



INSTITUTIONEN FÖR NATURGEOGRAFI
OCH KVARTÄRGEOLOGI



Rapport 10SV135

VISMUT OCH VOLFRAM I SLAM

En riskutvärdering av vismut och volframs miljö-
och hälsoeffekter vid slamspridning med slam från
Bromma och Henriksdals reningsverk

MATTIAS LINDGREN

EXAMENSARBETE I MILJÖSKYDD OCH HÄLSOSKYDD
STOCKHOLMS UNIVERSITET

2009

INSTITUTIONENS FÖRORD

Denna uppsats är utförd som ett examensarbete vid Institutionen för naturgeografi och kvartärgeologi, Stockholms universitet. Examensarbetet ingår som en kurs inom magisterutbildningen Miljö- och hälsoskydd, 60 högskolepoäng.

Examensarbetets omfattning är 15 högskolepoäng (ca 10 veckors heltidsstudier).
Handledare för examensarbetet har varit universitetslektor Peter Schlyter, Institutionen för naturgeografi och kvartärgeologi, Stockholms universitet samt Emma Lilliesköld och Hanna Nilsson, Stockholm Vatten AB.

Författaren är ensam ansvarig för examensarbetets innehåll.

Stockholm i november 2009

Anders Nordström
universitetslektor, kursansvarig

Abstract

Stockholm Vatten AB receives and treats the wastewater from the municipalities of Stockholm, Huddinge, Haninge, Nacka, Tyresö, Järfälla, Sundbyberg and Ekerö. As a by-product during the purification process sludge forms containing phosphorus and nitrogen and humus precursors. Stockholm Vatten continuously works to improve the quality of sewage sludge so that it could be a useful product and therefore tries to reduce the content of environmentally harmful substances. Stockholm Vatten also strives to manage the national environmental goal "*By 2015 at least 60% of phosphorus compounds present in wastewater will be recovered for use on productive land. At least half of this amount should be returned to arable land*". This is an important measure in particular since phosphorus in the form of clean and breakable phosphate is a finite resource.

If sludge is to be used on arable land from sewage treatment works, Henriksdal and Bromma, it should be certified according to REVAQ. When using sludge as a fertilizer the certification rules includes a requirement that an action plan should be developed for metals that gets a doubling rate in soil at a rate lesser than 500 years. Tungsten is one of the metals according to the certification rules that have a too high doubling rate for sludge from Henriksdal. Bismuth has a too high rate for both Bromma and Henriksdal. Knowledge about bismuth's and tungsten's effects on the environment, on health and how they end up in the wastewater has during this study been investigated. An estimate of the contribution from identified sources has also been made.

During this study no research has been found that shows that bismuth or tungsten has effect on humans, animals or plants in the levels that can arise when fertilizing with sludge from Henriksdal respective Bromma wastewater treatment plant. However effects on the environment of organic compounds containing bismuth or tungsten have not been possible to assess because of lack of studies.

The possibility of reducing substances in the sludge differs substantially between bismuth and tungsten. For bismuth the most likely source is household wastewater. Levels in sludge from the two sewage plants, Bromma and Henriksdal, indicate that bismuth is a widespread pollutant. In addition, a growing trend for consumption of bismuth in society has been found. Tungsten is primarily used as an industrial metal and households are probably not a big source. Two possible sources of the tungsten levels have dispersed during this study, use of tires with studs and an industrial area in southern Stockholm. A possible source for both bismuth and tungsten has been found in the precipitation chemical, Quickfloc. Because of limited analysis made the precipitation chemical's contribution of bismuth and tungsten has not been possible to calculate.

Sammanfattning

Stockholm Vatten AB tar emot och renar avloppsvatten från Stockholm, Huddinge, Haninge, Nacka, Tyresö, Järfälla, Sundbyberg och Ekerö. Som biprodukt vid reningen bildas ett slam som innehåller gödningsämnen fosfor och kväve samt en del mullbildande ämnen. Bolaget arbetar kontinuerligt med att förbättra slamkvaliteten på avloppsslammet och strävar därför efter att minska slammets innehåll av miljöstörande ämnen för att det ska kunna bli en användbar produkt. Stockholm Vatten ska också klara det nationella miljömålet ”*senast år 2015 skall minst 60 procent av fosforföreningarna i avlopp återföras till produktiv mark, varav minst hälften bör återföras till åkermark*”. Det är en viktig åtgärd bland annat eftersom att ren och brytvärd fosfat som används i konstgödsel är en ändlig resurs.

För att slammet från reningsverk ska kunna användas på åkermark bör det vara certifierat enligt REVAQ. I certifieringsreglerna ställs det bland annat krav på att en åtgärdsplan ska tas fram för de metaller som vid slamgödsling får en fördubblingstakt i mark som är lägre än 500 år. Vismut är en metall vars fördubblingstakt i mark är kortare än 500 år vid gödning med slam från Henriksdals och Bromma reningsverk. Ytterligare en metall som får för kort fördubblingstid i mark vid gödning med slam från Henriksdals reningsverk är volfram. Denna undersökning har utrett vismut och volframs effekter på miljö och hälsa samt vilka verksamheter som kan orsaka utsläpp av dessa två metaller till avloppsledningsnätet. Det har också gjorts en uppskattning av hur stort bidraget från dessa källor kan vara till Bromma och Henriksdals reningsverk.

Uppgifter i den genomgångna litteraturen tyder inte på att vismut eller volfram har någon inverkan på människa, djur eller växter i de halter och mängder som kan bli aktuella vid gödsling med slam från Henriksdals respektive Bromma reningsverk. Däremot har det inte gått att hitta några uppgifter angående miljöeffekter av eventuella organiska föreningar innehållande vismut eller volfram.

Möjligheten att på sikt reducera halterna av vismut och volfram i slam skiljer sig åt. Vismut har troligen hushållspillvatten som källa då halterna vid de två verken samvarierar ganska väl över tiden vilket indikerar att vismut varit en allmänt förekommande förorening och det kan därför vara svårt att påverka halten. Volfram används huvudsakligen inom industrin och har antagligen i låg grad hushållen som källa. Två möjliga källor till volfram i slammet har kunna identifieras, dels dubbdäcksanvändning och dels en industri i södra Stockholm. En gemensam källa till vismut och volfram har konstaterats i fällningskemikalien Quickfloc som används vid båda reningsverken. Hur stort dess eventuella bidrag är har dock varit svårt att uppskatta beroende av en stor variation på halterna av vismut och volfram i de fåtaliga analyserna som genomförts på fällningskemikalien.

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	SYFTE/MÅL	2
1.2	KÄLLOR/ KÄLLDISKUSSION	2
2	BAKGRUND	3
3	LITTERATURSAMMANSTÄLLNING OM VISMUT	5
3.1	ÄMNESHISTORIA	5
3.2	FÖREKOMST OCH UTVINNING AV VISMUT	5
3.3	KEMISKA EGENSKAPER	6
3.4	BAKGRUNDSHALTER I MILJÖN	6
3.5	TOXICITET	9
3.6	GRÄNSVÄRDEN	10
3.7	EKOTOXICITET	10
3.8	ANVÄNDNINGSSOMRÅDEN	11
3.8.1	INDUSTRIELL ANVÄNDNING	11
3.8.2	ANVÄNDNING I MEDICIN & KOSMETIKA	12
3.8.3	RESTPRODUKT VID FÖRBRÄNNING	12
4	LITTERATURSAMMANSTÄLLNING OM VOLFRAM	13
4.1	ÄMNESHISTORIA	13
4.2	FÖREKOMST AV VOLFRAM	13
4.3	KEMISKA EGENSKAPER	15
4.4	BAKGRUNDSHALTER I MILJÖN	16
4.5	TOXICITET	18
4.6	GRÄNSVÄRDEN	19
4.7	EKOTOXICITET	19
4.8	ANVÄNDNINGSSOMRÅDEN	20
4.8.1	INDUSTRIELL ANVÄNDNING	20
4.8.2	UTFASNINGSSOMRÅDEN	21
5	HALTER I SLAM	22
6	KÄNDA KÄLLOR	25
6.1	FÄLLNINGSKEMIKALIENS TEORETISKA BIDRAG	25
6.2	UPPSKATTAD MÄNGD VOLFRAM FRÅN TRAFIKEN	26
7	DISKUSSION	28
7.1	MÖJLIGA KÄLLOR TILL VISMUT	28
7.2	MÖJLIGA KÄLLOR TILL VOLFRAM	29
7.3	MÖJLIGT BIDRAG FRÅN FÄLLNINGSKEMIKALIEN	29
7.4	TOXICITET OCH EKOTOXICITET	30
7.5	MÖJLIGHET ATT MINSKA VISMUT OCH VOLFRAM HALTERNA	31
8	SLUTSATSER	32
	AVSLUTNINGSD	33
	REFERENSER:	34
	PUBLICERADE KÄLLOR	34
	OPUBLICERADE KÄLLOR	36
	INTERNETKÄLLOR	37
	MUNTliga KÄLLOR	37

Bilagor

BILAGA 1.

HYDROLOGISK BUDGET FÖR STOCKHOLM, 2007

Figur- och tabellförteckning

Figur 1. Provtagningslokaler för rötslam, mår, mossa, sjösediment och havssediment använda i Lithner och Holms undersökning från 2003 (Källa: Lithner och Holm, 2003).	8
Figur 2. Karta över större volframfyndigheter 1986. Ofyllda symboler markerar platser där brytning ej skedde 1986 (Källa: Werner et al., 1998).	14
Figur 3. Karta över mätpunkter och värden av volfram i väggmossa år 2000 och 2005 (Källa: Ljungqvist, 2003; Ljungqvist, 2007).	17
Figur 4. Variationer av metallhalter i luft på Södermalm, gatunivå respektive taknivå, under perioden september 2003 t o m september 2004, juli 2004 saknas (Källa: Johansson och Burman, 2006).	18
Figur 5. Uppmätta vismuthalter i slam 1999 – 2008 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.	22
Figur 6. Uppmätta volframhalter i slam 1999-2008 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.	22
Figur 7. Uppmätta vismuthalter i slam juni 2008 till maj 2009 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.	22
Figur 8. Uppmätta volframhalter i slam 2008 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.	23
Figur 9. Anrikningstakten för vismut i mark mätt i antal år vid gödsling med slam från Bromma respektive Henriksdals reningsverk och med en giva av 22 kg P/ha.	24
Figur 10. Anrikningstakten för volfram i mark mätt i antal år vid gödsling med slam från Bromma respektive Henriksdals reningsverk och med en giva av 22 kg P/ha.	24
Tabell 1. Uppmätta halter av vismut i svenska jordar, mg/kg TS (Källor: Ericsson, 2001; Lithner och Holm, 2003)	6
Tabell 2. Uppmätta halter av vismut i sediment, mg/kg TS (Källa: Lithner och Holm, 2003)	7
Tabell 3. Uppmätta halter av vismut i stallgödsel från svin och mjölkkor samt från konstgödsel, mg/kg TS (Källa: Eriksson, 2001)	7
Tabell 4. Uptag av vismut i växter odlade på jord med ett vismutinnehåll på 4-186 mg/kg TS (Källa: Jung et al., 2002)	10
Tabell 5. Uppskattad konsumtion av vismut i USA för slutanvändning i procent för åren 2003 och 2006 (källa: Carlin, 2009b)	11
Tabell 6. Uppmätta halter av volfram i svenska jordar, mg/kg TS (Källor: Ericsson, 2001; Lithner och Holm, 2003)	16
Tabell 7. Uppmätta halter av volfram i sediment, mg/kg TS (Källa: Lithner och Holm, 2003)	16
Tabell 8. Uppmätta halter av volfram i stallgödsel från svin och mjölkkor samt från konstgödsel, mg/kg TS (Källa: Eriksson, 2001)	16
Tabell 9. Uppskattad fördelning av volfram användning inom olika områden i procent (källa: Åkerhammar et al, 2008)	20
Tabell 10. Fällningskemikaliens högsta respektive lägsta uppmätta värde för vismut och volfram samt det möjliga bidraget till totalmängden av volfram och vismut i slam fördelat på Bromma respektive Henriksdals reningsverk	25
Tabell 11. Beräkning av mängd volfram emitterad av fordonstrafik och som bortforslas med trafikdagvattnet inom Stockholm Stad. Baserad på Klints undersökning från 2001, genomförd utifrån 1998 års fordonsstatistik från Gatu- och fastighetskontoret, och med en emissionfaktor på 15 µg/fordonskilometer (Johansson et al., 2008)	27

Använda termer

CIS –	Commonwealth of Independent States, Består av Ryssland, Vitryssland, Armenien, Azerbajdzjan, Georgien, Kazakstan, Kirgizistan, Moldavien, Tadzjikistan, Turkmenistan, Ukraina, Uzbekistan
Fördubblingstakt –	den tid det tar för ett ämne att uppnå dubbla den ursprungliga koncentrationen.
Klosettwater –	Termen används här i den definition som fastställts av REVAQs styrgrupp. Klosettwater är det uppsamlade water som normalt uppstår i en sluten tank och som enbart används för uppsamling av urin och fekalier med tillhörande snålspolande spolwater.
LC ₅₀ –	Letal koncentration ₅₀ , Värdet beskriver den koncentration där 50 procent av försöksdjuren dör.
LD ₅₀ –	Letal dos ₅₀ , Värdet beskriver den dos där 50 procent av försöksdjuren dör.
MTU –	metric ton unit – Amerikanskt mått som används vid handel med metaller, 1 MTU motsvara 1 ton malm innehållande 1 procent metall (10 kg).
PM ₁ –	Particulate Matter 1, Luftens innehåll av partiklar med en storlek mindre än 1µm
PM ₁₀ –	Particulate Matter 10, Luftens innehåll av partiklar med en storlek mindre än 10µm (0,01 mm)
TS –	Torrsubstans
USD –	US dollar

1 Inledning

Varje år bildas cirka 70 000 ton slam vid Stockholm Vattens två reningsverk, Henriksdal och Bromma. Det slam som produceras används idag huvudsakligen som täckmaterial vid Aitik koppargruvan samt vid gruvorna vid Maurleden och Kristineberg (Stockholm vatten, Miljörapport 2008). Slam innehåller näringsämnen kväve och fosfor men också många oönskade ämnen såsom metaller, inte minst har en diskussion om kadmium pågått under många år. Det slam som idag produceras vid Stockholm Vattens reningsverk klarar med god marginal nuvarande lagstiftningens krav för att få användas som gödningsmedel på åkermark. Tidigare har tveksamheter funnits från bland annat livsmedelsindustrin, lantbrukare och dagligvaruhandel till att använda renings slam på åkermark som gödningsmedel. På grund av dessa tveksamheter har det ansetts som viktigt att slamproducenter och potentiella användare etablerar en diskussion.

För att möta dessa tveksamheter och skapa förutsättningar för ett samförstånd mellan lantbrukare, livsmedelsindustri, dagligvaruhandel och reningsverken startades projektet ReVAQ, där parterna tillsammans har tagit fram ett system för att kvalitetssäkra avloppsslam. Projektet har lett fram till ett certifikatsystem, REVAQ, vilket är en kvalitetsstämpel på avloppsslam. Idag, 2009, är efterfrågan på kvalitetscertifierat slam högre än utbudet (Muntlig info, Ragnar Lagerqvist, 2009). Den 20 april 2009 var 14 reningsverk REVAQ-certifierade och bland dem fanns Bromma reningsverk (Svenskt Vatten, 2009, Internet) och Henriksdals reningsverk har senare under 2009 erhållit sitt REVAQ-certifikat (Muntlig info, Agneta Bergström, 2009-06-04).

Stockholm Vatten strävar efter att certifiera båda sina reningsverk för att ta ansvar för sin del i uppfyllandet av de nationella miljömålen och då mer specifikt delmålet:

”senast år 2015 skall minst 60 procent av fosforföreningarna i avlopp återföras till produktiv mark, varav minst hälften bör återföras till åkermark.” (Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp, Naturvårdsverket, 2002)

Det nationella målet har även skrivits in i Stockholm stads miljöprogram och i stadens avfallsplan där målet för staden är:

- *”andelen fosforföreningar i avlopp som återförs till produktiv mark/åkermark ökar i den takt som krävs för att avfallsplanens mål uppnås.” (Stockholm stads miljöprogram 2008-2011)*
- *”Senast år 2015 skall minst 60 % av fosforföreningarna i avlopp återföras till produktiv mark, varav minst hälften bör återföras till åkermark.” (Renhållningsordning för Stockholms kommun 2008-2012)*

Återföringen av fosfor genom slamgödning syftar till att sluta kretsloppet och är nödvändig för att minska brytningen av fosfor till produktionen av konstgödsel. Den brytningsvärda fosfor är en ändlig resurs och det är därför angeläget att nå en bättre fosforhushållning och därmed är det ett slöseri med resurser när fosforinnehållande avloppsslam hanterats som avfall. En hantering som därmed kan anses vara oförenlig med en hållbar samhällsutveckling.

