

Grundstofferne i 2. geled - et miljøproblem nu eller i fremover?

Jesper Kjølholt, Frank Stuer-Lauridsen,
Anders Skibsted Mogensen og Svend Havelund
COWI Rådgivende Ingeniører A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

INDHOLD	3
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	5
SUMMARY AND CONCLUSIONS	7
1 INDLEDNING	9
1.1 BAGGRUND	9
1.2 FORMÅL	9
1.3 PROJEKTDELTAGERE	10
1.4 AKTIVITETER	10
2 UDVÆLGELSE AF STOFFER	11
2.1 GRUNDSTOFFERNE I "1. GELED"	11
2.2 UDVÆLGELSE AF GRUNDSTOFFER I "2. GELED"	11
3 GRUNDSTOFFERNE I 2. GELED - EN OVERSIGT	13
3.1 ANVENDELSER OG MÆNGDER	13
3.2 SPREDNING TIL OG NIVEAUER I MILJØET	15
3.3 SUNDHEDSEGENSKABER	17
3.4 MILJØEGENSKABER	19
3.4.1 Miljøkemi	19
3.4.2 Akvatisk toksicitet	20
3.4.3 Bioakkumulerbarhed	20
3.5 EKSISTERENDE REGULERING	21
4 POTENTIEL RISIKO	23
4.1 VURDERING AF DE 11 STOFFER	23
4.1.1 Antimon	23
4.1.2 Beryllium	23
4.1.3 Bismuth	24
4.1.4 Bor	24
4.1.5 Gallium	24
4.1.6 Indium	25
4.1.7 Lithium	25
4.1.8 Molybdæn	26
4.1.9 Palladium	26
4.1.10 Platin	26
4.1.11 Vanadium	27
4.2 STOFFERNE I 1. GELED VERSUS STOFFERNE I 2. GELED	27
4.3 DATAKVALITET	28
5 KONKLUSION	30
6 LITTERATUR	32
BILAG A : DATABLADE FOR DE 11 STOFFER	33

Sammenfatning og konklusioner

Tungmetaller som f.eks. bly, cadmium og kviksølv har gennem mange år været kendt for at kunne have alvorlige negative virkninger på mennesker og miljø. Det har medført, at man nationalt og internationalt har vedtaget visse begrænsninger på anvendelsen af disse metaller og fastsat grænseværdier og emissionskrav for miljø og arbejdsmiljø.

Disse begrænsninger kan f.eks. have som konsekvens, at tungmetaller bliver substitueret med andre grundstoffer, som umiddelbart vurderes at være mindre miljø- og sundhedsskadelige. Dette kendes f.eks. i forbindelse med erstatning af cadmium med lithium i batterier. Også mere eksotiske metaller og metalloider som f.eks. gallium og indium bliver anvendt i stigende mængde, i mange tilfælde uden at man på forhånd har haft særlig megen viden om deres miljø- og sundhedsegenskaber.

Disse "nye" grundstoffer betegnes i dette projekt som grundstofferne i "2. geled" (mens de traditionelle tungmetaller udgør "1. geled").

Projektet har haft som formål at opsamle og systematisere den eksisterende viden om 11 udvalgte 2. geled-grundstoffers anvendelse og forbrug i Danmark, deres spredning og opførsel i miljøet, den potentielle farlighed over for mennesker samt de mulige effekter på miljøet, primært det akvatiske. De 11 grundstoffer er antimon, beryllium, bismuth, bor, gallium, indium, lithium, molybdæn, palladium, platin og vanadium.

På grund af begrænset datamateriale vedrørende stoffernes forekomst i samfundets væsentlige spildstrømme er de tilgængelige data suppleret gennem et mindre analyseprogram omfattende spildevand og slam, røggas og røggasaffald, lossepladspærkolat samt kompost af hhv. organisk dagrenovation og have/parkaffald.

Resultaterne af projektet kan kort sammenfattes i følgende:

Anvendelse og forbrug

Anvendelsesområderne for grundstofferne i 2. geled spænder over en bred vifte af funktioner og produkter. Mange af stofferne bruges i elektroniske produkter og metallegeringer, hvor indholdet kan være begrænset til få procent eller promille.

Fossile brændsler, specielt kul, indeholder små koncentrationer af de 11 metaller. Den samlede mængde i kul kan (afhængigt af kullet) dog være betydelig; op til 400 tons beregnet på baggrund af det årlige kulforbrug i Danmark.

Forbruget af 2. geled-stofferne til andre formål end energiproduktion er for stofferne antimon, bismuth, bor, lithium, molybdæn og vanadium højere end 10 tons per år, mens forbruget af beryllium, palladium og platin ligger i intervallet 1-10 tons per år, og gallium og indium skønnes at forbruges i mængder, der er mindre end 1 ton per år.

Miljø- og sundhedsegenskaber

De indsamlede data giver anledning til følgende konklusioner:

- Antimon, beryllium, bor, molybdæn, platin og vanadium klassificeres som sundheds- og/eller miljøskadelige, dog typisk på baggrund af viden om effekter fra arbejdsmiljøet.
- Antimon, beryllium og vanadium har carcinogene, mutagene og/eller reproduktionsforstyrrende egenskaber.
- Antimon, bismuth, bor, palladium og platin har sensibiliserende effekter.
- En række forbindelser af antimon, beryllium, bismuth, palladium og platin udviser høj giftighed over for vandlevende organismer.
- Der er stigende forbrug af næsten alle metallerne i "2. geled", men de små mængder, der anvendes af beryllium, gallium, indium, palladium og platin betyder, at risikoen for væsentlig eksponering p.t. er lille.
- Bor og lithium vurderes med det nuværende anvendelsesmønster og forbrugsniveau ikke generelt at give anledning til væsentlige negative effekter på mennesker og miljø.
- Hvis stoffernes miljø- og sundhedsegenskaber sættes i relation til anvendelse, forbrug og spredning, vurderes antimon og vanadium at være de mest kritiske stoffer.

Datamaterialet for grundstofferne i "2. geled" er generelt ret begrænset og ikke fyldestgørende til at danne basis for sikre konklusioner om effekter på mennesker og miljø. Det gælder specielt, at de langsigtede sundhedseffekter af beryllium, bor, gallium, indium, lithium, molybdæn, platin og vanadium er ret dårligt belyst. Datamaterialet til vurdering af miljøeffekter er utilstrækkeligt for gallium, indium, palladium, platin og vanadium.

Summary and Conclusions

For many years, heavy metals such as cadmium, lead and mercury have been known for their potential to cause serious negative effects on humans and the environment. Therefore, gradually certain restrictions on the use of these metals have been imposed nationally and internationally, and limit values and quality criteria have been established to reduce emissions and discharges into the environment.

A result of restrictions on use can be that the most critical heavy metals are being substituted by other elements that are assessed to be less toxic to humans or harmful to the environment. As an example of this the substitution of cadmium with lithium in batteries can be mentioned. Also a number of more exotic metals and metalloids, e.g. gallium and indium, are being introduced for a variety of applications and used in increasing quantities, often without any detailed beforehand knowledge or assessment of their possible toxicological or ecotoxicological impacts.

These "new" elements are for the purpose of this project termed the "elements in the second rank" (whereas the traditional heavy metals are the "elements in the front rank").

The objective of the study was to collect, analyse and present the present knowledge of 11 selected "second rank" elements with regard to use pattern and consumption in Denmark, dispersal into and behaviour in the environment, hazards to human health and potential effects in the environment, primarily aquatic systems. The 11 elements were antimony, beryllium, bismuth, boron, gallium, indium, lithium, molybdenum, palladium, platinum and vanadium.

Due to the scarcity of data on the occurrence of the selected elements in environmental matrices, not least the waste streams of modern society, a limited programme of chemical analyses was conducted comprising municipal wastewater and sewage sludge, stack gas from municipal waste incineration (MSW), leachate from sanitary landfills and from depots for residual products from MSW incineration, and compost from household and garden biowaste.

