt Pb. Detta indikerar att Bi är starkt partikelreaktiv.

4.14.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala nyproduktionen av Bi var år 1996 4000 ton, vilket är i samma nivå som tidigare (Figur 19). The Bismuth Institute (Belgien) noterar dock en viss ökning under senaste åren. Vismut framställs till stor del som biprodukt vid Pb-produktion och nyproduktion av Bi kan därför begränsas av den minskade efterfrågan på Pb (USGS, 1998a). Enligt The Bismuth Institute (pers. info.) finns ingen global statistik över hur Bi används men i Tabell 24 visas hur konsumtionen av Bi är fördelad i USA. Efterfrågan av Bi inom metallindustrin har ökat de senaste åren i USA. Vismut används framförallt inom medicin, kosmetika, petroleumindustrin och den metallurgiska sektorn. Ett viktigt område är också som lödmetall och legeringar med låg smälttemperatur. Vismut kan i framtiden, enligt The Bismuth Institute, få större betydelse inom ett stort antal andra områden t.ex. elektronik, plast och optik. De senaste åren har Bi av miljöskäl presenterats som substitut för Pb, t.ex. i ammunition, vattenledningar, glasyr och mässing. I Sverige får troligen stål större betydelse som ersättning för Pb i ammunition.



Figur 19. Global nyproduktion av vismut (Naturvårdsverket, 1976; Fergusson, 1990; KEMI, 1991a; USGS, 1994, 1996). Uppgifterna inkluderar inte produktion i USA, som troligen inte är en stor producent av Bi.

Tabell 24. De dominerande användningsområdena för Bi i USA. Någon global sammanställning har vi inte funnit.

Användningsområde	USA, 1996	USA, 1997	USA, 1998
Kemikalier och medicin	62%	51%	48%
Legeringar, lödmetall etc	35%	46%	50%
Övrigt	3%	3%	2%

Sveriges konsumtion enligt USA-analogin är 50 ton/år varav ca hälften går till kosmetika och kemiindustrin. Enligt Produktregistret importeras vismutoxid: 36 ton Bi 1996; 34 ton Bi 1997. Denna produkt uppges framförallt användas som isoleringsmedel inom elektroindustrin samt till sprängmedel, vilket inte överensstämmer med uppgifterna ovan (från USGS och the Bismuth Institute). Till metall- och stålindustrin importerades 19 ton under 1995 och 7 ton under 1996 (SCB, 1997c). Vad avser mängderna överensstämmer de svenska uppgifterna om Bi mycket väl med USA-analogin. Detta indikerar att Bi endast i mindre utsträckning importeras i produkter.

4.14.3 Återvinning och avfallshantering

Vismut kan återvinnas från legeringar. Globalt så är dock produktionen av sekundärt Bi liten i relation till nyproduktionen (USGS, 1996a). Vissa typer av industriavfall innehåller också Bi. Till exempel deponeras 71 ton bly-vismutrestorer (okänd andel Bi) vid Sandvik eftersom uppberedningsmetod saknas (Sandvik Miljörapport, 1996). Tjugo ton av andra blyvismutrestorer har uppberedats i Storbritannien och därefter återförts till produktionen.

Vismut som ingår i kosmetika och medicin torde gå till reningsverken. Avfallsaskorna (Tabell 3) indikerar att en del Bi även följer avfall till förbränning. Slaggen och flygaskorna från avfallsförbränning innehöll 2.6-8 och 9.4-14 mg/kg Bi respektive (Tabell 3), och halterna var något högre i de prov där industriavfall ingått. Om halterna är representativa innebär det att i storleksordningen 1.5-4 ton Bi årligen hamnar i avfallaskor.

4.14.4 Kol, olja och bibränsle

Tillförlitliga uppgifter om Bi i kol har ej återfunnits i litteraturen. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Bi 0.32, 0.55 och 2.3 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att i storleksordningen 0.7 ton Bi per år tillförs med kol.

I olja har Bi-innehållet rapporterats variera mellan 0.001-0.4 mg/kg (Fergusson, 1990; Olsen et al., 1995). Detta motsvarar en årlig tillförsel i intervallet 0.02-7 ton årligen via olja. Flygaskan från biobränsle är tydligt förhöjd på Bi medan bottenaskan har väldigt låg Bi halt. Vismut är ett ämne som starkt anrikas i flygaskefraktionen vid förbränning och om man viktat halterna i biobränsleaskorna efter den relativa mängden av dessa askfraktioner så blir halten ca 0.08 mg/kg, vilket ju precis är den genomsnittliga halten i svensk mark (kapitel 4.14.6).

4.14.5 Emission

Vismut är mycket sällan studerad i naturliga miljöer och det är därför inte möjligt att avgöra om halterna av Bi i vatten, luft och mark generellt är påverkade av emission från samhället, och hur halterna varierar naturligt. Vismut visar en kraftig anrikning i de yngsta sedimenten från Stockholm men är betydligt lägre i sjösedimentet (Tabell 3). Detta antyder stark lokal påverkan men vilken källan är kan det bara spekuleras om. Detaljerad kunskap om hur Bi används i Sverige saknas men en icke obetydlig andel används ju som kemikalie, kosmetika och medicin, vilka kan klassificeras som dissipativa användningsområden. Följdaktligen kan det inte uteslutas att Bi emitteras under både konsumtion- och avfallsledet. Vi har dock inte funnit någon studie för jämförelse där Bi analyserats i t.ex. reningsverksslam eller avfallsaskor.

Halterna i reningsverksslammen är tydligt förhöjda men är inte högre än i de sedimentprov som analyserats (Tabell 3). Av Bi i reningsverksslam så deponeras i storleksordningen 100 kg/år och 50 kg/år sprids. Askorna från avfallsförbränning uppvisar mycket höga Bi-halter, och samtliga askor (särskilt den från biobränsle) uppvisar stark anrikning i flygaska relativt bottenaska (Tabell 3). Vi har endast funnit ett fall där emission av Bi vid förbränning studerats (Barton et al., 1990): I en pilotskalanläggning för avfallsförbränning visades att Bi var flyktigare än Pb men något mindre flyktig än Cd. Detta är rimligt om man antar att BiCl_3 bildas vid förbränningen (Tabell 5) och stöds även av de mycket höga Bi halterna i rökgaskondensatet (Tabell 4). Avfallsförbränning kan utgöra

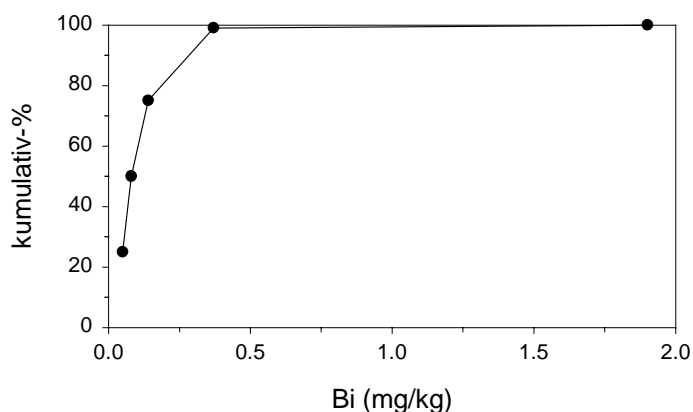
en dominerande källa till antropogent Bi i Sverige och studier av hur Bi uppträder vid rökgasrening är angelägna.

Halterna av Bi i slam från avfallsdeponier är förhöjda. Trots att jämförelsevärden för opåverkade sötvatten saknas så kan halterna av Bi i lakvattnet från deponierna inte betraktas som höga. En oidentifierad flyktig Bi-förening har visats bildas i deponier och är en möjlig emissionsväg för Bi från deponier (Feldmann och Hirner, 1995). Halterna av denna förening varierade från 0.3-0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Eftersom Bi förekommer i bly- och kopparmalmer kan produktion av Pb och Cu också vara associerat med atmosfäremission av Bi. För primär Cu produktion har en emissionsfaktor om 150 g Bi per ton producerad Cu angivits (EMEP/CORINAIR, 1996). Detta skulle motsvara att 12 ton Bi per år emitteras vid Cu produktion i Sverige. Emissionsfaktorn som angivits är dock sannolikt alldeles för hög eftersom den baseras på mätningar från 1981, och moderna uppgifter saknas.

4.14.6 Naturlig förekomst och vittring

Mediankoncentrationen av Bi i svensk mark är 0.08 mg/kg (SGU, Figur 20) vilket ger 0.12-0.8 ton Bi från vittring. I Naturvårdsverkets (1999a) undersökning av svenska sjö- vatten var Bi inte detekterbart i merparten av proven, d.v.s. $< 5\text{ng}/\text{l}$, varför flodtransport inte kan beräknas. Om man antar att vittring är i steady-state med flodtransport och att vittring är enda källan av Bi till flodvattnen skulle halterna vara 0.7-4.5 ng/l, vilket inte är orimligt.



Figur 20. Kumulativ fördelning av halterna av Bi i svensk mark.

4.14.7 Syntes

Den totala konsumtionen av Bi i Sverige är avsevärt större än de mängder som omsätts med fossila bränslen och de naturliga flödena. Konsumtionen av Bi har varit stabil de senaste 25 åren. Återvinning av Bi sker till viss del inom stålindustrin men Bi används även dissipativt till t.ex. medicin och kosmetika, dvs återvinning är inte möjlig. Avfallsaskorna visar att relativt stora mängder Bi går till avfallsförbränning, och eftersom Bi är ett mycket flyktigt ämne kan detta vara en betydande antropogen källa av Bi. Experimentella studier som skulle kunna verifiera eller falsifiera detta saknas dock. Spridning av Bi förefaller ske eftersom både sediment och reningsverksslam uppvisar starkt förhöjda halter. Kunskap om vismuts toxicitet och eventuella effekter i miljön är begränsade men existerande kunskap tyder på att Bi är ett ämne med låg toxicitet.

4.15 Gallium

4.15.1 Miljöegenskaper

Effekter på (arbets)miljön på grund av den ökande produktionen och användningen av GaAs inom elektronikindustrin har diskuterats. Negativa effekter relaterades tidigare framförallt till As-innehållet (Lee och Moskowitz, 1986). Under 1990-talet har dock de s.k. halvledarmetallerna (inkl. Ga) uppmärksammas i toxikologiska sammanhang (t.ex. Fowler et al., 1993; Nordberg, 1993). Kunskapen om galliums ekotoxiska egenskaper förefaller fortfarande mycket begränsad. Enligt Kaiser-modellen är Ga något mer toxisk än Zn. Gallium bildar mycket stabila komplex med N- och S-grupper i organiska föreningar (Caravan et al., 1997), vilket antyder att Ga är biokemiskt reaktiv. Bland annat binder Ga starkt till sideroforer vilket innebär att Ga effektivt kan tas upp i alger. Av detta skäl har det spekulerats att Ga skulle kunna minska biotillgängligheten av essentiellt Fe i haven genom kompetitiv komplexbildning med sideroforer (Shiller, 1998).

Gallium har normalt oxidationstalet +3 och bildar liksom Al en svårslöslig hydroxid vid neutrala och högre pH-värden. Eventuellt kan det därför förväntas att Ga koncentrationen i naturliga vatten ökar drastiskt i försurade områden. Gallium är inte lika partikelreaktivt som Al och uppvisar högre mobilitet i naturliga akvatiska system (Shiller och Frilot, 1996). Flyktiga Ga föreningar är inte kända varför framförallt hydrosfären och mark/sediment förväntas exponeras för eventuellt antropogent Ga. Förbränning av fossila bränslen kan dock utgöra en källa för atmosfärisk kontaminering (kapitel 4.15.5).

4.15.2 Konsumtion - mängder och trender

Världsproduktionen av Ga har inte kunnat bestämmas (företagshemligheter) men har uppskattats till omkring 60 ton/år för 1996 och 1997 (USGS, 1998). Trots att data på världsproduktionen från tidigare år ej är offentliggjorda så anses det råda en ökande trend för Ga konsumtionen i världen. I USA har Ga konsumtionen ökat från 11 ton år 1991 till 22 ton år 1996. I Japan har efterfrågan på Ga varierat runt 100 ton/år under 1995-1997 (USGS, 1998a). Denna stora efterfrågan kan bemötas genom att en stor andel Ga är återvunnet produktionsavfall (se kap. 4.15.3). Ökningen förutspås fortsätta framförallt inom tele-kommunikationsbranschen. Efter mycket forskning har nyligen laserdioder av GaN utvecklats och lanserats kommersiellt (USGS, 1998a). Dessa laserdioder kan komma att öka informationstätheten på CD-skivor uppemot fyra gånger. Gallium används framför-allt som lysdioder, solceller och i integrerade kretsar, huvudsakligen i form av GaAs men tillverkningen av GaN förväntas öka. Gallium ingår även i solceller (med bl.a. In, As och Se) som är lika effektiva som CdTe (jfr. kap. 4.11.2; Birkmire och Eser, 1997). I USA svarar elektronikbranschen för 99% av Ga konsumtionen: 59% i optoelektronik; 40% i IC-kretsar och 1% övrigt, t.ex. legeringar (USGS, 1998a).

I Produktregistret anges importmängden av Ga till 0. Enligt USA-analogin skulle Sverige konsumera 0.5-0.8 ton Ga per år varav 95% som GaAs. I USA produceras ca 0.1% av energin via solenergi (Energy Information Administration, US Dept. of Energy). I Sverige finns ännu ingen storskalig solenergianläggning och konsumtionen av Ga kan möjligen vara något lägre än i USA.

4.15.3 Återvinning och avfallshantering

Uppenbarligen är det elektronikbranschen som är av intresse för Ga i avfallsledet. Vid fragmentering av elektronikskrot kan det vara svårt att särskilja dioder innehållande GaAs från dioder som inte innehåller GaAs. Det är därför oklart vart GaAs i kasserad elektronik tar vägen i Sverige. Vid Rönnskärsverken, där vissa metaller från elektronik återvinns, uppges det att Ga inte återvinns. Då GaAs tillverkas uppstår mycket Ga-haltigt avfall och regenerering av Ga från detta avfall utgör numera en betydande del av världsmarknaden (USGS, 1996a,b, 1998a). Detta förklarar att den globala efterfrågan är betydligt högre än nyproduktionen (kap. 4.15.2). I Europa är det bl.a. PROMECOME Electronics i Frankrike som köper in och återvinner Ga från denna typ av produktionskrot. Under 1996 byggdes även en anläggning för återvinning av Ga, Ge och Ta från produkter i Japan men vi har inga uppgifter om hur detta fungerar. I framtiden kan det därför förväntas att även sekundärt Ga produceras, under förutsättning att komponenter innehållande Ga kan separeras vid demontering av elektronik. I Sverige torde Ga i avfallsledet för närvarande alltså hamna i deponi samt gå till avfallsförbränning. Både avfallsaskorna och deponislammen uppvisar dock låga halter av Ga (Tabell 3). I vissa länder utvinns Ga från kolaskor.

4.15.4 Kol, olja och bibränsle

I stenkol har galliumhalter från 1-35 mg/kg rapporterats (Block och Dams, 1975; Klein et al., 1975; IEA, 1987). Om 5 mg/kg antas som medelvärde (USGS, 1997b) skulle svensk import av kol medföra ca 17 ton Ga/år. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Ga 7.2, 6.5 och 4.0 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att omkring 6 ton Ga per år tillförs med kol, vilket stämmer relativt väl med uppskattningen ovan.

Galliumhalten i olja förefaller variera starkt mellan olika oljetyper. I tung olja har 1.2 mg/kg uppmätts emedan halten i en lätt olja var lägre än 0.02 mg/kg (Filby och Olsen, 1994). I två andra oljor uppmättes 0.01 och 0.30 mg Ga per kg (Valkovic, 1987). Det har även visats att Ga i olja till stor del kan härröra från den baryt (BaSO_4) som används vid oljeborring (Olsen et al., 1995). Uppskattningsvis bidrar olja med mindre eller betydligt mindre än 21 ton Ga per år. Uppgifter om Ga i biobränslen har ej återfunnits i litteraturen men halterna i de askor vi analyserat är relativt låga. För både kol och bibränsle är kvoten Ga/Ti i askorna närmast identisk med det värde som råder i jordskorpan. Detta tyder på att Ga huvudsakligen föreligger i silikatmineral, vilket skulle innebära att den biologiska tillgängligheten av detta Ga är mycket låg.

4.15.5 Emission

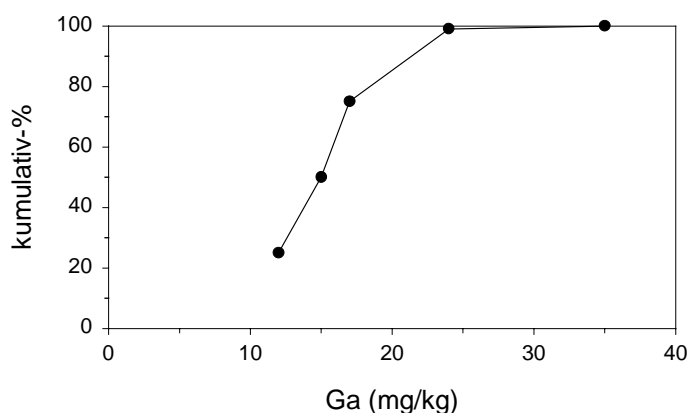
Vi har inte funnit några bevis för en storskalig antropogen påverkan på halterna av Ga i miljön, men det har ibland spekulerats att så skulle vara fallet (t.ex. Shiller, 1998). Mycket få studier är inriktade på Ga i hydrosfären eller atmosfären och därför råder ingen konsensus huruvida halterna är antropogent påverkade. Det har nyligen visats att Ga i stadsluft (Oslo) inte är av antropogent ursprung (de Miguel et al., 1997). Proven togs dock under sommaren då kolförbränningen är ringa. De reningsverksslam som vi analyserat uppvisar lägre Ga halter än de sediment vi analyserat: sedimenten i sin tur har samma halter som svensk mark och jordskorpan (Tabell 3). Dessa stickprov indikerar alltså att Ga halterna i miljön inte är antropogent påverkade.

Trots ett bristfälligt underlag kan det fastslås att tillförseln av Ga till Sverige än så länge domineras av kol och eventuellt olja. Våra askanalyser visar att Ga är ganska jämnt fördelad mellan askfraktionerna, men äldre studier har visat anrikning i flygaskan (Klein et al., 1975). Samtliga askor har låga halter av Ga. Huruvida emission till atmosfären sker med rökgaser är inte känt men fördelningen av Ga i askorna antyder relativt låg volatilitet. Eftersom konsumtionen av Ga ökat snabbt det senaste decenniet och förväntas fortsätta öka, och emission är mest sannolik i avfallsledet, så föreligger en liten risk för antropogen påverkan i framtiden.

