

PROJEKTARBETE 100 P

NATURVETENSKAPLIGA PROGRAMMET  
HAGANÄSSKOLAN ÄLMHULT

# Vad finns i våra vattenslangar?

En undersökning med XRF spektrometri

*Författare:*  
Emil Johansson

*Handledare:*  
Stefan Rosèn  
Martin Jönsson

15 mars 2013

## **Sammanfattning**

Jag har undersökt förekomsten av potentiellt miljöfarliga ämnen i plast. I vattenslangars inre gummi har jag hittat bly, antimon och barium men däremot hittades inget brom som hade tytt på bromerade flamskyddsmedel.

De högsta blynivåerna som uppmäts i vattenslangars inre PVC-plast var 1251 ppm. Blyhalter över 100 ppm hittades i 4 av 6 testade vattenslangar. Bly har i studier visats ha neurotoxiska egenskaper vilka påverkar kognitiva förmågor. Redan låga blyhalter hos barn har kopplats samman med nedsatt IQ. Både antimon- och bariumföreningar kan vara giftiga. Rapporten diskuterar också vilka hälsorisker som finns med de värden som hittats. Det lyfts fram att i vilken kemisk konstellation dessa ämnen befinner sig i spelar stor roll för ämnets toxicitet.

### **Tillkännagivande**

Tack till min handledare Stefan Rosén för all hjälp. Stort tack till Ikea testlab i Älmhult och Martin Jönsson. Utan er hade detta projekt inte varit möjligt. Jag vill också tacka min vän Oskar Henriksson för ovärderlig feedback på min rapport och all hjälp jag fått när jag kört fast med skrivandet i L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X.

# 1 Inledning

Att vi i det moderna samhället ständigt utsätts för en cocktail av skadliga substanser är väl känt. Vilka dessa är, vilka effekter de har och var de finns runtomkring oss är däremot i många fall mera okänt. Det finns så pass många olika ämnen och nya kommer hela tiden att det är mycket svårt att hålla koll på dem alla. Det blir inte lättare av att mer och mer plast materialåtervinns vilket kan resultera i att urfasade ämnen långt efter att de slutat att produceras ännu finns i omlopp. Giftiga ämnen som återfinns i plast är bland annat ftalater vilka fungerar som mjukgörare, bromerade flamskyddsmedel och ibland tungmetaller som bly. [11]

En grupp av kemikalier som har varit väldigt populära i plast de senaste 30 åren på grund av sin förmåga att sakta ner brandförloppet av plaster är bromerade flamskyddsmedel(BRF). BRF har hittats i allt från modersmjölk till fisk. [8] BRF har visat ha negativa effekter på inlärning samt andra kognitiva förmågor. [7][5] [12] Man måste väga de negativa konsekvenserna av användande av BRF mot de positiva konsekvenserna, användande av BRF minskat bränder och då potentiellt räddat många liv.

Inom industrin är balansgången mellan miljöpåverkan och önskade egenskaper hos ett ämne ständigt närvarande. Bly användes tidigare i färg i USA för egenskapen att det motverkar mögel. Problemet var att bly också är en vattenlöslig tungmetall med neurotoxiska egenskaper. Bly har redan i små mängder i barns blod kopplats samman med nedsatt IQ samt andra kognitiva förmågors utveckling.[10] Vid större exponering kan även vuxna drabbas av blyförgiftning med allvarliga skador på nervsystemet, njurarna, hjärt- kärlsystemet samt skador på fortplantningsförmåga. Vanliga exponeringar för bly är genom blyhaltig målarfärg och föda.