The outcome of the study can briefly be summarised as follows:

Use pattern and consumption

The application areas of the second rank elements span over a wide range of functionalities and products. Many of the elements are used in modern electronic products including computers and telecommunication equipment, and in alloys where the content can be limited to a few percent or even less.

Fossil fuels, in particular coal, contain low concentrations of most of the elements. The total quantity can, however, for some elements be considerable (depending on origin and quality of the coal) or even dominating; i.e. up to about 400 tonnes (vanadium) based on the present annual consumption of coal in Denmark.

The consumption of the second rank elements for other purposes than fossil fuel based energy production is estimated to be higher than 10 tonnes per year for antimony, bismuth, boron, lithium, molybdenum and vanadium, whereas the consumption of gallium and indium is less than 1 tonne per year.

Effects on human health and the environment

Based on the available data, the following conclusions are drawn:

- Antimony, beryllium, boron, molybdenum, platinum and vanadium are classified as dangerous to humans and/or the environment, primarily based on experience related to occupational exposure;
- Antimony, beryllium and vanadium can have serious long term effects (carcinogenicity, mutagenicity or effects on reproduction);
- Antimony, bismuth, boron, palladium and platinum can cause sensibilisation;
- A number of compounds of antimony, beryllium, bismuth, palladium and platinum are highly toxic to aquatic organisms;
- The consumption and use of most of the second rank elements are increasing, but for the elements beryllium, gallium, indium, palladium and platinum the present use is still very limited and, consequently, the general risk of exposure is considered low at present;
- Boron and lithium are, at the present level and pattern of use, not believed to cause significant effects on human health or the environment;
- If the inherent toxicological and ecotoxicological properties of the elements are combined with consumption, use pattern and risk of dispersal into the environment, antimony and vanadium are assessed to be the most critical among the second rank elements at present.

Available data

The available data on the properties and use of the second rank elements are generally limited and not satisfactory to produce firm conclusions regarding possible impacts on humans or the environment. In particular, the data on long term health effects of beryllium, boron, gallium, indium, lithium, molybdenum, platinum and vanadium are rather sparse. The data on environmental properties of gallium, indium, palladium, platinum and vanadium are very incomplete.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Når nye produkter bliver udviklet eller kravene til kvalitet og ydelse af eksisterende produkter og produktion ændrer sig, sker det ofte at nye materialer og fremstillingsprocesser bliver introduceret. Tilsvarende følgevirkninger kan f.eks. udfasning af stoffer pga. "Listen over uønskede stoffer" eller skærpede krav til arbejdsmiljøforhold og emissioner til miljøet have.

Således kan substitution af f.eks. kviksølv, bly, cadmium og krom få forbruget af tidligere knapt så anvendte grundstoffer til at stige samt medføre ændring af de hidtil kendte anvendelsesmønstre. Det gælder både metaller, metalloider og ikke-metalliske grundstoffer. Som eksempler herpå kan nævnes den forøgede anvendelse af batteridreven elektronik (lithium-batterier), eksplosionen i antallet af PC'er i løbet af 10 år (med en lang række "eksotiske" metaller i monitører og printplader, herunder antimon) og indførelsen af katalysatorer til biler (platinbelægninger).

I takt med denne udvikling stiger også behovet for viden om de "nye" stoffers anvendelse og flow i samfundet samt deres forekomst, skæbne og effekter i miljøet. Indtil nu er der i miljøsammenhæng fokuseret på nogle ganske få metaller fra det klassiske industrielle miljø. Der tænkes her på standardviften af tungmetaller: Bly, cadmium, krom, kobber, kviksølv, nikkel og zink samt, i nogle sammenhænge, arsen.

Det er naturligvis fortsat vigtigt at være opmærksom på de "klassiske" problemmetaller og arbejde på at substituere dem med mindre farlige alternativer, men dette arbejde bør ikke stå i vejen for udsyn mod de potentielle fremtidige miljøproblemer, der kan opstå i et moderne, dynamisk samfund. Derfor har Miljøstyrelsen ønsket at gennemføre denne udredning om miljø- og sundhedsaspekter for et antal af de grundstoffer, der i dag ikke er reguleret generelt, men som potentielt kan udvikle sig til miljøproblemer i kraft af deres iboende egenskaber kombineret med en forøget spredning via produkter og affald i samfundet.

1.2 Formål

Projektets formål har været at opsamle og systematisere eksisterende viden om miljø- og sundhedsrelevante egenskaber for en række "nye" grundstoffer, herunder stoffernes nuværende og forventede anvendelser, deres spredning og opførsel i miljøet samt farligheden over for mennesker og organismer i naturen.

Rapporten giver en sammenfattende beskrivelse og vurdering af de udvalgte stoffer og præsenterer desuden anvendelses-, forbrugs, sundheds- og miljøoplysninger for hvert stof i et kortfattet "håndbogsformat".

1.3 Projektdeltagere

Opgaven er gennemført af en projektgruppe i COWI bestående af Jesper Kjølholt (projektansvarlig), Frank Stuer-Lauridsen, Anders Skibsted Mogensen, Sven Havelund og Jens Jønsson Granat.

Følgegruppen for projektet har haft følgende medlemmer: Henri Heron, Miljøstyrelsens Kemikaliekontor (formand), professor Finn Bro-Rasmussen, DTU, og docent Jens Christian Tjell, DTU, samt Jesper Kjølholt og Frank Stuer-Lauridsen, COWI.

Projektet har indbefattet et antal miljøkemiske analyser, hvoraf de fleste er udført af Teknologisk Institut, Kemiteknik i Tåstrup. Dog er analyserne af røggasprøver forestået af de laboratorier, der normalt udfører analyser i forbindelse med egenkontrolprogrammer på I/S Vestforbrænding og I/S Amagerforbrænding, henholdsvis dk-Teknik og Miljölaboratoriet AB i Trelleborg (Sverige).

Følgende affalds- og spildevandsanlæg takkes for velvilligt at have stillet prøvemateriale til rådighed og været behjælpelige i forbindelse med selve prøvetagningen: I/S Amagerforbrænding og I/S Vestforbrænding (røggas), AV-Miljø (røggasaffald), DTU - Miljø & Ressourcer (vejvandsslam), Lundtofte Renseanlæg og Spildevandscenter Avedøre (renset spildevand og slam), Noveren I/S (lossepladsperkolat samt kompost fra hhv. dagrenovation og have/parkaffald) og Fakse Losseplads (lossepladsperkolat).

1.4 Aktiviteter

Der blev indledningsvis foretaget en udvælgelse af 11 metaller/grundstoffer til det videre arbejde. Dette skete på grundlag af en screening af let tilgængelige oplysninger om stofferne og en efterfølgende drøftelse i følgegruppen.

Der er herefter udarbejdet datablade for hvert stof på basis af oplysninger fra faglitteratur og rapporter, faktadatabaser, internetsøgninger og henvendelser til forskellige videncentre. Hvert datablad rummer oplysninger om et stof inden for følgende emneområder:

- anvendelser og forbrug
- spredning til og forekomst i miljøet
- sundhedsegenskaber
- miljøegenskaber

De sparsomme tilgængelige oplysninger om stoffernes forekomst i samfundets væsentlige spildstrømme (og dermed belastningen af miljøet) blev suppleret ved at gennemføre et mindre prøvetagnings- og analyseprogram på matricer som (renset) spildevand og slam, røggas og røggasaffald, lossepladsperkolat, kompost af hhv. organisk dagrenovation og have/parkaffald samt slam fra vejvandsbassiner.

På basis af databladene er der foretaget en sammenfattende vurdering af stofferne og draget paralleller til nogle af de klassiske tungmetaller.