En ytterligare tänkbar källa till spridning av Ga är gruvindustrin. Gallium har rapporterats förekomma i halter upp till 1000 mg/kg i ZnS (se Shiller and Frilot, 1996). Eftersom 160 000 ton Zn bryts årligen i Sverige (USGS, 1997c) skulle denna verksamhet kunna leda till en årlig omsättning av som mest 160 ton Ga, vilket vida överstiger världsproduktionen! För närvarande så exporteras dock Zn malmen till Norge för upparbetning (Boliden, 1996).

4.15.6 Naturlig förekomst och vittring

Medianhalten av Ga i svensk mark är, liksom genomsnittet i jordskorpan, 15 mg/kg (SGU, Figur 21). Detta skulle innebära att 24-160 ton Ga frigörs genom vittring i Sverige årligen. Koncentrationen av Ga i svenska floder är 1-24 ng/l med en medianhalt om 5.9 ng/l (Naturvårdsverket, 1999a). Med avrinningsdata för sveriges floder (HELCOM, 1996) erhålls att ca 1 ton Ga årligen förs ut från Sverige via floder. Den stora skillnaden mellan beräknad vittring och flodtransport antyder mycket låg mobilitet av Ga vid vittring. Detta skulle kunna förklaras med att Ga anrikas i fasta vittringsprodukter, vilket är att förvänta eftersom Ga geokemiskt liknar Al (Shiller och Frilot, 1996).



Figur 21. Kumulativ fördelning av Ga i svensk mark.

4.15.7 Syntes

Gallium är en av de få metaller i denna studie där det naturliga flödena och fossila bränslen förefaller stora relativt den antropogena användningen. Preliminärt tillförs Sverige i storleksordningen 10-20 ton/år från kol och olja, emedan mindre än 1 ton/år tillförs med produkter. Uppgifter om den globala produktionen av Ga är knapphändiga men antyder att konsumtion och nyproduktion har ökat under de senaste 10-20 åren, och efterfrågan kommer troligen att öka.

Gallium används till 95-99% inom elektroniken, framförallt optoelektronik och IC-kretsar och forskningen kring nya användningsområden är omfattande. Detaljerade uppgifter om förekomsten i Sverige saknas och enligt produktregistret sker ingen import som kemikalie. Inga uppgifter tyder på att Ga återvinns i Sverige idag men metoder finns i andra länder, dock framförallt för produktionsavfall. Emission av Ga i användarled är sannolikt måttlig eller ringa. Risken för spridning av Ga är störst vid förbränning av kol, olja och avfall, vid hantering av askorna, samt vid avfallsdeponier.

4.16 Indium

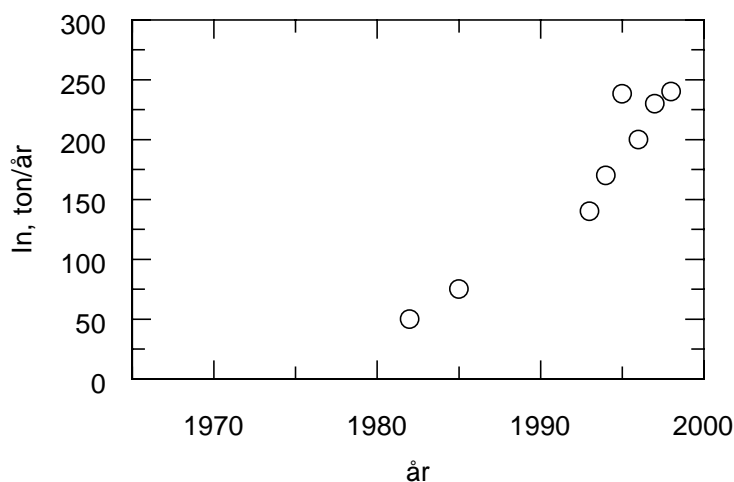
4.16.1 Miljöegenskaper

Kunskapen om hälsoeffekter av In är mycket begränsade och är summerade i Nordberg (1993). Indiums förmåga att inhibera proteinsyntes innebär att avgiftningen av organiska cancerogena ämnen störs, vilket kan innebära att In indirekt är cancerogen (Fowler et al., 1993). Ekotoxiska effekter av In är sällan studerade. Höga halter av In har visats inhibera tillväxten hos bakterien *Pseudomonas fluorescens* (Anderson och Appanna, 1993). Denna bakterie uppvisade dock även förmåga till avgiftning av In. Eftersom In liknar Ga är det troligt att även In skulle kunna tas upp aktivt av organismer genom sideroforer (se 4.15.1). I Kaiser-modellen hamnar In mellan Hg(II) och Cd(II), vilket antyder mycket hög toxicitet. Indium är en grupp 3A-metall och förekommer framförallt som In(III). Indium har liksom Ga mycket hög affinitet för s.k. mjuka ligander (N- och S-ligander) i organiska föreningar (Caravan et al., 1997). Därför är det troligt att In är starkt biokemiskt reaktiv.

Indiums naturliga förekomst i jordskorpan är låg (se 4.16.6) och In är en av de metaller som förekommer i absolut lägst koncentration i haven. Koncentrationen i haven varierar från 0.005-0.1 ng/l (Orians och Boyle, 1993; Amakawa et al., 1996). Den begränsade information som föreligger antyder att In är starkt partikelreaktiv. I ren vattenlösning torde In föreligga som $\text{In}(\text{OH})_2^+$ eller $\text{In}(\text{OH})_3^0$ men i naturliga vatten också som organiska komplex.

4.16.2 Konsumtion - mängder och trender

Världsproduktionen har varierat mellan 200 och 240 ton/år under 1995-1997 (USGS, 1997a, 1998a). Produktionen av In har ökat dramatiskt under de senaste 15 åren, kanske snabbare än för någon annan metall (Figur 22). Dessutom började In återvinnas från produkter under 1996, varför konsumtionen troligen är högre än produktionen.



Figur 22. Global nyproduktion av indium. Minskningen år 1996 beror på produktion av sekundärt In (Fergusson, 1990; Nordberg, 1993; USGS 1994, 1996a, 1997a, 1998a).

Indium används i tunna ytskikt i LCD-displayer och bildskärmar men även för att förhindra immbildning på vindrutor i exempelvis tåg och flygplan. I båda fallen förekommer In som tunna ytskikt av indiumoxid eller indium-tennoxid, ITO (USGS, 1996a). En annan viktig användning av In är legeringar och lödmetaller med låg smältpunkt. Indium har här lanserats som metall lämplig för att ersätta Pb. Kommersiellt tillgängliga legeringar mellan In och Bi, Sn, Ag, och Sb har smältpunkter i intervallet 60-300°C. Dessa används bl.a. för lödning inom elektronikbranschen. Vidare används In i de mest effektiva solceller som hittills konstruerats (CuInSe₂ och InP; Birkmire och Eser, 1997).

Inom t.ex. bilindustrin används In till ytbehandling: In ger korrosionsskydd av stål och bly och ger i kontakt mot stål en friktionsfri yta som utnyttjas t.ex. till lager i bilar (Sveriges Galvanotekniska Förening, 1990). Rent In kan även användas för att "limma" ihop icke-metalliska material såsom glas (ibid). En legering av In och Sn används som korrosionsskydd i marin miljö (ibid). Indium används även inom tandvården i guldlegeringar med upp till 10% In (enligt Svensk Dentalhandel). För diagnostik inom medicin används ¹¹¹In och ¹¹³In vars halveringstider dock är så korta (< 3 dygn) att de inte ackumuleras i samhället.

Tabell 25. Konsumtionen av In fördelad på de primära användningsområdena.

Användningsområde	"västvärlden" 1965	USA 1995/96	USA 1997
ytskikt på glas och LCD displayer	<10%	45%	50%
legeringar och lödmetall	45%	35%	33%
övrig elektronik, inkl. batterier	45%	15%	12%
övrigt		5%	5%

Källor: Naturvårdsverket (1976); USGS (1997a,c).

Enligt USA-analogin konsumeras omkring 1.6 ton In per år i Sverige. I Produktregistret ingår In, vilket uppges användas till gjutmassor och lim, och $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. Importmängden anges dock som noll. Uppenbarligen är det en stor diskrepans mellan USA-analogin och Produktregistrets uppgifter! Detta kan bero på dålig registrering av de små mängder In som importerats som kemikalie, men också på att stora mängder importerats i produkter som exempelvis elektronik. I bildskärmar har mätningar visat att det fluorescerande skiktet innehåller ca 15 mg In per kg (Technoworld, 1997). Kombinerat med försäljningssiffror för TV och PC motsvarar detta en årlig In import om ca 170 kg/år. År 1991 rapporterades 3-40 kg In användas till tandvård (KEMI, 1991a).

4.16.3 Återvinning och avfallshantering

En teknik för återcirkulering av In från elektroniskt material har nyligen utvecklats och år 1996 framställdes för första gången sekundärt In i betydande kvantiteter, bl.a. i USA (USGS, 1996a, b). Detta sekundära In härrör dock framförallt från skrot bildat vid produktion av t.ex. ITO-produkter och endast till mindre del från insamlade produkter. Ingenting tyder dock på att återvinning av In sker i Sverige eller att svenskt avfall innehållande In exporterades för återvinning. I de askor från avfallsförbränning som analyserats är halterna av In mycket höga (Tabell 3). De askor som härrörde från avfall där industriavfall ingick (Uppsala och Tagene) uppvisade något högre halter av In än där bränslet enbart var hushållsavfall (Umeå). Om värdena är representativa innebär det att omkring 0.4-1.0 ton In årligen hamnar i avfallaskor som deponeras. Detta är en betydande mängd In eftersom konsumtionen som uppskattats till ca 1.6 ton/år.

Återvinning av bildskärmar är under utveckling i Sverige och vid demonteringen kan ett In-rikt pulver separeras (se 4.16.2; Technoworld, 1997), vilket är en förutsättning för att i framtiden kunna återvinna svenskt In. Insamling av elektronikmaterial för återvinning antas ju öka framgent i och med att producentansvar införs. Av det totala antalet bildskärmar som skrotas har det uppskattats att 10-15 vikts-% insamlas för närvarande (Technoworld, 1997). Om konsumtion och kassering vore i balans skulle därför enbart bildskärmar och bildrör årligen leda till att ca 20 kg In insamlades. Med stor sannolikhet är detta för lite för att motivera utveckling av metoder att upparbeta och rena In. Den odetaljerade och icke-kvantitativa kunskapen om användningen av In i Sverige gör att avfallshanteringen inte kan diskuteras i mer detalj.

4.16.4 Kol, olja och biobränsle

Stenkol har rapporterats innehålla 0.03-0.2 mg/kg In (Block och Dams, 1975; Klein et al., 1975; Lövblad och Grennfelt, 1977) vilket motsvarar att 100-700 kg In årligen tillförs Sverige via kol. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av In <0.02, 0.16 och 0.7 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att omkring 170 kg In per år tillförs med kol, vilket stämmer väl med 100-700 kg/år enligt ovan.

Vi har inte funnit några uppgifter om In i olja eller biobränsle. De askor från biobränsle som vi analyserat uppvisar dock mycket låga halter (Tabell 3).

4.16.5 Emission

I ett fåtal studier har halterna av In uppmätts i atmosfären. Dessa studier indikerar att halterna av In är antropogen påverkade i den terrestra atmosfären, och källorna har föreslagits vara metallsmältverk och avfallsförbränning (Greenberg et al., 1978a; Biegalski et al., 1998). I de material vi analyserat (Tabell 3) är halterna av In relativt låga i slam från avfallsdeponierna, i sedimenten (dock högre i prov från Stockholm än i Bornsjön), i reningsverkslammen (förutom Bromma, se nedan) samt i askorna från biobränsle och kol (förutom elfilteraskan). Däremot är halterna av In mycket höga i askorna från avfallsförbränning, vilket även tidigare studier noterat (Greenberg et al., 1978a,b; Eighmy et al., 1995).

Ovanstående visar att indiums uppträdande vid avfallsförbränning är av central betydelse för spridningen av In till ekosystemen. Rent In har en kokpunkt på 2080°C men smälter redan vid 156°C, och InCl_3 har en kokpunkt på ca 600°C. Detta indikerar att In skulle kunna föreligga i gasfas vid förbränning av t.ex. avfall. Det har även visats att In anrikas i de minsta partiklarna vid avfallsförbränning (Greenberg et al., 1978a; Linak och Wendt, 1993). De askor vi analyserat visar generellt att In är anrikat i flygaskan (Tabell 3). Om befintliga rökgasreningstekniker fungerar för In förefaller dock inte studerats.

Indium förekommer naturligt i bl.a. Zn- och Cu-malmer. Det har visats att metallsmältverk kan leda till atmosfärisk spridning av In (Small et al., 1981). I Sverige bryts årligen omkring 160 000 ton Zn (som ZnS) vilket dock upparbetas i Norge. Den primära Cu produktionen var 78 000 ton i Sverige år 1995 (USGS, 1996c). En atmosfärisk emissionsfaktor på 1-4 g In per ton primärt framställd Cu har angivits (Nriagu och Pacyna, 1988), vilket skulle motsvara en årlig emission om ca 80-300 kg In i Sverige. Sannolikt är dock reningen betydligt effektivare nu än för 10-20 år sedan. Avsevärda mängder In torde emellertid förekomma i avfall och restprodukter från gruvhanteringen.

Risken för spridning av In i användarled är sannolikt mindre än i avfallsledet. I princip borde emission av In kunna ske genom nötning av lager i bilar etc. men studier som kan verifiera eller falsifiera detta saknas. Röttslammet från Bromma är mycket förhöjt med avseende på In och till just detta reningsverk är två halvledarindustrier uppkopplade. Detta kan möjligen indikera att de industriella processer där In ingår inte är slutna. Vid övriga reningsverk är halterna av In inte anmärkningsvärt höga.

4.16.6 Naturlig förekomst och vittring

Specifika uppgifter för halten av In i svensk mark saknas. Indium anses svåranalyserat och i jordskorpan är halterna troligen runt 50 µg/kg (Wedepohl, 1995; Halliday et al., 1998). Detta skulle motsvara att 80-540 kg In årligen frigörs genom vittring i Sverige. Huruvida vittring av In från de svenska Zn och Cu malmerna är av betydelse kan inte avgöras eftersom halterna av In i dessa malmer inte är kända. I Naturvårdsverkets (1999a) undersökning av 242 svenska sjöprov var In <0.5 ng/l i samtliga prov.

4.16.7 Syntes

Den avsiktliga tillförseln av In till Sverige uppskattas till 1-2 ton In per år, varav merparten torde importeras i produkter. Detta är ingen stor mängd men ska ställas i relation till att den naturliga förekomsten av In är mycket låg. Dessutom har konsumtion och nyproduktion av In ökat oerhört snabbt under de senaste 10-20 åren, och efterfrågan kommer troligen att fortsätta öka. Kolaskor bidrar till In i avfallsledet men framförallt är det askor från hushållsavfall/industriavfall som uppvisar mycket höga halter av In.

Indium används inom ett antal olika områden, t.ex. elektronik, legeringar, lager, lödmetall, ytbehandling m.m. Detaljerade uppgifter om förekomsten i Sverige saknas och enligt produktregistret sker ingen import som kemikalie. Eftersom konsumtionen av In ökar snabbt och den största andelen av In konsumtionen sker inom elektroniksektorn, där graden av återvinning förhoppningsvis ökar, förefaller det motiverat att i större detalj utreda var, hur och i vilka mängder In förekommer. Detta för att kunna kontrollera förekomsten av In i avfall och eventuellt även möjliggöra återvinning. Ur uppberedningssynpunkt är mängderna små och därför vore det kanske lämpligt med en gemensam nordisk strategi. Inga uppgifter tyder på att In återvinns i Sverige idag.

Emission av In i användarled är sannolikt måttlig. Indium är en flyktig metall men det finns inga uppgifter om hur rökgasrening fungerar för In. Studier från andra länder har pekat ut avfallsförbränning som en betydande källa till atmosfäriskt In.

4.17 Germanium

4.17.1 Miljöegenskaper

Germanium har använts som hälsokostmedel vilket starkt har ifrågasatts eftersom Ge visat sig ha flera toxiska effekter (Nordberg, 1993) och ett antal personer avlidit eller fått svåra njurskador till följd av intag av Ge (Tao och Bolger, 1997). Germanium är dock inte cancerogen och anses i vissa fall även kunna motverka cancer (Gerber och Leonard, 1997). Någon konsensus råder dock inte angående hälsoeffekter av Ge vilket framgår av följande två citat: "Germanium may thus be considered an element of rather low risk to man" (Gerber och Leonard, 1997) och "...it is clear that germanium products

present a potential human health hazard" (Tao och Bolger, 1997). Germanium har ingen känd essentiell funktion. Det faktum att Ge bildar starka chelatkomplex med vissa organiska föreningar (Pokrovski och Schott, 1998) antyder att Ge kan vara biokemiskt reaktiv.

Germanium kan ackumuleras i både mikroorganismer, akvatiska kiselalger (diatoméer) och högre akvatiska växter (Slawson et al, 1992; Sarosiek och Kosiba, 1993).

Germanium har även visats inhibera tillväxt av mikroorganismer och akvatiska kiselalger (diatoméer). De halter som i laboratoriestudier ger upphov till dessa effekter är dock i storleksordningen 10^6 gånger högre än naturligt förekommande halter (Slawson et al, 1992). I akvatiska miljöer har Ge ansetts uppträda närmast identiskt som Si, och uppträda som $\text{Ge}(\text{OH})_4$ (aq). Nya beräkningar visar dock att uppemot 95% av löst Ge kan vara bundet i organiska komplex (Pokrovski och Schott, 1998). I havsvatten förekommer även metylerade former av Ge (Andreae och Froelich, 1984).

4.17.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala nyproduktionen av Ge har ökat under de senaste åren (1995: 45 ton; 1996: 53 ton; 1997: 63 ton; USGS, 1996a, 1998a). För perioden 1960-64 uppskattades densamma till ca 75 ton år^{-1} (Naturvårdsverket, 1976). Då efterfrågan varit högre än nyproduktionen har produktionsavfall återvunnits och lager sålts ut (USGS, 1998a).