Vid återvinningen av plast finns det en risk att plaster med skadliga ämnen inte sorteras ut. Denna risk är som störst vid plast som kommer från konsumenter. Med den plast som kommer från industrin finns oftare bättre koll på vad den innehåller. [16]

Sorteringen sker för hand och det finns igen ekonomiskt gångbar möjlighet att testa alla plastbitar utan arbetarna som sorterar tar stickprov och lär sig vilka delar

på produkter som innehåller oönskade tillsatser i plasten och ska energiåtervinnas genom bränning.[16]

Syftet med denna rapport är att ta reda på huruvida potentiellt skadliga ämnen finns i vattenslangar och i så fall vilka halter samt redogöra för de konsekvenser detta kan få.

Det enklaste och billigaste sättet att få en överblick över innehållet i plastprovet är enligt Svenska Miljöinstitutet att använda XRF-instrument.[16] XRF är den teknik som används i undersökningarna som ligger till grund för denna rapport. Genom XRF-analys kan grundämnesinnehållet bestämmas. Detta gör det möjligt att snabbt analysera provet för förekomst av tungmetaller så som bly. Mer om detta i metodavsnittet

Frågeställningarna som ligger till grund för detta projekt lyder som följer; Vilka skadliga ämnen finns det i den plast som omger oss i vardagen? Varför/hur har dessa skadliga ämnen hamnat där? Vad vet vi i dag om skadligheten hos dessa ämnen?

## 2 Metod

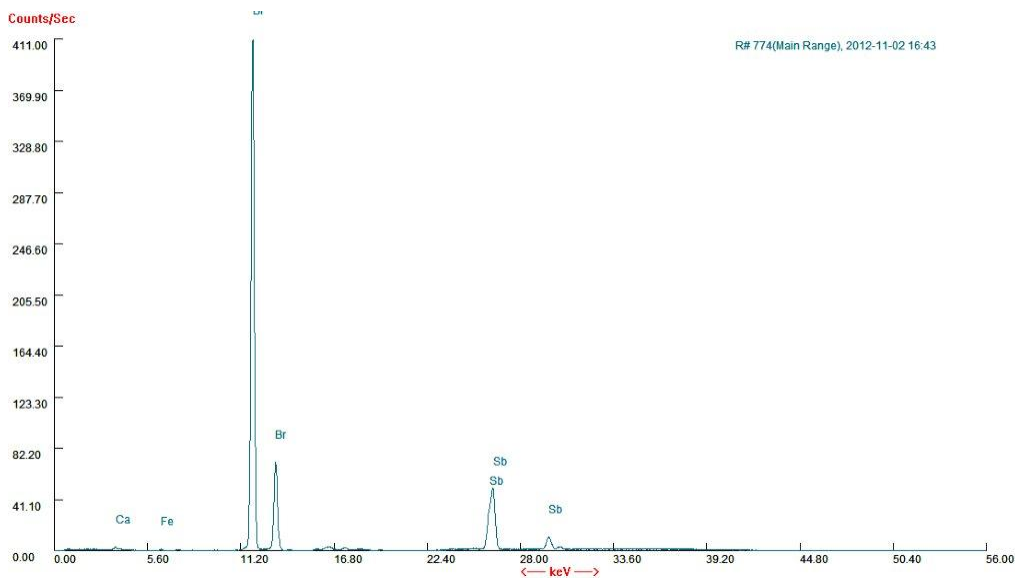
För att svara på vad som finns i ett plastprov analyseras provet med hjälp av XRF. XRF är en förkortning för röntgenfluorescensspektrometri.

Provet strålas med elektromagnetisk strålning. När elektronerna i atomerna som bygger upp ämnet tar upp de fotoner som strålningen består av kommer elektronens energinivå att öka på grund av den energi som fotonen har. Detta kan ses som att elektronen ändrar orbital eller ”hoppas upp till ett högre skal”. Materia söker sig till det läge med lägst energi. Detta gör att elektronen snabbt avger energi igen genom att själv skicka iväg en foton. Det är denna sekundärstrålning som apparaturen registrerar.