2 Udvælgelse af stoffer

2.1 Grundstofferne i "1. geled"

Projektets titel er "grundstofferne i 2. geled", hvilket selvfølgelig indebærer at der også må være nogle grundstoffer i 1. geled. Inden for projektets begrebsramme er grundstofferne i 1. geled de stoffer, der gennem en længere årrække har været almindeligt erkendt som problematiske for mennesker og/eller miljø. De er derfor allerede reguleret gennem diverse tiltag så som grænseværdier, udlederkrav, forbud og udfasningsprogrammer nationalt så vel som internationalt. Endvidere må de alle betegnes som (relativt) velundersøgte med hensyn til anvendelser og miljø- og sundhedsegenskaber.

Grundstofferne i 1. geled defineres ud fra disse kriterier som de klassiske tungmetaller bly, cadmium, chrom, kobber, kviksølv, nikkel og zink samt metalloidet arsen.

Til denne gruppe kunne man endvidere regne thallium der er et ret sjældent, men særdeles giftigt metal, hvis anvendelse i dag er belagt med betydelige restriktioner. Tilsvarende kunne nævnes tin, der i kraft af de organiske formers (primært butylforbindelser) giftighed i vandmiljøet har tiltrukket sig stigende international opmærksomhed gennem de seneste 10-15 år.

2.2 Udvælgelse af grundstoffer i "2. geled"

Grundstofferne i 2. geled er de ofte lidt mere "eksotiske" metaller og andre grundstoffer, der ikke har så stor bevågenhed, og hvis forekomst og koncentrationer i produkter, emissioner eller restprodukter mv. derfor kun i begrænset omfang er reguleret i dag. For at kunne regnes med i "2. geled" skal stofferne dog samtidig have iboende egenskaber, anvendelser eller bortskaffelsesveje der gør dem potentielt problematiske i miljø- eller sundhedssammenhæng.

Med andre ord er 2. geled-stofferne karakteriseret ved potentielt at kunne have betydelige negative effekter på sundheden og/eller i miljøet, herunder ikke mindst langtidseffekter. De anvendes i stigende eller allerede signifikante mængder bl.a. i nyere produkttyper eller teknologier, og har et anvendelses- eller bortskaffelsesmønster, der potentielt indebærer en betydelig grad af tilførsel til og spredning i miljøet.

Med hensyn til sundhedsrelevante egenskaber lægges der især vægt på carcinogenicitet, reproduktionstoksicitet, hormonforstyrrende (endokrine) og allergifremkaldende egenskaber samt mutagenicitet - de såkaldte CREAM egenskaber. På miljøsidens er der tale om toksicitet i langtidstest, persistens i miljøet og potentiale for bioakkumulering. Det bemærkes at mere "sofistikerede" test af morfologiske, cellulære og subcellulære egenskaber også er relevante i miljøssammenhæng, men disse egenskaber er gennemgående så lidt undersøgte at det i realiteten vil være umuligt at skaffe oplysninger om mere end nogle ganske få stoffer (og næppe nogle af stofferne i 2. geled).

I den toksikologiske vurdering er der set bort fra organometaliske forbindelser, mens uorganiske forbindelser, f.eks. salte, er inddraget i undersøgelsen.

Alle de nævnte faktorer kunne naturligvis ikke undersøges på forhånd, men på grundlag af en række personers paratviden og erfaring samt opslag i lettilgængelige datakilder blev følgende bruttoliste foreslået, hvorfra ca. 10 stoffer skulle udvælges til nærmere gennemgang.

Stof	Bemærkninger
Aluminium	Store mængder, men velkendt. Vurderet for nyligt.
Antimon	Store mængder. Brandhæmmer, elektronik.
Barium	Store mængder. Mulig substitut for bly i PVC.
Beryllium	Toksisk. Elektronik. Bilindustri. Telekommunikation.
Bismuth	Mulig substitut for bly. Glas. Elektronik. Legeringer.
Bor	Brandhæmmer. Træbeskyttelse. Polymer additiv.
Gallium	Elektronik. Telekommunikation. Økotoksicitet større end for zink.
Indium	Stigende anvendelse. Overfladebelægning på glas/LCD
Kobolt	Tidligere vurderet grundigt. Store mængder. Legeringer.
Lithium	Batterier. Elektronik. Keramik. Ret store mængder.
Mangan	Batterier. Stål. Mikronæringsstof.
Molybdæn	Legeringer. Store mængder. Spildevand/perkolat.
Palladium	Katalysator (erstatning for platin). Elektronik.
Platin	Katalysator. Mere toksisk end Pd.
Selen	Pæne mængder. Glas, pigmenter, legeringer, elektronik.
Sølv	Pæne mængder. Foto, lodning, katalysator. Økotoksisk.
Tellur	Jern/stål. Gummiaccelerator. Mutagent + reproduktionstoksisk.
Titanium	Meget store mængder. Pigment. Legeringer. Lav toksicitet. Velkendt.
Vanadium	Legeringer. Katalysatorer. Store mængder. Økotoksicitet?

Følgegruppen besluttede, primært ud fra ovenstående liste, at pege på følgende 11 stoffer til den nøjere gennemgang:

- antimon
- beryllium
- bismuth
- bor
- gallium
- indium
- lithium
- molybdæn
- palladium
- platin
- vanadium

Blandt de stoffer, der blev sorteret fra, var aluminium, barium, kobolt, mangan, selen og titanium, primært fordi de blev anset for allerede at være relativt velbeskrevne og/eller havde vist sig ikke at være særligt problematiske (f.eks. titanium). Sølv og tellur blev nedprioriteret fordi der ikke var tegn på stigende forbrug eller væsentlige, nye anvendelser.

3 Grundstofferne i 2. geled - en oversigt

I dette kapitel sammenfattes de væsentligste oplysninger om de 11 udvalgte metaller, mens Bilag A indeholder mere detaljerede stofdatablade for hvert enkelt stof.

3.1 Anvendelser og mængder

Anvendelsen af metallerne spænder over en bred vifte af produkter, hvor indholdet kan være begrænset til få procent eller promille. I Tabel 3.1 ses en oversigt over metallernes hovedanvendelser. Der er fokuseret på anvendelse i Danmark. Anvendelsen er for de fleste metaller ekstrapoleret fra information om anvendelse i USA. Den årlige mængde er beregnet som produktet af Danmarks indbyggertal og metalforbruget pr. indbygger i USA. Forventning til forbruget er vist som faldende, konstant eller stigende. For yderligere information om metallernes anvendelse henvises til stofdatabladene.

Metallernes anvendelse og forbrug er belyst ud fra en screening af litteraturen. De beskrevne anvendelsesområder for stofferne er ikke prioriteret i forhold til forbrugets størrelse. For nogle af stofferne er indholdet i fossile brændsler meget betydeligt sammenholdt med mængderne til øvrige anvendelser. Da anvendelsen af fossile brændsler ikke er relateret til indholdet af spormetaller, er mængderne af 2. geled-stoffer, der hidrører fra energiproduktion baseret på fossile brændsler, angivet separat.

Tabel 3.1 Anvendelse, årligt forbrug og forventede udvikling af forbrug.