För att slam ska uppnå REVAQ-certifiering finns i certifieringsreglerna krav på att en åtgärdsplan ska tas fram för de metaller som vid slamspridning får en fördubblingstakt i mark som är kortare än 500 år. Denna uppsats har genomförts som en del i Stockholm Vattens REVAQ-arbete och kommer beröra metallerna vismut och volfram. Detta då vismut har en fördubblingstakt över 500 år vid slamspridning med slam från båda Stockholms vattens reningsverk, Bromma och Henriksdal medan volfram har en för hög fördubblingstakt vid användning av slam från Henriksdals reningsverk.

1.1 Syfte/mål

Det övergripande syftet med denna undersökning har varit att genomföra en riskutvärdering av de miljö- och hälsoeffekter som kan vara knutna till vismut och volfram i slam. Därtill har syftet varit att undersöka vilka produkttyper metallerna används i och utifrån användning av dessa produkter bedöma möjligheter till att minska slammets framtida innehåll av volfram och vismut samt att kartlägga eventuella punktkällor i upptagningsområdena för Stockholm Vattens två reningsverk Bromma och Henriksdal.

För att upp nå detta har följande delmoment genomförts:

- Kunskapsöversyn av miljö- och hälsoeffekter orsakade av volfram och vismut
- Sammanställning av resultat från mätningar i slam av volfram och vismut från Henriksdals respektive Bromma reningsverk.
- Kunskapsöversyn av möjliga källor till förorening av slammet innehållande volfram och vismut
- Bedömning av förutsättningar för att på sikt reducera halterna av ämnena i slammet

1.2 Källor/ Källdiskussion

Föreliggande arbete har till stor del genomförts som en litteraturstudie. Syftet med litteraturstudien har varit att insamla data för att kunna sammanställa användningsområden, bakgrundshalter samt ekotoxikologiska och toxikologiska risker med volfram och vismut. Vid denna litteratursökning har flera olika databaser genomskotts såsom Web of Science, Medline Pubmed, Sciencedirekt Elsevier, SpringerLink, Google Scholar, etc.

Det material som använts har när det handlar om bakgrundshalter samt de toxikologiska och ekotoxikologiska delarna varit referee-granskade artiklar eller böcker. Till uppsatsens delar om användningsområden för respektive metall har till viss del källor använts som inte varit av vetenskaplig karaktär men har ändå bedömts som användbara då det handlar om branschskrifter och därmed tillförlitliga källor för uppgiften.

Analyserna av halterna i slam och i fällningskemikalien har utförts av Stockholm vattens eget laboratorium eller av ALS Scandinavia alternativt Eurofins Environment på beställning av Stockholm Vatten. I alla former av kemiska analyser finns en viss felmarginal på grund av samplings- och analysfel. Felmarginalen i dessa analyser har för uppgiften och med tanke på mängden analyser som presenteras bedömts sakna större inverkan på det presenterade material.

Beräkningen av volframemissioner från trafiken har beräknats genom en kombination av flera källor, dels två olika vetenskapliga undersökningar samt kombinerats med den hydrologiska budgeten för Stockholm från 2007 (Bilaga 1). Stockholms hydrologiska budget tas fram årligen av Stockholm Vatten utifrån nederbörd och tillrinningsytor, producerad mängd dricksvatten samt producerad mängd avloppsvatten.

2 Bakgrund

Debatten angående slamanvändning kom igång ordentligt i slutet av 1900-talet och pågår ännu idag (Se Jarlöv et al., 2009; Pettersson G, 2009; Finnson A et al., 2009). De svenska bönderna såg då negativt på den dåvarande regeringens policy om att öka spridningen av slam på åkermark. Den negativa inställningen kom av jordbrukets fruktan över att slamspridning skulle kunna riskera den svenska matens kvalitetsstämpel. Böndernas tvekan av att öka användningen av slam i jordbruket kan därmed anses som en operationalisering av försiktighetsprincipen. Kraven från bönderna på höjd kvalitetskontroll före spridning ledde fram till att ett frivilligt avtal slöts under 1994 mellan Statens Naturvårdsverk, Lantbrukarnas Riksorganisation och Svenskt vatten- och avloppsverksförning (idag Svenskt vatten), den så kallade slamöverenskommelsen. Slamöverenskommelsen garanterade att det slam som skulle spridas på åkrarna skulle uppfylla lagstiftningens krav samtidigt som reningsverken åtog sig att kontinuerligt arbeta för en bättre slamkvalitet. Därtill infördes en spårbarhetskontroll för att säkerhetsställa att det fanns en kontroll över på vilka skiften som slam spreds. Trots detta arbete avtog inte debatten och 1999 rekommenderade därför LRF sina medlemmar att helt sluta använda slam på sina åkrar.

Som en förlängning av den frivilliga slamöverenskommelsen från 1994 föddes projektet ReVAQ – Ren växtnäring från avlopp, ett samarbetsprojekt mellan kommunala avloppsreningsverk, livsmedelsindustri, miljöorganisationer, konsumenter och handel (Ljung, 2003). Projektet startades i januari 2003 i syfte att genom kvalitetssäkring av VA-verkens arbete få ett slam som höll en tillräckligt hög kvalitet för att accepteras i jordbruket (Kärman et al., 2007). Syftet med projekt ReVAQ var enligt projektets policydokument *”att klarlägga om användningen av de vattenburna avloppssystemen kan utvecklas så att slam från dessa system kan användas på odlad mark i ett hållbart perspektiv i enlighet med de nationella miljömålen”* (Kärman et al., 2007). ReVAQ-projektet innebar en uppbyggnad av ett långsiktigt kvalitetskontrollarbete för avloppsslamm och ledde fram till det certifieringssystem, med samma namn, som idag finns för slam.

Den gällande lagstiftningen för användning av avloppsslam i jordbruk är baserad på EG-direktiv (86/278/EEG) om skydd för miljön, särskilt marken. Utöver EG-direktivet reglerar Naturvårdsverkets föreskrift 1994:2 hur slamanvändningen ska ske på jordbruksmark i Sverige. Under 2002 presenterade Naturvårdsverket *”Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp”* i rapporten presenterades ett förslag till en ny slamförordning med bland annat det tänkta delmålet att *”halterna av grundämnen i jordbruksmark, med undantag av essentiella ämnen, inte fördubblas i högre takt än per 500 år senast år 2025. Tillförda grundämnen vilka medför en fördubblingstid kortare än 500 år föreslås övervakas eller regleras.”* (Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp, Naturvårdsverket, 2002).

Idag, 2009, anser LRF att den bästa vägen för slamanvändning i jordbruket är via REVAQ-certifiering av slam och de rekommenderar idag att endast använda slam från certifierade verk på åkermark (LRF, 2009, Internet). Slam från de certifierade verken är också det enda slam som Svenskt vatten, LRF, Lantmännen lantbruk och dagligvaruhandeln accepterar vid spridning på mark där livsmedels- eller foderråvaror produceras (Svenskt vatten, 2009).

Ett av de långsiktiga målen inom certifieringssystemet REVAQ är att innehållet av metaller och oönskade organiska ämnen i inkommande avloppsvatten inte skall överstiga det i klosettvaatten¹. Slamproducenten, det vill säga reningsverken, skall därför mäta samtliga de element som anges i Naturvårdverkets rapport ”Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda” (Eriksson, 2001). Därtill bör halter av icke-essentiella metaller i jordbruksmarken inte öka långsiktigt utan balans skall råda mellan bort- och tillförsel. Det uttalade första delmålet innebär att ackumuleringshastigheten av dessa metaller, senast år 2025, ej överstiger 0,2 procent per år. De metaller som överstiger 0,2 procent i anrikningstakt, det vill säga har en fördubblingstakt kortare än 500 år, skall prioriteras i en åtgärdsplanering (Svenskt Vatten, 2008).

Stockholm vatten har två reningsverk Bromma reningsverk och Henriksdals reningsverk. Henriksdal hade 2008 801 000 personekvivalenter anslutna och Bromma hade 210 000 personekvivalenter anslutna (Stockholm vatten, Miljörapport 2008). För Bromma reningsverk var halterna i slammet av guld, silver, koppar, kvicksilver och vismut för höga för att klara gränsen på en fördubblingstid högre än 500 år. Henriksdals reningsverk hade för hög fördubblingshastighet för guld, silver, koppar, kvicksilver, vismut och volfram.

Vismut blev därmed enligt reglerna i certifieringssystemet REVAQ prioriterade metaller för både Bromma och Henriksdals reningsverk. Vismuthalten i slam från Bromma reningsverk uppgick under 2008 till 3,1 mg/kg TS. Normalhalten i svenska jordar anses vara 0,16 mg/kg TS (Eriksson, 2001) vilket ger en fördubblingshastigheten vid slamgödning på 264 år. För Henriksdals reningsverk uppgick vismuthalten till 4,6 mg/kg TS och fördubblingshastigheten vid slamgödning var 183 år. Även volfram blev en prioriterad metall för Henriksdals reningsverk halten i slam uppgick till 16 mg/kg TS. Normalhalten i svenska jordar anses vara 1,3 mg/kg TS (Eriksson, 2001) och fördubblingshastigheten vid slamgödning uppgick till 427 år. För Bromma reningsverk blev volfram inte en enligt REVAQ reglerna prioriterad metall då fördubblingshastigheten var lägre än gränsen på 500 år. Volframhalten i slam uppgick till 10,9 mg/kg TS och fördubblingshastigheten var 610 år.

¹ Se definition under Använda termer

3 Litteratursammanställning om vismut

I kapitel tre följer en sammanställning av insamlad litteratur kring vismut. Sammanställningen börjar med en kort beskrivning av ämnets historia och var metallen bryts i världen följt av metallens kemiska egenskaper, dess bakgrundshalter i miljön och dess effekter på människa, djur och växter

3.1 Ämneshistoria

Vismut (Bi) var som grundämne tidigt känt, både i Europa och i Sydamerika av inkabefolkningen, men förväxlades förr ofta med tenn och bly. Namnet vismut har en svårtolkad betydelse, ordet kan härledas till Tyskland och ordet wismuth men ursprunget till namnet har diskuterats då ämnet mellan 1500-1700-tal förekommer i litteraturen med flera olika stavningar. En tänkbar gissning kan vara att namnet kommer av tyskans *weiße masse* - vit massa (Nordisk Familjebok, 1921). Georgius Agricola anses ofta vara den som var första att, i sin bok "De Natura Fossilium", beskriva ämnet vismut (Nordisk Familjebok, 1921). Ett tidigt användningsområde för vismut var i mediciner och sminker där det under 1500- och 1600-tal ofta tillsätts i form av vismutsalter (Chemical elements, 2009, Internet).

3.2 Förekomst och utvinning av vismut

Vismut förekommer i naturen i ren metallform men mer vanligt som en beståndsdel i mineraler. De viktigaste mineralerna för framställning av ren vismutmetall anses vara vismutglans (Bi_2S_3) och vismit (Bi_2O_3). Båda förekommer ofta i små mängder i andra basmetallmalmer såsom bly, koppar och tennmalmer (Jayasinghe et al, 2004; Lagneborg och Waltersson, 2004). Vismut framställs därav ofta som en biprodukt i samband med extrahering av koppar och bly (Jayasinghe et al, 2004).

Produktionen av vismut i världen har ökat under 1900-talet och uppgick år 2007 till cirka 5300 ton (Brown et al., 2009) att jämföra med de ca 4000 som producerades under 1997 (Randahl et al., 1997). Kina, Mexico och Peru var 2007 de tre största producerande länderna av vismut som stod för 79 procent av all produktionen (Brown et al., 2009). I Europa förekom år 2007 produktion i två länder, Rumänien och Bulgarien, som vardera svarade för en produktion av 40 ton vismut. Europas produktion på 80 ton sammantaget motsvarar 1,5 procent av den totala produktionen i världen (Brown et al., 2009). Återvinning av vismutmetall har hittills bara skett i en mycket begränsad omfattning (Carlin, 2009a).

3.3 Kemiska egenskaper

Vismut finns i periodiska systemets grupp 15 tillsammans med antimon, arsenik, kväve och fosfor. Vismut är det tyngsta naturligt förekommande grundämnet, den mest diamagnetiska² av alla metaller och har en för metaller hög resistivitet, låg smältpunkt (271° C) och låg termisk konduktivitet (Randahl et al., 1997; Sadler et al., 1999).

Vismut förekommer i flera olika föreningar oftast med valenstalen +III eller +V. I de vismutföreningar som antas kunna ha en biologisk betydelse har vismut oftast valenstalet +III (Randahl et al., 1997). I marken förekommer vismut troligen oftast som BiO⁺ och mobiliteten i mark anses låg vid både reducerade och oxiderade förhållanden (Randahl et al., 1997). Vismut anses ha en viss förmåga att bilda metallorganiska föreningar (Lithner och Holm, 2003).

I vatten är halterna av vismut normalt låga, oftast lägre än 0,02 µg/l i regnvatten och mellan 0,02-0,04 µg/l i havsvatten (Randahl et al., 1997). Vismut tillsammans med järn, mangan, aluminium, kobolt, bly, tenn, kvicksilver, krom, indium, hafnium, torium, titan samt de sällsynta jordartsmetallerna klassas i marina miljöer som partikelreaktiva element (Sternbeck och Östlund, 1999; Lithner och Holm, 2003). Vismut anses därför ha en stark benägenhet att bindas till sedimentterande partiklar och har därmed bedömts få en kort uppehållstid i vatten (Sternbeck och Östlund, 1999; Lithner och Holm, 2003).

3.4 Bakgrundshalter i miljön

Vismut förekommer i jordskorpan med en medelhalt av 0,2 mg/kg och kan i olika geologiska bildningar variera mellan 0,1 mg/kg (kol) till 3 mg/kg (sandsten) (Randahl et al., 1997). Mediankoncentrationen i svensk mark har uppgetts till 0,08 mg/kg (Sternbeck och Östlund, 1999). Halter av vismut har uppmätts i olika svenska jordmåner vilket redovisas i Tabell 1 nedan. Andra mätningar i världen har visat att vismuthalten varierar i jord. I Kanada har halter av vismut i ytskiktet av trädgårdsjord uppmätts till 1,33 - 1,52 mg/kg och värden upp till 10 mg/kg har konstaterats i järnrika jordar (Randahl et al., 1997). I Skottland har halter på 0,13 - 0,42 mg/kg uppmätts beroende av jordart och jordmån (Randahl et al., 1997).

Tabell 1. Uppmätta halter av vismut i svenska jordar, mg/kg TS (Källor: Ericsson, 2001; Lithner och Holm, 2003)

	Median	Medel	Min	Max	Antal prov
Matjord	0,12	0,16	0,03	0,47	25
Alv	0,12	0,15	0,01	0,44	25
Mår, S. Sverige		0,33			
Mår, N. Sverige		0,24			

Upptaget av vismut i ätliga växter på ej kontaminerad mark anses vanligen vara mindre än 0,06 mg/kg TS men upptaget av vismut är även lågt vid odling på kontaminerade mark (Jung et al., 2002; Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005). Vid mätningar på 16 ej kontaminerade platser i Japan uppmättes vismut till ett medelvärde på 0,007 mg/kg TS i vilda växter och medelvärdet i marken uppmättes till 0,32 mg/kg (Harada och Hatanaka, 1998). Den högsta uppmätta halten av vismut i vilda växter var 0,038 mg/kg TS, då uppmättes vismuthalten i jord på den provpunkten till 3,86 mg/kg (Harada och Hatanaka, 1998). Andra mätningar i grönsaker och specerier har visat halter under 0,080 mg/kg (Randahl et al., 1997).

² Typ av magnetism. En ämnesegenskap som innebär att ämnet fränstöts från en befintlig stark magnetpol (Nordisk Familjebok, 1921)

Vismut har också analyserats i sediment i svenska sjöarna och Östersjön, proverna togs mellan 1988-91 och redovisas nedan i Tabell 2. Undersökningen visade på en ökande halt i ytsediment i förhållande till djupsediment vilket antas kunna beror på långtransporterade elementära luftföroreningar (Lithner och Holm, 2003). Halter i sötvatten anses som högst vara 20 µg/l och under 1 µg/l i saltvatten (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005).