Olika grundämnen har olika elektronstrukturer runt sin kärna vilket resulterar i att ”hoppen” som elektronerna tar när det tillförs energi är olika stora beroende på ämne. När elektronerna sedan ”hoppas ner” och skickar iväg fotoner kommer dessa fotoner ha en viss energi som motsvarar det tapp i energi som elektronen har. Fotoner med hög energi ger korta våglängder och fotoner med liten energi ger långa

våglängder.

Utseendet på ett spektrum över fotonenergierna i ett av provernas sekundärstrålning kan ses i figur 1. Med hjälp av en algoritm i en dator kan proportionerna mellan de grundämnena som bygger upp provet bestämmas. Detta gör XRF spektrometri lämpligt att leta efter tungmetaller och andra ämnen som kan avslöjas av att de innehåller grundämnena som annars inte skall finnas i plast. Med denna metod går det dock inte att identifiera farliga kolväten som till exempel ftalater.



Figur 1: Spektrum av sekundärstrålningen från ett undersökt plastprov innehållande betydande mängder brom. Istället för ljusets våglängd används fotonenergin på  $x$ -axeln. Energin är omvänt proportionell mot våglängden enligt  $E[eV] = \frac{hc}{\lambda}$  där  $h$  är plancks konstant,  $c$  är ljusets hastighet och  $\lambda$  är våglängden i nm. 1 keV motsvarar en våglängd av 1.2 nm och då motsvarar 10 keV en våglängd på 0.12 nm. Detta kan jämföras med synligt ljus vilket har en våglängd mellan 390 och 770 nm.

Innan ett test kan utföras kalibreras detektorn med hjälp av ett inbyggt metallprov vilket skjuts ut ifrån maskinen själv. För att ytterligare kontrollera att allt fungerar som det ska används också testprov där tillverkaren har angett innehållet och med vilken felmarginal innehållet är angivet. Olika testprov används beroende på vilket material man analyserar och vilka halter man förväntar sig att finna. Test-

provet analyseras av instrumentet och resultatet av testet jämförs med en tabell för vilka värden som är acceptabla enligt tillverkaren. Under alla tester som genomfördes visade dessa testprover på enligt tillverkaren acceptabel säkerhet.

De prover som analyserades är tagna från det gummi som är i kontakt med vattnet i vattenslangen. Det inre gummit separeras för hand från det ofta hårdare plasten som omger det. För att XRF-spektrometern ska ge ett korrekt värde behöver provets tjocklek vara minst 5 mm vid PVC-plast och 9 mm eller mer vid analys av övrig plast. Plasten i den inre delen av slangen var inte i något av de testade slangarna 9 mm eller mer. För att undvika felaktiga värden beroende på tjocklek placerades bitar av gummit på varandra och sedan tejpades de samman på sidorna där inga mätningar genomfördes. Resonemang om detta tillvägagångssätt finns i diskussionsavsnittet i rapporten.

Varje prov analyserades tre gånger på olika ställen på plastbiten för ökad noggrannhet. Dessa tre mätningar vägs sedan samman till ett medelvärde vilket är det värde som används i rapporten. Datorn visar också automatiskt en felmarginal på 2 standardavvikelser.

### 3 Resultat

Enheten som används i datan är ppm vilket i alla siffror jag presenterar motsvarar mg/kg. Den angivna felmarginalen är två standardavvikelser ( $2\sigma$ ) vilket betyder sannolikheten att det egentliga värdet är inom felmarginalen är 95 %.  $< LOD$  betyder att det uppmätta värdet var mindre än "limit of detection".

Bly upptäcktes i 5 av 6 testade vattenslangar. I alla utom 2 av vattenslangarna som testades var innehållet över 100 ppm se tabell 1. I den slang med högst blyhalt var halten över 1200 ppm. Osäkerheten i dessa tester var  $\pm 8 - 50 ppm$ .

Barium kunde påvisas i samtliga prover i en koncentration på mellan 200-500 ppm med en osäkerhet på  $\pm 45 - 140 ppm$ .