Grundstof	Hovedanvendelser	Mængde (t/år, DK)	Tendens
Antimon	Legeringer, glas/keramik, flammehæmmer, stabilisator i gummi, infrarøde detektorer, kosmetik	840	Stigende
Beryllium	Metal- og elektronikkomponenter, olie- og gas industri, tandlegering, sportsudstyr, røngtenudstyr	5	Ukendt
Bismuth	Legeringer, elektronik, pigment, plast, pharma- og kosmetikindustri, smøremidler, brandhæmmer	36	Ukendt
Bor	Blegemiddel, metallegeringer, plast, biocid, flammehæmmer, pyrex glas, kosttilskud	500*	Konstant
Gallium	Elektronikkomponenter, fotodioder, solceller, DVD'er, CD'er, metallegeringer, UV-filtre	0,24	Stigende
Indium	Elektronikkomponenter, LCD-skærme, metallegeringer, batterier	0,97	Stigende
Lithium	Parfume, medikoindustri, smøremiddel, katalysatorer, batterier, metallegeringer, plastindustri,	57	Stigende
Molybdæn	Metallegeringer, pigmenter, plast, katalysatorer, flammehæmmer, smøremidler, kosttilskud	275	Konstant
Palladium	Printkort, katalysatorer, metallegeringer	2,4	Stigende
Platin	Printkort, katalysatorer, billedskærme, brændselsceller	1,3	Konstant
Vanadium	Metallegeringer, katalysatorer, pigmenter, kosttilskud	96	Konstant/stigende

* kun forbruget som blegemiddel

Hovedparten af metallerne anvendes i større eller mindre grad i metalindustrien som indholdsstoffer i f.eks. legeringer. Mange af metallerne benyttes også i elektronikprodukter. Som det fremgår af Tabel 3.2 findes en relativ stor del af den samlede mængde af specielt gallium, lithium og vanadium i kul. I tabellen er angivet minimums og maksimumsværdier for indhold af metallerne beregnet ud fra en årlig anvendelse af kul på $6,7 \times 10^6$ tons (Danmarks Statistik 2001). Der har ikke umiddelbart kunnet findes tilsvarende data for almindelig fyringsolie.

Tabel 3.2 Estimeret mængde af spormetal i den totale mængde anvendte kul i Danmark. Mængden er udregnet ud fra forbruget i Danmark i 2000 og koncentration af metaller som angivet i Sternbeck og Östlund (1999).

Stof	Mængde i kul i tons pr. år (min-max)
Antimon	7-27
Beryllium	3-20
Bismuth	-
Bor	-
Gallium	7-235
Indium	0,2-1,3
Lithium	67-335
Molybdæn	-
Palladium	0-1,7
Platin	0-11
Vanadium	67-402

Anvendelsen af metallerne med størst forbrug, dvs. antimon, bor, molybdæn og vanadium er uddybet nedenfor.

Antimon anvendes primært i flammehæmmere, blylegeringer til batterier og infrarøde detektorer. Anvendelsen af antimon i blylegeringer er dog faldende på grund af faldende anvendelse af blylegeringer i batterier. Antimon bruges sammen med f.eks. polybromerede diphenylethere til flammehæmning. Substitution af bromerede flammehæmmere på grund af miljø- og sundhedsfare vil derfor sandsynligvis også medføre et lavere forbrug af antimon. Det faldende forbrug af antimon inden for de ovenfor nævnte områder opvejes af stigende forbrug i forbindelse med produktion af infrarøde detektorer.

Bor anvendes til mange forskellige formål. Rent mængdemæssigt er den vigtigste anvendelse brugen af bor i form af perborat som blegemiddel i vaskemidler. Borforbindelser bruges også som f.eks. brandhæmmer, biocid, kosttilskud og til fremstilling af pyrexglas. Mængden af anvendt bor forventes at være konstant.

Molybdæn bruges bl.a. til legering af stål - det gælder især specialstål og rustfrit stål. Molybdæn bruges også som katalysator i f.eks. den petrokemiske industri, som farvepigment, som brandhæmmer og som kosttilskud. Forbruget forventes at være konstant.

Vanadium anvendes primært af metalindustrien. Metallet anvendes både i kulstofstål, højlegeret stål, lavlegeret stål og værktøjsstål. Andre anvendelsesområder er som katalysator, pigment og kosttilskud. Forbruget forventes at være konstant.

3.2 Spredning til og niveauer i miljøet

Når metallerne findes som kemiske forbindelser f.eks. oxider eller halider er deres fysisk-kemiske egenskaber markant forskellige fra de rene metallers egenskaber. Dette gælder f.eks. den vandige opløselighed, som for de fleste halider er meget højere. Afhængigt af metallernes anvendelse, den kemiske

form og tilhørende egenskaber sker spredningen til miljøet på forskellig måde. I Tabel 3.3 angives de væsentligste spredningsveje for stofferne til miljøet med forskellig emissioner og affaldsstrømme (som sum af alle metalforbindelser). Antallet af krydser angiver den relative betydning af spredningsvejene for det enkelte grundstof. Antallet af krydser kan derfor ikke sammenlignes inden for de enkelte spredningsveje.

Tabel 3.3 Kvalitativ oversigt over de væsentligste spredningsveje til miljøet for metallerne i "2. geled". Antallet af x'er angiver stof for stof den relative betydning af en spredningsvej: "xxx" betegner hovedspredningsvejen, "xx" spredningsveje af nogen betydning og "x" en mindre spredningsvej. Ingen x'er betyder, at spredningsvejen anses for ubetydelig. Angivelserne er baseret på en samlet vurdering af typiske stofkoncentrationer og samlede volumener af de forskellige spredningsveje.

Stof	spildevand	slam	kompost	fast affald (perkolat)	restprodukter (perkolat)	røggas
Antimon	xxx	xx	x	x		
Beryllium	x(x)	xx	xxx			
Bismuth	x	xxx	xx			
Bor	xxx	x	x	x		?
Gallium	xx	xxx	xx			
Indium	x(x)	xxx	x			
Lithium	xxx	x	x	x		
Molybdæn	xxx	xx	xx		x	x
Palladium	xxx	xx	xx	x		
Platin	xxx	x				
Vanadium	xx	xx	xxx	x		(x)

Afbrænding af fossile brændsler kan medføre emission af de sporstoffer, der findes i brændslerne. Data vedrørende metaller i kul og olie viser, at mængden af metallerne i "2. geled" er højest i kul. Dog kan visse olietyper indeholder relativt store mængder vanadium. Afhængigt af metallernes fysisk-kemiske egenskaber, den anvendte teknologi i forbrændingsanlægget og efterfølgende røggasrensning vil metallerne fordele sig mellem aske/slagge, røggasrensningsprodukter og røggas.

På grund af meget sparsomme litteraturdata om stoffernes forekomst og niveauer i de væsentligste affaldsstrømme i det danske samfund er der som led i projektet gennemført et mindre analyseprogram til bestemmelse af niveauerne i de væsentligste affaldsstrømme i Danmark.

Der blev udvalgt syv hovedtyper af affaldsstrømme eller restprodukter hvorfra stoffer spredes til miljøet: Renset byspildevand, spildevandsslam, slam fra vejvandsbassiner, kompost fremstillet af henholdsvis have/parkaffald og dagrenovation, perkolat fra kontrollerede lossepladser, perkolat fra deponier for restprodukter fra (fælles)kommunale affaldsforbrændingsanlæg med hhv. semitør og våd røggasrensning samt røggas fra de samme forbrændingsanlæg.

For hver type affaldsstrøm blev der så vidt muligt udtaget en repræsentativ prøve på to anlæg. Dog er der kun udtaget én prøve af henholdsvis haveaffaldskompost og dagrenovationskompost (begge hos Noveren) og én prøve af perkolat fra hhv. semitørt og vådt røggasrestprodukt (begge på AV Miljø). En oversigt over hovedresultaterne er givet i Tabel 3.4, mens detaljerede resultater kan findes i databladene for de enkelte stoffer.

Tabel 3.4 Niveauer af metaller i samfundets affaldsstrømme. Hvert resultat er middelværdien af prøver fra to anlæg (to betydende cifre). Hvor forskellen mellem to resultater er $\pm 50\%$ eller mere af middelværdien, er begge angivet.