Germanium används framförallt till fiberoptik, IR-optik, halvledare och solceller. I halvledare ersätts numera Ge ofta med det billigare ämnet Si. Fiberoptik har förutspåtts som den stora marknaden för Ge under 2000-talet (USGS, 1998a) och konsumtionen av Ge till fiberoptik har ökat de senaste åren. I USA var konsumtionen under 1998 fördelad enligt: fiberoptik (44%), katalysatorer för polymerer (22%), IR-optik (11%), solceller och elektronik (17%), och övrigt (6%).

Ingen förening innehållande Ge finns upptagen i Produktregistret. Troligen importeras Ge helt i produkter. Enligt USA-analogin är sveriges konsumtion omkring 1 ton/år. Denna brist på information har även noterats tidigare (KEMI, 1991a).

4.17.3 Återvinning och avfallshantering

Fortfarande i mitten av 1990-talet rapporterades att ingen sekundär produktionen av Ge förekom (USGS, 1997a). I Japan byggdes dock under 1996 en anläggning för återvinning av bl.a. Ge från (elektroniska?) produkter. I USGS (1998a) rapporteras att stora mängder Ge numera produceras av s.k. nytt skrot, d.v.s. avfall som uppstår vid produktion av komponenter innehållande Ge, men att Ge inte återvinns ur gammalt avfall. Det har dock rapporterats att en process som återvinner Ge från fiberoptik togs i bruk i USA under 1997 (Bell Labs, Atlanta). Därför borde det även vara möjligt att återvinna Ge från vissa typer av äldre avfall, t.ex. fiberoptik.

4.17.4 Kol, olja och biobränsle

Ge-halterna i databasen över nordamerikanska kol anses inte tillförlitliga (USGS, 1997b) men stenkol har tidigare rapporterats innehålla <0.02-35 mg/kg (IEA, 1987). Intervallet är mycket stort och det kan endast fastslås att Sverige via kol tillförs 0.1-120 ton Ge per år. Germanium kunde inte detekteras i de askor från kol och biobränsle som vi analyserat (p.g.a. interferenser). Uppgifter om Ge i olja och biobränsle saknas.

4.17.5 Emission

Det har föreslagits att kolförbränning skulle vara den dominerande källan av antropogent Ge i naturen (Andreae och Froelich, 1984) men som framgår av kapitel 4.17.4 kan vi inte värdera den uppgiften. Mycket höga halter av Ge har uppmätts i både sjövattnen och akvatiska växter i ett område som påverkas av Cr och Cu produktion samt av kolförbränning i Polen (Sarosiek och Kosiba, 1993). Germanium används till dominerande del inom s.k. icke-dissipativa områden (glas, halvledare etc.) och till mycket liten del inom områden där emission kan tänkas uppstå i användarledet (t.ex. medicin, hälso-kost). Germaniums uppträdande i avfallsledet är okänt men sannolikt deponeras en del produkter innehållande Ge. Det är också möjligt att Ge kan vara flyktig vid förbränning av kol och avfall (jämför Tabell 5 & 6) men experimentella studier saknas. På grund av analytiska problem (interferenser) kunde Ge inte detekteras i de sediment och reningsverksslam vi analyserat:

4.17.6 Naturlig förekomst och vittring

Germanium ingår inte i SGUs markgeokemiska program. Den genomsnittliga halten av Ge i jordskorpan är ca 1.4 mg/kg (Wedepohl, 1995). Vittring av Ge uppskattas bäst genom jämförelse med vittringshastigheter av Si (Mortlock och Froelich, 1987) vilka varierar mellan 2 och 7 g/m²/år i Sverige (info. från SLU). Detta innebär att vittring frigör omkring 2.5-9 ton Ge årligen i Sverige. Medianhalten av Ge i svenska sjövattnen uppges vara < 1 ng/l trots att 75-percentilen är 4.7 ng/l (Naturvårdsverket, 1999a). Dessa halter är ovanligt låga (se Mortlock och Froelich, 1987) och Andreae och Froelich (1984) uppges 8 ng/l som representativt för alla floder som rinner ut i Östersjön. Med avrinningsdata för sveriges floder (HELCOM, 1996) ger detta en flodtransport på 1.6 ton/år. Överensstämmelsen med vittringsflödet är god.

4.17.7 Syntes

Väldigt lite är känt om Ge, både vad avser naturlig förekomst, toxiska effekter, och hur Ge används och förekommer i samhället. Hälsoeffekter av Ge är diskuterade i flera artiklar men slutsatserna skiljer sig diametralt. Konsumtionen av Ge ökar, åtminstone globalt. Ökningen sker framförallt inom fiberoptiksektorn. Även om Ge återvinns från

fiberoptik så omfattar återvinningen nästan uteslutande produktionsavfall och sällan "gammalt" avfall. Fossila bränslen har tidigare utpekats som en dominerande emissionskälla för Ge men vi har inte kunnat värdera detta påstående. Germanium torde kunna uppträda som en flyktig kloridförening vid förbränning av avfall, kol och olja och därmed emitteras med rökgaser.

4.18 Vanadin

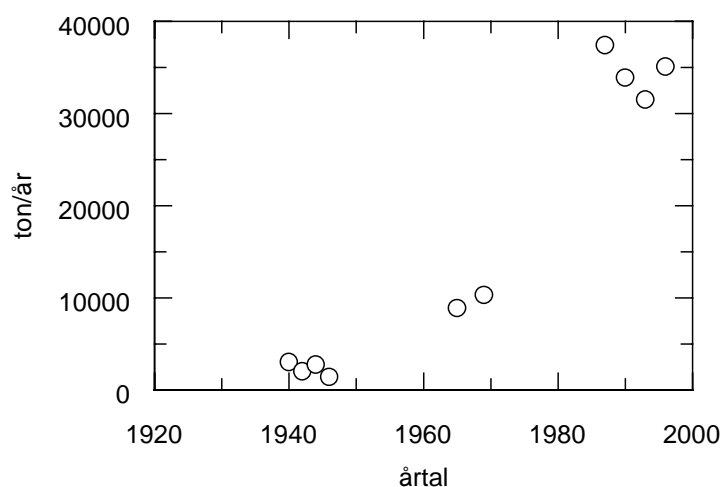
4.18.1 Miljöegenskaper

En genomgång av vanadins toxicitet och miljöegenskaper har nyligen publicerats (Naturvårdsverket, 1997b). Eventuellt är vanadin ett essentiellt spårämne för de flesta organismer men specifika biologiska funktioner är endast kända för ett mindre antal organismer (Rehder, 1992). Vanadin ackumuleras i vissa marina organismer (Rehder, 1992). För högre organismer är V toxisk genom stark inhibering av vissa proteiner och enzymer, men V är även toxiskt för bakterier genom påverkan av de enzym som reglerar fosforomsättningen (Naturvårdsverket, 1997b). Vanadin är upptagen på fyra av de sex klassificeringar av miljöfarlighet som redovisas i Tabell 9 och får en mycket hög poäng enligt EPAs preliminära lista (Tabell 9). Enligt Kaiser-metoden är V (som vanadat) lika toxisk som Hg^{2+} . Även om jämförelsen är tveksam eftersom V och Hg sannolikt har helt olika verkningsmekanismer så är rapporterade LD_{50} -värden låga även för V-föreningar (Lewis, 1992).

I naturliga, syresatta vatten förekommer V framförallt som vanadat (VO_3^- , H_2VO_4^-) vilket är en anjon med måttlig affinitet för partiklar. Vanadatjonen kan dock i närvaro av vissa organiska ämnen eller under reducerande förhållanden omvandlas till en betydligt mer partikelaffinitiv katjon, VO^{2+} (Breit och Wanty, 1991; Rehder, 1992).

4.18.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala nyproduktionen har under hela 1990-talet varit omkring 35 000 ton/år (USGS, 1997) vilket är mer än en trefaldig ökning sedan 1960-talet (Figur 23). Konsumtionen av V följer stålmarknadens trender. Vanadin används framförallt som en legeringsmetall som ökar hårdheten på stål, och ingår med upp till 5% i titanlegeringar (Gartz och Nylén, 1996), 2% i snabbstål, 0.03% i handelsstål och 0.08% i övrigt stål (KEMI, 1991a). I USA fördelades konsumtionen av V enligt Tabell 26. I övrigt ingår V bl.a. i katalysatorer för tillverkning av vissa kemikalier, t.ex. svavelsyra, och för rening av kväveoxider.



Figur 23. Global nyproduktion av vanadin (Strauss, 1955; Naturvårdsverket, 1976; KEMI, 1991a; USGS, 1994, 1996a).

Tabell 26. Konsumtionen av V i USA fördelad på de primära användningsområdena.

Användningsområde	USA 1994	USA 1998
kolstål	39%	38%
höglegerat stål	18%	19%
hårdstål (låg legerat)	23%	20%
verktygsstål	10%	11%
övriga legeringar	8%	
övrigt (katalysatorer, pigment...)	2%	13%

Källor: USGS (1997c, 1999a).

Enligt USA-analogin skulle sveriges förbrukning av V vara i storleksordningen 160 ton/år. De V-föreningar som redovisas i produktregistret anges i Tabell 27. Stålindustrin använder ferrovanadin vilket uppenbarligen inte redovisas i Produktregistret (Tabell 27). År 1988 användes 1876 ton ferrovanadin (KEMI, 1991a) och år 1995 och 1996 ca 1000 ton/år (SCB, 1997c). Vanadinhalten i ferrovanadin är 35-85% beroende på framställningsmetod (McGraw-Hill, 1977). Detta innebär en betydligt högre konsumtion än USA-analogin. Möjligen exporteras stora mängder av det färdiga stålet.

Tabell 27. Svensk import av vanadin i kemikalier år 1996 och 1997 enligt Produktregistret. Vanadin till stålindustrin redovisas inte i Produktregistret (se texten ovan).

Förening	V (ton) 1996	V (ton) 1997	Primärt användningsområde
V ₂ O ₅	3	1	katalysator inom kemiindustrin
BiVO ₄	0.5	0.6	pigment inom metallvaru- & plastindustrin

4.18.3 Återvinning och avfallshantering

Återvinning av V sker framförallt från katalysatorer och, åtminstone i USA, i viss mån även från verktygstål och annat stål (USGS, 1996b, 1997a). I vissa länder produceras V från oljeaska (USGS, 1997a). Höglegerat stål som innehåller ca 1.5-3.5% V omsmälts till nytt V-stål vid bl.a. Erasteel i Söderfors, som uppger att denna produktkategori återvinns effektivt i Sverige. Vanadin i lägre halter betraktas dock som en förorening i stål och generellt åter-smälts inte stål med en V-halt över 0.1% (pers. info. Stena Metall).

Halterna av V i avfallsaskorna (Tabell 3) är aningen lägre än halterna i svensk mark, och i samma haltintervall som tidigare uppmätts i askor från svenskt hushållsavfall (Naturvårdsverket, 1993). Halterna indikerar att omkring 10-20 ton V årligen hamnar i avfallsaskor. I utländska studier har dock högre V halter uppmätts i askor från hushållsavfall (se t.ex. Linak och Wendt, 1993). Slammen från reningsverken uppvisar lägre halter av V än vad t.ex. sediment från Stockholm gör (Tabell 3).

4.18.4 Kol, olja och biobränsle

I stenkol som används inom EU uppges V-halten variera runt 60 mg/kg (IEA, 1987) medan Thunell (1998) anger intervallet 10-60 mg/kg för kol. Detta skulle motsvara en årlig tillförsel om 35-200 ton V. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är vanadinhalterna 99, 54 och 33 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att omkring 70 ton V per år tillförs med kol, vilket stämmer utmärkt med uppskattningen ovan.

Vanadinhalten i olja uppvisar stora variationer mellan olika oljor. Halter mellan 0.1 och 400 mg/kg har uppmätts och generellt så har tunga oljor mycket höga V-halter (Filby 1994; Filby och Olsen, 1994). För tjockolja anges V-halter i intervallet 9-82 mg/kg (Thunell, 1998). Om de senare uppgifterna anses representativa för den råolja som importerats till Sverige tillförs alltså 160-1500 ton V med olja årligen. Vi har endast en uppgift om V i biobränslen: 1.9 mg/kg (Thunell, 1988).

4.18.5 Emission

De antropogena emissionerna av V till atmosfären domineras av oljeförbränning (IEA, 1987; Nriagu och Pacyna, 1988) och med en teoretisk modell har det uppskattats att de globala antropogena emissionerna av V till atmosfären utgör omkring 30 % av den totala tillförseln av V (Hope, 1997). Mätningar i atmosfären över norra Atlanten visar att V halterna är starkt antropogent påverkade och inte visar något tecken på avklingning över tiden (Arimoto et al., 1995). Atmosfärisk deposition av V över Sverige är till stor del beroende på långväga transport (Rühling et al., 1996). Depositionen har tidigare uppskattats till knappt 200 ton/år (Naturvårdsverket, 1987) men anses ha minskat under senare tid (Rühling et al., 1996).

Vanadinemission från oljeeldning i Sverige beräknades för år 1985 till 110 ton, och utgjorde tillsammans med utsläpp vid raffinaderier ca 90% av emissionerna till atmosfären (Miljöfakta, 1988). De totala utsläppen till atmosfären i Sverige uppskattades då ha minskat till ca 25% från 1970. Emellertid förefaller 110 ton vara en överskattning för dagens situation eftersom merparten av V hamnar i askorna vid oljeförbränning (t.ex. Klein et al., 1975; Ljung och Nordin, 1997) och den totala tillförseln med olja uppskattats till 160-1500 ton/år (kapitel 4.18.4).

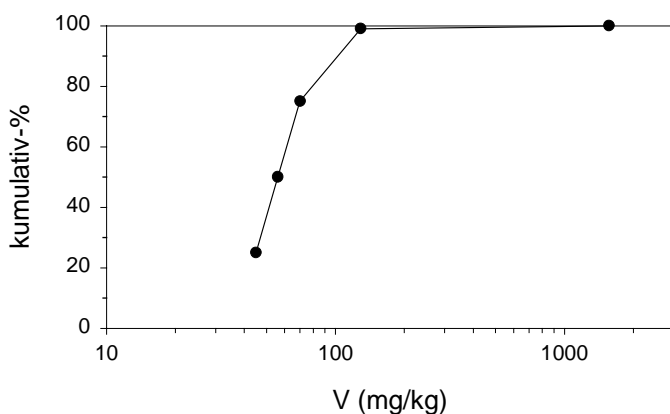
Eftersom halterna av V är låga i samtliga askor (Tabell 3) torde dessa restprodukter (kol, avfall och biobränsle) inte vara ett problem för spridning av V till vatten och mark. Flera studier har dock visat att V anrikas i de finaste partiklarna vid kolförbränning (se Linak och Wendt, 1993), varför även kolförbränning kan vara en källa för spridning av V till atmosfären. Sannolikt föreligger denna risk även vid förbränning av biobränsle och avfall. Halterna av V i reningsverkslammen är låga även om proven från Stockholm är högre än det från Mjölby. I ytsedimenten från Stockholm är halterna i samma nivå som bakgrundshalter i svenska sediment (Tabell 3).

Konsumtionen av V domineras helt av stål och korrosion av stål sker både i användarledet och avfallsledet. Utsläppen i produktionsled inom stålindustrin kan potentiellt vara av betydelse, men vid exempelvis Sandvik har emission av V till vatten rapporterats som mindre än 0.75 kg/år (Sandvik Miljörapport, 1996). Eftersom V förekommer i olja är det tänkbart av V emitteras med bilavgaser. I amerikanska studier har emissionsfaktorer för V från vägtrafik rapporterats till 0.4-6 µg/fkm (Tabell 7). Då totala antalet fordonskilometer i Sverige är 65×10^9 km (Vägverket, pers. info.) kan det uppskattas att vägtrafiken emitterar 0.03-0.4 ton V per år.

4.18.6 Naturlig förekomst och vittring

I svensk mark är medianhalten av V 56 mg/kg (SGU, Figur 24) vilket indikerar att 90-600 ton V frigörs genom vittring årligen. Lägre bakgrundshalter av V har dock föreslagits i andra studier (se Naturvårdsverket, 1997b). Utifrån flodtransport (HELCOM,

1996) och en förmodad medelhalt om 0.5 µg/l (efter Borg, 1994) erhålls 90 ton/år, vilket är en god överensstämmelse med vittringsflödet. Dataunderlaget är begränsat men indikerar att uppskattningarna är rimliga.



Figur 24. Kumulativ fördelning av V i svensk mark. Notera att skalan är logaritmisk.

4.18.7 Syntes

Till följd av framförallt oljeförbränning har halterna av V i atmosfären varit starkt antropogent påverkade under lång tid. Depositionen av V över Sverige har dock minskat de senaste åren. Huruvida olja eller konsumtionen dominerar tillförseln av V till Sverige är oklart, men kolets betydelse är inte dominerande. Till ca 95% används V som legeringsmetall inom stålindustrin. Den totala konsumtionen av V är relativt omfattande i Sverige men varken slam från reningsverk eller askor från avfallsförbränning uppvisar särskilt höga halter, vilket delvis beror på att de naturliga halterna av V är höga. Det kan också bero på att kretsloppet för "konsumtions-V" fungerar relativt väl. Stål som är höglegerat med V återvinns i Sverige och används i det nya stålet. Vanadin återvinns dock inte från stål med låga V-halter. Spridning av V domineras troligen fortfarande av oljeförbränning även om emissionerna har minskat under senare år.

4.19 Litium

4.19.1 Miljöegenskaper

Enligt de klassificeringar över hälsofarlighet och miljöfarlighet som återges i Tabell 9 är Li inte identifierat som en högriskmetall. Det är dock välkänt att Li är ett mycket starkt nervgift för människor (Lewis, 1992). Enligt Leonard et al. (1995) är Li inte cancerogent men kan däremot orsaka fosterskador. Litium förekommer endast som Li(I) i naturen och uppträder konservativt i haven. Kunskapen om litiums uppträdande i

naturen är mycket begränsad men Li är troligen inte särskilt partikelreaktiv och kan därför spridas över stora områden i akvatisk miljö.

4.19.2 Konsumtion - mängder och trender

Världsproduktionen var ca 11 000 ton/år under 1996-1997 och behovet av Li anses komma att öka måttligt de närmaste åren (USGS, 1998a). År 1965 var världsproduktionen 8 600 ton (Naturvårdsverket, 1976).