Antimon hittades i 2 av 6 vattenslangar. I den ena var halten 234.86 ppm med en osäkerhet på  $\pm 14.91 ppm$  och i den andra slangen fanns det 3593.35 ppm med en osäkerhet på  $\pm 56.93$ .

Typ	Barium	Ba Error ( $2\sigma$ )	Antimon	Sb Error ( $2\sigma$ )	Bly	Pb Error ( $2\sigma$ )
Plastics PVC	299,17	45,38	234,86	14,91	549,42	27,72
Plastics PVC	210,18	52,61	3593,35	56,93	25,47	8,68
Plastics PVC	304,86	45,62	< LOD	19,49	978,18	37,52
Plastics PVC	328,15	46,75	< LOD	20,09	1251,23	43,92
Plastics Non PVC	882,79	85,51	< LOD	29,88	108,99	11,43
Plastics Non PVC	947,63	136,01	< LOD	46,68	< LOD	9,04

Tabell 1: Grundämnesfördelning i plasten

I 4 av slangarna hittades små mängder brom men ingen vattenslang uppmätte mer än 30 ppm brom.

## 4 Diskussion

Undersökningen av vattenslangar har visat att den PVC-plast som finns i kontakt med vattnet innehåller bly. Tabell 1 visar att andelen bly i innerdelen av en av slangarna var över 1200 ppm vilket motsvarar 0.12 %. Detta är oroande då bly har neurotoxiska egenskaper. [10] Bly hindrar mental utveckling hos barn och kan ge nervskador hos vuxna. Studier har visat samband mellan nedsatt IQ och låga halter av bly i blodet [10]. En studie av just bly i vattenslangar utförd i USA visar att en vattenslang med 928 ppm bly efter att ha legat i solen, gav en blyhalt i vattnet på 0.28 mg/l. [11] Detta är 28 gånger det tillåtna gränsvärdet för dricksvatten i EU på 0.01 mg/l. [13]

Enligt en mejlkonversation med Anne Marie Vass, handläggare på kemikalieinspektionen, beror de lägre blyvärdena troligtvis på att bly använts som värmestabilisator i PVC-plast för att den ska klara industriprocesser bättre. De högre halterna kan enligt Vass vara från bly i den färg som används men funktionen som värmestabilisator kan här inte heller uteslutas.

Förekomsten av bly är dock inte den enda oroande grundämnet i vattenslangarna. I två av slangarna hittades antimon och i en slang var halten antimon över 0.3%. Antimon är en halvmetall vilken har ungefär samma effekt i kroppen som arsenik. [6]



Antimonföreningen antimontrioxid används bland annat som pigment vilket skulle kunna förklara varför vi finner antimon i slang. Gränsvärdet för otjänligt vatten på grund av antimon i Sverige är  $5\mu\text{g}/\text{l}$ . [2] Detta kan jämföras med  $3593.35\text{ mg}/\text{kg}$  i slangens innersida, se tabell 1. Antimontrioxid är svårslöslig i vatten vilket gör den minde giftig. Den löser sig dock betydligt mer än gränsvärdet på  $5\mu\text{g}/\text{l}$ . Det är osäkert hur mycket antimon som läcker ut ur slang. Men utifrån att den ändå löser sig till viss del och att det krävs så låga halter för att göra vattnet otjänligt är de halter antimon som hittats i slang oroande. Så låga halter som  $0.529\text{ mg}/\text{kg}$  kan resultera i kräkningar. I en incident där lemonad hade stått i ett kärl med en emalj innehållande antimontrioxid över natten blev 70 personer akut sjuka och blev förda till sjukhus med brännande magsmärtor, kolik, illamående och kräkningar.[2]

Barium hittades i samtliga testade vattenslangar. Bariumföreningar som är lösliga i vatten är giftiga men föreningar som är mycket svårslösliga utgör ingen risk för människor. Bariumsulfat är mycket svårslösligt och används till exempel som kontrastmedel vid röntgen. Bariumsulfat används också i färger och gummi. [4] Det är rimligt att anta att det är bariumsulfat som ger ett utslag på mätningarna på grund av att ämnet används både som färg och i produktionen av gummi. Detta kan dock inte sägas med säkerhet då det inte finns någon möjlighet att fastställa att det är bariumsulfat. Om det istället är lösliga bariumoxid som har hamnat i gummit genom plaståtervinning. Bariumoxid finns i äldre bildskärmar där ämnet används i katodstrålerör.