Stof	Renset spildevand	Spildevandsslam	Slam, vejvandsbassin	Kompost*	Perkolat, losseplads	Perkolat, restprodukt**	Røggas, affaldsforbrænding***
Enheden	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/kg TS}$	$\mu\text{g/kg TS}$	$\mu\text{g/kg TS}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/m}^3$
Bly	0,33-1,9	110.000	210.000	39.000	2,6	320	18-280
Cadmium	0,12	3.000	2.200	440	0,35	13-670	1,3-24
Antimon	0,45-1,3	4.100	580-3.900	280	5,7	1,9-8,8	0,48-<5
Beryllium	<0,03	330	780	300	<0,03	<0,03	<2,6-<0,2
Bismuth	<0,03	1.500	500-1.900	140	<0,2	<0,2	<0,016-<5
Bor	800	76.000	44.000	33.000	1.700-9.400	1.100	-
Gallium	<0,02-0,12	2.200-6.400	4.700	1.800	0,24	0,23	<0,11-<0,2
Indium	<0,009	34-94	65	17	<0,04	<0,04	<0,045-<0,2
Lithium	16	5.500	16.000	4.700	49-200	330	<9,1-1,0
Molybdæn	4,3	11.000	3.700-11.000	1.500	0,5-9,0	27-1.100	120-1,5
Palladium	0,85	1.000	920	350	1,9	0,077-<0,03	0,22
Platin	0,063	24	13	4,8	<0,03	<0,03-0,22	<0,041-<0,2
Vanadium	1,9	23.000	58.000	15.000	70	29-220	<39-<5,2

* Kompost fremstillet af hhv. have/parkaffald og kildesorteret dagrenovation.

** Perkolat fra deponiceller med ustabiliseret affald fra hhv. semitør og våd røggasrensning

*** Røggas fra affaldsforbrænding efter hhv. semitør og våd røggasrensning

Svenske målinger på spildevandsslam, vejvandsslam og lossepladsperkolat har gennemgående givet resultater i samme størrelsesorden som værdierne i Tabel 3.4. Dog med en generel tendens til, at niveauerne i de danske prøver er højere end i de svenske - specielt for palladium, som er omkring en faktor 10 højere.

I forhold til de anvendte mængder er det ikke uventet at finde de højeste koncentrationer af stoffer som antimon, bor, lithium, molybdæn og vanadium i de fleste prøvetyper. Det forekommer umiddelbart mere overraskende, at der er påvist temmelig høje niveauer af gallium og palladium i f.eks. slam og kompost.

3.3 Sundhedsegenskaber

De humantoksikologiske egenskaber for metallerne og deres forskellige forbindelser varierer meget. F.eks. kan en oxidforbindelse af et metal være markant mere toksisk end metallets chloridforbindelse. For at have mulighed for at sammenligne metallerne er der i Tabel 3.5 givet en kort, sammenfattende information om de mest toksiske metalforbindelser.

Det skal understreges, at der ved søgningen efter og vurderingen af data på sundhedseffekter især har været lagt vægt på effekter, der er relevante i forhold til længere tids eksponering for forholdsvis lave koncentrationer i føden og i miljøet. Med andre ord har fokus været på en bedømmelse af stoffernes farlighed over for den almindelige befolkning snarere end en vurdering af risikoen ved eksponering for høje koncentrationer i arbejdsmiljøet.

Tabel 3.5 Iboende humantoksikologiske egenskaber for de valgte metaller: Akutte og lokale effekter, carcinogenicitet (C), mutagenicitet (M), reproduktionstoksicitet (R) og sensibilisering. Egenskaberne er vist som identificeret farlighed (+), ingen identificeret farlighed (-), og ingen data tilgængelige (nd). Der er ingen information om hormonforstyrrende egenskaber.

Grundstof	Human toksicitet			Kritiske forbindelser
	Akut og lokal effekt (A/L)	CMR	Sensibilisering	
Antimon	+/-	+	+	antimontrioxid
Beryllium	+/+	+	+	beryllium og berylliumionen
Bismuth	nd/+	÷	nd	ikke angivet
Bor	+/+	nd	+	borsyre og borderivater
Gallium	nd/nd	nd	nd	-
Indium	nd/nd	nd	nd	ikke angivet
Lithium	+/nd	÷	nd	lithiumchlorid
Molybdæn	+/+	÷	nd	molybdæntrioxid
Palladium	÷/nd	÷	+	metallisk palladium og palladiumlegeringer
Platin	+/+	nd	+	chlorplatinater
Vanadium	+/+	+	÷	vanadiumpentaoxid

De fleste metaller er ikke tilstrækkeligt undersøgt for alle de typer af effekter, som er vist i Tabel 3.5 og kun antimon har et fuldt datasæt. Der er ikke fundet data vedrørende galliums toksikologi, mens beryllium, bor, indium, lithium, molybdæn, platin og vanadium er relativt ringe belyst.

Antimon som antimontrioxid udviser både akutte og lokale effekter, og i dyreforsøg er der observeret reproduktionstoksiske, teratogene og sensibiliserende effekter.

Beryllium vurderes af IARC som carcinogent. De kritiske eksponeringer ses specielt i arbejdsmiljøet. Berylliums virkemåde er knyttet til den divalente beryllium-ion som kan substituere Mg^{2+} i enzymer, der derved inaktiveres. Ved høje doser kan der udvikles kræft i lungerne.

Bismuth og bismuthforbindelser har hyppigere givet effekter på mennesker pga. medicinsk anvendelse end ved eksponering i arbejdsmiljøet [9]. Kronisk eksponering kan give forgiftningssymptomer, som minder om symptomerne fra bly og kviksølv og deres forbindelser: Hypersalivation (øget spytflåd), stomatitis (betændelse i mundslimhinden) og gråfarvning af gummerne. Ved langvarig eksponering optræder en række symptomer på skader i nervesystemet.

Bor, borsyre og borderivater giver typisk anledning til kronisk eksponering i arbejds- og indemiljø. Indtagelse, optagelse via hud eller slimhinder giver bl.a. tab af appetit, vægttab, opkastning, mild diarre, udslæt og anemia.

Lithium anvendes terapeutisk i forbindelse med behandling af manio-depressivitet. LiCl er også påvist moderat toksisk i rotter. Lithium minder kemisk om natrium, men er mere toksisk: 5 g LiCl kan give dødelig forgiftning i mennesker. Ved kronisk eksponering er det vist, at hjernevægt for hanligt afkom (for rotte) er nedsat.

Molybdæn indgår i mange enzymer og regnes for et essentielt metal. Der synes ikke at være kroniske effekter fra eksponering for lave molybdænkonzentrationer.

Palladium er ikke identificeret som akut toksisk eller som årsag til CMR effekter. Der er rapporteret om kontaktallergi ved eksponering for metallisk palladium og palladiumlegeringer.

Platin som metal er relativt ufarligt, men kontaktallergi er kendt hos følsomme grupper. Platin er som andre ædelmetaller relativt toksisk som ion eller i opløst form.

Vanadium og vanadiumlegeringer i metallisk form synes ikke at udgøre nogen fare for menneskers helbred. Der er dog forbindelser af vanadium, som er toksiske, herunder med CMR effekter.

3.4 Miljøegenskaber

Både for planter og dyr er visse metalioner essentielle mikronæringsstoffer og optages af celler i sporkonzentrationer. Metalionerne anvendes i forbindelse med cellernes metaboliske funktioner som for eksempel redoxreaktioner og en lang række enzymatisk katalyserede reaktioner. Ionerne vil dog i høje koncentrationer have negativ effekt på organismene. Andre metalioner kan optages i stedet for de essentielle metalioner og derved nedsætte eller stoppe dele af cellernes funktion. Dette gælder f.eks. beryllium, som på ionform kan optages i celler i stedet for Mg^{2+} . Berylliumionen kan erstatte magnesium i visse magnesiumholdige enzymer. Derved deaktiveres de reaktioner som katalyseres med disse enzymer.

Metaller i det akvatiske miljø kan i forhold til deres opførsel og optagelighed i organismer klassificeres i følgende tre kategorier: Næringsstoflignende, konservative og partikelbundne (Zenk, 1996 og Nozaki, 1997).