Tabell 2. Uppmätta halter av vismut i sediment, mg/kg TS (Källa: Lithner och Holm, 2003)

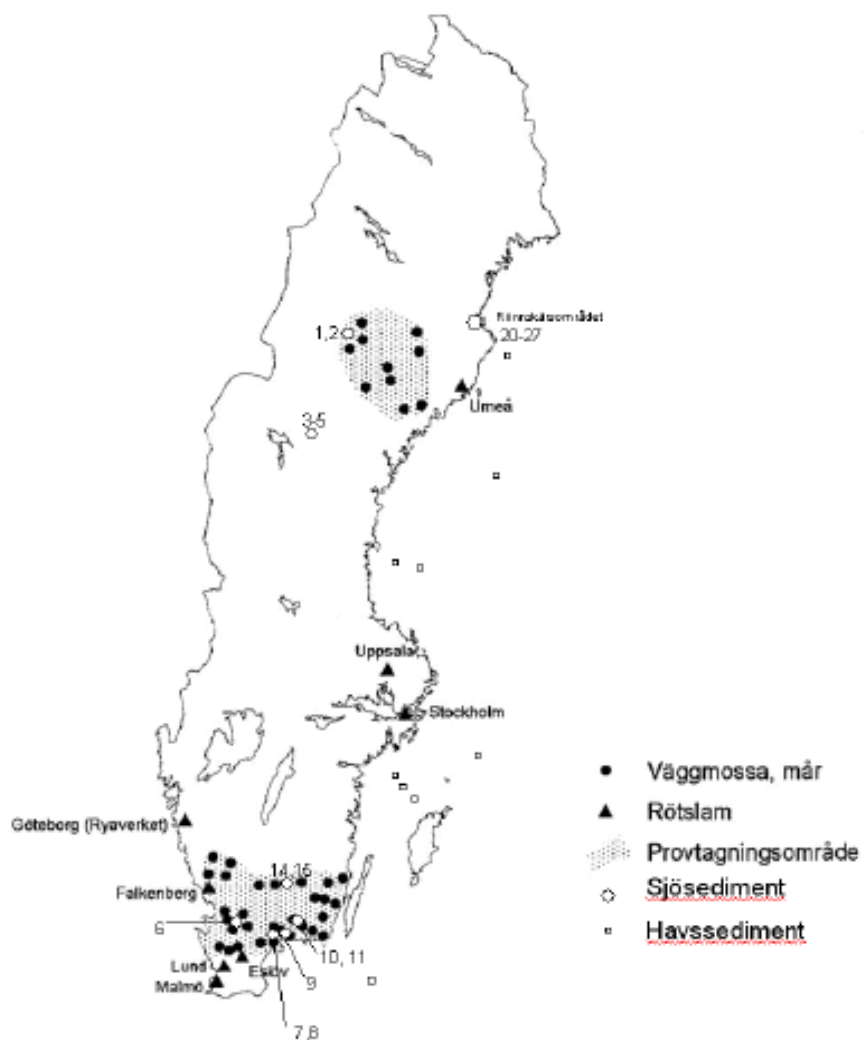
	Vismut (mg/kg TS)
Ytsediment, Insjöar södra Sverige	1,0
Djupsediment, Insjöar södra Sverige	0,45
Ytsediment, Insjöar norra Sverige	0,34
Djupsediment, Insjöar norra Sverige	0,18
Ytsediment, Östersjön	0,57
Djupsediment, Östersjön	0,40
Ytsediment, Bottenhavet	0,62
Ytsediment, Bottenviken	4,33

I gödsel har mätningar genomförts av vismutinnehåll både på svinggödsel, på gödsel från mjölkcor och i konstgödsel (Tabell 3). Dock har det i undersökningen påpekats att halten i gödsel från djur varierar beroende på foderslag, djurslag och hur själva produktionen sker. Därtill påpekades att antalet prover som genomförts var få på stallgödsel, fyra analyser per gödselslag, och att endast ett fåtal av konstgödselprodukter som fanns i handeln har analyserats (Eriksson, 2001).

Tabell 3. Uppmätta halter av vismut i stallgödsel från svin och mjölkcor samt från konstgödsel, mg/kg TS (Källa: Eriksson, 2001)

	Medel	Min	Max
Flytgödsel svin	0,015	0,008	0,024
Fastgödsel svin	0,013	0,005	0,020
Flytgödsel mjölkcor	0,010	0,006	0,014
NPK-S	0,003		
P20	0,060		

Analyser av väggmossa används som en indikator för hur tungmetaller sprids via luft och ge ett relativt mått på tungmetallnedfallet beroende på att halten i mossa anses representera ett genomsnitt för de tre senaste åren och speglar både depositionen från nederbörd och torrdeposition (Johansson och Burman, 2006). I Sverige har halterna av vismut i väggmossa analyserats för prover tagna 1995 dels i södra Sverige, 30 prover, och dels i norra Sverige, 10 prover (Figur 1). Vismuthalterna uppmäts för området i södra Sverige till 0,073 mg/kg TS och i norra Sverige till 0,043 mg/kg TS (Lithner och Holm, 2003). Andra mätningar har i stadsluft visat på vismutvärden på mellan 1-66 ng/m³ med motsvarande värden för landsbygd var mellan 0,1-0,6 ng/m³ (Randahl et al., 1997).



Figur 1. Provtagningslokaler för rötslam, mår, mossa, sjösediment och havssediment använda i Lithner och Holms undersökning från 2003 (Källa: Lithner och Holm, 2003).

3.5 Toxicitet

De flesta vismutföreningar anses ha en låg löslighet i vatten vilket gör att toxiska nivåer i vatten inte kan uppnås (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005). Det normala dagliga intaget av vismut via föda har för människa bedömts till mellan 5-20 µg/dygn (Randahl et al., 1997). Relationen mellan vismutintag och bioackumulation i köttdjur är inte känd, dock har ingen bioackumulation av vismut konstaterats i hund eller råtta (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005). Upptaget av vismut via magtarmkanalen anses vara mycket lågt och är antagligen begränsat av vismuts benägenhet att bilda olösliga salter i sura miljöer (Slikkerveer et al., 1995; Randahl et al., 1997). Mindre än 1 procent av given oral dos av flera olika typer av vismutföreningar absorberas av kroppen (Slikkerveer et al., 1995).

Vid försök kring intag av kolloidalt vismutcitrat nåddes maximum av vismutnivåerna i blodet efter 30-60 minuter (Tillman et al., 1996; Randahl et al., 1997). Blod från människa har analyserats från 28 normalexponerade försöksindivider. Analysvärdena varierade från icke detekterbara värden upp till 13 µg/kg våtvikt. Normalhalten i blod ansågs vara under 10 µg/l (Randahl et al., 1997). De högsta halterna av vismut hos människa har påvisats i njure och därefter i lever (Randahl et al., 1997). Utsöndring av upptaget vismut sker huvudsakligen via urinen (Randahl et al., 1997).

Vid användning av vismut dels i tidigare använda farmaceutiska produkter för behandling av syfilis och dels i användning av vismutpreparat mot magtarmsbesvär har hälsoeffekter hos människa i vissa sammanhang kunna konstateras. I huvuddelen av de fall där en toxisk verkan av vismut konstaterats har symptom uppstått vid en konsumtion överstigande 10 g vismut per dag under en period mellan 2 till 20 år (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005).

LD₅₀ för tio olika lösliga organiska vismutföreningar som tidigare har använts som läkemedel och givits via injektion har konstaterats till mellan 13-182 mg/kg (Randahl et al., 1997). Vismutsubcitrat anses vara den av vanligt förekommande vismutföreningar som har högst biotillgänglighet. För råtta har histopatologiska diagnoser visat på förgiftning vid en oral dos av 314 mg/kg kroppsvikt (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005). Vid oralt intag av vismut finns några kända fall av encefalopatiska effekter, till exempel dåligt minne och psykotiska störningar. Dessa har huvudsakligen konstaterats vid intag av höga doser lipofila³ vismutsalter, speciellt vismutsubgallat eller vismutsubnitrat, effekterna har dock i flera fall varit reversibla (Randahl et al., 1997). Från 1930-talet rapporteras dock 22 dödsfall som en följd av vismutbehandling mot syfilis (Randahl et al. 1997). Någon fördröjd effekt av vismutintag, det vill säga att toxiska effekter skulle uppträda efter en viss tid, har inte konstaterats och vismut anses inte heller vara cancerogent (Randahl et al., 1997; Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005).

Vismutoxyklorid, som används som färgämne i kosmetika till exempel i läppstift och nagellack, har i råtta uppmätt LD₅₀ på 21,5 g/kg kroppsvikt och i mus 37,5 g/kg kroppsvikt medan cancerstudier av samma ämne i doser på 1, 2 och 5 procent vid födoingtag inte har visat ge ökad cancerrisk (Randahl et al., 1997).

³ Fettlösliga

3.6 Gränsvärden

I Sverige finns idag inget gränsvärde för vismut eller vismutföreningar i Arbetsmiljöverkets föreskrifter om hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar (AFS 2005:17).

I blod har ett gränsvärde för farmaceutiska användning föreslagits till 50 µg/l då den undre gränsen för påvisad toxicitet bedömts vara cirka 100 µg/l, gränsvärdet har dock ifrågasatts av annan forskning på grund av brister i dataunderlaget (Randahl et al., 1997).

För djurföda har FAO tagit fram ett rekommenderat maxinnehåll på 1000 mg/kg vismut i djurföda (FAO, 1998). Någon förklaring till val av denna gräns har ej gått att finna under denna studie.

National Research Council - Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals tog 2005 fram värden för maximalt tolerabelt intag för djur där man fastslog att gris tolererar en dos på 333 mg/kg kroppsvikt av ett dagligt intag av vismutsubnitrat samt att kyckling tål en diet på 1000 mg/kg vismut av vismuttrioxid (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005).

3.7 Ekotoxicitet

Undersökningar av växter på kontaminerade jordar vid gamla gruvor och smältverk i England visade att även vid förhöjda halter av vismut i mark, upp till 1647 mg/kg jord, var upptaget i betesgräs så lågt som 0,07 mg/kg TS (Li och Thornton, 1993). Samma studie visade också på ett samband mellan pH och betesgräsets upptag av vismut, då pH höjdes i provet från 5 till 8 steg halten vismut från 0,01 mg/kg till 0,21 mg/kg i betesgräs (Li och Thornton, 1993). I försök med jordar från södra Ontario i USA har vismuthagel tillförts jordprov och ett upptag av vismut i jordarna kunde då konstateras (Fahey et al., 2008). Den förhöjda halten i jordproverna kunde dock inte korreleras mot upptaget av vismut i växter. De plantor med starr och kvarnven som växt på provjordarna uppvisade inga förhöjda vismuthalter (Fahey et al., 2008). Detta antogs i undersökningen bero på att vismut i mycket låg grad övergår i vattenlösliga föreningar (Fahey et al., 2008). Halter av vismut i undersökta växter från kontaminerade marker har ytterst sällan visat på värden högre än 0,2 mg/kg TS (Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005).

Studier av vismutkontaminerade jordar i Korea har även de visat att det inte går att se någon direkt korrelation mellan halterna i jord och upptaget av vismut i växter (Jung et al., 2002). Däremot konstaterades i undersökningen att vismuthalterna i växternas olika delar varierade, där halterna i växters löv var högre än halterna i säd eller frukt (Jung et al., 2002). Högsta upptaget av vismut konstaterades i vårlök (Tabell 4). Vid bevattning av växter med ett vismuthaltigt vatten har en toxisk dos uppmätts till 27 mg/l, eventuell artskillnad framgår dock ej av undersökningen (Randahl et al., 1997; Pais och Benton Jones, 1997).

Tabell 4. Upptag av vismut i växter odlade på jord med ett vismutinnehåll på 4-186 mg/kg TS (Källa: Jung et al., 2002)

	Upptagen mängd av vismut i mg/kg TS
Vårlök	0,05 – 0,42
Sojabönans blad	0,03 – 0,13
Perillablåd ⁴	0,04 – 0,11
Bröstbär ⁵	0,01 – 0,04
Majskorn	0,01 – 0,02
Röd pepparfrukt	0,01 – 0,02

⁴ Kallas även Bladmynta

⁵ Kallas även Jujubär

3.8 Användningsområden

Vismutföreningar har under lång tid använts medicinskt på grund av antiseptiska egenskaper (Nationalencyklopedin online, 2009, Internet). Vismut och dess föreningar har ofta ansetts som den minst toxiska av tungmetallerna och har därför under senare år varit ett ämne som diskuteras som alternativ till bly i olika sammanhang ex. som fiskesänken, TBT-hagel⁶, eller som ersättning av bly vid fogning av rörledningar (Randahl et al., 1997).

3.8.1 Industriell användning

Enligt SPIN⁷, det nordiska produktregistret, importerades till Sverige under 2007 vismut i tre olika kemiska sammansättningar, vismutoxid, vismutvanadate och vismutnaftenat. Av vismutoxid importerades 54 ton av vilka 14 ton användes inom tillverkning av pyroteknik/sprängmedel och resterande 40 ton till elektronik (SPIN, 2009, Internet). Vismutvanadate som används som färgpigment importerades i en mängd om 113 ton och av vismutnaftenat importerades 61 ton som används i olika typer av smörjmedel (SPIN, 2009, Internet).

I USA har användningen av vismut uppskattats per industrisektor där det största användningsområdet finns inom galvanisering och metallgjutningen (Tabell 5). Det amerikanska statliga institutet USGS⁸ har 2003 och 2006 gjort bedömningen att det finns ett ökat behov av vismut i världen på 3-5 procent/år (George, 2003; Carlin 2007). Behovet antas kunna öka ytterligare kanske med så mycket som 25 procent om vismut används istället för bly i lödningar, pigment, smörjmedel och hagel (Carlin, 2009a). Om vismut skulle användas för att ersätta allt bly som användes i Sverige bara i hagel bedömdes 1997 att världproduktionen av vismut skulle behöva öka med 5-20 procent (Randahl et al., 1997). Den ökade efterfrågan av vismut har kunna noteras på världsmarknadspriserna där priset har stigit under senare år. Priset för vismut år 2006 låg på 11,14 USD per kilo en ökning med över 29 procent jämfört med 2005 (Carlin, 2007). Under 2007 och 2008 varierade priset mellan 15,35 USD per kilo till 41,48 USD per kilo (Brown et al., 2009).

Tabell 5. Uppskattad konsumtion av vismut i USA för slutanvändning i procent för åren 2003 och 2006 (källa: Carlin, 2009b)

Användningsområde	2003	2006
Metallgjutning och galvanisering	39 %	45 %
Legeringar, lödningar, ammunition	31 %	29 %
Kemikalier och mediciner	29 %	25 %
Övrigt (Forskning)	1 %	1 %

Ett annat område där vismutanvändningen kan komma att bli aktuellt är som ersättning för bly i lödningar i elektroniska produkter. Detta beror bland annat på ett EU krav som trädde i kraft i juli 2006 om blyfria lödningar i produkter avsedda för privatkonsumenter. De flesta europeiska elektronikföretag har dock huvudsakligen valt att inte använda vismutlödning då detta skulle ställt krav på en större förändring av maskinparken (ELFNET, 2007). I Japan används dock vismut i lödningar och eventuellt kan europeiska industrier på sikt komma att följa efter på grund av lägre energibehov vid smältning av lödmaterialet (ELFNET, 2007).

⁶ TBT=*Tin-Bismuth-Tungsten*, Legering av Tenn-Vismut-Volfram som används till blyfri ammunition. Graden av de olika metallernas procentuella andel kan variera.

⁷ Substances in Preparations in Nordic Countries

⁸ US Geological Survey

Vismut används också i pyroteknik för att ge en sprakande effekt på den pyrotekniska produkten och har i många fall ersatt det bly som tidigare användes i produkten (Plast- och Kemiföretagen). Bly har helt urfasat från pyrotekniska produkter riktade till konsumenter (Muntlig Info, Sven-Ola Bengtsson, 2009-06-08) vilket innebär att delar av det tidigare behovet av bly nu ersatts av vismut. Därtill har försäljningen av så kallade ”crackling-balls” tilltagit efter förbudet mot smällare (Muntlig info, Sven-Ola Bengtsson, 2009-06-08). Men vismut stod år 2008 för endast 0,004 procent (177 kg) av den totala kemikalieimporten för Linders Fyrverkeri, vilket beror på att de ej använder vismut för sina crackling effekter (Muntlig info, Sven-Ola Bengtsson, 2009-06-08). Ifall detta även gäller de andra importörerna av pyroteknik riktad till allmänheten kunde Sven-Ola dock ej bedöma.

3.8.2 Användning i medicin & kosmetika

Vismut har sedan medeltiden använts i mediciner för olika typer av behandlingar. Under slutet av 1800-talet började användningen av vismut i syfilismediciner, en behandlingsmetod som senare ersattes av penicillin som behandlingsmetod. Idag används vismut huvudsakligen vid behandling mot *Helicobacter pylori*, den bakterie som konstaterats orsakar magsår men också som lugnande för oroliga magar i form av Pepto-Bismol eller för att motverka turistdiarré i form av De-Nol. Inget läkemedel innehållande vismut kunde vid sökning i FASS under april och maj 2009 hittas som var godkänt för behandling av människa. För djur fanns en godkänd produkt vilken används för att förhindra juverinflammationer hos kor under sintid (Fass, 2009, Internet).

Vismut används i smink i form av vismutkloridoxid (BiClO) i syfte att ge en skimrande yta. Användningen av vismut i produktgruppen kemikalier, kosmetika och mediciner ökade med 121 procent mellan 2006 och 2007 (Carlin, 2009a). Tillsynsmyndigheten för kosmetika och hygienprodukter i Sverige är Läkemedelsverket, samtliga produkter som säljs till konsument eller används yrkesmässigt ska registreras i Läkemedelsverkets register. Enligt Gunnar Guzikovski (muntlig info., 2009) på Läkemedelsverkets enhet för kosmetika och hygienprodukter finns dock inte uppgifter om vilka kemikalier eller vilka mängder som produkterna innehåller i registret. Detta beror enligt Gunnar huvudsakligen på att det i EU:s kosmetikadirektiv (76/768/EEG) inte finns stöd för att begära detta av kosmetikaproducenterna. Undersökningar har dock beräknat försäljningsmängden av smink i Sverige till ungefär 340 ton 2002 (Läkemedelsverket, 2004). Funktionsgrupper i smink, bland annat pigment är bedömt att utgöra <1-4 procent av produktens totala innehåll (Läkemedelsverket, 2004).