Litium används framförallt inom bil- och flygindustrin till smörjmedel, keramer och syntetiskt gummi. Aluminiumindustrin förbrukar stora mängder Li i produktionen. Vidare används Li som katalysator inom plastindustrin och till batterier. I USA fördelades konsumtionen under 1997 enligt Tabell 28. Om Li kommer att ingå i batterier till elbilar så kan detta påtagligt öka världskonsumtionen av Li. En ny batterityp bestående av Li och plast kommer troligen att lanseras inom tio år (Saftnife, pers. info.). I hemelektronik ersätter Li-batterier alltmer Cd-Ni batterier. Än så länge styrs nyproduktionen av Li starkt av marknaden för Al, glas och keramik (USGS, 1997c).

Tabell 28. Konsumtionen av Li fördelad på de primära användningsområdena.

Användningsområde	USA 1997
Keramik och glas	20%
Aluminiumproduktion	18%
Synt. gummi och medicin	13%
Kemikalier	25%
Smörjmedel	11%
Batterier	7%
Övrigt	4%

Källor: USGS (1997c).

Enligt USA-analogin så omsätts 95 ton Li per år i Sverige. År 1995 importerades 14.4 ton Li som Li_2CO_3 samt 100-170 ton Li i form av litiumoxid och litiumhydroxid (SCB, 1997b). De former av Li som registreras i Produktregistret redovisas i Tabell 29.

Tabell 29. Svensk import av litium i kemikalier år 1996 och 1997 enligt Produktregistret.

Förening	Li (ton) 1996	Li (ton) 1997	Primärt användningsområde
LiOH	19	18	elektrolyt för elindustrin
Li ₂ CO ₃	21	28	glas och keramikindustrin
Li-stearat, 12-hydroxy	13-14	14	smörjmedel inom industrin
LiCl	1.3	1.3	absorptionsmedel inom industrin

4.19.3 Återvinning och avfallshantering

Hantering av Li från batterier har ansetts som ett problem i USA men återvinnings-system har nyligen införts (USGS, 1998a). I Sverige återvinns inte Li från batterier (Saftnife, pers. info.). Från övriga användningsområden verkar Li inte återvinnas, varken i Sverige eller i USA. Litiumhalterna kan inte anses höga varken i de askor eller reningsverksslam vi analyserat, men i slammet från en av avfallsdeponierna var Li förhöjt (Tabell 3). Avfallsaskorna indikerar att i storleksordningen 5 ton Li årligen går till avfallsförbränning.

4.19.4 Kol, olja och biobränsle

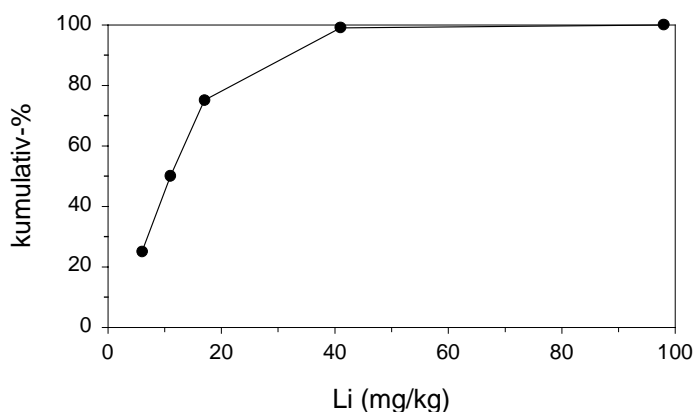
Litiuminnehållet i stenkol varierar vanligen från 10 till 50 mg/kg (Naturvårdsverket., 1976; IEA, 1987; USGS, 1997b) vilket motsvarar 35-175 ton till Sverige årligen. I olja har ca 0.002 mg/kg uppmätts (Olsen et al., 1995) vilket motsvarar ca 0.04 ton Li till Sverige årligen via olja. Vi har inga uppgifter på Li i biobränsle men halterna i askorna är låga (Tabell 3).

4.19.5 Emission

Litium diskuteras sällan i miljösammanhang och publicerade data på Li i naturliga miljöer är så få att det är svårt att avgöra när Li halter kan anses antropogent påverkade. I de sediment vi analyserat (Tabell 3) är halterna av Li på bakgrundsnivå. Halterna av Li i rötslammen är mycket låga och även avfallsaskorna uppvisar låga Li halter. Dessutom är Li inte en särskilt flyktig metall (Tabell 5 och 6). Lakvattnen från deponierna uppvisar höga Li halter men endast ett av slammen från deponierna kan anses vara förhöjt. Från vissa av litiums användningsområden (Tabell 28 och 29) är emission under användarled tänkbar, t.ex. smörjmedel och syntetiskt gummi. Sammanfattningsvis tyder detta begränsade material på att Li inte sprids i någon större omfattning från samhället till ekosystemen.

4.19.6 Naturlig förekomst och vittring

I svensk mark är medianhalten av Li 11 mg/kg (SGU, Figur 25) vilket skulle innebära att 18-120 ton Li årligen frigörs genom vittring. Medianhalten av Li i svenska sjöar (floder) är 0.43 µg/l (Naturvårdsverket, 1999a) vilket med avrinningsdata för Sverige (HELCOM, 1996) ger en flodtransport om ca 77 ton/år, i utmärkt överensstämmelse med beräknad vittring. Denna goda överensstämmelse förklaras med att Li är konservativt och därmed inte fastläggs i terrester miljö efter vittring.



Figur 25. Kumulativ fördelning av Li halterna i svensk mark.

4.19.7 Syntes

Det förefaller som den avsiktliga konsumtionen av Li är ungefär lika stor som de mängder som frigörs genom vittring resp. tillförs med kol. Vart Li tar vägen i avfallsledet är oklart men återvinning förefaller inte ske i Sverige. Av det mycket begränsade material vi har visar ingenting entydigt att Li sprids från samhället till ekosystemen i någon större omfattning.

4.20 Beryllium

4.20.1 Miljöegenskaper

Beryllium är starkt humantoxisk vid inhalering och vid oralt upptag (Lewis, 1992) och är även klassificerad som cancerogen av IARC (1993). Bland annat så kan Be substituera för Mg^{2+} i enzym och därmed inaktivera dessa (Wulfsberg, 1987). Beryllium är sedan länge identifierat som ett arbetsmiljöproblem. Beryllium är upptaget på fyra av de sex klassificeringar av miljöfarlighet som redovisas i Tabell 9. Det har också visats att Be ackumuleras i akvatiska växter (Sarosiek och Kosiba, 1993).

Kunskapen om hur Be uppträder i naturen är mycket begränsad. Troligen förekommer Be som Be^{2+} , BeOH^+ , $\text{Be}(\text{OH})_2^0$ eller BeF^+ i naturliga vatten (Li, 1991; Kram et al., 1998). I ett område i Tjeckien som påverkats starkt av försurning har halterna av Be i floder och grundvatten ökat och överskrider tydligt gränsvärden för Be i dricksvatten (Kram et al., 1998). I haven förefaller biologisk produktion ha stor betydelse för uppträdandet av Be.

4.20.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala nyproduktionen av Be har legat runt 300-350 ton/år under 1990-talet (USGS, 1997a, 1998a). För år 1976 angavs densamma till drygt 500 ton (KEMI, 1991a). Beryllium används framförallt som en oxid samt i legeringar med t.ex. koppar. Globalt ökar användningen av berylliumkoppar, framförallt inom bilindustrin och telekommunikation (USGS, 1997c). I USA var konsumtionen av Be år 1996 fördelad enligt följande: elektronik och elektriska produkter 77%, flyg- och försvarsindustrin 13%, övrigt 10%. Berylliumkoppar (ca 2% Be) utgör ca 75% av Be konsumtion i USA och används inom elektronik som kontakter, strömbrytare och fjädrar och återfinns bl.a. i bilar, telekom, datorer och hemelektronik (USGS, 1997c). Berylliumoxid, som utgör ca 15% av Be konsumtionen i USA, används i bl.a. höghastighetsdatorer, tändstift och laserutrustning. Inom flygindustrin används en legering bestående av 62% Be och 38% Al och inom kärnkraftsindustrin används Be som moderator (McGraw-Hill, 1977). Efterfrågan på Be-Al legeringar ökar (USGS, 1997c).

I Produktregistret finns inga uppgifter om Be som troligen importeras i produkter och i Be-koppar (som inte är anmälningspliktigt till Produktregistret). Enligt USGS (1997c) importerade Sverige ca 0.4 ton Be (i form av Be-koppar) från USA år 1997. Enligt USA-analogin tillförs Sverige 7-8 ton/år varav 4 ton i elektronik (som oxid eller legerat med Cu). Inom elektroniken har det tidigare uppskattats att 2 ton berylliumoxid och 2 ton Be i Cu-legeringar konsumeras årligen i Sverige (Hedemalm et al., 1995).

4.20.3 Återvinning och avfallshantering

Återvinning av Cu utförs av Boliden AB som uppger att de inte tar emot Be-haltig Cu av yrkeshygieniska skäl. Berylliumkoppar i konsumenttillgängliga produkter återvinns inte heller i USA eftersom halterna aldrig blir tillräckligt höga (USGS, 1996b). I avfallsaskorna är halterna av Be låga.

4.20.4 Kol, olja och biobränsle

Stenkol innehåller vanligen 0.5-3 mg Be/kg (IEA, 1987; USGS, 1997b; Thunell, 1998) vilket innebär att i storleksordningen 1.8-10 ton Be tillförs Sverige via kol årligen. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Be 6.4, 4.0 och 3.6 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med

uppgifter i kapitel 3.3 kan det beräknas att 5 ton Be per år tillförs med kol, vilket stämmer utmärkt med intervallet 1.8-10 ton/år enligt ovan.

I olja har ca 0.002 mg/kg Be uppmätts (Olsen et al., 1995) vilket motsvarar omkring 0.04 ton Be till Sverige årligen via olja. Vi har inte funnit några uppgifter om halter av Be i biobränslen, men i biobränsleaskorna som analyserats är halterna av Be närmast identiska med halterna i kolaskorna (Tabell 3).

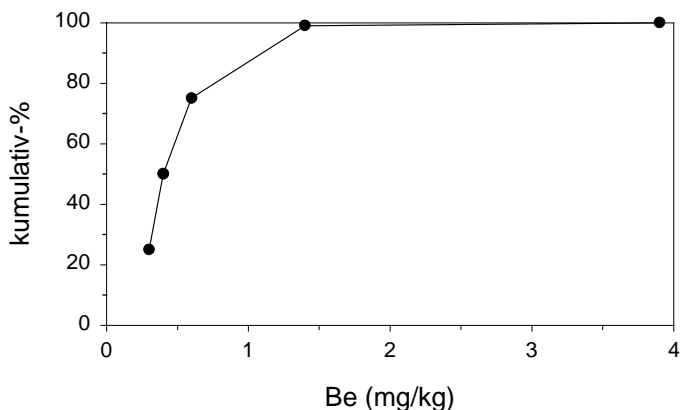
4.20.5 Emission

Förbränning av kol har varit den dominerande emissionskällan av Be och år 1979 ansågs detta orsaka nästintill 100% av de antropogena Be emissionerna i Europa (IEA, 1987). I ett polskt område som påverkas av Cr och Cu produktion och kolförbränning har mycket höga halter av Be uppmätts i både sjövattnen och akvatiska växter (Sarosiek och Kosiba, 1993). I de sediment vi analyserat är Be något högre än bakgrundshalter i svenska sediment och även högre än i de askor och reningsverksslam vi analyserat (Tabell 3). Eftersom halterna i sedimenten inte uppvisar någon variation med sedimentens ålder eller lokal är det osäkert om detta är resultatet av diffus antropogen spridning eller av naturliga anrikningsprocesser.

Beryllium förefaller till stor del användas inom elektroniken vilket antyder att risk för emission till ekosystemen är störst i avfallsledet. Teoretiska beräkningar av hur Be uppträder vid förbränning indikerar att 100% är kondenserat under 1200°C oavsett halten av Cl (Linak och Wendt, 1993). Eftersom temperaturen vid förbränning vanligen är lägre än 1200°C indikerar detta att Be inte emitteras med rökgaser eller ens är anrikad i rökgasreningsprodukterna. Askorna visar inte heller någon anrikning av Be i flygaskorna (Tabell 3). Slammen från deponierna uppvisar något högre halter av Be än i både sediment och reningsverksslam.

4.20.6 Naturlig förekomst och vittring

Medianhalten av Be i svensk mark är omkring 0.4 mg/kg (SGU, Figur 26) vilket innebär att 0.6-4 ton Be frisätts genom vittring årligen. Genomsnittlig halt i jordskorpan är något högre (Tabell 3). I svenska sjövattnen varierar halterna markant med en medianhalt om 10 ng/l (Tabell 4; Naturvårdsverket, 1999a), vilket innebär en flodtransport i storleksordningen 2 ton/år. Detta stämmer utmärkt med uppskattad vittring.



Figur 26. Kumulativ fördelning av Be i svensk mark.

4.20.7 Syntes

Preliminära uppskattningar tyder på att den avsiktliga konsumtionen och kol tillför Sverige ungefär lika mycket Be. Den globala nyproduktionen av Be uppvisar ingen tydlig tidstrend. Beryllium används framförallt inom elektroniken och i legeringar som används inom försvars- och flygindustrin. Ingen återvinning av Be förefaller ske. I samtliga typer av prov vi analyserat är haltvariationen av Be liten och halterna är i samma storleksordning som geologiska bakgrundshalter (askor från avfall, kol och biobränsle; reningsverksslam, sediment och deponislag). Beryllium är dock starkt toxisk och studier från Tjeckien visar att Be halterna i grundvatten kan öka i försurade områden.

4.21 Barium

4.21.1 Miljöegenskaper

Bariums effekter på hälsa och miljö har sammanställts av WHO (1990). Barium kan bl.a. substituera för Ca och därmed påverka nerver och muskler. Det framkom att hälsoeffekter kunde uppträda hos vissa grupper, t.ex. yrkesexponerade och personer med kaliumbrist, men att i de halter som Ba normalt förekommer är risken för hälsoeffekter låg. Effekter av Ba på akvatiska organismer är sällan studerade. Barium är toxisk för lägre organismer (bakterier, svampar och alger) men har troligen ingen effekt på marina djur, t.ex. fisk (WHO, 1990). För vattenloppa uppvisar Ba en toxicitet lägre än Al^{3+} men högre än Sr^{2+} (Kaiser, 1980). Barium förekommer som Ba(II) i vattenlösning och bildar det svårlösliga saltet $BaSO_4$ vid höga sulfatkoncentrationer som t.ex. i marina system. Eftersom sulfat alltid förekommer i överskott i naturliga vatten kommer $BaSO_4$

begränsa koncentrationen av löst Ba^{2+} , och även i sötvatten kan Ba^{2+} koncentrationen knappast överstiga 1 μM (ca 140 $\mu g/l$).

4.21.2 Konsumtion - mängder och trender

Råvaran till Ba är baryt ($BaSO_4$). Världsproduktionen av Ba har varit relativt konstant under lång tid: 2.3×10^6 ton år 1969 (Naturvårdsverket, 1976); 3.3×10^6 ton år 1985 (WHO, 1990); 2.6×10^6 ton år 1992-1996 (USGS, 1996a). I USA har dock konsumtionen ökat från 0.65×10^6 ton år 1993 till 1.4×10^6 ton 1997 vilket beror på borrhning efter olja och gas längs USAs Atlantkust. Till stor del används baryt för att höja densiteten på de borrhvåtskor som används vid olje- och naturgasborrning (90-94% i USA år 1996, USGS, 1996a, 1998a). Andra användningsområden för Ba framgår av Tabell 30 samt i följande text.

Omkring 50 olika Ba-föreningar med ett sammanlagt Ba-innehåll om knappt 4 000 ton finns upptagna i Produktregistret. De Ba-föreningar som importerades i störst mängd år 1996 redovisas i Tabell 30. Importen domineras av $BaSO_4$ som används som fyllmedel i färg och plast. Enligt USA-analogin skulle sveriges konsumtion av Ba vara ca 40 000 ton/år. Detta är dock sannolikt en markant överskattning eftersom sveriges verksamhet inom oljebranschen är ringa. Om man bortser från den mängd Ba som används inom oljeindustrin i USA så överensstämmer Produktregistrets uppgifter relativt väl med USAs övriga konsumtion.

Import av Ba sker även med produkter. Barium ingår som stabilisator i PVC som används till bl.a. golv (KEMI, 1995b). För år 1992 uppskattades att 615 ton Ba-Zn föreningar användes i PVC, men hur mycket av detta som utgjordes av Ba var inte känt (KEMI, 1995b). Barium i glas har delvis ersatt Pb, av miljöskäl. I bildskärmar till TV-apparater och datorer ingår Ba med ca 2-9 vikts-% i frontglaset och upp till 3.3 % i nacke- och konglasat (Technoworld AB, 1997). Utifrån de uppgifter som ges i Technoworld AB (1997) kan det beräknas att omkring 200-600 ton årligen tillförs Sverige med TV-apparater och bildskärmar till persondatorer.

Tabell 30. Svensk import av barium i kemikalier år 1996 enligt Produktregistret.

Förening	Importmängd Ba, ton	Primärt användningsområde
$BaSO_4$	3 000-3 300	fillmedel i färg och plast
$Ba(OH)_2$	213	elektronik och massaindustrin
$BaCO_3$	220	keramikindustrin
$BaCl_2$	138-156	processmedel för massaind. & hårdmedel för metallvaruindustrin
organiska Ba-föreningar	58	stabilisatorer för plastindustrin

4.21.3 Återvinning och avfallshantering

Enligt USGS (1998a) sker ingen återvinning av Ba men detta stämmer inte för Europa. Det uppskattas att ca 1500 ton bildskärmsglas innehållande Ba insamlas i Sverige f.n. vilket motsvarar en insamlingsgrad om 10-20% (Technoworld, 1997). Bariumglas används inom konstglasindustrin och enligt Technoworld (1997) borde frontglaset från bildskärmar kunna återanvändas till konstglas. I Tyskland återanvänds denna typ av glas också till fönsterglas och glaskeramik. Den mängd Ba som ingår i plast återanvänds troligen i viss mån i och med den mängd plast som återvinns. PVC återvinns dock inte i Sverige (Naturvårdsverket, 1996b). I avfallsaskorna var halterna av Ba tydligt förhöjda och om halterna är representativa innebär det att 500-1000 ton årligen går till avfallsförbränning. Detta skulle delvis kunna härröra från plast.