De næringsstoflignende metaller indgår i organismer og er essentielle for vækst. Metallerne optages naturligt af f.eks. alger og kan indgå eksempelvis i enzymatiske processer og frigives ved nedbrydningen af organismen. Metallet behøver ikke nødvendigvis at have en biologisk funktion. Dette gælder for metallerne Be, B, Ga, In, Pd, Pt og V.

Konservative metaller påvirkes ikke betydeligt af biologisk optagelse eller sorption og har typisk lang opholdstid i akvatiske miljøer. Konsekvensen af udslip vil derfor kunne observeres over en lang tidsperiode. Det er typisk for alkalimetaller. Af de undersøgte metaller i "2. geled" er lithium det eneste konservative metal.

Metaller som påvirkes stærkt af sorption vil findes på partikulært materiale. Dette gælder i større eller mindre grad for Sb, Bi, Ga, In, Mo, Pd og V.

3.4.1 Miljøkemi

Metallernes miljøkemiske egenskaber afhænger bl.a. af deres form (speciering), redoxtrin og fordeling mellem let- og tungtopløselige former. I vandige økosystemer vil metallerne findes på ionformen, som halogenerede forbindelser og som oxoforbindelser og hydroxylerede forbindelser.

3.4.1.1 Ionform

Beryllium og lithium kan findes på ionform. Koncentrationen af ionerne styres bl.a. af saltenes opløselighed, som afhænger af f.eks. pH. Koncentrationen af berylliumioner er normalt lav i vandige økosystemer da berylliumsalte er tungtopløselige ved pH-værdier, som findes i disse miljøer.

3.4.1.2 Halogenerede forbindelser

De fleste af metallerne i "2. geled" kan findes som halogenerede forbindelser. I det akvatiske miljø er det dog primært palladium og platin som findes på denne form. I saltvand er det forbindelserne PdCl_4^{2-} og PtCl_4^{2-} som ses.

3.4.1.3 Oxoforbindelser

Næsten alle elementer danner forbindelser med oxygen. Molybdæn og vanadium findes i det akvatiske miljø som MoO_4^{2-} og HVO_4^{2-} . Under iltfattige forhold kan molybdæn reduceres og udfælde, hvorved der kan dannes tungtopløselige forbindelser med f.eks. jernmonosulfider.

3.4.1.4 Hydroxylerede forbindelser

Mange af metallerne i "2. geled" danner hydroxylerede forbindelser og i det akvatiske miljø kan følgende forbindelser findes: BeOH^+ , $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, $\text{In}(\text{OH})_2^+$, $\text{In}(\text{OH})_3^0$, $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ og $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Forbindelsernes kemi er meget forskellig fra hinanden. F.eks. har pH meget forskellig indvirkning på opløseligheden. Nogle vil også danne komplekser med andre metalioner.

3.4.1.5 Persistens

Metaller og andre grundstoffer er naturligt persistente. Grundstoffer kan forandres ved radioaktivt henfald, men der er ikke radioaktive metaller blandt stofferne omfattet af denne rapport. Metallerne kan indgå i uorganiske forbindelser ved speciering og visse kan methyleres. Dette sidste er dog et fænomen, der endnu er relativt dårligt undersøgt for metallerne i "2. geled".

3.4.2 Akvatisk toksicitet

Den akvatiske toksicitet af metallerne er meget afhængig af, hvilken metalforbindelse, der bruges til testning af toksiciteten. Det skyldes bl.a. at vandopløseligheden af de uorganiske forbindelser varierer meget ligesom tilbøjeligheden til at danne komplekser har stor betydning. I er vist den højst rapporterede akvatiske toksicitet for metallerne (de specifikke forbindelser ses i tabellen). Det fremgår at antimon, beryllium, bismuth, palladium og platin er meget toksiske over for vandlevende organismer.

3.4.3 Bioakkumulerbarhed

Nogle metaller kan på grund af deres lipofile karakter akkumuleres i organismer, og biomagnificering kan iagttages op gennem fødekæden. Alle metaller på ionform er ikke-lipofile, mens forbindelser mellem metal og organisk materiale giver mulighed for bioakkumulering. I Tabel 3.6 er vist BCF-værdier eller den forventede bioakkumulerbarhed af metallerne. Den biokemiske regulering af visse metaller i celler afhænger af proteiner, som kan induceres vha. tilstedeværelsen af bestemte metaller. Induktionen er afhængig af metallet - de klassiske tungmetaller har størst virkning - men f.eks. indium, bismuth og gallium har også denne egenskab.

Tabel 3.6 Oversigt over de væsentligste økotoxikologiske data (med tilhørende forbindelser) og potentiale for bioakkumulering.

Grundstof	Akvatisk toksicitet LC50/EC50 (mg/L)	Forbindelse	BCF
Antimon	0,07-1,0 (alge)	Sb2O3	7-17
Beryllium	0,05-0,9 (dafnie)	BeCl2	-
Bismuth	0,66-1,48 (orm)	BiN3O9	b
Bor	21,3 (dafnie)	BF3	b*
Gallium	3,5 (fisk)	GaCl3	-
Indium	-	-	-
Lithium	1-6,4 (fisk)	LiCl	b-
Molybdæn	4,5-100 (alge)	Mo	b*
Palladium	0,142-0,237 (orm)	PdCl2	-
Platin	0,061-0,095 (orm)	PtCl6H2	b-
Vanadium	2-6,4 (fisk)	V2O5	400-1900

- ingen data.

b indikationer på bioakkumulerbarhed.

b- forventes ikke at bioakkumulere.

b* bioakkumuleres pga. egenskab af essentielt mikronæringsstof.

3.5 Eksisterende regulering

Der er kun få grænseværdier og kvalitetskriterier for metallerne i "2.geled" i luft, jord og vand. Dette skyldes sandsynligvis både manglende information om stoffernes indvirkning på helbred og miljø samt stoffernes lavere prioritet i forhold til de traditionelle tungmetaller.

Der er grænseværdier i drikkevand for bor, lithium og molybdæn. Der eksisterer enkelte grænseværdier for antimon, beryllium, bor, lithium, molybdæn, palladium, platin og vanadium enten på nationalt eller EU-niveau, jf. Tabel 3.7.

Tabel 3.7 oversigt over eksisterende danske/EU reguleringer af stofferne i form af grænseværdier og kvalitetskriterier. I parentes er kilden angivet

Grundstof	Grænseværdi/kvalitetskriterium			
	Drikkevand µg/L	Jord mg/kg	Røggas (C-værdier) mg/m ³	Luft (B- værdier) mg/m ³
Antimon	5 (4)		0,5 (1)	0,001 (2, 3)
Beryllium			0,1 (2)	0,00001 (2, 3)
Bismuth				
Bor	300 (4)		0,003* (7)	
Gallium				
Indium				
Lithium	1000 (7)	500 (8)		0,01 (3)
Molybdæn	20 (7)	2 (5)		0,005 (3)
Palladium			5 (1)	
Platin			5 (6)	
Vanadium			0,5 (6)	0,0003 (3)

*foreløbig værdi.

(1) Direktiv 2000/76/EC, (2) Miljøstyrelsen 2001. Luftvejledning - Begrænsning af luftforurening fra virksomheder Vejledning nr. 2/2001, (3) Miljøstyrelsen 1996. B-værdier. Orientering fra Miljøstyrelsen, 15/1996, (4) Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, (5) Miljøstyrelsen 1997. Økotoxikologiske jordkvalitetskriterier. Arbejdsrapport nr. 82, (6) Miljøstyrelsen 1990. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder. Vejledning nr. 6, (7) Miljøstyrelsen 2001. Environmental Factors and Health.

4 Potentiel risiko

4.1 Vurdering af de 11 stoffer

Det fremgår af kapitel 3 at metallerne bruges i meget forskellige mængder og findes i meget varierende koncentration i affaldsstrømmene. I det følgende vurderes de enkelte metaller ved at sammenholde eksponeringsrelaterede informationer så som anvendelsesområder, forbrug (incl. tendenser), spredningsveje og niveauer i miljørelevante matricer med stoffernes iboende potentiale for effekter på miljøet.