Även då vattnet som går genom en trädgårdsslang inte är avsett för att dricka är sådana halter oroande. Vattnet från slangarna används till att vattna växter och växterna i sin tur används som föda. Att fylla polen med slang på sommarn är inte någon ovanlighet. Det är rimligt att anta att vetenskapen att blyhalten i det vatten barnen badar potentiellt i ligger långt över gränsen för bly i dricksvatten inte känns bra för föräldrar.

För att undvika gifter i vattnet från slang kan man undvika att dricka ur slang. Om man ändå vill dricka ur slang kan man spola lite innan användning när slang har legat med vatten i en längre stund och särskilt om slang legat i solen då värme gör att saker lättare löser sig i vattnet. Att leta efter slang som

inte är av PVC-plast minskar risken för att bly använts som värmestabilisator. Vissa slangar är märkta att de inte innehåller t.ex bly. Det står också på vissa slangar att innerlagret i slangen är av livsmedelskvalitet.

De prover som mäts ska vara 9mm tjocka eller mer för att ge bästa analys. Många av de plaster som undersöktes hade inte denna tjocklek. För att åtgärda detta klipptes proverna sönder och lades samman så att de tillsammans översteg 9mm. Detta kunde dock inte göras utan att det blev små mängder luft som låg mellan lagren. Vilken effekt detta har haft på prov resultatet är idag inte undersökt. Det har valts att ignoreras med resonemanget att luft har en betydlig lägre antal partiklar per  $cm^3$  än plasten. Den procentandel partiklar som XRF mäter som är en del av luften är så pass liten att vi valde att approximera bort den.

## 5 Behov av mer kunskap

Denna studie har visat på bly, antimon och barium i vattenslangar men det behövs mer kunskap om hur mycket av dessa ämnen som läcker ut ifrån plasten till vattnet. Huruvida en plast innehåller skadliga ämnen spelar ingen roll så länge de stannar i plasten och inte sprids i naturen.

Man behöver även analysera i vilka kemiska föreningar grundämnen återfinns. Det är viktigt då olika föreningar med dessa grundämnen är olika farliga. Med den tillgängliga tekniken kan jag flagga för att det finns potentiellt farliga ämnen i produkten men mer kunskap behövs för att med säkerhet kunna bedöma vilka hälsorisker dessa mätvärden medför.

## Referenser

- [1] John Sternbeck, Anna Palm och Lennart Kaj. *Antimon i Sverige - användning, spridning och miljöpåverkan*. IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Juni 2002.
- [2] Shyam Sundar och Jaya Chakravarty. *Antimony Toxicity*. Department of Medicine, Institute of Medical Sciences, Banaras Hindu University, Dec 20, 2010.