Gunnar Guzikovski (muntlig info, 2009) berättade även att en ökning av frågor till Läkemedelsverket om vismut skett under de senaste åren och att detta kan bero på en ökad användning av så kallat mineralsmink i vilket vismutkloridoxid ofta är en av ingredienserna. Det finns också en diskussion bland sminkanvändare på internet om att vismutkloridoxid kan ge hudirritationer och vissa sminkproducenter har valt att marknadsföra sminkprodukter som vismutfria (Mineral Essence, 2009, Internet; BodyDeLite, 2009, Internet).

3.8.3 Restprodukt vid förbränning

Vismut förekommer i kol, olja och bibränsle. Enligt en svensk undersökning hamnar årligen 0,7 ton vismut i aska vid kolförbränning och mellan 0,02-7 ton/år vid oljeförbränning (Sternbeck och Östlund, 1999). Aska från bibränsle uppges i samma undersökning innehålla en halt på 0,08 mg/kg (Sternbeck och Östlund, 1999).

4 Litteratursammanställning om volfram

I kapitel fyra följer en sammanställning av insamlad litteratur kring volfram. Sammanställningen börjar med en kort beskrivning av ämnets historia och var metallen bryts i världen följt av metallens kemiska egenskaper, dess bakgrundshalter i miljön och dess effekter på människa, djur och växter.

4.1 Ämneshistoria

Volfram har varit känt sedan 1500-talet. Namnet volfram härstammar ursprungligen från mineralen wolframit ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) som i Sachsen ansågs försvåra produktionen av tenn vid reduktion av kassiterit (SnO_2) med hjälp av kol (Åkerhammar et al, 2008). Gruvarbetarna såg nämligen det skum som bildades på smältan orsakat av det volframhaltiga mineralet och trodde att skummet slukade tenn som en varg slukar får, därav Wolfram – Vargens fradga på svenska (Åkerhammar et al, 2008).

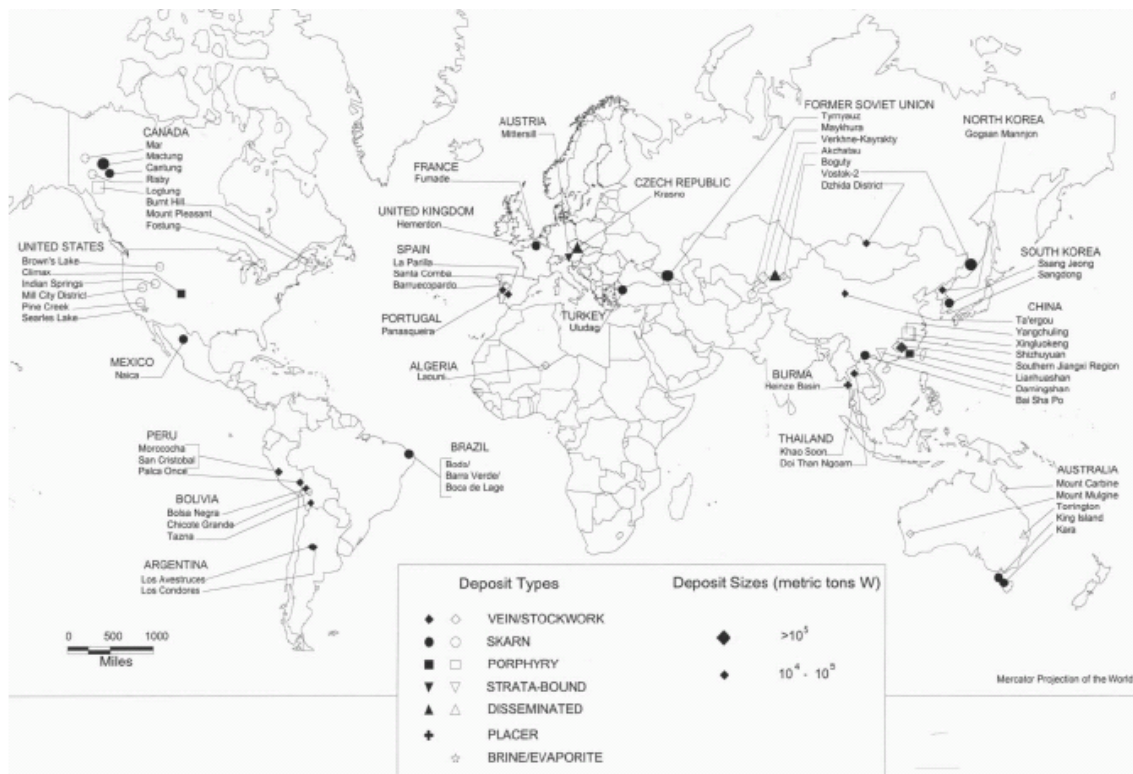
1781 upptäckte Carl Wilhelm Scheele att det ur mineralen tungsten (CaWO_4), numera kallad scheelit, gick att utvinna en ny oxid – tungstensäyra WO_3 . Scheele drog då slutsatsen att det ur oxiden skulle gå att utvinna ett nytt grundämne. Detta nya grundämne utvanns 1783 av två spanska bröderna Juan José och Fausto de Elhuyar som ger metallen namnet wolfram (Åkerhammar et al, 2008). I England, Frankrike och USA valdes dock det svenska ordet tung sten (tungsten) som namn till metallen. Ämnet började användas som legeringsämne i ståltillverkning i mitten av 1850-talet. I början av 1900-talet lanserar Osramverken i Berlin den glödtråd som i dag används till glödlampor bestående av volframkarbid som sintras med kobolt (Åkerhammar et al, 2008).

4.2 Förekomst av volfram

Volfram förekommer med en medelhalt på knappa 1,5 mg/kg i jordskorpan (Gustafsson, 2004; ATSDR⁹, 2005). Volfram förekommer aldrig naturligt i en ren metallform (Bednar et al., 2009) utan förekommer i en mängd olika föreningar såsom volframtrioxid (WO_3), volframkarbid (WC), ammoniumwolframmat ($\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{41}\text{W}_{12}$) eller som natriumwolframmat (Na_2WO_4) (ATSDR, 2005). Volfram förekommer i ett trettiotal mineraler men av dessa är det endast två som har ett kommersiellt värde, wolframit och scheelit (Åkerhammar et al, 2008). Båda dessa mineraler anses tämligen vanliga men förekommer oftast endast i mindre koncentrationer (Åkerhammar et al, 2008).

⁹ U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Några få kända ställen i Sverige har högre koncentrationer och viss brytning har förekommit bland annat vid Yxsjöbergsgruvan väster om Grängesberg (Åkerhammar et al, 2008). De mest betydande volframfyndigheterna finns i Kina och Ryssland men brytning sker och har skett på flera andra ställen i världen (Figur 2). Den största producenten i Europa år 2007 var Wolfram Bergbau- und Hüttengesellschaft som driver Mittersill-gruvan utanför Salzburg i Österrike (Åkerhammar et al, 2008). I Europa producerades drygt 2000 ton av volfram under 2007 (Brown et al., 2009). Världsproduktionen uppgick samma år till knappa 90 000 ton volfram från slig¹⁰ (Åkerhammar et al., 2008). Den i särklass största volframproducenten i världen är dock Kina som stått för ungefär 80 procent av den totala produktionen under de senaste tio åren (Sheed et al, 2009).



Figur 2. Karta över större volframfyndigheter 1986. Ofyllda symboler markerar platser där brytning ej skedde 1986 (Källa: Werner et al., 1998).

Återvinningen av volfram har uppskattats till omkring 30 procent av världsmarknaden och teoretiskt sett kan i princip allt skrot som innehåller volfram återvinnas (Åkerhammar et al, 2008). Minskad produktion av volfram sedan 2004 har lett till höjda priser på världsmarknaden, från 84 USD/mtu¹¹ 2004 till 223 USD/mtu 2005 och priset har därefter legat över 200 USD/mtu (Åkerhammar et al, 2008; Sheed et al, 2009). Volframskrot innehåller ofta andra metaller såsom kobolt, niob, tantal, titan, rhenium, koppar och nickel. Graden av volfram som återvinns från hårdmetall påverkas till viss del av priset på kobolt, då hårdmetaller ofta innehåller både kobolt och volfram, varpå ett högt pris på kobolt därmed ökar lönsamheten vid återvinning av hårdmetall (Åkerhammar et al, 2008).

¹⁰ Finkornigt koncentrat av krossad malm

¹¹ USD/mtu – US dollar/ metric ton unit

4.3 Kemiska egenskaper

Volfram ingår i det periodiska systemet i grupp 6b, tillsammans med krom och molybden. Krom är som molekyl mindre än molybden och volfram, medan de två sistnämnda har samma atom och jonradie samt nästan samma elektronegativitet (L'vov, 2001). Molybden och volfram har därav ofta antagits uppträda lika geokemiskt (Stjernman-Forsberg och Ericsson, 2002; Gustafsson, 2004).

Volfram som rent grundämne anses i stort sett vara olöslig i vatten (NTP¹², 2003). Vid utsläpp till vatten antas volframpartiklar adsorbera till suspenderat material och sedimentera (NTP, 2003). I jordar anses volframpartiklar ha en låg rörlighet beroende på en hög adsorptionsgrad vilken också ökar med sjunkande pH (NTP, 2003).

I löslig form förekommer volfram oftast i miljön som anjonen wolframat (WO_4^{2-}) men även andra anjoniska former som t.ex. thiovolframat (WS_4^{2-}) kan förekomma i anaeroba, sulfidrika miljöer (Gustafsson, 2004). I dessa former förekommer volfram i oxidationstillståndet +VI men i starkt reducerande miljö kan lägre oxidationstillstånd förekomma, t.ex. +IV eller +V (Gustafsson, 2004). Föreningar mellan WO_4^{2-} med alkalimetaller och magnesium är lösliga i vatten medan föreningar mellan volfram och icke-metaller, partikulärt kol, kväve, bor och kisel ger stabila kemiska föreningar (ATSDR, 2005). Volfram anses, till skillnad från många andra metaller, mer lösligt i alkaliska jordar än i sura jordar. Rörligheten sker huvudsakligen i form av wolframat (WO_4^{2-}) vars rörlighet i mark har konstaterats (Stjernman-Forsberg och Ericsson, 2002; Bednar et al., 2009). Wolframat anses dock endast förekomma i starkt alkaliska lösningar, och med sjunkande pH börjar den polymeriseras (ATSDR, 2005).

I försök med svenska jordar och tillförsel av wolframat har det konstaterats två viktiga processer för adsorption i jord av WO_4^{2-} dels oxidationsadsorption och dels komplexbildningar av WO_4^{2-} till organiskt material (Gustafsson, 2004). Den sistnämnda har vid lågt pH en stor betydelse och i försök med svenska jordarter vid pH <4 adsorberades mer än 95 procent av tillförd WO_4^{2-} (Gustafsson, 2004). Dessa komplexbildningars rörelsebenägenhet från jord till grundvatten varierar vilket kan påverka biotillgängligheten då mer vattenlösliga former anses ha en högre biotillgänglighet (Johnson et al., 2009). Vid lågt pH har det även konstaterats att en reduktion sker av mängden adsorberat fosfat via bindning till ferrihydrit vid konkurrens med WO_4^{2-} (Gustafsson, 2004). Rörligheten för WO_4^{2-} ökar dock något vid konkurrens av fosfat både i alkaliska jordar och jordar med ett lågt pH (Bednar et al., 2009).

¹² U.S. National Toxicology Program

4.4 Bakgrundshalter i miljön

Halterna av volfram i svenska jordar har uppmätts och redovisas i Tabell 6 nedan. Andra mätningar i världen har visat att halten av volfram varierar i matjordar mellan 0,7 till 3,0 mg/kg (Stjernman-Forsberg och Ericsson, 2002). Medelhalten för volfram i lök från 11 platser i Danmark var 0,0167 mg/kg färsk lök (n=64, min 0,0063 mg/kg max 0,039 mg/kg) (ATSDR, 2005).

Tabell 6. Uppmätta halter av volfram i svenska jordar, mg/kg TS (Källor: Ericsson, 2001; Lithner och Holm, 2003)

	Median	Medel	Min	Max	Antal prov
Matjord	1,3	1,3	0,38	2,4	25
Alv	1,3	1,4	0,66	2,3	25
Mår, S. Sverige		0,48			
Mår, N. Sverige		0,44			

I sötvatten har volframhalter analyserats i 242 vattenprover från svenska sjöar. Halterna var vid samtliga mätningar under detektionsgränsen på 0,005 µg/l (Höglund et al, 2005). I sediment i svenska insjöar och i Östersjön har dock detekterbara halter uppmätts, redovisas nedan i Tabell 7.

Tabell 7. Uppmätta halter av volfram i sediment, mg/kg TS (Källa: Lithner och Holm, 2003)

	Volfram (mg/kg TS)
Ytsediment, Insjöar södra Sverige	0,18
Djupsediment, Insjöar södra Sverige	0,08
Ytsediment, Insjöar norra Sverige	0,70
Djupsediment, Insjöar norra Sverige	0,40
Ytsediment, Östersjön	0,16
Djupsediment, Östersjön	0,03
Ytsediment, Bottenhavet	0,08
Ytsediment, Bottenviken	0,16

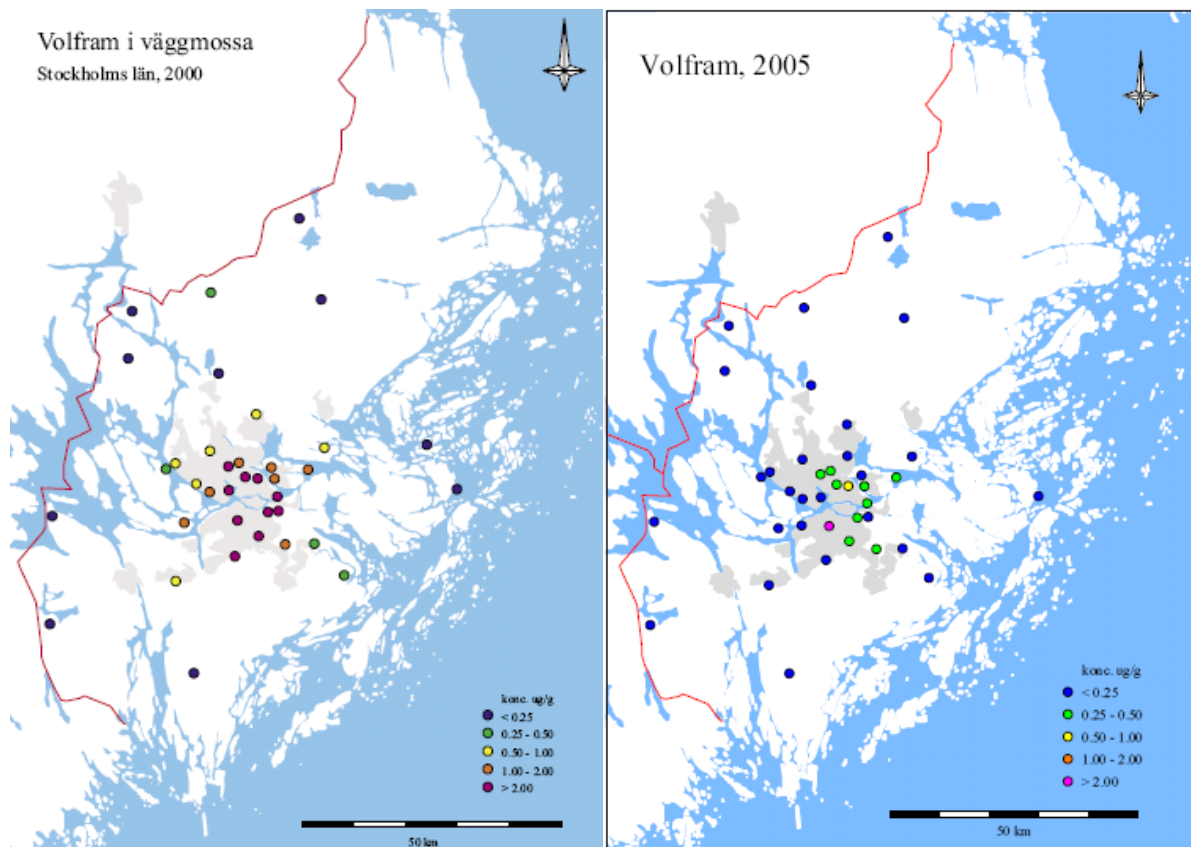
En koppling mellan biltrafik och volfram har gjorts på mätningar i vandrarmusslor i Mälaren. Ett statistiskt samband mellan tio medeltunga PAH:er och volfram har konstaterats i sjövattnet vilket ansetts bekräfta en koppling mellan trafikdagvatten och volfram (Lithner et al, 2001). Den sannolika föroreningskällan i Stockholms vattenmiljö har bedömts vara dubbdäck (Lithner et al, 2001).