4.1.1 Antimon

Antimon er det af "2. geled"-metallerne der forbruges i størst mængde i Danmark. Anvendelsen af antimon i bl.a. batterier, pigmenter, plast og kosmetik kan medføre spredning til miljøet. Specielt spildevandsslam og fast affald vil derfor indeholde antimon. Også energiproduktion baseret på fossile brændsler vil give anledning til betydelige mængder af stoffet i emissioner og restprodukter.

I de analyserede affaldsstrømme er der især påvist relativt høje koncentrationer af antimon i perkolat og spildevandsslam. Koncentrationen i perkolat på 8 µg/L er dog under den laveste NOEC-værdi for levende organismer, som er fundet i litteraturen. Nedsivning af perkolat forventes derfor ikke at være et miljøproblem mht. antimon.

I slam er den påviste koncentration af antimon på niveau med litteraturens baggrundsværdier for jord, mens koncentrationen i kompost ligger i den lave ende af intervallet for indholdet i jord. Genanvendelse af disse restprodukttyper forventes derfor ikke at øge antimonindholdet i de berørte områder.

Antimon som antimontrioxid er farligt ved f.eks. indånding og udviser CMR-effekter.

4.1.2 Beryllium

Letmetallet beryllium er kendt som sundhedsskadeligt, og eksponering for høje koncentrationer af beryllium er anerkendt som et arbejdsmiljøproblem. Det er klassificeret som carcinogent og sensibiliserende.

Beryllium indgår i f.eks. elektronik og elektriske produkter, men den lave anvendelse af beryllium medfører at eksponeringen sandsynligvis ikke giver miljø- eller sundhedsskadelige effekter. I arbejdsmiljøet er toksiske effekter af beryllium derimod påvist.

Koncentrationen af beryllium er under detektionsgrænsen i lossepladsperkolat og rensat spildevand. Røggas vurderes at udgøre en af de væsentlige spredningsveje. Koncentrationen i røggas er ca. 40 gange under grænseværdien på 0,1 mg/m³. Berylliumemission fra røggas vil ske i form af

berylliumoxid. Denne forbindelse er relativt immobil i det pH interval, der findes i de fleste jorde. Lave koncentrationer af beryllium er fundet i kompost, spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner.

Kritisk berylliumeksponering er primært et arbejdsmiljøproblem og anvendelse af beryllium i f.eks. elektronikprodukter forventes ikke at medføre kritisk eksponering.

4.1.3 Bismuth

Anvendelsen af bismuth i bl.a. elektronikprodukter, pigmenter, plast og kosmetik kan medføre spredning til miljøet. Specielt spildevandsslam og fast affald vil derfor indeholde bismuth. Bismuth kan anvendes i stedet for antimon i bl.a. elektronikprodukter. Den anvendte mængde bismuth er ca. 36 tons/år - dvs. ca. 20 gange mindre end antimon.

Kul og olie indeholder bismuth, og energiproduktion baseret på fossile brændsler vil derfor bidrage til den samlede bismuthemission.

Bismuth er fundet i lave koncentrationer i spildevandsslam, slam fra vejvandsbassiner og perkolat. Omfanget af data vedrørende økotoksicitet er for lille til at vurdere metallets effekter på sundhed og i miljøet. Pga. sit potentiale for bioakkumulering kan stoffet muligvis give miljø- og sundhedsskadelige virkninger, hvis anvendelsen af stoffet tiltager.

4.1.4 Bor

Bor anvendes i form af perborat i stort omfang som blegemiddel i vaskemiddel. Borforbindelser anvendes også til bl.a. plast, flammehæmmer og kosttilskud. Den betydeligste mængde af forbruget af bor forventes at være som blegemiddel. Spildevand og spildevandsslam indeholder derfor høje koncentrationer af bor.

I affaldsstrømmene er der målt høje koncentrationer af bor i alle de undersøgte prøver. Af de 11 metaller i "2. geled" er bor det stof, der er fundet i højest koncentration i alle affaldsstrømmene (undtagen i slam fra vejvandsbassiner). Borforbindelser betegnes på baggrund af den indsamlede information om akvatisk toksicitet som ikke-skadelige for akvatiske organismer ved almindeligt forekommende koncentrationer. Koncentrationen i rensset spildevand er således en faktor 100 lavere end NOEC for *Daphnia magna*.

Der findes ingen kvalitetskriterier for koncentrationen af bor i jord og kompost. Ved anvendelse af f.eks. slam som jordforbedringsmiddel vil bor tilføres landbrugsjorden. Der er ikke tilstrækkelig information til at vurdere bors effekt på jordlevende organismer. På baggrund af bors egenskab som essentielt næringsstof forventes der dog ikke negative effekter ved de fundne koncentrationer.

Anvendelse af borholdige husholdningsprodukter vil muligvis kunne medføre sensibilisering.

4.1.5 Gallium

Elektronikprodukter er den vigtigste kilde til galliumeksponering, og fast affald, røggas og restprodukter kan derfor indeholde gallium. Forbruget

forventes at stige, og dette vil sandsynligvis øge mængden af gallium i disse affaldsstrømme. Dette er bekræftet af analyserne af affaldsstrømmene, hvor gallium primært er fundet i spildevandsslam, kompost fra husholdningsaffald og lossepladsperkolat.

På grund af fossile brændsler indehold af gallium vil energiproduktion baseret herpå bidrage til den samlede galliumemission.

Galliums økotoksicitet er ikke velundersøgt, og de fundne koncentrationer i affaldsstrømmene kan derfor ikke umiddelbart evalueres. Da den anvendte mængden gallium er meget begrænset vurderes det dog, at metallet ikke p.t. vil medføre negative effekter i miljøet eller på menneskers sundhed.

4.1.6 Indium

Forbruget af indium stiger på verdensplan hurtigere end noget andet af de undersøgte metaller. Det årlige forbrug i Danmark er dog endnu kun ca. 1 ton. Indium anvendes specielt til LCD-skærme, batterier og elektronikprodukter, og de betydelige spredningsveje til miljøet vil derfor være gennem fast affald og restprodukter.

I de analyserede affaldsstrømme var koncentrationen af indium lav i alle prøver. De konsulterede databaser vedrørende økotoksicitet har ikke indeholdt data om indium, og den miljømæssige konsekvens af de påviste niveauer i affaldsstrømmene kan derfor ikke vurderes konkret. Da den anvendte mængde indium og koncentrationen af indium i affaldsstrømmene imidlertid må betegnes som lave, vurderes den aktuelle risiko for negative miljø- og sundhedseffekter dog at være lille.

4.1.7 Lithium

Lithium anvendes bl.a. til elektronisk udstyr, parfume, plast og i medicinalindustrien. Det brede anvendelsesspektrum gør, at lithium findes i mange affaldstyper. På grund af den høje vandopløselighed vil tilførsler til rensningsanlæg og deponier kunne genfindes i henholdsvis udløb og perkolat.

Røggas indeholder ca. $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, og perkolat fra deponier med røggasaffald indeholder ca. $300 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS. Perkolat fra losseplads indeholder ifølge affaldsanalyserne lidt lavere lithiumkoncentration. Også i udløb fra rensningsanlæg, kompost og spildevandsslam er fundet relativt høje koncentrationer af lithium.

I forhold til den akvatiske toksicitet er lithiumkoncentrationen i udløb fra rensningsanlæg ca. 10 gange lavere end NOEC for fisk. I forhold til kvalitetskriteriet for jord er indholdet i slam og kompost ca. en faktor 100 lavere. På grund af lithiums lave toksicitet og de identificerede niveauer i affaldsstrømmen vurderes lithium med de nuværende eksponeringsforhold ikke at have negative effekter på miljøet.