4.21.4 Kol, olja och biobränsle

Stenkol innehåller vanligen 70-400 mg Ba per kg (Block och Dams, 1975; IEA, 1987; USGS, 1997b) vilket innebär att i storleksordningen 250-1400 ton Ba tillförs Sverige via kol. I de askor från kolförbränning som vi analyserat är halterna av Ba 5700, 1200 och 320 mg/kg för bottenaska, cyklonaska och textilfilteraska, respektive (Tabell 3). Tillsammans med uppgifter i kapitel 3.3 kan det utifrån askanalyserna beräknas att ca 3000 ton Ba per år tillförs med kol, vilket är något högre än intervallet 250-1400 ton/år enligt ovan.

Vid oljeborring används BaSO_4 i borrhätskorna vilket gör det svårt att identifiera det naturliga innehållet av Ba i olja. Ba-halter om 2 000-50 000 mg/kg har uppmätts i amerikansk råolja (Valkovic, 1978). Dessa höga halter motsvarar sannolikt kontamination av BaSO_4 (se t.ex. Olsen et al., 1995). Andra studier har uppmätt lägre Ba-halter runt 0.05 mg/kg (Filby och Olsen, 1994) vilket motsvarar ca 1 ton Ba per år. Vi har inga uppgifter om innehållet av Ba i biobränsle men i askorna (Tabell 3) är halterna i samma storleksordning som i kolaskorna.

4.21.5 Emission

I marin miljö kan Ba-halterna påverkas av borrhätskor från områden där oljeborring sker (t.ex. Bernard et al., 1989). Det har även visats att Ba kan vara anrikad i stadsluft och en dominerande källa har visats vara vägtrafiken, p.g.a. att Ba används i smörjoljor och som sotdämpare i dieselmotorer (Kowalczyk et al., 1982; Pierson och Brachczek, 1993; de Miguel et al., 1997; Monaci och Bargagli, 1997). De sediment vi analyserat uppvisar ingen förhöjning av Ba och halterna varierar dessutom inte med sedimentens ålder eller plats (stad eller landsbygd). Den totala tillförseln av Ba till Sverige domineras av produkter och kemikalier, men kolets bidrag är inte försumbart. Därför kan även förbränning av avfall och kol vara av betydelse för spridning av Ba.

I en amerikansk studie av metallemission med avgaser från personbilar var emissionsfaktorn för Ba 15-22 µg/fkm (Cadle et al., 1997). Som nämnts ovan är troligen dieseltrafiken viktig för emission av Ba i trafikmiljö. Tunnelmätningar, som ger ett mer integrerat mått på emissionerna, har gett emissionsfaktorer på 90-580 µg/fkm (Tabell 7). Då totala antalet fordonskilometer från personbilar i Sverige är 65×10^9 km (Vägverket, pers. info.) kan det uppskattas att biltrafiken emitterar 5-37 ton Ba per år.

I avfallsaskorna är halterna av Ba något lägre än i kolaskorna, men i båda asktyperna är Ba starkt anrikat i bottenaskan vilket kunde förväntas utifrån kokpunkterna (Tabell 5). Halterna är i samma storleksordning som uppmäts i tidigare studier (Greenberg et al., 1978a; Linak och Wendt, 1993). Fördelningen av Ba mellan de olika askfraktionerna varierar dock mellan olika studier, och Ba har även befunnits vara anrikad i de finaste fraktionerna. Avfallsaskorna (Tabell 3) indikerar att omkring 500-1000 ton Ba årligen går till avfallsförbränning. Om emissionsfaktorn för Ba vid avfallsförbränning vore 1% skulle emissionen alltså vara jämförbar med biltrafikens bidrag. Från kolförbränning uppskattas emission av Ba vara något större eftersom liknande mängder Ba omsätts men reningstekniken kan förväntas vara mindre effektiv. Bariumhalterna i reningsverkslammen är låga och tyder inte på någon omfattande antropogen belastning. Däremot är både lakvatten och slam från deponier förhöjda med avseende på Ba.

4.21.6 Naturlig förekomst och vittring

Bariumhalten i svensk mark varierar kring 500 mg/kg vilket motsvarar att 800-5 400 ton Ba årligen frigörs genom vittring i Sverige. I svenska sjöar är medianhalten av Ba 6.6 µg/l (Naturvårdsverket, 1999a) vilket med årligt vattenflöde i svenska floder (HELCOM, 1996) gör 1200 ton/år. Det är troligt att Ba inte fastläggs effektivt i sötvatten samt att långväga atmosfärisk transport av Ba är relativt låg, vilket förklarar den goda överensstämmelsen mellan uppskattad vittring och flodtransport.

4.21.7 Syntes

Barium kan vara toxisk men förekommer sällan i sådana halter att det utgör en risk. Den avsiktliga konsumtionen dominerar tillförseln till Sverige men även kol bidrar med stora mängder Ba. De naturliga flödena av Ba är i samma storleksordning som den totala konsumtionen, vilket visar att en storskalig antropogen påverkan inte är sannolik. Viss återvinning sker eller kommer troligen att ske, i och med att bildskärmsglas och plast återvinns. Potentiellt betydande antropogena emissionskällor av Ba är vägtrafik samt deponering och förbränning av avfall och kol.

4.22 Titan

4.22.1 Miljöegenskaper

Till skillnad från de andra metallerna i denna studie är Ti ett av huvudelementen i jordskorpan med en genomsnittlig halt omkring 0.4 vikt-%. Titan förekommer naturligt som Ti^{4+} (dock ej som fri jon) vilken bildar det mycket svårlösliga mineralet TiO_2 . Därför är halterna av Ti i naturliga vatten extremt låga i förhållande till halten i jordskorpan (Tabell 3 och 4).

Titan används i t.ex. humankirurgi utan komplikationer såsom avstötning och anses vara biologiskt inert (Lewis, 1992). Enligt Kaisers (1980) modell är Ti^{4+} mycket toxisk men även om den fria jonen Ti^{4+} skulle vara toxisk så kommer dess koncentration i vattenlösning aldrig att uppnå de koncentrationer där toxiska effekter förväntas p.g.a. bildning av mycket svårlöslig TiO_2 .

4.22.2 Konsumtion - mängder och trender

Den globala nyproduktionen av Ti har under perioden 1986-1996 varierat mellan 2.1 och 2.4 miljoner ton Ti (USGS, 1997c). Detta är i samma nivå som under 1960-talet (Naturvårdsverket, 1976). Titan framställs ur ilmenit ($FeTiO_3$) och rutil (TiO_2) och används framförallt som pigment i färg, plast och papper (95-99 % i USA).

Enligt USA-analogin är sveriges konsumtion 23 000 ton Ti per år, vilket är identiskt med de mängder som uppges i Produktregistret (Tabell 31). I Produktregistret anges ca 40 föreningar innehållande Ti men ett fåtal av dessa dominerar kvantitativt (Tabell 31).

Tabell 31. Svensk import av titan i kemikalier år 1996 enligt Produktregistret.

Förening	Importmängd Ti, ton	Primärt användningsområde
TiO_2	23 000-24 500	pigment och fyllmedel för färgindustrin
TiC, TiN	40-175	råvara för metallvaruindustri
$TiCl_4$	28	katalysator för stålindustri

4.22.3 Återvinning och avfallshantering

Titankonsumtionen domineras av pigment, vilka inte återcirkuleras (USGS, 1996b). Titan återvinns från Ti-legerat stål (USGS, 1997a).

4.22.4 Kol, olja och bibränsle

Genomsnittlig halt av Ti i amerikansk stenkol är 600-800 mg/kg (USGS, 1997b) men Ti förekommer troligen framförallt som TiO_2 eller någon blandad oxid och är definitivt inte flyktig under normala förbränningsförhållanden (Tabell 5 och 6). För tung olja har en Ti-halt på 7 mg/kg olja rapporterats, och för lätt olja 0.3 mg/kg (Filby och Olsen, 1994).

4.22.5 Emission

Titan i produkter är mycket svårtillgängligt. Vid förbränning torde Ti vara en av de allra mest askbundna metallerna (jämför Tabell 5 och 6) och det har dessutom visats att Ti i askorna inte kan lakas ut (Eighmy et al., 1995). Våra askanalyser och andra studier av förbränning (se Linak och Wendt, 1993) visar att Ti snarast är anrikad i bottenaskorna. Äldre studier har visat att kolförbränning kan bidra med betydande mängder Ti till atmosfären (Kowalczyk et al., 1982) men med modern stoftrening torde detta inte vara ett problem.

4.22.6 Naturlig förekomst och vittring

Titan är en av de vanligaste metallerna i jordskorpan men samtidigt en av de mest ovanliga metallerna i haven. Detta beror som tidigare nämnts på att TiO_2 är olöslig i vatten. Titan frigörs därför genom fysikalisk snarare än kemisk vittring och transporteras i partikelfas.

4.22.7 Syntes

Titan används i stora mängder men tack vare att TiO_2 starkt begränsar titans biotillgänglighet är det svårt att se hur användningen av Ti skulle kunna ha toxiska effekter eller på något annat sätt påverka ekosystemen negativt. Miljöproblem av Ti är framförallt relaterade till gruvbrytningen och framställningen av råmetall.

4.23 Tantal

4.23.1 Miljöegenskaper

Titan används, liksom Ta, inom humankirurgi och anses biologiskt inert. I humancellkulturer har det dock nyligen visats att Ta kan vara celldödande, men det är inte klarlagt om orsaken var eventuella toxiska egenskaper eller fysiologisk till följd av att Ta tillsattes som mycket små partiklar (Mostardi et al., 1997). Vi har inte funnit några studier om ekotoxiska effekter av Ta.

Tantal bildar mycket svårslösliga oxider (Cotton och Wilkinson, 1988) vilket torde innebära att halterna av löst Ta i naturliga vatten är mycket låga. Förutom mätningar i svenska sjöar (Naturvårdsverket, 1999a) har vi endast funnit en studie där Ta analyserats i naturliga vatten (två Japanska flodvatten). Halterna av löst Ta var 0.23-1.6 ng/l och 75-90% av det totala Ta innehållet förelåg i partiklar (Tanizaki et al., 1992). Osäkerheten var dock stor i dessa analyser. I de svenska sjöarna var halterna något lägre (Tabell 4).

4.23.2 Konsumtion - mängder och trender

Någon komplett uppskattning av världsproduktionen av Ta saknas. För 1969 har den beräknats till 2 200 ton (Naturvårdsverket, 1976). Konsumtionen i USA har ökat under 1992-1997 från 400 till 500 ton/år och även globalt förutspås en ökande efterfrågan på Ta (USGS, 1998a). Detaljerad information om hur Ta används globalt eller i Sverige saknas. I USA används mer än 60% inom elektroniken och resterande i stål och högtemperaturmaterial. Inom elektronik används Ta framförallt i kondensatorer (Hedemalm et al., 1995) som används till datorer och kontrollinstrument m.m. inom bl.a. flyg- och försvarsindustrin (USGS, 1997c). I skärande verktyg används TaC tillsammans med W och Ti (Gartz och Nylen, 1996). Mindre mängder används även inom kirurgi eftersom Ta anses biologiskt inert. Tantal är mycket korrosionsbeständig vilket gör att Ta används istället för stål i starkt korrosiva miljöer.

Enligt USA analogin är sveriges konsumtion 14-17 ton/år, vilket är mindre än de uppgifter som redovisas i produktregistret (Tabell 32). Skillnaden kan bero på att de råvaror som importerats exporterats efter förädling.

Tabell 32. Svensk import av tantal i kemikalier år 1997 enligt Produktregistret.

Förening	Ta (ton)	Primärt användningsområde
TaC	35-141	legeringsmetall; råvara för metallprod.; syntesråvara
(Nb,Ta)C	16	syntesråvara

4.23.3 Återvinning och avfallshantering

Det förekommer en internationell handel med Ta skrot. I USA uppges sekundärt Ta framförallt produceras från produktionsskrot men även från använda produkter såsom Ta-legerat stål och elektroniska komponenter (USGS, 1996b). Återvinningen i USA motsvarar ca 20% av konsumtionen (USGS, 1998a). Tantal har inte analyserats i våra avfallsaskor men i en filteraska har <0.87 mg/kg rapporterats (Eighmy et al., 1995).

4.23.4 Kol, olja och bibränsle

I ett fåtal studier har innehållet av Ta i stenkol uppmätts till 0.17-0.3 mg/kg (Klein et al., 1975; IEA, 1987). Tillförsel av Ta till Sverige via stenkol och koks kan därför uppskattas till 0.6-1 ton/år. Vi har inte funnit några uppgifter om Ta i olja eller bibränsle.

4.23.5 Emission

Analyser av Ta i naturliga media är, liksom för vissa andra metaller i denna studie, så få att det inte går att utvärdera om dessa halter är påverkade av mänsklig verksamhet. Kowalczyk et al. (1982) analyserade 40 olika metaller i stadsluft och Ta var en av de ovanligaste metallerna. Dessutom kunde dess koncentration förklaras med förekomsten av naturliga mineralpartiklar i luften plus eventuellt en mindre mängd från kolförbränning.

Tantal användningen domineras troligen av elektronik och olika hårdmetaller. I den utsträckning dessa produkter förbränns i avfallsledet så torde emission med rökgaser vara helt uteslutet: Ta har en smältpunkt på 3017°C och en kokpunkt på 5425°C; TaC kokpunkt 5500°C. De få studier över förbränning där Ta analyserats visar ingen anrikning i flygskan (Klein et al., 1975) eller t.o.m. anrikning i bottenaskan (Linak och Wendt, 1993). Eftersom Ta dessutom är mycket beständigt mot de flesta syror och andra korrosiva ämnen så borde inte heller spridning från deponier vara ett problem.

4.23.6 Naturlig förekomst och vittring

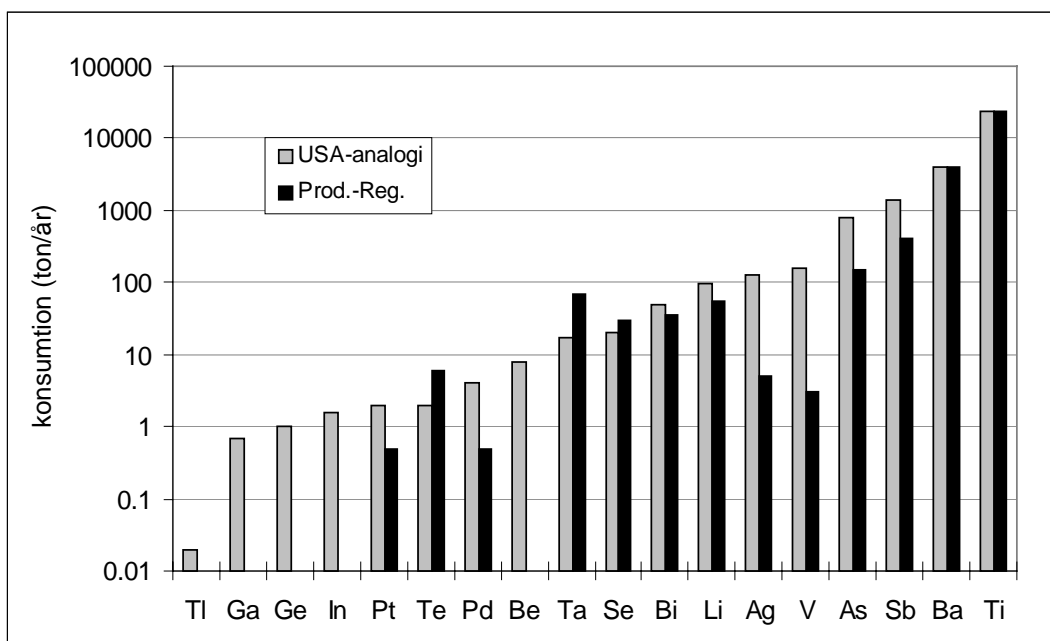
Geologiska bakgrundshalter av Ta är vanligen omkring 1 mg/kg (Gaillardet et al., 1995; Wedepohl, 1995). Kemisk vittring torde, liksom för Ti, endast frigöra ringa mängder.

4.23.7 Syntes

Kunskapen om hur Ta används och hur det uppträder i avfallsledet och i naturen är mycket begränsad. Med nuvarande information är det dock svårt att se att användningen av Ta skulle kunna utgöra miljöproblem.

5. Slutsatser

Metallerna i denna studie importeras till Sverige både som kemikalier och i produkter. Den tillgängliga svenska statistiken beskriver framförallt importen av kemikalier och andra metoder krävs för att uppskatta tillförsel med produkter. Metallhalter i produkter är ofta dåligt kända och kan dessutom förväntas variera med t.ex. fabrikat och produktionsår, varför det är svårt att uppskatta metallimport via produktimport. I USA finns omfattande statistik över total konsumtion av metaller och ett sätt att uppskatta den svenska konsumtionen är att vikta dessa uppgifter mot BNP. Denna metod ger god överensstämmelse för de mer traditionella metallerna, och med oberoende metoder har vi visat att detta ger mycket rimliga värden även för flera nya metaller. I figur 27 jämförs årlig konsumtionen enligt USA-analogi med produktregistrets uppgifter. Det bör nämnas att för Ag och V finns utöver produktregistret även annan statistik tillgänglig från SCB.



Figur 27. Årlig konsumtionen av metaller enligt USA-analogi respektive Produktregistret. Observera att y-axeln är logaritmisk vilket skenbart kan ge intrycket av god överensstämmelse mellan uppgifterna. För Ba har värdet från USA-analogin justerats ned p.g.a. uppenbara skillnader i användningsområden.

Det framgår av figur 27 att överensstämmelsen mellan källorna är mycket god för "högvolum-metallerna" Ba och Ti men dålig för flertalet övriga metaller. Skillnaderna mellan de två källorna kan tolkas som att Ag, As, Be, Ga, Ge, In, Pd, Pt, Sb, Tl och V till stor del importeras med produkter. Med hänsyn till användningsområdena är det fullt

rimligt att Ag, Be, Ga, Ge, In, Pd, Pt, Sb och Tl till stor del importeras med produkter. För Ag och V kan skillnaden delvis förklaras med annan svensk statistik än produktregistret. Arsenik importeras troligen endast i ringa mängd i produkter och skillnaden i figur 27 kan bero på att användningen av As är hårdare reglerad i Sverige än i USA. För Te och Ta är de svenska uppgifterna betydligt högre, vilket eventuellt beror på att de är viktiga legeringsmetaller och därför exporteras med produkter som tillverkats i Sverige.