- [3] *Bariumsulfat: Teknisk beskrivning av ämnet*. Kemikalieinspektionen. [apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/bariumsulfat.htm](http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/bariumsulfat.htm), 2007.
- [4] Anneli Julander och Antonis Georgellis. *Bromerade Flamskyddsmedel*. Karolinska Institutet, Dec, 6, 2012.
- [5] Per Eriksson, Eva Jakobsson och Anders Fredriksson. *Brominated Flame Retardants: A Novel Class of Developmental Neurotoxicants in Our Environment?*. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1240439/pdf/ehp0109-000903.pdf>, Uppsala University, Stockholm University, 20, Aug, 2001.
- [6] Robert A. Goyer och Thomas W. Clarkson. *Casarett and Doull's Toxicology - The Basic Science of Poisons (6th Edition): kap 23, TOXIC EFFECTS OF METALS*. Nov 5, 2004.
- [7] Lucio G. Costa och Gennaro Giordano. *DEVELOPMENTAL NEUROTOXICITY OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHER (PBDE) FLAME RETARDANTS*. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2118052/#R110>. Nov, 1, 2008.
- [8] Daiva Meironytė Guvenius, Anette Aronsson, Gunvor Ekman-Ordeberg, Åke Bergman och Koidu Norén. *Human Prenatal and Postnatal Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers, Polychlorinated Biphenyls, Polychlorobiphenyls, and Pentachlorophenol*. Karolinska Institutet. Juli, 2003.
- [9] *Livsmedelsverkets författningssamling, Föreskrifter om ändring i Livsmedelsverkets föreskrifter (SLVFS 2001:30) om dricksvatten*. [http://www.slv.se/upload/dokument/remisser/Remisser\\_2009/Dricksvatten/F%C3%B6rslag\\_dricksvatten.pdf](http://www.slv.se/upload/dokument/remisser/Remisser_2009/Dricksvatten/F%C3%B6rslag_dricksvatten.pdf). 2009
- [10] George G. Rhoads, Mary Jean Brown, Deborah A. Cory-Slechta, Kim Dietrich, Sher Lynn Gardner, Perry Gottesfeld, Kimberly Hansen, Michael Kosnett, David McCormick, Elizabeth McKee-Huger, Patrick Parsons, Brenda Reyes, Megan Sandel, Dana Williams, Deborah A. Cory-Slechta, Perry Gottesfeld, Walter

Alarcon, David Bellinger, Elizabeth Colon, Kim N. Dietrich, Kimberly Hansen, Jeff Havlena, Linda Kite, Jane Malone, David McCormick, Kimberly Neumann, Walter Rogan, Anne Wengrovitz, Mary Jean Brown och Will Wheeler. *Low Level Lead Exposure Harms Children: A Renewed Call for Primary Prevention*. Advisory Committee on Childhood Lead Poisoning Prevention of the Centers for Disease Control and Prevention, Jan 4, 2012.

- [11] Glenn Turner och Shayna Samuels, *New Study Finds Lead, Cadmium, BPA, Phthalates & Hazardous Flame Retardants in Gardening Products*, <http://www.healthystuff.org/release.050312.garden.php>, Maj, 3, 2012 (Feb, 4, 2013)
- [12] Lucio G. Costa, Gennaro Giordano, Sara Tagliaferri, Andrea Caglieri och Antonio Mutti. *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects*. Dept. of Human Anatomy, Pharmacology and Forensic Science University of Parma Medical School, Maj, 19, 2012.
- [13] SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), Opinion on Lead Standard in Drinking Water. *Scientific Committee on Health and Environmental Risks, SCHER, Lead Standard in Drinking Water*. 11 Jan 2011.
- [14] Thomas Karlsson, Jenny Klintenstedt, Jon Larsson, Oda Rosvall, Jessica Sverndal och Martin Wennerström. <http://www.hu.liu.se/lakarprogr/t4/filarkiv-semin-tema-ffh/vt07/1.64885/Gr5-Dricksvatten.pdf>. *Seminarieuppgift: Dricksvatten - olika miljöagens*. Linköpings hälsouniversitet, VT-2007.
- [15] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Persistent Organic Pollutants Review Committee Sixth meeting, Item 4 (a) of the provisional agenda. *Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether*. 7 October 2010.

- [16] Momina Bibi, Hanna Andersson, Carl Jensen och Tomas Rydberg. *Vad vet vi om farliga ämnen vid materialåtervinning av plast?*. Svenska Miljöinstitutionen, Feb, 2012.