Mätningar av volfram innehåll i gödsel har genomförts både för svinggödsel, gödsel från mjölkkor och i konstgödsel (Tabell 8). Dock har man i undersökningen påpekat att halten i gödsel från djur varierat beroende på foderslag, djurslag och hur själva produktionen skett. Därtill påpekades att antalet prover som genomförts var få på stallgödsel, fyra analyser per gödselslag, och att endast ett fåtal av konstgödselprodukterna som fanns i handeln hade analyserats (Eriksson, 2001).

Tabell 8. Uppmätta halter av volfram i stallgödsel från svin och mjölkkor samt från konstgödsel, mg/kg TS (Källa: Eriksson, 2001)

	Medel	Min	Max
Flytgödsel svin	0,093	0,053	0,13
Fastgödsel svin	0,11	0,052	0,19
Flytgödsel mjölkkor	0,082	0,056	0,11
NPK-S	0,040		
P20	0,023		

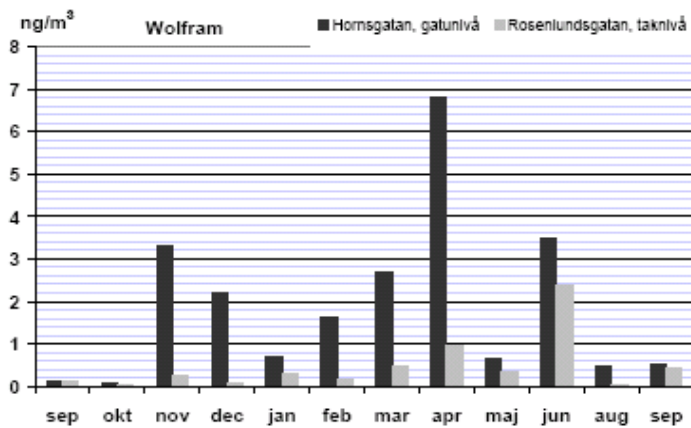
Analys av väggmossa används som en indikator för hur tungmetaller sprids via luft och ger därmed ett relativt mått på tungmetallnedfallet, då halten i mossa anses representera ett genomsnitt för de tre senaste åren och spegla både depositionen av nederbörd och torrdeposition (Johansson och Burman, 2006). Mätningar av metaller i väggmossa (*Pleurozium schreberi*) har visat att volfram förekommer i högre grad i de centrala delarna av Stockholm än i de perifera delarna av länet (Figur 3).



Figur 3. Karta över mätpunkter och värden av volfram i väggmossa år 2000 och 2005 (Källa: Ljungqvist, 2003; Ljungqvist, 2007).

Länsstyrelsen i Stockholms län har under 1990, 1995, 2000 och 2005 genomfört undersökningar på metallhalter i väggmossa. Från och med år 2000 har även innehållet av volfram analyserats. Den undersökningen som genomfördes 2000 innehöll 39 provpunkter runt om i Stockholms län. Det högsta värdet uppmättes i Hagaparken i Stockholm där väggmossan innehöll 190,80 mg/kg TS volfram och det lägsta värdet uppmättes i Stora Envättern i Södertälje och innehöll 0,11 mg/kg TS (Ljungqvist, 2003). Medianen var 0,74 mg/kg TS och medelvärdet 7,3 mg/kg TS med en standaravvikelse på 31,4 µg/g TS (Ljungqvist, 2003). Undersökningen som genomfördes 2005 innehöll 38 provpunkter runt om i Stockholms län. Det högsta värdet uppmättes i Solberga på 3,85 mg/kg TS och det lägsta i Stora Envättern på 0,03 mg/kg TS. Medianen var 0,16 mg/kg TS och medelvärdet 0,29 mg/kg TS med en standaravvikelse på 0,61 mg/kg TS (Ljungqvist, 2007). Halterna av metaller i väggmossa har sjunkit statistiskt signifikant mellan provtagningarna 2000 och 2005, dock kvarstår en tydlig skillnad mellan perifera och centrala provpunkter (Ljungqvist, 2007).

Under perioden september 2003 till september 2004 uppmättes halterna av volfram i luft på två platser i centrala Stockholm, dels på Hornsgatan i gatunivå och dels på Rosenlundsgatan i taknivå (Figur 4). Resultaten från dessa mätningar korrelerar väl mot mätningar från USA där uppmätta värden håller sig under 10 ng/m^3 (ATSDR, 2005). Vid dessa mätningar användes ett insug som endast släppte igenom partiklar med en diameter som var mindre än $10 \mu\text{m}$. Mätningarna visade på att lokala källor gav ett betydande tillskott till metallhalterna i luft i förhållande till bakgrunds nivåerna (Johansson och Burman, 2006). Vid tidigare mätningar i Göteborg har det konstaterats att volfram huvudsakligen fanns i de större fraktionsgraderna då endast knappa 10 procent av den totalt uppmätta halten fanns i fraktionen PM_{10} och endast 30 procent i PM_{10} (Sternbeck et al, 2001). Undersökningen i Göteborg visade också på att volfram eventuellt sprids i sådan omfattning att det kan ha en påverkan på halterna i den omkringliggande miljön och att den troligaste källan till volfram var dubbar i dubbdäck (Sternbeck et al, 2001).



Figur 4. Variationer av metallhalter i luft på Södermalm, gatunivå respektive taknivå, under perioden september 2003 t o m september 2004, juli 2004 saknas (Källa: Johansson och Burman, 2006).

4.5 Toxicitet

I en undersökning av blodprover tagna på 600 kvinnor och män i åldern 25-74 boendes i Västerbotten och Norrbotten konstateras att medianen för volframhalt i blodkroppar låg under detektionsgränsen på $0,07 \mu\text{g/l}$ och därtill konstaterades att det inte fanns någon korrelation mellan halt och kön, ålder eller rökvanor (Lundh et al., 2002). I USA har mätningar visat att medelvärdet för volfram i urin korrelerar mot värdet i dricksvatten, på endast några få platser i USA har dock volfram kunna uppmätas i dricksvatten, detta antogs i undersökningen bero på att volfram ofta förekommer i lägre halt än detektionsnivån (ATSDR, 2005).

Ett akutfall via oralt intag på människa har kopplats samman med volfram. En person intog alkohol via en nyligen avfyrad 155-mm kanonhylsa och drabbades då av njursvikt, dosen av volfram har i efterhand bedömts till mellan 5 - 12 mg/kg, dock har annan forskning ifrågasatt kopplingen mellan sjukdomsbilden och volfram då de istället kopplat samman sjukdomsbilden med det sprängmedel som används i kanonen (ATSDR, 2005). Andra studier av akuta effekter orsakade av volfram via oralt intag har konstaterats kräva höga doser. LD_{50} har uppmäts för olika typer av volframföreningar där värdet varierat mellan 240 till $11,300 \text{ mg/kg/dag}$ (ATSDR, 2005) och då varierat beroende på djurart (råtta, marsvin, mus eller kanin).

4.6 Gränsvärden

Idag finns gränsvärde för volframföreningar i Arbetsmiljöverkets föreskrifter om hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar (AFS 2005:17) på 1 mg/m³ i totaldamm vid lättlösliga volframföreningar och 5 mg/m³ i totaldamm vid svårlösliga volframföreningar.

I det forna Sovjetunionen genomfördes undersökningar av volframs miljö- och hälsoeffekter under 1950-talet och dessa undersökningar ledde fram till tre olika gränsvärden dels för dricksvatten på 0,05 mg/l, dels 0,15 mg/m³ luft och dels på 0,0008 mg/l i fiskevatten (Strigul et al., 2009).

För volfram har FAO i djurföda tagit fram ett rekommenderat maxinnehåll på 40 mg/kg djurföda (FAO, 1998). Någon förklaring till val av denna gräns ej gått att finna under denna studie.

4.7 Ekotoxicitet

Volfram har länge ansetts kunna ha en påverkan på vissa växter beroende på sin likhet med molybden där volfram kan ersätta molybden i enzym och därmed inaktivera enzymet (L'vov, 2001; Stjernman-Forsberg och Eriksson, 2002). Under slutet av 1900-talet har volfram bevisats vara essentiellt för vissa prokaryoter¹³, både arkéer¹⁴ och bakterier (Kletzin och Adams, 1996) som har volframberoende enzymer.

Volfram som rent grundämne anses vara nästintill olösligt i vatten och har bedömts ha låg toxicitet. De få vattenlösliga formerna, huvudsakligen WO₄²⁻, av volfram har till följd därav klassats som något mer toxiska (U.S. NPA, 2003). Försök med att bedöma volframs toxicitet har gjort på olika växter eller levande organismer, några av dessa försök presenteras nedan.

Halter av volfram i växter anses i allmänhet vara låga (0,001 - 0,35 mg/kg TS), halten i växter ökar dock beroende av halten lösligt volfram (Stjernman-Forsberg och Eriksson, 2002). Låga halter av volfram i näringslösning på 0,25 - 1,0 µg/l anses generellt stimulera (SPIN, 2009, Internet) hos växter (L'vov, 2001) även högre halter på 4 - 10 mg/l har i baljväxter visats ge en ökad effekt av nitratreduktas¹⁵ medan samma koncentrationer har visats negativ påverkan på sallad (Stjernman-Forsberg och Eriksson, 2002). Vid volframhalter på över 2600 mg/kg jord, har negativa effekter i totalvikten på solrosor (*Helianthus annuus L.*) konstaterats och en bioackumulation av volfram i arten har också kunna konstaterats vid höga halter i jorden (Johnsson et al., 2009). Vid test av bioupptag av volfram hos jordmandel (*Cyperus esculentus*) i en simulerad skjutvall, där volfram-nylonkolor använts, har det konstaterats att upptaget av volfram till jordmandel var 100 gånger högre än upptaget av bly (Butler et al., 2009).

Försök med höga koncentrationer av vittrad volfram i jord har visat att en förändring i den mikrobiella strukturen kan ske där gramnegativa bakterier gynnas medan actinomycetes¹⁶ och grampositiva bakterier missgynnas (Ringelberg et al., 2009). Försöken har också visat att volframhalter på över 1300 mg/kg jord hindrar tillväxt av vissa kvävefixerande bakterier (Ringelberg et al., 2009). Ett annat liknande försök angående förändringar i den mikrobiella strukturen har genomförts genom upplösning av volframpulver i jord där volframhalten uppgick till över 1 procent av jordens totala vikt, det vill säga över 10000 mg/kg jord. Även i denna studie kunde en förändring i den mikrobiella strukturen påvisas där bakterier och maskar missgynnats av den höga volframhalten medan svampar gynnats (Strigul et al, 2005). Orsaken till förändringen i den mikrobiella strukturen bedömdes bero på att en pH-sänkning sker när volfram övergår från solid till rörlig och det bedömdes att det var denna försurning som hade påverkan på mikroorganismerna (Strigul et al, 2005).

¹³ Samlingsnamn för encelliga organismer utan cellkärna

¹⁴ Tidigare kallade arkebakterier eller ärkebakterier

¹⁵ Enzym som används för att omvandla nitrat till nitrit

¹⁶ grupp svampliknande bakterier med mycel och riklig sporproduktion

Försök på kompostmask har gjorts med natriumvolframat och LC₅₀ konstaterades då vara 6250 mg/kg jord men redan vid halter på över 704 mg/kg jord förhindrades reproduktionen hos masken (Inouye et al., 2009). En liknande studie på mask har visat att 99 procent av maskarna i jorden dör vid ett 10 procentigt volframinnehåll men om jorden kalkades samtidigt som volfram tillfördes överlevde maskarna nästan till 100 procent (Åkerhammar et al., 2008). Denna studies förklaring till maskdöden ansågs vara att jord med lågt pH i kombination med hög volframhalt kunde ge ombildningar till ”giftiga” volframföreningar (Åkerhammar et al., 2008).

För kor har inga effekter av volfram konstaterats vid foderhalter på upp till 120 mg/kg kroppsvikt (Puls, 1994). Däremot har höga halter volfram, över 1000 mg/kg hönsfoder, visats ge dödlig utgång för kyckling (Puls, 1994).

4.8 Användningsområden

I den vardagliga livsföringen förekommer volfram i flera produkter t.ex. i mobiltelefoner där volfram används i den mekanism som skapar vibrationssignaler, i olika typer av lampor såsom halogen, xenon, lågenergilampor och i vanliga glödlampor, i uppvärmningstrådar på bilars fönsterrutor, i elektrokromatiskt glas i backspeglarna eller i dubben på dubbdäck (ITIA, 2007). Andra användningsområden är i DeNOx-katalysatorer både i dieselbilar och förbränningsanläggningar, rötgenutrustning, golfklubbor, klockor, träningsutrustning, dartpilar, fiskevikter, flamskyddsmedel i textil, samt i glasyrer till kakel (ITIA, 2007). Därtill används volfram till svetselektroder, som färgpigment, i eldfasta föreningar, i smörjmedel samt som ersättning för bly i ammunition och i pansarbrytande skott i stället för utarmat uran (Åkerhammar et al., 2008; ATSDR, 2005).

4.8.1 Industriell användning

Volfram används industriellt huvudsakligen som legeringsmetall vid produktion av hårdstål (volframkarbid) men också vid produktion av andra stål- och superlegeringar, kontakter, elektroder samt i vissa kemikalier. Fördelen med volfram är möjligheten att skapa legeringar med hållfasthet, slitstyrka, flexibilitet eller god ledningsförmåga. Den industriella användningen av volfram fördelat på olika områden redovisas nedan i Tabell 9.

Tabell 9. Uppskattad fördelning av volfram användning inom olika områden i procent (källa: Åkerhammar et al, 2008)

	Västeuropa	Japan	USA	Kina	CIS
Hårdmetall	62	53	66	41	55
Stål/ Superlegeringar	24	12	9	35	30
Kontakter, elektroder, tråd o.dyl.	6	7	16	16	10
Övrigt (Kemikalier)	8	28	9	8	5

Sverige importerar volfram i flera olika kemiska former. År 2006 enligt Kemi-stat, det svenska produktregistret, importerades 507 ton volframmetall och 5330 ton volframkarbid, som båda används inom metallindustrin, den sistnämnda uteslutande till produktion av hårdmetall. Volframoxid importerar i en mängd av 1620 ton och används främst till framställning av volframmetallpulver (Kemi-stat, 2009, Internet; Åkerhammar et al., 2008). Den vanligaste handelsformen av volfram anses vara ammoniumparavolframat (APT) (Åkerhammar et al., 2008), denna form importerar endast i två produkter till Sverige och därför blir mängden belagd med sekretess i Kemi-Stat. Sekretess gällde också för fyra av de åtta färgpigment som innehöll volfram, volframmängden för de fyra färgpigmenten som inte var sekretessbelagda uppgick till 132 ton (Kemi-Stat, 2009, Internet).

I Sverige används volfram dels vid tillverkning av hårdmetall och dels vid ståltillverkning. När det handlar om hårdmetall är det Atlas Copco Secoroc och Sandvikskoncernen - Sandvik Coromant, Sandvik Hard Materials och Seco Tools som är de större producenterna (Åkerhammar et al, 2008). Sandvik Coromant producerar verktyg för skärande bearbetning, Sandvik Hard Materials tillverkar hårdmetallämnen för andra verktygstillverkare, komponenter till verkstadsindustrin samt skär- och

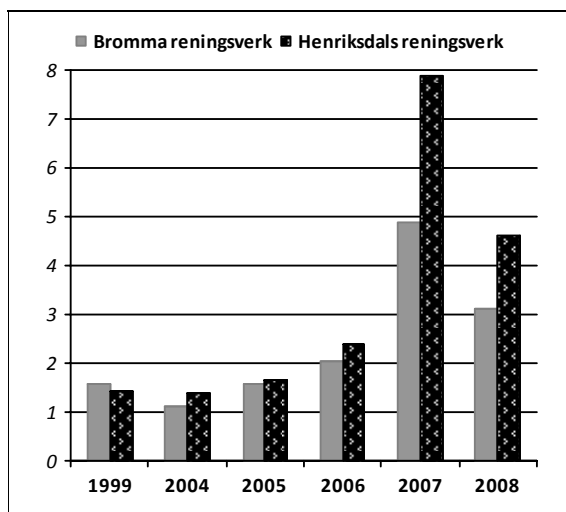
formverktyg till övrig industri, Seco Tools tillverkar hårdmetall och verktyg för skärande bearbetning och Atlas Copco Secoroc tillverkar utrustning för bergborrning (Åkerhammar et al, 2008). Inom stålsektorn tillverkar Erasteel Kloster snabbstålsprodukter och Uddeholm Tooling Svenska AB tillverkar verktygsstål för formande och klippande verktyg (Åkerhammar et al, 2008).