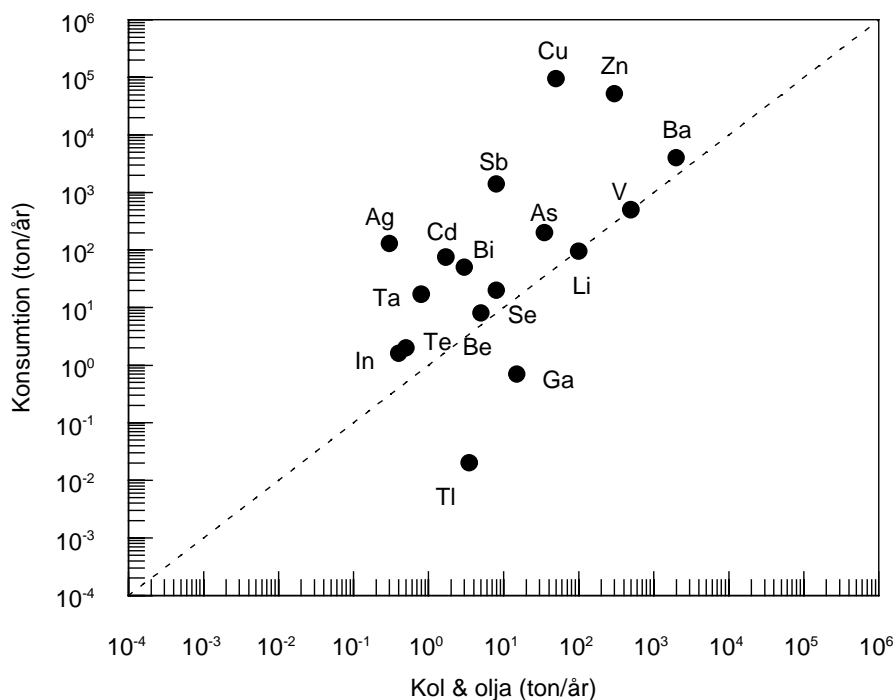
I ett 10-20-årsperspektiv har den globala produktionen (och sannolikt den svenska konsumtionen) av Ag, In, Pd, Pt, Sb, Se, Te, V, och eventuellt Ge, Ga och Tl, ökat markant. En tydligt minskande trend råder för As. Produktionen av Bi, Ba och Ti är stabil, medan det för Li, Be, och Ta är svårt att avgöra några trender. Expansion inom elektronikbranschen har orsakat en ökad konsumtion av Sb, In, i viss mån Pd, och troligen även Ga och Ge. Ökningen av Te och V är huvudsakligen relaterad till stålbranschen och ökningen av Pt och Pd beror framförallt på användningen av katalysatorer.

Eftersom många metaller framförallt importeras med produkter krävs betydligt bättre kunskap om i vilka produkter och i vilka halter som metallerna förekommer. Utan denna information vet vi inte hur metallerna kommer att upplagras i olika samhällssektorer. På lång sikt ökar detta risken för okontrollerade emissioner till ekosystemen. För att producentansvar för t.ex. elektroniska produkter ska ha någon effekt på flödena av dessa metaller krävs det att tillverkarna förutom att ge demonteringsanvisningar även redovisar vilka metaller som förekommer i respektive komponenter, vilket möjligen kan vara ett problem av konkurrensskäl.

I studien har konsumtionen av metaller även jämförts med de metallmängder som tillförs med fossila bränslen, huvudsakligen kol. I jämförelsen har USA-analogin använts som mått på konsumtionen. En alternativ metod är att anta att den svenska konsumtionen motsvarar 1% av den globala nyproduktionen, vilket ger mycket marginella förändringar. Arsenikanvändningen är relativt hårt reglerad i Sverige och därför valdes istället uppgifter från Produktregistret för As. Värdet för V justerades upp jämfört med USAs värde eftersom stora mängder ferrovanadin uppges användas i Sverige. Konsumtionen av Ba är kraftigt justerad ned jämfört med USA-analogin eftersom 90% av Ba används till marin oljeborrning i USA.

Enligt figur 28 är det endast för Tl och Ga som fossila bränslen tydligt dominerar över konsumtionen. För Ba, Be, Li, Se och V är det oklart vilket som är av störst betydelse, om man tar hänsyn till underlagets osäkerheter. Silver och Sb är de metaller där tillförseln allra starkast domineras av konsumtion. På grund av mycket osäkra uppgifter om halter av Ge, Pd och Pt i kol och olja har vi valt att inte redovisa dessa metaller med en exakt position i figur 28. Konsumtion torde dock dominera över fossila bränslen för Pd och Pt. Spridning av Ge till luft och vatten har däremot ofta hänförts till kolförbränning. Huruvida en kraftigt ökad användning av biobränsle skulle leda till omfattande spridning av dessa metaller är oklart eftersom förekomsten av flertalet av dessa metaller i olika biobränslen är okänd. Inom projektet har några få askor från kol och biobränsle

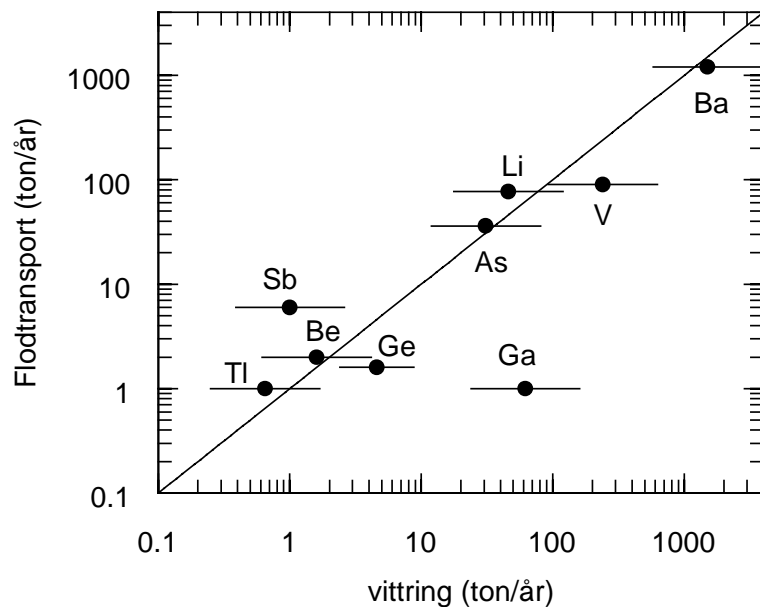
analyserats. Dessa analyser och litteraturuppgifter indikerar att metallhalterna i bio-bränslen är i samma storleksordning och ofta något lägre än i kol. Med avseende på metaller torde därför biobränsle vara ett renare alternativ till kol.



Figur 28. Jämförelse mellan total metalltillförsel från konsumtion och från kol och olja i Sverige. Båda uppskattningarna måste anses som preliminära.

För att sätta de antropogent tillförda mängderna i perspektiv har vi valt att jämföra dem med de naturliga flödena vilket får representeras av vittring. Konsumtion och vittring är emellertid inte helt jämförbara storheter. Om det varit möjligt hade det varit mer relevant att jämföra vittring med antropogena emissioner. Genom att jämföra förhållandet mellan konsumtion och vittring för nya metaller med förhållandet för metaller där vi vet att konsumtionen påverkat halterna i miljön får vi dock ett preliminärt mått på risken för att även halterna av de nya metallerna kommer att påverkas. Vittring har uppskattats genom att vikta kända vittringshastigheter av Ca mot halterna i icke-förorenad mark. För att bedöma trovärdigheten i dessa uppskattningar av de naturliga flödena har värdena jämförts med beräkningar av årlig flodtransport av vissa av metallerna i Sverige⁴. Av figur 29 framgår att överensstämmelsen är mycket god för flertalet metaller. Värdena för Sb är osäkra men osäkerheterna är inte så stora att det ändrar några slutsatser. Flodtransport av Ga förefaller låg vilket inte är oväntat eftersom Ga anrikas starkt i fasta vittringsprodukter.

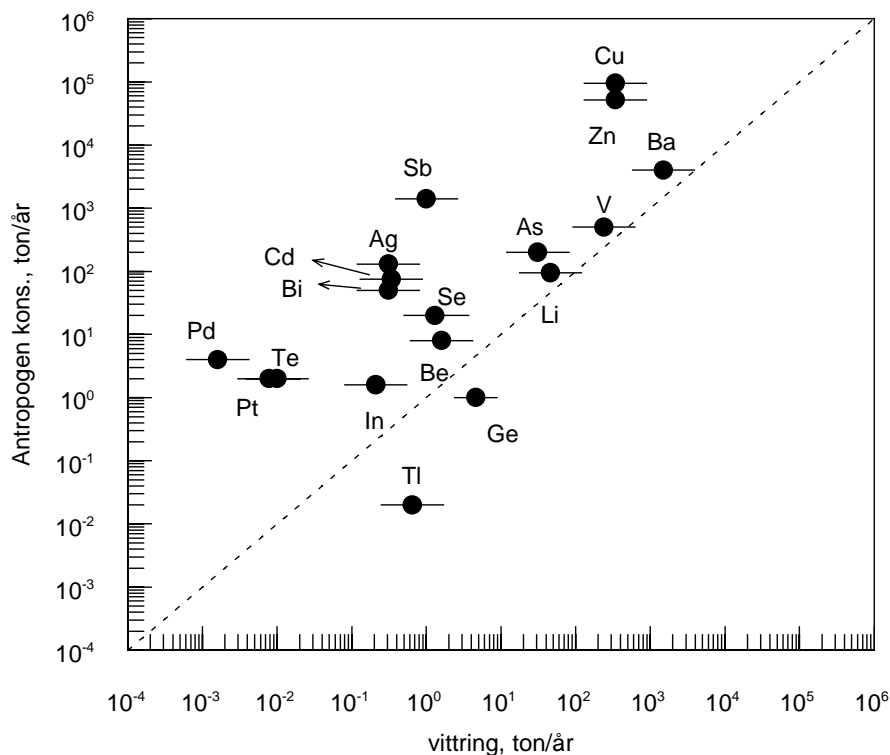
⁴ Flodtransport kunde inte beräknas för de metaller där data på halter i svenska floder och sjöar saknas.



Figur 29. Jämförelse mellan vittring och flodtransport som mått på de naturliga flödena i Sverige. Vittring anges som ett intervall.

I figur 30 jämförs konsumtionsflödena med de naturliga flödena. Vi valde att inte redovisa Ga eftersom de naturliga flödena är mycket osäkra. Konsumtionen av Ag, Bi, Pd, Pt, Sb och Te överstiger vittringen i minst lika hög utsträckning som för Cd, Cu eller Zn (figur 30). Det har också konstaterats att halterna av dessa metaller i miljön ofta är antropogent påverkade (se nedan). Endast för Tl, och troligen även för Ge, är de naturliga flödena större än den totala konsumtionen.

Möjligheten till återvinning av flertalet av dessa metaller skiljer sig från många andra områden där återvinning fungerar väl, t.ex. aluminum och glas. Detta beror på att dessa metaller ofta bara utgör en bråkdel av massan i de produkter där de förekommer. Andra faktorer styr ofta hanteringen av dessa produkter i avfallsledet. Demontering och upp- arbetning är därför nödvändigt för att återvinna de ovanligare metallerna och proceduren kan bli dyr. I Sverige sker återvinning i varierande grad av Ag, Pd, Pt, Sb, V och eventuellt av Ba, Bi och Se. Generellt är dock återvinningsgraden låg och under nu- varande betingelser är det sannolikt att återvinningsgraden av Sb kommer att sjunka. Bäst förutsättningar för återvinning har f.n. troligen Pd och Pt, både ur tekniska och ekonomiska aspekter.



Figur 30. Jämförelse mellan metallflöden orsakade av konsumtion och av kemisk vittring i Sverige. Båda uppskattningarna måste anses som preliminära. Vittring anges som ett intervall.

För flertalet metaller saknas underlag för att kvantifiera emissioner men däremot kan de potentiellt mest betydande emissionskällorna identifieras utifrån kunskap om användningsområden och avfallshantering. Användningen av As och Bi kan till stor del beskrivas som dissipativ och i viss mån gäller detta även för Li och Se. För övriga metaller torde spridningsrisken vara störst i avfallsledet även om emission i användarled också kan vara av betydelse för Ag, Sb, Te, V, Pd och Pt. Som exempel på att emission verkligen sker kan noteras att i de sediment och reningsverksslam vi analyserat är halterna av följande metaller markant förhöjda: Ag, Bi, Pd, Sb, Se, Te och i vissa fall In. I slammen var dessutom Pt starkt förhöjt. Detta stämmer mycket väl med figur 30. Tantal och Ge analyserades inte. Vägtrafiken är av betydelse för emission av Ba och Sb samt av mindre mängder Pd och Pt.

Om avsevärda mängder av en metall går till avfallsförbränning och metallen dessutom kan uppvisa hög volatilitet så är det uppenbart att avfallsförbränning kan vara en betydande emissionskälla. Dessa kriterier uppfylls väl för Bi, In, Sb, Te och eventuellt även för As och Se. Det är därför mycket angeläget att studera om befintliga renings tekniker vid förbränningsanläggningar är effektiva även för dessa metaller.

Om alla aspekter som diskuterats sammanvägs kan ett försök till prioritering av dessa metaller ur miljösynpunkt göras. Högriskgruppen omfattar Ag, Bi, In, Pd, Pt, Sb, Se och Te. För dessa metaller anser vi det mest angeläget att öka återvinningen, att kvantifiera emissioner genom experimentella studier, att förbättra kunskapen om uppträdande i produkter och i avfallsledet samt att förbättra kunskapsunderlaget för uppträdande och effekter i miljön. Trots att Tl är en av de få metaller i denna studie som uppmärksammas i miljösammanhang under lång tid verkar det inte vara en högrisk-metall: låg konsumtion och låga halter i avfallsledet och i recipienter. Titan torde inte heller utgöra någon direkt miljörisk. Risken för spridning till och effekter i miljön är dock inte obefintlig för övriga metaller och även för dessa måste kunskapsnivån höjas på sikt. Slutligen bör naturligtvis de eventuella risker som användningen av metaller utgör vägas mot att de i vissa fall används i miljöförbättrande syfte, t.ex. Pd och Pt i katalysatorer, Ba för att minska oljeläckage vid borring i marin miljö, och flera metaller som används i solceller.

5.1 Förslag till åtgärder och fortsatt forskning

Det är i många fall angeläget att återvinningen blir mer effektiv. Detta är särskilt viktigt ur ett längre perspektiv. För att undvika att metallerna lagras upp okontrollerat i samhället är det av stor vikt att kunskapen om var och i vilka mängder som metallerna förekommer, samt hur de uppträder i avfallsledet, förbättras. För flertalet av dessa metaller är nuvarande svensk statistik otillräcklig för att beskriva konsumtionen. I och med att producentansvar införs för olika produktgrupper skulle även rapporterings-skyldighet för produkternas innehåll av bl.a. metaller kunna åläggas producenterna.

Metallernas förekomst och beteende i avfallsledet måste undersökas eftersom emissionsrisken vanligen är störst i detta led. Detta bör bl.a. omfatta studier av avfallsförbränning och deponier. En systematisk övervakning av avfallsaskor skulle utgöra en effektiv metod för att övervaka konsumtionstrender av många av dessa metaller. Genom studier av celldeponier, t.ex. för elektronik, skulle det kunna studeras hur spridning från deponier sker för olika typer av avfall. Ett effektivt sätt att studera hur diffusa emissioner påverkas av förändrade konsumtionsmönster är att undersöka hur halten varierar över tiden i matriser från lokaler som inte påverkats av punktkällor. Huruvida spridningen av dessa metaller i Sverige beror på långväga transport har inte studerats, men från andra länder finns studier som indikerar en storskalig atmosfärisk påverkan av t.ex. Sb, Se, As, Tl och V. Detta skulle kunna studeras genom en utvidgning av det luft- och nederbörds-kemiska nätet inom miljöövervakningen.

6. Referenser

- Agnihotri R., Chauk S., Mahuli S. och Fan L.-S. (1998) Selenium removal using Ca-based sorbents: reaction kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1841-1846.
- Alt F., Eschnauer H.R., Mergler B., Messerschmidt J. och Tölg G. (1997) A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius J. Anal. Chem.* **357**, 1013-1019.
- Alt F., Messerschmidt J. och Weber G. (1998) Investigation of low molecular weight platinum species in grass. *Anal. Chim. Acta* **359**, 65-70.
- Amakawa H., Alibo D.S. och Nozaki Y. (1996) Indium concentration on Pacific seawater. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 2473-2476.
- Anderberg S., Bergbäck B. och Lohm U. (1989) Flow and distribution of chromium in the swedish environment: a new approach to studying environmental pollution. *Ambio* **18**, 216-220.
- Anderson S. och Appanna V.D. (1993) Indium detoxification in *Pseudomonas fluorescens*. *Environ. Poll.* **82**, 33-37.
- Andreae M.O. (1984) Determination of inorganic tellurium species in natural waters. *Anal. Chem.* **56**, 2064-2066.
- Andreae M.O. och Froelich P.N. (1984) Arsenic, antimony and germanium biogeochemistry in the Baltic Sea. *Tellus* **36B**, 101-117.
- Arimoto R., Duce R.A., Ray B.J., Ellis W.G., Cullen J.D. och Merrill J.T. (1995) Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **100**, 1199-1213.
- Barton R.G., Clark W.D. och Seeker W.R. (1990) Fate of metals in waste combustion systems. *Combust. Sci. and Technol.* **74**, 327-342.
- Benoit G. (1995) Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2677-2687.
- Benoit G., Oktay-Marshall S.D., Cantu A., Hood E.M., Coleman C.H., Corapcioglu M.O. och Santschi P.H. (1994) Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* **45**, 307-336.
- Bergendahl C.G. och Hedemalm P. (1994) Miljöanpassad elektronik - förstudie : slutrapport. IVF rapport 94811.
- Bernard P.C., Van Grieken R.E. och Brüggemann L. (1989) Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea 1. *Mar. Chem.* **26**, 155-177.
- Besser J.M., Canfield T.J. och La Point T.W. (1993) Bioaccumulation of organic and inorganic selenium in a laboratory food chain. *Environ. Tox. Chem.* **12**, 57-72.

- Biegalski S.R., Landsberger S. och Hoff R.M. (1998) Source-receptor modeling using trace metals in aerosols collected at three rural canadian Great Lakes sampling stations. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **48**, 227-237.
- Birkmire, R.W. och Eser E. (1997) Polycrystalline thin film solar cells: present status and future potential. *Annual Rev. Mater. Sci.* **27**, 625-653.
- Bjurström H. och Sjöblom R. (1997) Behandling av aska från biobränslen för spridning på skogsmark - etapp 1. Värmeforsk rapport.
- Block C. och Dams R. (1975) Inorganic composition of Belgian coals and coal ashes. *Environ. Sci. Technol.* **9**, 146-150.
- Bode P. (1991) The use of INAA for the determination of trace elements, in particular Cd, in plastics in relation to the enforcement of pollution standards. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **167**, 361-367.
- Boliden (1996) Årsredovisning.
- Borg H. (1994) Trace elements in lakes. kap. 8 i *Trace Elements in Natural Waters* (red. B. Salbu och E. Steinnes). CRC Press.
- Borgmann U., Cheam V., Norwood W.P. och Lechner J. (1998) Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyaletta azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact. *Environ. Poll.* **99**, 105-114.
- Brand L.E., Sunda W.G. och Guillard R.R.L. (1986) Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *J. Mar. Exp. Biol. Ecol.* **96**, 225-250.
- Breit G.N. och Wanty R.B. (1991) Vanadium accumulation in carbonaceous rocks. a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.* **91**, 83-97.
- Cadle S.H. et al. (1997) Particulate emission rates from in-use high-emitting vehicles recruited in Orange County, California. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3405-3412.
- Campbell P.G.C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms. a critique of the free-ion activity model. i *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (red. A. Tessier och D.R. Turner).
- Canton S.P. och Van Derveer W.D. (1997) Selenium toxicity to aquatic life: an argument for sediment-based water quality criteria. *Environ. Tox. Chem.* **16**, 1255-1259.
- Caravan P., Rettig S.J. och Orvig C. (1997) Effect of pyridyl donors in the chelation of aluminium(III), gallium(III) and indium(III). *Inorg. Chem.* **36**, 1306-1315.
- Chapman P.M., Allen H.E., Godtfredsen K. och Z'Graggen M.N. (1996) Evaluation of bioaccumulation factors in regulating metals. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 448A-452A.
- Cheam V., Lechner J., Desrosiers R., Sekerka I., Lawson G. och Mudroch A. (1995) Dissolved and total thallium in Great Lakes Waters. *J. Great Lakes Res.* **21**, 384-394.

- Cheam V., Lawson G., Lechner J., Desrosiers R. och Nriagu J. (1996) Thallium and cadmium in recent snow and firn layers in the Canadian Arctic by atomic fluorescence and absorption spectrometries. *Fres. J. Anal.Chem.* **355**, 332-335.
- Cotton F.A. och Wilkinson G. (1988) *Advanced inorganic chemistry*. Wiley-Interscience.
- Cubelic M., Pecoroni R., Schäfer J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z.och Stuben D. (1997) Verteilung verkehrsbedingter edelmetallimmissionen in Böden. *Umweltwiss. Schadstoff-Forsch.* **9**, 249-258.
- Cutter G.A. (1992) Kinetic controls on metalloid speciation in seawater. *Mar. Chem.* **40**, 65-80.
- de la Calle-Guntinas M.B., Madrid Y. and Camara C. (1995) Antimony speciation in water. in *Quality assurance for environmental analysis* (Quevauviller, Maier and Griepink, eds.) Elsevier Science publ.
- de Miguel E., Llamas J.F., Chacón E., Berg T., Larssen S., Royset O. och Vadset M. (1997) Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.* **31**, 2733-2740.
- Dietl C., Reifenhäuser W. och Peichl L. (1997) Association of antimony with traffic - occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. *Sci. Tot. Environ.* **205**, 235-244.
- Dobbs M.G., Cherry D.S. och Cairns J. (1996) Toxicity and bioaccumulation of selenium to a three-trophic level food chain. *Environ. Tox. Chem.* **15**, 340-347.
- Eighmy T.T. et al. (1995) Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 629-646.
- Elbaz-Poulichet F., Nagy A. och Cserny T. (1997) The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton region, hungary). *Aquat. Geochem.* **3**, 267-282.
- Elforsk (1996) Miljöaspekter på material i kablar. *Elforsk Rapport 96:17B*.
- Elkin, E.M. och Margrave, J.L. (1954) Selenium and Selenium compounds. *i Encyclopedia of Chemical Technology* (red. Kirk R.E. och Othmer D.F.).
- EMEP/CORINAIR (1996) *Atmospheric emission inventory guidebook*, 1st edn. EEA, Denmark.
- Energimyndigheten (1998) *Fördelning av spårämnen mellan olika askfraktioner från förbränning av träddränslen*. Statens Energimyndighet ER 8:1998.
- EPA (1997) *Draft Prioritized Chemical List*. ur *Waste minimization plan*, Environmental Protection Agency USA.
- Ericsson, Bo (Bristol-Meyers Squibb AB) personlig kommunikation, 29 juni 1998.
- Feldmann J. och Hirner A.V. (1995) Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **60**, 339-359.
- Fergusson J.E. (1982) *Inorganic chemistry and the Earth*. Pergamon Press.

- Fergusson J.E. (1990) The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press.
- Fernández M.A., Martínez L., Segarra M., Garcia J.C. och Espiell F. (1992) Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1040-1047.
- Filby R.H. (1994) Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies. I *Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins.* (red. Parnell J.) *Geol. Soc. Spec. Publ.* **78**, 203-219.
- Filby R.H. och Olsen S.D. (1994) A comparison of INAA and ICP-MS for trace element determination in petroleum geochemistry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **180**, 285-294.
- Finnveden G. (1996) Solid waste treatment within the framework of life-cycle assessment - metals in municipal solid waste deposits. *Int. J. LCA* **1**, 74-78.
- Flyhammar P. (1995) Analysis of the Cd flux in Sweden with special emphasis on landfill leachate. *J. Environ. Qual.* **24**, 612-621.
- Fowler B.A., Yamauchi H., Conner E.A. och Akkerman M. (1993) Cancer risks for humans from exposure to the semiconductor metals. *Scand. J. Work Environ. Health* **19**, S101-S103.
- Gaillardet J., Dupré B. och Allègre C.J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 3469-3485.
- Gartz R. och Nylén M. (1996) Miljöaspekter vid produktion, användning och recirkulering av metaller. Institutet för Metallforskning, för Kretsloppsdelegationen.
- Gerber G.B. och Leonard A. (1997) Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of germanium compounds. *Mutat Res* **387**, 141-146.
- Gertler A. W., Sagebiel J. C., Wittorff D. N., Pierson W. R., Dippel W. A., Freeman D. och Sheetz L. (1997) Vehicle emissions in five urban tunnels. CRC Final Report No. E-5, Desert Research Institute.
- Granath J. (1998) Increased waste combustion in Sweden. Master Thesis, Chalmers Tekniska Högskola.
- Greenberg R.R., Zoller W.H. och Gordon G.E. (1978a) Composition and size distributions of particles released in refuse incineration. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 566-573.
- Greenberg R.R., Gordon G.E., Zoller W.H., Jacko R.B., Neuendorf D.W. och Yost K.J. (1978b) Composition of particles emitted from the Nicosia municipal incinerator. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1329-1332.
- Hall G.E.M., Pelchat J.-C. och Dunn C.E. (1990) The determination of Au, Pd and Pt in ashed vegetation by ICP-mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Geochem. Explor.* **37**, 1-23.

- Halliday A.N. et al. (1998) Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoenigraphy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 919-940.
- Hargis R.A. och Pennline H.W. (1997) Trace element distribution and mercury speciation in a pilot-scale coal combustor burning Blacksville Coal.
- Hasting Lena, pers. komm. juli 1998, VHB Industriebatterier.
- Hedemalm P. (1994) Some uses of lead and their possible substitutes. Kemikalieinspektionen, report 3/94.
- Hedemalm P., Carlsson P. och Palm V. (1995) Waste from electric and electronic products. Nordiska Ministerrådet, TemaNord 554.
- HELCOM (1993) Second Baltic Sea pollution load compilation. *Baltic Sea Envir. Proc.* **45**.
- HELCOM (1996) Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989-1993. *Baltic Sea Envir. Proc.* **64 B**.
- Helmers E., Schwarzer M. och Schuster M. (1998) Comparison of palladium and platinum in environmental matrices. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **5**, 44-50.
- Hinderson A. (1997) Statusrapport över hantering och nyttiggörande av kol- och blandaskor. Värmeforsk, rapport 628.
- Hodge V.F., Stetzenbach K.J. och Johannesson K.H. (1998) Similarities in the chemical composition of carbonate groundwaters and seawater. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2481-2486.
- Hogstrand C. och Wood C.M. (1998) Toward a better understanding of the bioavailability, physiology, and toxicity of silver in fish: implications for water quality criteria. *Environ. Tox. Chem.* **17**, 547-561.
- Hope B.K. (1997) An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium. *Biogeochem.* **37**, 1-13.
- Hvatum O.Ø., Bølviken B. och Steinnes E. (1983) Heavy metals in norwegian ombrotrophic bogs. *Ecol. Bull.* **35**, 351-356.
- Häsänen E. et al. (1997) Emission factors and annual emissions of bulk and trace elements from oil shale fueled power plants. *Sci. Tot. Environ.* **198**, 1-12.
- IARC (1993) Meeting of the IARC working group on beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry. *Scand. J. Work Environ. Health* **19**, 360-363.
- ICA. Information från Indium Corporation of America.
- IEA (1987) Trace elements from coal combustion: emissions. IEA Coal Research 01.
- Jenkins R.O. et al. (1998) Biomethylation of inorganic antimony compounds by an aerobic fungus: *Scopulariopsis brevicaulis*. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 882-885.
- Johnsson L. (1995) Tungmetaller i träd och energigrödor - en litteraturstudie. Vattenfall Utveckling AB.
- Johnson Matthey (1996) Annual Report.

- Johnson Matthey (1997) Platinum 1997 - interim review.
- Johnson Matthey (1998) Platinum Metals Review, **42** no 3.
- Kaiser K.L.E. (1980) Correlation and prediction of metal toxicity to aquatic biota. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **37**, 211-218.
- KEMI (1991a) Flödesanalys av metaller. Rapport från Kemikalieinspektionen 8/91.
- KEMI (1991b) Flamskyddsmedel. Rapport från Kemikalieinspektionen 5/91.
- KEMI (1991c) Risk reduction of chemicals. Rapport från Kemikalieinspektionen 1/91.
- KEMI (1994a) Chemical substances lists. Rapport från Kemikalieinspektionen 10/94.
- KEMI (1994b) Flamskyddsmedelsprojektet - En metod för att uppskatta kemikalieinnehållet i elektronikprodukter. Kemikalieinspektionen PM 4/94.
- KEMI (1994c) Flamskyddsmedelsprojektet - Brandtekniska krav som styr användningen av flamskyddsmedel. Kemikalieinspektionen PM 8/94.
- KEMI (1995a) Chromium and nickel in Sweden. Rapport från Kemikalieinspektionen 15/95.
- KEMI (1995b) Tillsatser i plast. Rapport från Kemikalieinspektionen 15/95.
- KEMI (1996) The flame retardants project- final report. Rapport från Kemikalieinspektionen 5/96.
- KEMI (1997) Mercury in products - a source of transboundary pollutant transport. Rapport från Kemikalieinspektionen 10/97.
- KEMI (1998) Cadmium exposure in the Swedish environment. Rapport från Kemikalieinspektionen 1/98.
- Klein D.H. m.fl. (1975) Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environ. Sci. Technol.* **9**, 973-979.
- Konrad E.H. och Meier F.A. (1954) Silver. *i Encyclopedia of Chemical Technology* (red. Kirk R.E. and Othmer D.F.).
- Kowalczyk G.S., Gordon G.E. och Rheingrover S.W. (1982) Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D.C., using chemical element balances. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 79-90.
- Kram P., Hruska J. och Driscoll C.T. (1998) Beryllium chemistry in the Lysina catchment, Czech republic. *Water, Air, and Soil Poll.* **105**, 409-415.
- Kretsloppsdelegationen (1996) Producentansvar för elektriska och elektroniska produkter. Kretsloppsdelegationens rapport 1996:12.
- Kretsloppsdelegationen (1997) Strategi för kretsloppsanpassade material och varor. Kretsloppsdelegationens rapport 1997:14.
- Landner L. och Lindström L. (1996) Zink-resurs eller hot. Miljöforskargruppen.
- Landsberger S., Vermette V.G., Stuenkel D., Hopke P.K., Cheng M.D. och Barrie L.A. (1992) Elemental source signatures of aerosols from the Canadian high Arctic. *Envir. Poll.* **75**, 181-187.

- Larner A.J. (1996) Tellurium in health and disease. Bulletin of selenium-tellurium development association, September 1996.
- Lee J.C. och Moskowitz P.D. (1986) Hazard characterization and management of arsine and gallium arsenide in large-scale production of gallium arsenide thin film photovoltaic cells. *Solar Cells* **18**, 41-54.
- Leonard A. och Gerber G.B. (1996) Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds. *Mutat. Res.* **366**, 1-8.
- Leonard A., Hantson P. och Gerber G.B. (1995) Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of lithium compounds. *Mutat. Res.* **339**, 131-137.
- Lewis R.J. (1992) Sax's dangerous properties of industrial materials, 8th edn. Van Nostrand Reinhold, NY.
- Li Y.-H. (1991) Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3223-3240.
- Li J.-H. och Byrne R.H. (1990) Amino acid complexation of palladium in seawater. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1038-1041.
- Linak W.P. och Wendt J.O.L. (1993) Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control. *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, 145-185.
- Ljung A. och Nordin A. (1997) Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2499-2503.
- López-García I., Navarro E., Viñas P. och Hernández-Córdoba M. (1997) Rapid determination of lead, cadmium and thallium in cements using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. *Fres. J. Anal. Chem.* **357**, 642-646.
- Luoma S.N. (1995) Prediction of metal toxicity in nature from bioassays: Limitations and research needs. i *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (red. A. Tessier och D.R. Turner).
- Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P. och Beck W. (1996) Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations. *Sci. Tot. Environ.* **188**, 195-204.
- Lövblad G. och Grennfelt P. (1977) Tungmetaller och andra spårämnen i stenkol samt emissioner till luft av dessa ämnen vid kolförbränning - en litteraturstudie. *IVL B* 345.
- Mason A.Z. och Jenkins K.D. (1995) Metal detoxification in aquatic organisms. i *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (red. A. Tessier och D.R. Turner).
- McGraw-Hill (1977) *Encyclopedia of Science and Technology*.
- McCloskey J.T., Newman M.C. och Clark S.B. (1996) Predicting the relative toxicity of metal ions using ion characteristics: Microtox bioluminescence assay. *Environ. Tox. Chem.* **15**, 1730-1737.
- Meharg, A.A. (1994) Inputs of pollutants into the environment from large-scale plastics fires. *Tox. Ecotox. News* **1**, 117-121.

- Miljöfakta (1988) Utgiven av AB Svensk Energiförsörjning.
- Moffett J.W., Brand L.E., Croot P.L. och Barbeau K.A. (1997) Cu speciation and cyanobacterial distribution in harbors subject to anthropogenic Cu inputs. *Limnol. Oceanogr.* **42**, 789-799.
- Monaci F. och Bargagli R. (1997) Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. *Water Air Soil Poll.* **100**, 89-98.
- Mortlock R.A. och Froelich P.N. (1987) Continental weathering of germanium: Ge/Si in the global river discharge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2075-2082.
- Moskowitz P.D. (1995) An overview of environmental, health, and safety issues in the photovoltaic industry. *i Solar cells and their applications* (Ed. L.D. Partain), John Wiley and Sons.
- Mostardi R.A., Meerbaum S.O., Kovacic M.W., Gradisar I.A. Jr, Walter A. och Hoyt Jr. (1997) Response of human fibroblasts to tantalum and titanium in cell culture. *Biomed Sci Instrum* **33**, 514-518.
- Nakamura K., Kinoshita S. och Takatsuki H. (1996) The behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Man.* **16**, 509-517.
- Naturvårdsverket (1976) Om Metaller. Naturvårdsverket.
- Naturvårdsverket (1987) Tungmetaller - Förekomst och omsättning i naturen.
- Naturvårdsverket (1991) Metaller i svenska havsområden. Swedish Environmental Protection Agency, report 3696.
- Naturvårdsverket (1993) Förbränning av källsorterat hushållsavfall. Naturvårdsverket rapport 4192.
- Naturvårdsverket (1995) Elektronik och elektriska produkter. Naturvårdsverket rapport 4394.
- Naturvårdsverket (1996a) Metaller - materialflöden i samhället. Naturvårdsverket rapport 4506.
- Naturvårdsverket (1996b) Vad ska vi göra med PVC-avfallet? Naturvårdsverket rapport 4594.
- Naturvårdsverket (1997a) Silver - occurrence, distribution and effects of silver in the environment. Swedish Environmental Protection Agency, report 4664.
- Naturvårdsverket (1997b) Molybden, vanadin, vismut - förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. Naturvårdsverket rapport 4762.
- Naturvårdsverket (1997c) Availability of selenium from soils in relation to human nutritional requirements in Sweden. Naturvårdsverket rapport 4711.
- Naturvårdsverket (1997d) Elektronikdemontering. Naturvårdsverket rapport 4783.
- Naturvårdsverket (1999a) Bakgrundsdokument till bedömningsgrunder för miljökvalitet - sjöar och vattendrag. Naturvårdsverket rapport 4920.
- Naturvårdsverket (1999b) Bedömningsgrunder för miljökvalitet - kust och hav. Naturvårdsverket rapport 4914.