4.8.2 Utfasningsområden

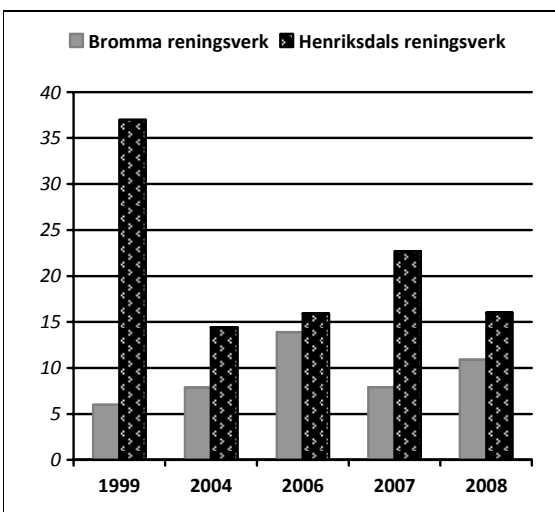
Behovet av volframkarbider kan i framtiden till viss del komma att ersättas med titankarbider, keramer och polykristallin diamant (Åkerhammar et al, 2008). Dessa tre kan vid användning som beläggning eller lager på volframkarbiddetaljer i verktyg för skärning, fräsning och borrning förlänga livscykeln varpå behovet av volfram kan komma att minska (Åkerhammar et al., 2008). Volframkarbid motsvarar 65 procent av all användning av volfram, varför denna minskning skulle kunna ha stor betydelse för volframbehovet (ATSDR, 2005). Övergången som sker till att använda LED-lampor och lågenergilampor istället för ”vanliga” glödlampor kan också komma att innebära en minskad efterfrågan av volfram (Åkerhammar et al., 2008).

5 Halter i slam

Halterna av volfram och vismut i slam vid Stockholm Vattens två reningsverk, Henriksdal och Bromma uppmättes första gången 1999 och har mätts årligen sedan 2004. För 1999 och 2004-2007 har halterna uppmätta i ett årssamlingsprov. Under 2008 började vismut mätas på månadssamlingsprov och volfram i kvartalsprov och det nedan presenterade årsvärdet för 2008 är därmed ett medelvärde av flera mätningar. Värdena för respektive verk presenteras i Figur 5 och Figur 6.

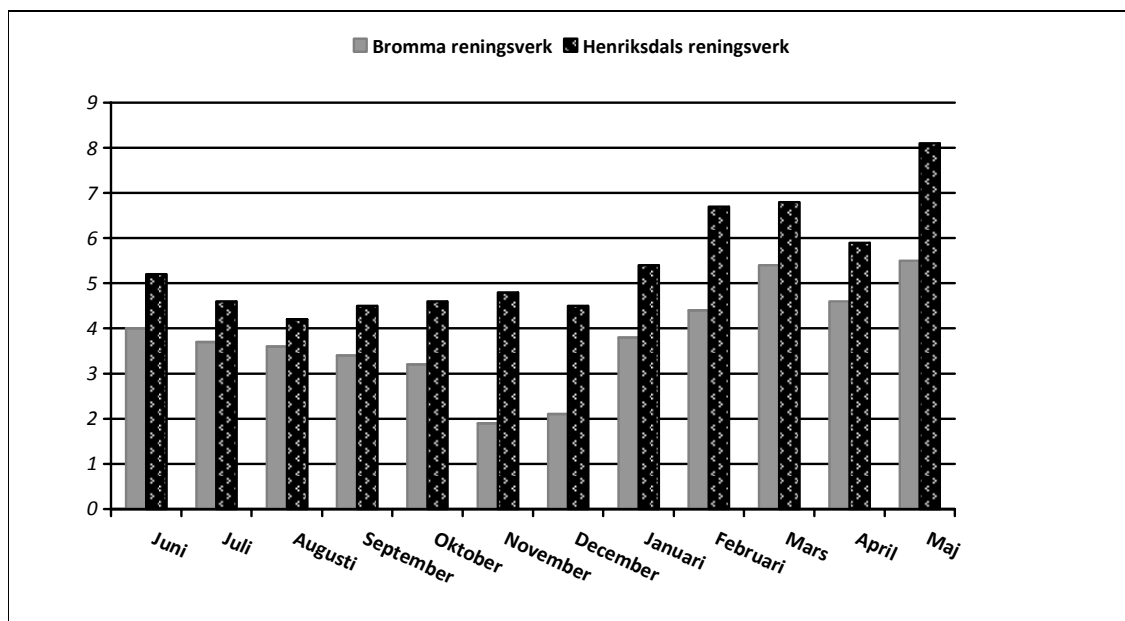


Figur 5. Uppmätta vismuthalter i slam 1999 – 2008 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.

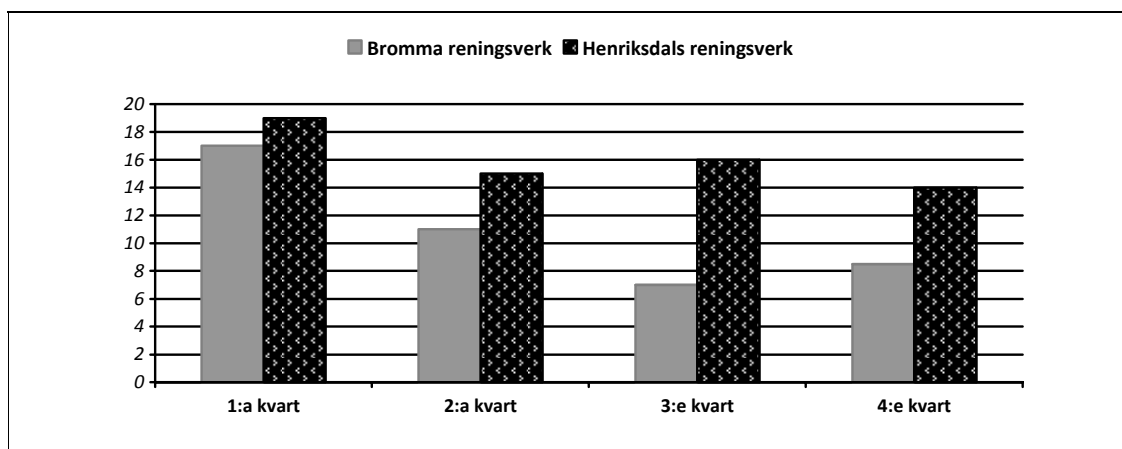


Figur 6. Uppmätta volframhalter i slam 1999-2008 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.

Från och med 2008 har volfram analyserats kvartalsvis och från och med juni 2008 mäts vismuthalten varje månad. Analysresultaten presenteras nedan i Figur 7 och Figur 8.



Figur 7. Uppmätta vismuthalter i slam juni 2008 till maj 2009 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.



Figur 8. Uppmätta volframhalter i slam 2008 vid Bromma och Henriksdals reningsverk i mg/kg TS.

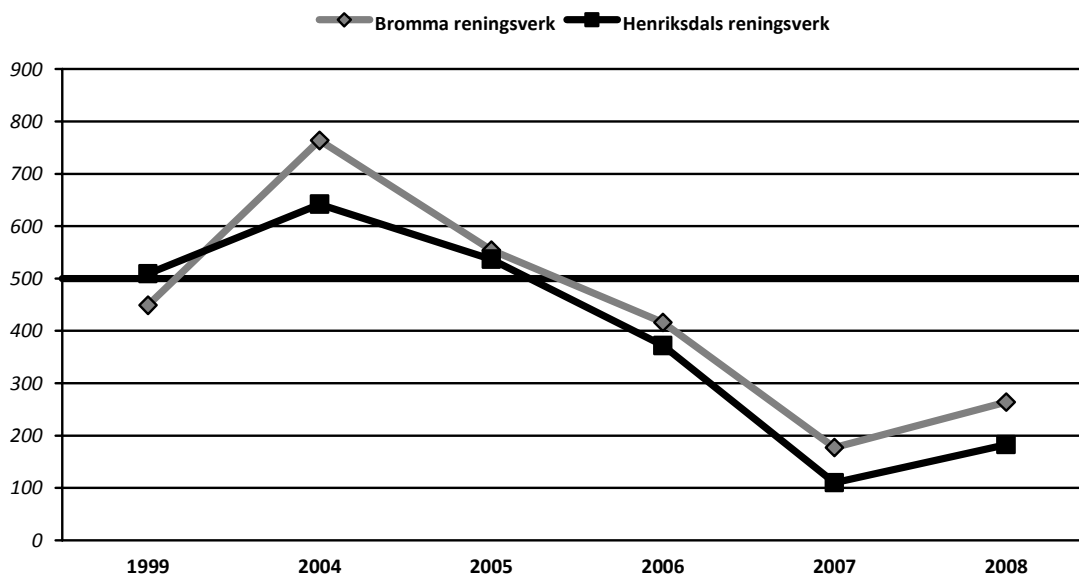
År 2008 uppgick mängden slam för respektive verk till 5210 ton TS för Bromma reningsverk och till 14500 ton TS för Henriksdals reningsverk (Stockholm Vatten AB, Miljörapport 2008). Detta innebär att slammet 2008 för Brommas del innehöll 16 kg vismut och 57 kg volfram och slammet från Henriksdal innehöll 67 kg vismut och 232 kg volfram.

Utifrån de olika årens mätvärden i förhållande till de olika årens fosforinnehåll i slam vid respektive reningsverk kan en fördubblingstakt vid en maximal godkänd tillförsel av fosfor till åkermark (22 kg P/ha) för respektive år beräknas enligt följande formel:

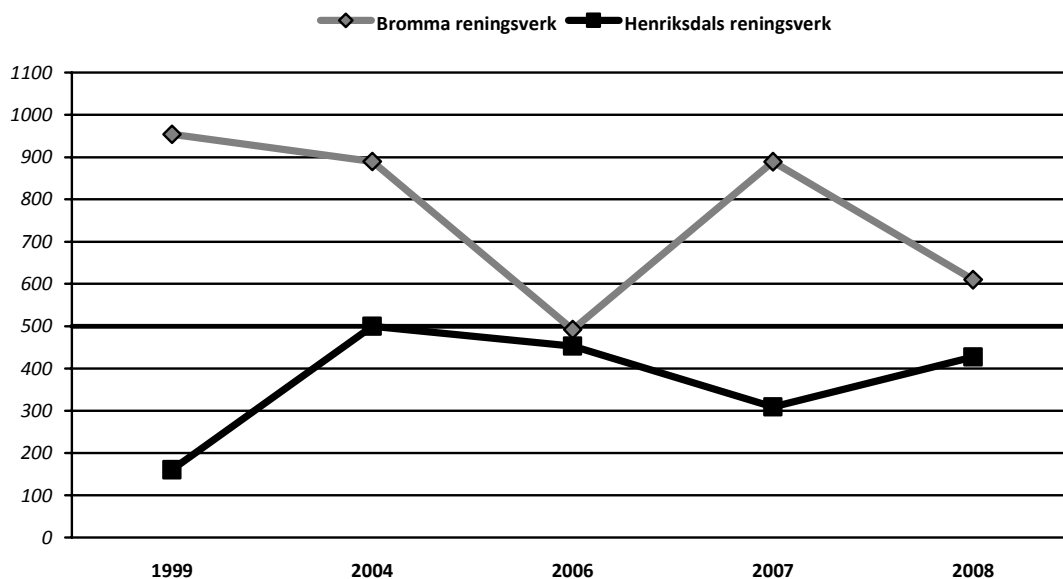
$$\frac{((22 \text{ kg P} / \text{fosforhalten i kg per ton TS slam}) * \text{Halten metall i g per ton TS slam})}{\text{Markinnehållet av metall i g/ha före spridning med slam}}$$

Markinnehållet av metall i g/ha före spridning med slam

Markinnehållet av metall i g/ha förespridning jämföras med medelvärdet i svensk matjord presenterat i Tabell 1 och Tabell 6. Denna teoretiska fördubblingstakt för vismut respektive volfram vid gödsling med slam från Bromma respektive Henriksdals reningsverk redovisas nedan i Figur 9 och Figur 10.



Figur 9. Anrikningstakten för vismut i mark mätt i antal år vid gödsling med slam från Bromma respektive Henriksdals reningsverk och med en giva av 22 kg P/ha.



Figur 10. Anrikningstakten för volfram i mark mätt i antal år vid gödsling med slam från Bromma respektive Henriksdals reningsverk och med en giva av 22 kg P/ha.

6 Kända källor

För vismut konstaterades under detta arbete endast en känd större beräkningsbar källa och det var Quickfloc den fällningskemikalie som används vid båda reningsverken. Fällningskemikalien har dock endast analyserats med avseende på vismut vid enstaka tillfälle.

För volfram har tre kända källor konstaterats. Fällningskemikalien till vilken de fåtal olika analyser som genomförts har visat på olika halter. Trafiken där emissioner från dubbdäck av annan forskning ansetts som en trolig och möjlig källa till halterna i trafikdagvatten (Johansson et al., 2008; Lithner et al. 2001). Den tredje är en industri i södra Stockholm. Verksamheten påbörjades under 1950-talet och undersökning pågår för att klargöra hur stor mängd volfram som idag genereras från industrin, troligtvis gamla synder, och som därefter leds vidare till Henriksdals reningsverk (Muntlig info, Agneta Bergström, 2009-04-29).

6.1 Fällningskemikalien teoretiska bidrag

Fällningskemikalien Quickfloc, järn(II)sulfat heptahydrat, som används vid båda reningsverken erhålls som en biprodukt vid tillverkning av titanoxidframställning i Norge. Analys av ett årssamlingsprov av fällningskemikalien år 2007 visade på en vismuthalt på 2,12 mg/kg TS och volframhalt <0,4 mg/kg TS. Två analyser av fällningskemikalien från 2008 gav en vismuthalt som var <0,1 mg/kg TS. Volframhalten i fällningskemikalien analyserades under 2003 på samma stickprov av två olika laboratorier dels av Analytica och dels av Stockholm Vattens eget laboratorium. Resultaten var ganska väl överensstämmande och visade på en volframhalt på 13 respektive 14 mg/kg TS. Under 2008 genomfördes en liknande analys. Ett stickprov på fällningskemikalien sändes till dels ALS och dels Eurofins laboratorium för analys. Resultatet var även denna gång ganska väl överensstämmande på <0,05 respektive <0,03 mg/kg TS. Fällningskemikalien teoretiska bidrag av volfram och vismut till slammet utifrån ovan presenterade analyser av fällningskemikalien redovisas nedan i Tabell 10.

Tabell 10. Fällningskemikalien högsta respektive lägsta uppmätta värde för vismut och volfram samt det möjliga bidraget till totalmängden av volfram och vismut i slam fördelat på Bromma respektive Henriksdals reningsverk

	Innehåll i mg/kg TS	Använd mängd år 2008 i ton TS	Tillförd mängd till slam i kg	Andel av slaminnehållet
Vismut Bromma reningsverk	<0,1 - 2,12	1912	<0,2 - 4	<1,2 - 25,1 %
Volfram Bromma reningsverk	<0,03 - 14	1912	<0,06 – 26,8	<0,1 – 47 %
Vismut Henriksdals reningsverk	<0,1 - 2,12	4690	<0,5 – 10	<0,7 - 14,9 %
Volfram Henriksdals reningsverk	<0,03 - 14	4690	<0,2 – 65,7	<0,1 – 28 %

6.2 Uppskattad mängd volfram från trafiken

En möjlig källa till volfram i slammet kan vara dubbdäck, då hårdmetall dubbar innehåller volfram. I Stockholm använder 57 procent av alla bilar dubbdäck under perioden november-april (Jacobsson, 2007). I en rapport om metaller via dagvatten till Henriksdals reningsverk bedöms slitagepartiklar från vägar oftast vara av större storlek, varpå de får mindre spridning till luften och därför bedöms 40 procent av dessa nå dagvattnet, medan endast 20 procent av koppar från slitage av bromsbelägg antas nå dagvattnet (Sörme och Lagerkvist, 2001).

Stockholms stads vägnät uppgår till c:a 1530 km där staden själv är väghållare och c:a 40 km statlig väg (Stockholm stad, 2008). Vägnätets längder i förhållande till dess trafikmängd har i en tidigare undersökning beräknats utifrån 4 olika trafikbelastningskategorier, lokalgator < 8000 fordon/dygn, vägar med mellan 8000-15000 fordon/ dygn, vägar med mellan 15000-30000 fordon/dygn och trafikleder > 30000 fordon/dygn (Klint, 2001). I undersökningen har lokalgatornas föroreningsmängd bedömts hamna i dagvattnet till 80 procent då de antas ha bebyggelse kring sig och bedömdes därmed bättre skyddade för vind (Klint, 2001). Övriga vägar och trafikleder bedömdes i undersökningen avsätta 40 procent av trafikföroreningarna till dagvatten (Klint, 2001). I en undersökning om trafikens emissioner till luft har emissionfaktorn av volfram i Stockholm beräknats till 15 µg/fordonskilometer (Johansson et al., 2008).

Vid en beräkning utifrån den vägkategorisering, den trafikmängd samt den avsättningsgrad till dagvatten som använts av Klint (2001) samt en emissionsfaktor på 15 µg/fordonskilometer (Johansson et al. 2008) erhålls att drygt 70 kg volfram årligen emitteras från trafiken i Stockholm och att 37 kg volfram av denna mängd når dagvattnet (Tabell 11).

Tabell 11. Beräkning av mängd volfram emitterad av fordonstrafik och som bortforslas med trafikdagvattnet inom Stockholm Stad. Baserad på Klints undersökning från 2001, genomförd utifrån 1998 års fordonsstatistik från Gatu- och fastighetskontoret, och med en emissionfaktor på 15 µg/fordonskilometer (Johansson et al., 2008)

Väg	längd (km)	Fordon/dygn	Total emission av volfram, kg/år	Emission av volfram till trafikdagvatten, kg/år
< 8000 f/d	1277	3200	22,37	17,90
8000 - 15 000 f/d	115	12000	7,56	3,02
15 000 - 30 000 f/d	76	20500	8,53	3,41
> 30 000 f/d	62	60000	20,37	8,15
E18.20	1,2	46000	0,30	0,12
E18.20	1,8	36000	0,35	0,14
E18.20	4,1	80000	1,80	0,72
E4	2,1	94000	1,08	0,43
E4	2,5	102000	1,40	0,56
E4	2,1	91000	1,05	0,42
Essingeleden	2,1	101000	1,16	0,46
Essingeleden	1,5	73000	0,60	0,24
Essingeleden	1	62000	0,34	0,14
Essingeleden	1,4	88000	0,67	0,27
E18	0,4	49000	0,11	0,04
E18	3,5	38000	0,73	0,29
E18	0,9	39000	0,19	0,08
229/260	1,5	32000	0,26	0,11
229/260	4,4	27000	0,65	0,26
229/260	0,8	16000	0,07	0,03
229/260	1,7	11000	0,10	0,04
73	1,1	52000	0,31	0,13
73	0,9	45000	0,22	0,09
73	1,8	36000	0,35	0,14
SUMMA:			70,58 kg	37,18 kg

Henriksdals reningsverk har enligt *Hydrologisk budget för Stockholm, 2007* (Bilaga 1) en något högre andel dagvatten än Bromma reningsverk, men även en högre andel trafikdagvatten. År 2007 uppgick Henriksdals andel av dagvatten till 10 procent av flödet och av detta var 2,5 procent trafikdagvatten. För Bromma uppgick samma siffror till 7 procent dagvatten och av detta var 1 procent trafikdagvatten.

Trafikdagvattnet uppgick år 2007 till 0,72 Mm³. Av dessa vattenmängder leds 31 procent till Henriksdals reningsverk och 6 procent leds till Bromma reningsverk. Den totala mängden av trafikemitterad volfram som når dagvattnet multiplicerat med 31 procent ger att Henriksdal får ett beräknat tillskott (37,18*31%) på 10,3 kg volfram från trafikdagvatten, motsvarande siffra för Bromma blir 2,1 kg. Dessa mängder motsvarar 3 procent av volframhalten i slam för Henriksdals del och 4 procent för Brommas del under 2007.

7 Diskussion

7.1 Möjliga källor till vismut

Kurvorna för vismuts fördubblingstakt vid slamspridning (Figur 9) har i stort sett samma lutning för både Henriksdals och Bromma reningsverk. Detta skulle kunna tolkas som att källorna till vismut i slammet var jämnt spridd i samhället och var en allmänt förekommande förorening. De båda kurvornas samstämmighet indikerar också att inget av reningsverken haft någon större punktkälla som föroreningskälla, såsom en industri. För att klarlägga om Henriksdals respektive Bromma reningsverks slamhalter motsvarar den allmänna föroreningsnivån i hela landet skulle det behöva genomföras en jämförelse med andra reningsverk i Sverige. En sådan framtida undersökning skulle i så fall kunna ge svar på om vismut förekommer som en allmän förorening i landet eller om det är en unik situation för Stockholm.

Vismut förekommer i mindre mängder i flera produkter där en jämn spridning mellan reningsverken kan ske till exempel i fyrverkerier, i smink, i konstnärsfärg och i smörjfett. Ingen av dessa produkter innehåller vismut i några större mängder men de skulle ändå kunna vara delkällor till vismuthalten i slammet. Andra undersökningar genomförda av Stockholm Vatten som rör kadmium har visat att c:a 10 procent av kadmium i slam kommer från konstnärsfärger (Muntlig info, Agneta Bergström, 2009-06-04). Om mängden vismut från konstnärsfärger antas vara likställd med mängden kadmium från konstnärsfärg skulle detta innebära att c:a 3 procent av allt vismut i slam kommer från konstnärsfärger. Men för att kontrollera det krävs att det görs en jämförelse mellan såld mängd konstnärsfärg med vismutinnehåll kontra kadmiumfärg, något som inte genomförts under denna undersökning.

Hur stor andel av vismut som kommer ifrån kosmetika, fyrverkerier eller smörjfett har ej varit möjligt att beräkna under denna undersökning. Fyrverkerier torde enligt uppgifter från Sven-Ola Bengtsson på Linders Fyrverkeri (muntlig info, 2009-06-08) dock vara en tämligen försumbar källa. Smörjfetter med vismut används huvudsakligen vid applikationer med hög belastning, typ krossverk och gruvindustri varför även smörjfetter borde utgöra en mycket liten andel av det vismut som konstateras i avloppsslammet. I ”*nya metaller och metalloider i samhället*” slog författarna fast att en betydande del av den vismut som används i Sverige används i kosmetika samt mediciner och att vismut i dessa produktgrupper borde ledas till reningsverken (Sternbeck och Östlund, 1999). Under denna undersökning har dess påståenden ej gått att verifiera med andra källor. Hur stor halt vismut som kommer från hushållen borde dock vara möjlig att uppskatta utifrån den hushållsspillvattenundersökning som Stockholm Vatten genomför årligen i vilken vismut kommer analyseras från och med 2009 (Muntlig info, Agneta Bergström, 2009-06-04).

Kurvorna över fördubblingstiden i mark (Figur 9) tyder som nämnts tidigare på att vismut förekommer som en allmän förorening och hushållen skulle därmed kunna vara huvudkällan. Huruvida hushållens användande av vismut kommer öka eller minska är svårt att bedöma då vilka produkter som hushållen använder där vismut ingår är osäker. En trolig källa som konstaterats är smink, vismuts hälsoeffekter vid användning av smink har på internetsidor diskuterats och en ökning av frågor till läkemedelsverket om vismut har skett under de senaste åren (Muntlig info, Gunnar Guzikovski, 2009). Fram till 2007 ökade vismuts fördubblingstakt (Figur 9) men att dra några slutsatser mellan ökad användning av smink och de ökande vismuthalterna i slam blir utan en kartläggning av sålda mängder make-up och hur stor andel vismut de innehåller omöjlig. Läkemedelsverket har idag inte lagstöd för att kräva dessa uppgifter av producenterna (Muntlig info., Gunnar Guzikovski, 2009). Det går därmed inte att utesluta smink som möjlig källa till vismuthalten i slam.

Den andra av Sternbeck och Östlund (1999) utpekade vismutkällan, mediciner, torde dock vara en tämligen liten del av slammet då inga allmäntillgängliga mediciner som De-Nol eller Pepto-Bismol har godkänts i Sverige och inga produkter för behandling av människa innehållande vismut har under denna undersökning gått att finna vid sökningar i FASS.

Den tredje källan som Sternbeck och Östlund (1999) tog upp var att avfallsförbränning kan utgöra en antropogen källa till spridningen av vismut i Sverige. Till vilken grad som denna spridningsväg påverkar renings slam har dock under denna studie inte gått att undersöka och ej heller har annan forskning inom området påträffats. Även förbränning av kol, olja och biobränsle har visats ge askor med ett vismutinnehåll (Sternbeck och Östlund, 1999). Både avfallsförbränningen och förbränningen av kol, olja och biobränsle skulle kunna vara en förklaring till slammets vismutinnehåll. Därmed kan påverkan från luftföroreningar inte uteslutas. Denna typ av förorening tenderar att ha en jämn fördelning i samhället och vismuthalter i mossa och mår har av Lithner och Holm (2003) bedömts härledda till långtransporterade luftföroreningar.

7.2 Möjliga källor till volfram

För volfram skiljer sig dock lutningen för de två kurvorna för fördubblingstiden (Figur 10) åt mellan Henriksdals och Brommas slam. Det antyder det motsatta, det vill säga att det även borde finnas någon eller några specifika källor som bara finns inom respektive upptagningsområde. Som nämnts tidigare skulle en industri i södra Stockholm kunna vara förklaringen till varför Henriksdal har högre halter av volfram i slamm än Bromma. Om man kan hitta och åtgärda den källan borde de två kurvornas lutning också under de närmaste åren närma sig varandra markant, men det kan även finnas flera ännu okända punktkällor som samverkar och ger Henriksdal högre volframhalter.

Enligt bilaga 1 har Henriksdal dels en något högre andel dagvatten men även en något högre andel trafikdagvatten i förhållande till den totala mottagna vattenmängden. Den beräkning som presenterats i kapitel 6.2 ger dock ej skäl att se detta som någon större delförklaring till kurvornas skillnad. Men utifrån vad andra undersökningar kommit fram till om dubbdäckens betydelse för volframhalten i trafikdagvatten (Johansson et al., 2008; Lithner et al., 2001) kan denna källa vara av en större betydelse än vad beräkningen visar.

7.3 Möjligt bidrag från fällningskemikalien

En möjlig källa till vismut och volfram i slamm vid Stockholm vattens två reningsverk, Bromma och Henriksdal, kan vara den fällningskemikalie som används. Enligt beräkningen presenterade i Tabell 10 står fällningskemikalien för mellan 1-25 procent av vismutinnehållet i slam för Brommas del och 1-15 procent för Henriksdals del. Fällningskemikalien bidrag av volframinnehållet i slam varierar även den mellan 0,1-47 procent för Brommas del och 0,1-28 procent för Henriksdals del. Båda dessa metaller hamnar antagligen i fällningskemikalien som i sig är en biprodukt vid framställningen av titanoxid. Då få analyser har genomförts och att de har stor variation vid de olika analystillfällena skulle kunna antyda att fällningskemikalien vid olika tillfällen innehåller olika mängder av vismut respektive volfram. Om denna variation stämmer skulle fällningskemikalien bidrag därmed vara olika vid olika tillfällen och därmed också delvis förklara delar av de årsvariationer som syns i fördubblingstaktskurvorna (Figur 9, Figur 10). Det kan därmed konstateras att det borde finnas skäl att kontinuerligt analysera fällningskemikalien, Quickfloc, så att dess eventuella bidrag till metallhalten i slam blir möjlig att utläsa och därmed också möjligt att bedöma hur stor källa fällningskemikalien faktiskt utgör.

7.4 Toxicitet och ekotoxicitet

Baserat på litteraturgenomgången har det inte gått att finna att vismut har någon effekt på vare sig människa eller miljö vid de halter som finns i slammet. Även vid en mångdubbling i marken måste, utifrån den redovisade litteraturen, frågan ställas om det är sannolikt med några signifikanta effekter på människa eller miljö. Vid bedömning av metallers fördubblingstakt i jord, enligt REVAQ-systemet utgår markens normalvärde från det medelvärde i matjord som presenterats i Tabell 1. Andra mätningar i jord som skett runt om i världen, som redovisas i kapitel 3.4, har visat på en stor variation när det gäller vismuthalt och även att mycket högre markvärden förekommer naturligt. En beräkning av fördubblingstakten gentemot det högsta uppmätta värdet i de 25 svenska jordproverna på 0,47 mg/kg TS så stiger fördubblingstakten till över 500 år för Brommas slam. Vid en beräkning mot det högsta värdet som konstaterades vid undersökningarna på icke kontaminerade jordar i Japan så blir fördubblingstakten 2647 år för Henriksdals slam och 4391 år för Brommas slam. Vid mätningarna i England konstaterades att upptaget av vismut i växter även vid extrema markvärden, 1648 mg/kg TS jord alltså förblev lågt (Li och Thornton, 1993) och även försök från USA har visat på ett lågt upptag av vismut vid höga markhalter (Fahey et al., 2008). Människans upptag av vismut via magtarmkanalen har visats vara lågt, mindre än 1 procent (Tillman et al., 1996; Randahl et al., 1997). Det kan ifrågasättas om de uppmätta halterna i Brommas respektive Henriksdals slam skulle kunna ge effekt på växtlighet eller människa vid slamgödning.

För volfram kan ett likande konstaterande göras. Redan vid en jämförelse mot det högsta uppmätta matjordsvärdet i Sverige på 2,4 mg/kg TS (Tabell 6) stiger fördubblingstakten till över 500 år för Henriksdals del. Det uppmätta toppvärdet i svensk matjord på 2,4 mg/kg TS ligger mer än 500 gånger under det värde där effekter kunna konstateras på mikroorganismer (Ringelberg et al., 2009), 290 gånger under värdet där effekter på mask konstaterats (Inouye et al., 2009) och 1000 gånger lägre än värdet där effekt konstaterats hos solrosor (Johnsson et al., 2009). Därmed torde det vara osannolikt att de uppmätta halterna i Henriksdals slam skulle kunna ge effekter på människa, djur eller växter.

Volframat har visats påverka fosfats adsorptionsgrad till ferrihydrit (Gustafsson, 2004). Undersökning genomfördes genom att volframat och fosfat tillförs syntetisk 2-linjeferrihydrit vid olika pH-värden. Volframats rörlighet har också visats öka vid konkurrens av fosfat (Bednar et al., 2009). Gödning med slam borde dock ej medföra en ökad konkurrenssituation mellan volframat och fosfat i svenska jordar. Detta då slammet förutom volfram och fosfor också innehåller höga järnhalter bland annat från fällningskemikalien och en konkurrenssituation motsvarande försöken genomförda av Gustafsson (2004) torde därmed aldrig uppstå vid slamspridning. Dessutom innehåller slam en stor mängd organiskt material och volfram kan därmed förutom adsorberas av oxider även komplexbinda mot organiskt material.

Forskning om volfram och vismuts benägenhet att bilda organiska föreningar har under denna studie inte kunnat återfinnas. Att åtminstone vismut har en viss förmåga att bilda metallorganiska föreningar har däremot kunna konstateras (Lithner och Holm, 2003). Metaller i fri jonform anses inte vara lipofila men vissa metaller, till exempel tenn, bildar mer lipofila metallorganiska föreningar, och det har konstaterats att andra metallorganiska föreningar i vissa fall har en stark bioackumulation (Sternbeck och Östlund, 1999). Det kan därför utifrån den litteratur som presenterats i denna undersökning inte uteslutas att vismut skulle kunna ha en hög bioackumulation som metallorganisk förening. Ej heller har det gått att utesluta eventuella miljö- eller hälsoeffekter av organiska föreningar med vismut eller volfram.

7.5 Möjlighet att minska vismut och volfram halterna

Vismut har lanserats som en miljömässigt säker metall och har därmed ofta ansetts vara en möjlig ersättare till flera andra mer miljöfarliga metaller (Sternbeck och Östlund, 1999). Enligt ELFNET (European Lead Free soldering NETwork) har de europeiska elektronikföretagen valt att ersätta blylödning med vismutfri teknik medan de japanska tillverkarna i en större utsträckning valt vismutlegeringar till lödning. Det går däremot inte att utesluta att de europeiska tillverkarna på sikt kan komma att följa efter (ELFNET, 2007). Detta skulle i så fall innebära att den använda mängden vismut inom elektronikindustrin skulle komma att öka och därmed eventuellt också till viss del öka i reningsverkens slam.

Volframhalten i slammet från Henriksdals reningsverk borde i framtiden minska. Undersökningar som skett från Stockholm Vattens sida har indikerat att det finns en punktkälla till volfram i södra Stockholm. Gentemot andra industriområden har ett generellt högre bidrag av volfram inkommit via den avloppsledning till vilken industrin i södra Stockholm är ansluten. Detta antas bero på "gamla synder" det vill säga sedimentavlagringar som finns i verksamhetens ledningsnät men som sannolikt även finns i ledningsnätet mellan verksamheten och Henriksdals reningsverk (Muntlig info, Agneta Bergström, 2009-06-04). Eventuella saneringar av dessa ledningsnät, på fastigheten samt mellan fastigheten och Henriksdals reningsverk skulle antagligen ha betydelse för en minskning av halten volfram i slammet. Dock står detta industriområde antagligen inte för hela skillnaden mellan volframs fördubblingstakt för Bromma och Henriksdal. Hushållens bidrag av volfram via avloppsvatten torde, utifrån de analyser som gjorts av hushållsspillvatten under 2008 och 2007, dock kunna anses vara utan vikt för den funna slamhalten. Då volfram har konstaterats vara en industrimetall borde en viss skillnad mellan fördubblingstakten för de två reningsverken ändå kvarstå så länge industriellt vatten accepteras.