- Nilsson P. (1996) Deponeringens roll i avfallshanteringen. i Hogland W. (red.) Deponering. AFR-kompodium 5, Naturvårdsverket.
- Nordberg G. (1993) Gallium, germanium och indium - en toxikologisk genomgång. Kemikalieinspektionen 9/93.
- Nordin A. (1994) Chemical elemental characteristics of biomass fuels. Biomass and Bioenergy **6**, 339-347.
- Nozaki (1997) A fresh look at element distribution in the North Pacific. EOS electronic publications, maj 1997. American Geophysical Union.
- Nriagu J.O. och Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature **333**, 134-139.
- Nriagu J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature **388**, 47-49.
- NUTEK (1994) Avfall-94. NUTEK rapport R 1994:17.
- NUTEK (1997) Energiläget 1997.
- Nyffeler U.P., Li Y.-H. and Santschi P. H. (1984) A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic environments. Geochim. Cosmochim. Acta **48**, 1513-1522.
- Oldfield, J.E. (1990) Selenium- its uses in agriculture, nutrition and health, environment. Selenium-Tellurium Development Association Inc. Belgium.
- Olsen S.D., Filby R.H., Brekke T. och Isaksen G. (1995) Determination of trace elements in petroleum exploration samples by ICP-MS and INAA. Analyst **120**, 1379-1390.
- Olsson M., Rosén K. och Melkerud P.-A. (1993) Regional modelling of base cation losses from Swedish forest soils due to whole-tree harvesting. Appl. Geochem. **S2**, 189-194.
- Orians K.J. och Boyle E.A. (1993) Determination of picomolar concentrations of titanium, gallium and indium in sea water by ICP-MS. Anal. Chim. Acta **282**, 63-74.
- Osako M., Machida N. och Tanaka M. (1996) Risk management measures against antimony in residue after incineration of municipal waste. Waste Man. **16**, 519-526.
- Palm V. (1995) Metallflöden från teknofär till biosfär- en metodstudie. IVL B 1208.
- Péchevran C. et al. (1998) Simultaneous determination of volatile metal (Pb, Hg, Sn, In, Ga) and nonmetal species (Se, P, As) in different atmospheres by cryofocusing and detection by ICPMS. Anal. Chem. **70**, 2639-2645.
- Pelletier E. (1995) Environmental organometallic chemistry of mercury, tin, and lead: present status and perspectives. i Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems (red. A. Tessier och D.R. Turner).
- Pennson, John, Katalysatoråtervinning AB i Angered. Pers. komm. Augusti 1998.
- Pierson W.R. och Brachaczek W.W. (1983) Particulate matter associated with vehicles on the road. II. Aerosol Sci. Technol. **2**, 1-40.
- Plastnordica (1998) Råvaruöversikt 1998.

- Pokrovski G.S. och Schott J. (1998) Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3413-3428.
- Rehder D. (1992) Structure and function of vanadium compounds in living organisms. *BioMetals* **5**, 3-12.
- Roush G.A. (1948) Arsenic. *i Encyclopedia of Chemical Technology* (red. Kirk R.E. and Othmer D.F.).
- RVF (1997) Avfallsförbränning, Energi och miljö. Faktapärm från Svenska Renhållningsverksföreningen.
- Rühling Å., Steinnes E., och Berg T. (1996) Atmospheric heavy metal deposition in northern Europe 1995. Nord 37, Nordic Council of Ministers.
- Sailer B.L., Prow T., Dickerson S., Watson J., Liles N., Patel S.J., Van Fleet-Stalder V. och Chasteen T.G. (1998) Bacterial cytotoxicity and induction of apoptosis in promyelocytic cells by novel organotellurium compounds. Submitted to *Environ. Tox. Chem.*
- Sandvik AB (1996) Miljörapport.
- Sañudo-Wilhelmy S.A. och Flegal A.R. (1992) Anthropogenic silver in the southern California Bight: a new tracer of sewage in coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2147-2151.
- SARA (1993) Suspect Chemicals Sourcebook, Source List 8B, Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA) Title III Section 302, Extremely Hazardous Substances, 1993-1ed. Ed. by KB Clansky, Bethesda, MD, Roytech Publications, Inc.
- Sarosiek J. och Kosiba P. (1993) The effects of water and hydrosol chemistry on the accumulation of beryllium and germanium in selected species of macrohydrophytes. *Water, Air, Soil Poll.* **69**, 405-411.
- SCB (1990) Naturmiljön i siffror. Statistiska Centralbyrån.
- SCB (1997a) Statistisk årsbok 1997. Statistiska Centralbyrån.
- SCB (1997b) Överblick över kemiska ämnen och produkter 1995. Statistiska meddelanden Na 54, Statistiska Centralbyrån.
- SCB (1997c) Metaller, ferrolegeringar och legeringsmalmer. Statistiska meddelanden I 24, Statistiska Centralbyrån.
- Schlesinger W.H. (1991) *Biogeochemistry - An Analysis of Global Change*. Academic Press.
- Schmitz C.J. (1979) *World non-ferrous metal production and prices 1700-1976*. Frank Cass, London.
- SGI (1994) Förorening av mark och vägdragvatten på grund av trafik. Statens Geotekniska Institut 420.

- SIG (1996) Miljögeoteknisk undersökning av jord i vägdiken och förslag till omhändertagande av vägdikesmassor. Statens Geotekniska Institut, rapport till Vägverket.
- SGU. Utdrag ur den geokemiska databasen för Sverige. Sveriges Geologiska Undersökning.
- SGU (1995) Mineralmarknaden: selen och tellur. SGU PM 1995:6.
- SGU (1996) Mineralmarknaden, Diamanter del II. SGU PM 1996:4.
- Shafer M.M., Overdier J.T. och Amstrong D.E. (1998) Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environ. Toxicol. Chem.* **17**, 630-641.
- Shiller A.M. och Frilot D.M. (1996) The geochemistry of gallium relative to aluminium in Californian streams. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1323-1328.
- Shiller A.M. (1998) Dissolved gallium in the Atlantic ocean. *Mar. Chem.* **61**, 87-99.
- Shotyk W. et al. (1996) Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Plan. Sci. Lett.* **145**, E1-E7.
- Sjölin Sverker, pers. komm. maj 1998. Stena Technoworld.
- Skeaff J.M. och Dubreuil A.A. (1997) Calculated 1993 emission factors of trace metals for Canadian non-ferrous smelters. *Atmos. Environ.* **31**, 1449-1457.
- Slawson R. M., Van Dyke M.I., Lee H. and Trevors J.T. (1992) Germanium and Silver Resistance, Accumulation, and Toxicity in microorganisms. *Plasmid* **27**, 72-79.
- Small M., Germani M.S., Small A.M., Zoller W.H. och Moyers J.L. (1981) Airborne plume study of emissions from the processing of copper ores in southeastern Arizona. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 293-299.
- STDA (1992) The bulletin of STDA. September 1992.
- Stechmann H. och Dannecker W. (1990) Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *J. Aerosol Sci.* **21**, S287-S290.
- Sternbeck J. (1998) Antimon, selen, tellur, indium, gallium och palladium: mängder, trender och fördelning i teknosfären. IVL B 1285.
- Strauss J. (1955) Vanadium and its alloys. *i Encyclopedia of Chemical Technology* (red. Kirk and Othmer).
- Strippel H., Tjus K., Liljequist U. och Stegrin G. (1998) Livscykelanalys av gasreningsutrustningar -en metodstudie. IVL rapport B 1300.
- Stockholms Miljöförvaltning (1998) Metallemmission från trafiken i Stockholm – slitage av bromsbelägg. Rapporter från SLB-analys Nr 2:98.
- Stockholm Vatten (1997) Dagvatten, norra länkens avsättningsmagasin (intern rapport).
- Sundqvist J.-O. (1998) Life cycle assessments and solid waste. Rapport för AFR (in prep.).

- Sveriges Galvanotekniska Förening (1990) Lärobok i Elektrolytisk och Kemisk Ytbehandling. Ytforum Förlags AB.
- Szefer P., Glasby G.P., Pempkowiak J. and Kaliszan R. (1995) Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *Chem. Geol.* **120**, 111-126.
- Synnermark Krister, pers. komm. juli 1998, VHB Industriebatterier.
- Tanizaki Y., Shimokowa T. och Nakamura M. (1992) Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1433-1444.
- Tao S.H. och Bolger P.M. (1997) Hazard assessment of germanium supplements. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **25**, 211-219.
- Taylor A. (1996) Biochemistry of tellurium. *Biol. Trace Elem. Res.* **55**, 231-239.
- Technoworld AB (1996) The Recycler, augusti 1996.
- Technoworld AB (1997) Teknik för återvinning av glas från bildrör i uttjänt elektronikutrustning.
- The Bismuth Institute (1993) Bismuth: the amazingly "green" environmentally-minded element. *The Bulletin of the Bismuth Institute*, special issue.
- The Bismuth Institute (1997) Bismuth vanadate pigments for high-performance Pb-free paints. *The Bulletin of the Bismuth Institute*, no 70.
- The Silver Institute. Information från The Silver Institute, Washington, USA; www.silverinstitute.org.
- Thomson J., Higgs N.C., Wilson T.R.S., Croudace I.W, De Lange G.J. and Van Santwoort P.J.M. (1995) Redistribution and geochemical behaviour of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3487-3501.
- Thunell J. (1998) Utsläpp av oreglerade ämnen vid förbränning av olika bränslen. Svenskt Gastekniskt Center AB Rapport SGC 090.
- Trafikverket (1997) Miljörapport.
- Tuit C.B., Ravizza G.E. och Bothner M.H. (1997) Anthropogenic Platinum and Palladium in the sediments of Boston Harbor. Abstract, Proc. AGU Fall Meeting 1997.
- Turner D.R. och Whitfield M. (1983) Inorganic controls on the biogeochemical cycling of the elements in the oceans. *Ecol. Bull.* **35** (red. R. Hallberg).
- USGS (1935, 1985, 1994, 1996a, 1997c) Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey, Washington D.C.
- USGS (1996b) Recycling - Metals. U.S. Geological Survey, Washington, D.C.
- USGS (1996c) The mineral industry of Sweden. U.S. Geological Survey, Washington D.C.
- USGS (1997a) Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey, Washington D.C.

- USGS (1997b) US Coal Quality Database. Open file report 97-134. U.S. Geological Survey, Washington D.C.
- USGS (1998a, 1999) Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey, Washington D.C.
- USGS (1998b) Recycling - Metals. U.S. Geological Survey, Washington, D.C.
- Valkovic V. (1978) Trace elements in petroleum. PPC Books. The Petroleum Publishing Company.
- van der Flier-Keller R. (1990) Platinum group elements in Canadian coal. *Energy Sources* **12**, 225-238.
- Van Fleet-Stalder V. och Chasteen T.G. (1998) Using fluorine-induced chemiluminescence to detect organo-metalloids in the headspace of phototrophic cultures amended with selenium and tellurium. *J. Photochem. Photobiol.* **43**, 193-203.
- van Velzen D., Langenkamp H. och Herb G. (1998) Antimony, its sources, applications and flow paths into urban and industrial waste: a review. *Waste Manage. Res.* **16**, 32-40.
- Världsbanken (1995) Monitoring Environmental Progress. The World Bank, Washington D.C..
- Wagner J.P., El-Ayyoubi M.A., Konzen R.B. och Krohn J.L. (1992) Quantitative identification of Sb, Ba, Cd, and Sn during controlled combustion of plastics. *Polym.-plast. Technol. Eng.* **31**, 73-101.
- Wang D., Alfthan G., Aro A. och Soveri J. (1993) Anthropogenic emissions of Se in Finland. *Appl. Geochem.* **S2**, 87-93.
- Wass, Urban. Pers info. mars 1999. Volvo.
- Wataha J.C. och Hanks C.T. (1996) Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys. *J. Oral. Rehabil.* **23**, 309-320.
- Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.
- Vehlow J. och Mark F.E. (1997) Electrical and electronic plastics waste co-combustion. Technical paper from APME, Association of plastics manufacturers in Europe.
- Wei C. och Morrison G.M. (1991) Platinum analysis and speciation in urban gullypots. *Anal. Chim. Acta* **284**, 587-592.
- Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J. och Eriksson G. (1996) Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 50-56.
- Westermarck M. (1996) Reningsteknik vid rökgaskondensering. Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning.
- WHO (1990) Barium, Environmental Health Criteria 107. World Health Organisation, Geneva.
- Wise E.M. (1953) Platinum group metals. *i Encyclopedia of Chemical Technology* (red. Kirk and Othmer).

- Wood och Vlassopoulos (1990) The dispersion of Pt, Pd and Au in surficial media about two PGE-Cu-Ni prospects in Quebec. *Can. Mineral.* **28**, 649-663.
- Wolfe J.A. (1984) *Mineral Resources, a world review*. Chapman and Hall, NY.
- Wulfsberg G. (1987) *Principles of descriptive inorganic chemistry*.
- Zenk M.H. (1996) Heavy metal detoxification in higher plants - a review. *Gene* **17**, 21-30.
- Zereini F., Alt, F., Rankenburg K., Beyer J.-M. och Artelt S. (1997) Verteilung von platingruppenelementen (PGE) in den umweltsystemen boden, schlamm, strassenstaub, strassenkehrgut und wasser. *Umweltwiss. Schadstoff-Forsch.* **9**, 193-200.
- Öman C. och Wennberg L. (1997) Karakterisering av lakvatten från avfallsupplag, ett-års rapport. IVL B 1280.
- Öman C., Spännar C. och Malmberg M. (in prep.) Karakterisering av lakvatten från avfallsupplag, slutrapport.
- Östlund P. och Palm V. (1998) Metaller, blyisotoper och denitrifikationspotential i sediment runt Stockholms stad. IVL rapport B 1287.
- Östlund P., Sternbeck J. och Brorström-Lundén E. (1998) Metaller, PAH, PCB och totalkolväten i sediment runt Stockholm - flöden och halter. IVL rapport B 1297.

Appendix. Beskrivning av kriterier för toxicitetsklassificering enligt de listor som redovisas i Tabell 9.

Draft Prioritized Chemical List

EPA's Draft Prioritized Chemical List is a relative ranking of 879 chemicals based on their tendency to persist in the environment once released (i.e., persistence), their tendency to accumulate in animal tissues (i.e., bioaccumulate), and their potential to cause adverse effects in humans or aquatic ecosystems (i.e. toxicity).

SARA Title III Section 312, Toxic Chemicals (USA)

This list is linked to US legislation, i.e. Title III of the Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA). Section 313 of this act requires owners and operators of certain facilities that manufacture, process or otherwise use a listed chemical to annually report the chemical releases to any environmental medium. The reports are to be sent to both EPA and the state where the facility is located. The basic purpose of this act is to make available, to the public, information about releases of toxic chemicals in their community.

The Section 313 Toxic Chemical List initially consisted of about 300 chemicals and groups of chemicals that must be reported under Maryland and New Jersey law. U.S. EPA use this list as a base and may add to it chemicals meeting the three criteria:

- Known to cause cancer or serious reproductive or neurologic disorders, genetic mutations or other chronic effects.
- May cause significant adverse health effects outside the facility as a result of continuous or frequently recurring releases.
- May cause an adverse effect on the environment due to its toxicity, persistence or tendency to bioaccumulate.

Facilities using the listed chemicals in quantities over 10 000 pounds per year are required to submit release data to the US authorities. The reporting level for facilities manufacturing, importing or processing listed chemicals is a volume in excess of 25 000 pounds per year.

The substances on Section 313 Toxic Chemical list are identical with the substances on the Toxics Release Inventory (TRI) list (see D 3a).

Information was also obtained from: Code of Federal Regulations (CFR) 40 Part 372, July 1 1991. Office of the Federal Register National Archives and Records Administration. Washington D.C. Federal Register 53, 4500-, 16 February 1988.

SARA Title III Section 302, Extremely Hazardous Substances (USA)

Under CEPP, EPA published a list of 402 substances in 1985. This list became the List of Extremely Hazardous Substances and forms the basis for emergency planning and notification requirements in the USA. Initially, the list was intended as an example list. When it became a part of Title III of SARA, EPA was given the authority to revise the list, after considering various criteria. These criteria include the toxicity (short- or long-term health effect), reactivity, volatility, dispersibility, combustibility or flammability of a substance. Since the original list was formed, EPA has excluded some substances and amended others on the list.

Industrial facilities must notify the state authorities of the presence of these substances in quantities in excess of their threshold planning quantity (TPQ). They also must notify local officials of their release in quantities in excess of their specified reportable quantity (RQ). RQs (Pounds) and TPQs (Pounds) are given for each extremely hazardous substance on the list.

CERCLA Hazardous Substances (USA)

A list of about 700 hazardous substances was established in USA in 1980, under the Comprehensive environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA). This act is also known as Superfund. The legislation states that the listed hazardous substances must be reported to the National Response Center (NRC) when released to the environment in quantities equal to or exceeding a specified reportable quantity (RQ).

Since the original list was formed, substances have been added and some others have been deleted from the list. The RQ-values have also been adjusted. US Environmental Protection Agency's (EPA) methodology for adjusting RQs starts with an evaluation of the intrinsic physical, chemical and toxicological properties (aquatic toxicity, mammalian toxicity (oral, dermal and inhalational), ignitability, reactivity, chronic toxicity and Potential carcinogenicity).

The Agency ranks the hazardous substances for each intrinsic property (except carcinogenicity) on a five-tier scale, associating a specific range of values with a particular RQ-value. The five-tier scale uses RQ-values of 1, 10, 100, 1 000 and 5 000 pounds. Substances evaluated for potential carcinogenicity are assigned a hazard ranking of "high" "medium" or "low", corresponding to RQ-levels of 1, 10 and 100 pounds. When a substance has been given RQs for each parameter, the lowest of these values is chosen. This RQ-value can be adjusted one step depending on the rate of degradation (biodegradation, hydrolysis and photolysis).

WMS Scoring System (Netherlands)

10 final scores for each substance, based on acute or chronic effects for mammals (i.e. general toxicity, carcinogenicity and mutagenicity), fish and daphnia as well as expected exposure of man and environment (e.g. use volume, use pattern; degradation and bioaccumulation). The WMS1_Scoring System was proposed to be a tool for government, industry or science for the systematic selection of chemicals. The scoring system has been applied to 378 substances, which were selected from international and national lists of chemicals known or suspected to be hazardous to man or the environment, and lists indicating a high exposure Potential. Each substance was given a score based on the following parameters: Effect Parameters: 1 General toxicity for mammals. 2a Mutagenicity. 2b Carcinogenicity. 3 Toxicity for aquatic organisms. Exposure parameters: 4a Use volume. 4b Percentage release to the environment. 4c1 Degradation in air. 4c2 Degradation in soil/water. 4d1 Relative occurrence in air. 4d2 Relative occurrence in soil/water. 4e Bioconcentration (Log P was used for organic compounds and BCF for inorganic and metal-organic compounds) 5a Use pattern. 5b Estimated human exposure, exposure frequency. 5c Estimated human exposure, intensity of exposure.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 20 75
Fax: +46 472 26 20 04