Förbud mot dubbdäck inom Stockholm Stad har vid olika tillfällen diskuterats både i den rikspolitiska och den lokalt politiska debatten, utifrån de hälsoeffekter som uppkommer av partiklar. Motståndet mot detta bygger självfallet på de eventuellt ökade riskerna för trafikolyckor, men det kan konstateras att ett förbud mot dubbdäck, om det skulle införas, sannolikt också ger en effekt av minskad volframhalt i Henriksdals och Brommas slam. Ett alternativt sätt att få bort det trafikrelaterade volframet ur slammet vore att minska mängden dagvatten som når reningsverken. Ett sådant arbete pågår i och för sig redan, i enlighet med Stockholm Stads dagvattenstrategi, men detta arbete kommer antagligen inte att ge någon betydande minskning av volframhalten i reningssslam på kort sikt.

8 Slutsatser

Denna undersökning har inte kunnat visa några signifikanta biologiska funktioner som skulle påverkas av vismut. I den genomgångna litteraturen finns det inget som tyder på att vismut skulle ha någon påverkan på människor, djur eller växter i de halter som förekommer i slam från Bromma och Henriksdals reningsverk. Dock har eventuella miljöeffekter av organiska vismutföreningar inte kunnat bedömas, då forskning på detta område ej gått att finna.

Volfram har först under slutet av 1900-talet visats ha en biologisk funktion och då för vissa arkéer och bakterier vilka konstaterats ha volframberoende enzymer. För volfram finns det inte heller något som tyder på att slammet skulle ha någon negativ påverkan på människa, djurs eller växters välbefinnande vid slamgödsling. Enligt den forskning som genomgått har volfram en negativ påverkan på organismer först vid mycket högre halter än vad slammet från Henriksdals och Bromma reningsverk idag innehåller.

Det finns troligen en väsentlig skillnad i möjligheten att reducera vismut och volframhalten i slam. Vismut verkar huvudsakligen förekomma som en allmän förorening och har troligen hushållsspillvatten som källa. Eftersom att vismut sannolikt förekommer i många olika produkter kan användningen bli svår att påverka. Därtill har det i denna undersökning pekats på en trend där vismutanvändningen i samhället ökar, vilket gör det troligt att även halten i slam skulle kunna öka. Däremot, om smink skulle vara den stora källan till vismut i BDT-vatten, kan den diskussion som pågått via internet om hudproblem orsakade av vismutoxyklorid ge en minskad användning av vismut och därmed på sikt rendera i en viss minskning av halten i slam.

Volfram är huvudsakligen en industrimetall. Två möjliga källor till volframhalten i Henriksdals renings slam som tagits upp i denna undersökning är trafikdagvatten och en verksamhet i södra Stockholm. Industriområdets bidrag är under utredning och vid en eventuell sanering av avloppsledningarna borde volframhalten minska ytterligare. Debatt angående ett eventuellt förbud av dubbdäck inom Stockholm Stad har pågått under flera år. Ett sådant förbud borde ge en minskad halt i slammet.

Fällningskemikalien, Quickfloc, måste utifrån de fåtaliga analyser som gjorts ses som en möjlig gemensam källa till vismut och volframhalten i slammet. Det är dock inte möjligt att bedöma hur stort detta bidrag har varit utifrån de varierande halterna och fåtaliga analyserna av fällningskemikaliens vismut- och volframhalt. En rekommendation för framtiden av detta blir att fällningskemikalien kontinuerligt bör analyseras på samtliga metaller som prioriteras enligt REVAQ.

Avslutningsord

Jag vill tacka mina handledare Emma Lilliesköld och Hanna Nilsson, Stockholm Vatten AB och Peter Schlyter, institutionen för naturgeografi och kvartärgeologi vid Stockholms Universitet för all hjälp under arbetets gång.

Avslutningsvis vill jag framföra ett stort tack till alla personal på Stockholm Vatten som tålmodigt svarat på mina frågor samt för det intresse som visats för arbetet under tiden som det pågått. Därtill ett tack till de personer på olika företag och forskningsinstitutioner som likaså tålmodigt svarat på mina frågor. Ett särskilt tack till Agneta Bergström och Ragnar Lagerqvist som tillsammans med mina handledare hjälpt till att hålla arbete på rätt kurs.

Stockholm juli 2009

Mattias Lindgren

Referenser:

Publicerade källor

- ATSDR - U.S. Department of Health and Human Services - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005, *Toxicological profile for Tungsten*,
- Bednar A.J., Boyd R.E., Jones W.T., McGrath C.J., Johnson D.R., Chappell M.A. och Ringelberg D.B., 2009, Investigations of tungsten mobility in soil using column tests, *Chemosphere* **75:8**, 1049-1056
- Bradberry S.M., Beer S.T., Vale J.A, 2005, Monograph Bismuth, *UK Poisons Information Databank*, tillgänglig < <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/bismuth/ukpid49.htm>>
- Brown T.J., Hetherington L.E., Idoine N.E., Hobbs S.F. och Bide T., 2009, *European Mineral Statistics 2003-07*, British geological survey, Nottingham
- Butler, A.D., Medina, V.F., Larson, S. och Nestler, C., 2009, Uptake of lead and tungsten in *Cyperus esculentus* in a small-arms range simulation, *Land Contamination & Reclamation* **17:1**, 153-159
- Carlin JF, 2007, *2006 Mineral Yearbook - Bismuth*, U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey
- Carlin JF, 2009a, *2007 Mineral Yearbook - Bismuth*, U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey
- Carlin JF, 2009b, *Mineral Commodity Summaries - Bismuth*, United States Government Printing Office, Washington, 32-33
- Committee on Minerals and Toxic Substances in Diets and Water for Animals, 2005, *Mineral Tolerance of animals - 2nd rev ed*, The National Academic Press, Washington, 54-57
- Jarlöv L, Bertilsson G, Billing V, Bothmer H, Ebbersten S, Delin G, Falck H, Granstedt A, Green A, Günther F, Hagner M, Hagström B, Hambraeus B, Hansson H, Hardell L, Helmfrid H, Holmstrand O, Hultén P, Hylander L, Jiremark A, Kjellberg O, Lindström C, Lindgren G, Mortensen R, Munters A, Olszon E, Owe C, Petersson G, Rang B, Sahlberg P-Å, Sahlström K, - Selin-Lindgren E, Thermaenius B, Torpe M, Wennberg N, Tornérhielm B, Karlsson Å, Lanestrand R, Kindembe B, Ingerstam B, 2009, Avloppsslam en cancerfara som förgiftar våra åkrar, *Dagens Nyheter*, 2009-04-19
- Jayasinghe R., Tsuji L.J.S., Gough W.A., Karagatzides J.D., Perera D. och Nieboer E., 2004, Determining the background levels of bismuth in tissues of wild game birds: a first step in addressing the environmental consequences of using bismuth shotshells, *Environmental Pollution* **132**, 13-20
- Johnson D.R., Inouye L.S., Bednar A.J., Clarke J.U., Winfield L.E. och Boyd R.E., Ang C.Y., Goss J., 2009, Tungsten bioavailability and toxicity in sunflowers (*Helianthus annuus* L.), *Land Contamination & Reclamation* **17:1**, 141-151
- Eriksson J., 2001, *Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda*, Naturvårdsverkets förlag, Stockholm
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 1998, *Animal feeding and food safety - Report of an FAO Expert Consultation Rome, 10-14 March 1997*, FAO Food and nutrition paper – 69, Rom
- Fahey N.S.C., Karagatzides J., Jayasinghe R. och Tsuji L.J.S., 2008, Wetland soil and vegetation bismuth content following experimental deposition of bismuth pellets, *Journal of Environmental monitoring* **10**, 951-954
- George MW, 2003 *Mineral Yearbook - Bismuth*, U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey
- Gustafsson J.P., 2004, Molybden och volfram i svenska jordar – förekomster och löslighet, *SGU-projekt*, kontrakt 03-1125/2001

- Inouye L.S., Jones R.P. och Bednar A.J., 2006, Tungsten effects on survival, growth, and reproduction in the earthworm, *Eisenia fetida*, *Environmental Toxicology and Chemistry* **25:3**, 763-768
- Jacobsson T., 2007, Undersökning av beläggningsslitage vintern 2006/2007 i Stockholm, *VTI notat 23-2007*
- Johansson C. och Burman L., 2006, *Halter och deposition av tungmetaller i Stockholm 2003/2004, ITM-rapport 147*, Stockholm
- Johansson C., Norman M. och Burman L., 2008, Road traffic emission factors for heavy metals, *In Press Atmospheric Environment*
- Kletzin A. och Adams M.W., 1996, Tungsten in biological systems, *FEMS Microbiol Reviews* **18:1**, 5-63
- Klint M., 2001, *Vägmaterialets bidrag till dagvattenföroreningarna inom Stockholms stad*, Examensarbete vid Stockholms Universitet, Stockholm
- Kärman E., Malmqvist P.-A., Rydhagen B. och Svensson G., 2007, Utvärdering av ReVAQ-projektet, *SV-Utveckling rapport nr 2007-02*, Stockholm
- Lagneborg R. och Waltersson E., 2004, *Guide för legeringsmetaller och spårelement i stål*, jernkontoret forskning rapport nr D811, Stockholm
- Li X. och Thornton I., 1993, Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England, *Environmental Geochemistry and Health* **15**, 135-144
- Lithner G., Holm K. och Ekström C., 2001, Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001, *ITM-rapport 108*, Stockholm
- Lithner G. och Holm K., 2003, *Nya metaller och föroreningar i svensk miljö*, Naturvårdsverkets förlag, Stockholm
- Ljung E., 2003, *Tungmetaller i slam från avloppsreningsverk*, Examensarbete vid Stockholms Universitet, Stockholm
- Ljungqvist L., 2003, Tungmetaller i väggmossa i Stockholms län, *Länsstyrelsen i Stockholm rapport 2003:12*, Stockholm
- Ljungqvist L., 2007, Väggmossan avslöjar spridningen av metaller, *Länsstyrelsen i Stockholm rapport 2007:08*, Stockholm
- Lundh T., Bergdahl I., Hallmans G., Jansson J.-H., Stegmayr B., Wennberg M. och Skerfving S., 2002, Spårelement i blodkroppar från väster- och norrbottningar 1990-99, Slutrapport för projekt 215 0106 inom Nationella Miljöövervakningen, *Rapport 021212 från Yrkes- och Miljömedicin - Universitetssjukhuset i Lund*, Lund
- L'vov N.P., Nosikov A.N. och Antipov A.N., 2002, Tungsten-Containing Enzymes, *Biochemistry* **67:2**, 196-200
- Läkemedelsverket, 2004, *Miljöpåverkan från läkemedel samt kosmetiska och hygieniska produkter*, Rapport från Läkemedelsverket – Augusti 2004
- Naturvårdsverket, 2002, *Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp*, Rapport NV5214, Danagårds Grafiska, Stockholm
- Nordisk familjebok. Uggelupplagan. 32. Werth - Väderkvarn*, 1921, Swedish, Tillgänglig <<http://runeberg.org/nfcl/0455.html>>
- NTP - U.S. Department of Health and Human Services - National Toxicology Program, 2003, *Toxicological Summary for Tungsten and Selected Tungsten Compounds*
- Pais I. och Benton Jones J., 1997, *The Handbook of Trace Elements*, ST Lucie Press, Boca Raton
- Petersson G., 2009, REVAQ certifiering - risk för miljögifter från slam till åker och livsmedel, *Rapport till Cancer- och Allergifonden*, Chalmers Publication Library, Göteborg
- Puls R., 1994, *Mineral Levels in Animal Health – 2nd edi.*, Sherpa International, Clearbrook, 274-275
- Ringelberg D.B., Reynolds C.M., Winfield L.E., Inouye L.S., Johnson D.R. och Bednar A.J., 2009, Tungsten Effects on Microbial Community Structure and Activity in a Soil, *Journal of Environmental Quality* **38**, 103-110

- Sadler P.J., Hongyan L. och Hongzhe S., 1999, Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth, *Coordination Chemistry Reviews* **185–186**, 689–709
- Sheed K., 2009, 2007 *Mineral Yearbook – Tungsten [Advance Releases]*, U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey
- Slikkerveer A., Helmich R. B., Van Der Voet G. B., De Wolff F. A., 1995, Absorption of bismuth from several bismuth compounds during in vivo perfusion of rat small intestine, *Journal of pharmaceutical sciences* **84:4**, 512-515
- Sternbeck J., Sjödin Å. och Andréasson K., 2001, Spridning av metaller från vägtrafiken, *IVL rapport B 1431*, Stockholm
- Stjernman-Forsberg L. och Eriksson J., 2002, *Spårelement i mark, grödor och markorganismer*, Naturvårdsverkets förlag, Stockholm
- Strigul N., Koutsospyros A., Arienti P., Christodoulatos C., Dermatas D. och Braida W., 2005, Effects of tungsten on environmental systems, *Chemosphere* **61:2**, 248-258
- Strigul, N., Koutsospyros A., Christodoulatos C., 2009, Tungsten in the former Soviet Union: review of environmental regulations and related research, *Land Contamination & Reclamation* **17:1**, 189-215
- Sörme och Lagerkvist, 2001, Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *The science of the Total Environment* **298**, 131-145
- Tillman L.A., Drake F.M., Dixon J.S., Wood J.R., 1996, Review article: Safety of bismuth in the treatment of gastrointestinal diseases, *Alimentary Pharmacology & Therapeutics* **10:4**, 459-467
- Werner A, Sinclair D and Amey E, 1998, International Strategic Mineral Issues Summary Report—Tungsten, *U.S. Geological survey circular 930-o*, U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey
- Åkerhammar P., Hallberg A. och Åkerman C., 2008, *Mineralmarknaden Tema: Wolfram*, SGU; Per.publ. 2008:1, Uppsala

Oppublicerade källor

- ITIA (International Tungsten Industry Association), 2007, *Newsletter december 2007*, tillgänglig via <http://www.itia.info/FileLib/ITIA_Newsletter_December_2007.pdf>
- ELFNET (European Lead Free soldering NETwork), 2007, *ELFNET Roadmap - European Electronics Interconnection*
- Finsson A., Hallgren S., Sjösvärd L, Mannhem P., Augustinsson H., Med ett aktivt utvecklingsarbete av REVAQ vill vi säkerställa en hållbar miljö och ett hållbart svenskt jordbruk, 28 April 2009 Tillgängligt < http://www.svenskvatten.se/web/REVAQ_och_debatt_om_REVAQ_slam.aspx>
- Höglund L.O., Jones C., Lindgren M., 2005, *Komplimenterande studie av sandmagasinen i Yxsjöberg, gällande belastningen på recipienter av beryllium och wolfram inklusive uppdaterad MIFO-2 klassning*, Kemakta AR 2005-25, Kemakta konsult AB
- Stockholm Stad, *Stockholm miljöprogram 2008-2011*
- Stockholm Stad, *Renhållningsordning för Stockholms kommun, föreskrifter, avfallsplan, 2008-2012*
- Stockholm Stad, 2008, *Stockholms stads åtgärdsprogram 2009 – 2013 enligt förordning om omgivningsbuller (SFS 2004:675)*
- Stockholm Vatten AB, *Miljörapport 2008*
- Svenskt vatten, 2008, *Regler för certifieringssystemet REVAQ återvunnen växtnäring Certifierat slam*, Utgåva 1.1 2008-04-25, Stockholm
- Plast- & Kemiföretagen, 2008, *Fyrverkerier och Miljön - en faktaskrift från Plast- och Kemiföretagen*,

Internetkällor

BodyDeLite, tillgänglig via <http://www.bodydelite.se/>, besökt den 2009-06-04
Chemical-elements.info – Bismuth, tillgänglig via <http://bi-bismuth.info/>, besökt den 2009-05-14
FASS, tillgänglig via <http://www.fass.se>, besökt den 2009-04-25, 2009-04-29 och 2009-05-26
KemI-Stat, tillgänglig via <http://apps.kemi.se/kemistat/>, besökt den 2009-05-29
Lantbrukarnas Riksförbund, tillgänglig via <http://www.lrf.se>, besökt den 2009-06-04
Nationalencyklopedin - Vismut, tillgänglig via <http://www.ne.se/vismut>, besökt den 2009-05-14
Mineral Essence, tillgänglig via <http://www.mineralessence.com/>, besökt den 2009-06-04
Sandvik, tillgänglig via <http://www.sandvik.se/>, besökt den 2009-06-13
SPIN-Databasen, tillgänglig via <http://www.spin2000.net>, besökt den 2009-05-26
Stockholm Stads hemsida – Dubbat och Dubbfritt, tillgänglig via <http://www.stockholm.se/Fristaende-webbplatser/Fackforvaltningssajter/Trafikkontoret/Trafiksaker/Fragor--svar-/Dubbat-och-dubbfritt-/>, besökt den 2009-06-09

Svenskt Vatten, tillgänglig via <http://www.svensktvatten.se/>, besökt den 2009-04-20

Muntliga källor

Ragnar Lagerqvist, Miljöingenjör Stockholm Vatten AB, 2009-05-05
Agneta Bergström, Miljöingenjör Stockholm Vatten AB, 2009-04-29 samt 2009-06-04
Sven-Ola Bengtsson, Miljöansvarig, Linders Fyrverkeri, 2009-06-05
Gunnar Guzikovski, Kemist Läkemedelsverket, 2009-06-04