Dyreforsøg har vist, at lithium kan have reproduktionstoksiske effekter, og stigende anvendelse vil derfor muligvis kunne medføre negative effekter i miljøet.

4.1.8 Molybdæn

Med en årligt forbrug på 275 tons er molybdæn blandt de mest anvendte af grundstofferne i "2. geled". Specialstål, flammehæmmere, pigmenter, plast og kosttilskud er blandt de vigtigste anvendelser. Dette brede spektrum giver mulighed for at finde molybdæn i både spildevand, slam og lossepladsperkolat.

Den akutte toksicitet målt over for *Daphnia magna* er lav og moderat-lav over for alger, men datamaterialet vedrørende akvatisk toksicitet er ikke fyldestgørende. Niveauet i spildevand er ca. en faktor 1000 lavere end LC_{50} for dafnier, men tæt på drikkevandskravet. Spildevandsslam og kompost overskrider jordkvalitetskriteriet på 2 mg/kg. Indholdet i røggas og perkolat fra deponi med vådt røggasaffald er højt.

På basis af det høje indhold af molybdæn i alle de analyserede affaldsstrømme vurderes det, at der sker en betydelig eksponering af miljøet for molybdæn. Det begrænsede datagrundlag vedrørende toksicitet gør, at molybdæns potentiale for effekter på miljø og sundhed ikke kan vurderes.

4.1.9 Palladium

Forbruget af palladium i Danmark er p.t. begrænset, idet kun ca. 2,4 tons anvendes årligt, men skønnes at være stigende. Hovedanvendelserne er printkort, katalysatorer og metallegeringer.

Det økotoksikologiske datamateriale er meget begrænset. Af data præsenteret i stofdatabladet ses, at palladiumklorid på baggrund af den lave effektkoncentration over for *Tubifex tubifex* må betegnes som meget giftig for akvatiske organismer.

I de undersøgte affaldsstrømme er palladium fundet i lossepladsperkolat, rensed spildevand og spildevandsslam. Koncentrationen i rensed spildevand er ca. en faktor 100 lavere end EC_{50} -værdien for ovennævnte organisme.

Palladiums økotoksicitet er ikke velundersøgt, og de fundne koncentrationer i specielt spildevand kan derfor ikke umiddelbart vurderes i forhold til metallets toksicitet.

4.1.10 Platin

Anvendelsen af platin til katalytisk forbrænding af røggasser fra bl.a. bilmotorer (både benzin- og dieseldrevne) vurderes at være den kvantitativt mest betydningsfulde anvendelse. Platin anvendes også inden for elektronikindustrien, den petrokemiske industri og medicinalindustrien. Der anvendes årligt ca. 1,3 tons platin i Danmark, og denne mængde vurderes at være relativt konstant.

Selv om platin anvendes inden for en række sektorer, er de fundne mængder i affaldsstrømmene meget lave.

Det økotoksikologiske datamateriale er meget begrænset. Hexachlorplatinsyre har en effektkoncentration over for *Tubifex tubifex* på 61 µg/L og er derfor meget giftig for akvatiske organismer. I rensed spildevand er den fundne koncentration ca. 1000 gange lavere.

Platins økotoksicitet er ikke velundersøgt, og de fundne koncentrationer i specielt spildevand kan derfor ikke umiddelbart vurderes. Dog vurderes det, at anvendelsen skal stige relativt meget, før anvendelsen af platin vil medføre et miljø- og sundhedsproblem.

4.1.11 Vanadium

Ca. 100 tons vanadium anvendes årligt i Danmark i bl.a. legeringsmetaller, katalysatorer, pigmenter og kosttilskud. De forskelligartede anvendelser og store mængder kan medvirke til spredning af vanadium via de fleste af affaldsstrømmene.

Da vanadium findes i fossile brændsler, emitteres det fra kraftværker, og dette vurderes til at være en hovedkilde til vanadiumemission. Ud fra det årlige kulforbrug i Danmark i år 2000 på $6,7 \times 10^6$ tons (Danmarks Statistik 2001) og et gennemsnitligt vanadium indhold på 60 mg/kg (Sternbeck og Östlund 1999) estimeres den samlede mængde vanadium i emissioner og restprodukter fra kulbaseret energiproduktion at være ca. 400 tons.

I kompost, spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner er koncentrationen af vanadium meget høj. I forhold til antimon (det metal fra "2. geled" der anvendes mest i Danmark) er indholdet af vanadium i alle de analyserede affaldsstrømme højere. Selv om koncentrationen af vanadium i spildevandsslam er høj, vil anvendelse af slam som jordforbedringsmiddel ikke give en unaturligt høj koncentration pga. den høje baggrundskoncentrationen.

På basis af det begrænsede økotoksikologiske datamateriale må vanadium betegnes som giftigt for vandlevende organismer. De høje koncentrationer af vanadium ses primært i det faste affald, og vanadium vurderes derfor ikke at ville have væsentlig negativ effekt på det akvatiske miljø. Visse vanadiumforbindelser har langtidseffekter, dvs. de er carcinogene, mutagene og/eller reproduktionstoksiske.

4.2 Stofferne i 1. geled versus stofferne i 2. geled

Hvis anvendelsesområderne for "2. geled" sammenlignes med f.eks. bly, cadmium, chrom og kviksølv, ses det, at de fleste af anvendelsesområderne går igen for de udvalgte "1. geled" metaller. De anvendte mængder af specielt bly og chrom er dog meget højere end tilfældet er for "2. geled" metallerne, jf. Tabel 3.1 og Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Anvendelse og årligt forbrug af udvalgte tungmetaller i "1. geled".

Stof	Anvendelse	Forbrug (tons/år)
Bly	Genopladelige akkumulatorer, VVS-formål, legeringer, ammunition, pigmenter, keramiske produkter. PVC-stabilisatorer, fiskeredskaber	15500-19800 ¹
Cadmium	Batterier, elektroniske komponenter, plast, legeringer, pigmenter, smykker	43-71 ²
Chrom	Trykimprægning, elektrogalvanisering, garvning, legeringer, glas, autolak, plast, tekstiler, katalysatorer	6000-11000 ³
Kviksølv	Batterier, elektrolyse, elektroniske komponenter, termometre og måle/kontroludstyr, tandfyldninger, elmateriel	6,4-9,4 ⁴

1Miljøstyrelsen (1996), 2Miljøstyrelsen (2000), 3Miljøstyrelsen (1985), 4Miljøstyrelsen (1996a).

De traditionelle tungmetallers effekter på mennesker og miljø er velkendte. I Tabel 4.2 er de human- og økotoksikologiske effekter opsummeret for bly, cadmium, chrom og kviksølv. Specielt bly, cadmium og kviksølv har betydelige effekter på mennesker og miljø.

Tabel 4.2 Udvalgte tungmetallers effekter på mennesker og miljø. Fra Miljøstyrelsen (1995).

Stof	Humantoksikologi	Økotoksikologi
Bly	Neurotoksisk og ophobes i knogler - påvirker især børn	Akut og kronisk toksisk over for planter, dyr og mikroorganismer
Cadmium	Akut giftig og kan give anledning til alvorlige nyreskader	Akut og kronisk giftig over for både akvatiske og terreste organismer og kan have reprotoksiske effekter
Chrom	Chrom er et nødvendigt mikronæringsstof, men kan give anledning til allergi og kræft	Giftigt over for akvatiske organismer, især som Chrom (VI).
Kviksølv	Toksiciteten er især knyttet til organiske Hg-forbindelser, der let optages og påvirker især hjernen	Kan udvise både akut og kronisk toksicitet - især i højerestående dyr

Også flere af metallerne fra "2. geled" udviser betydelige negative miljø- og sundhedseffekter. Dette gælder f.eks. for beryllium og berylliumforbindelser som er kræftfremkaldende. For at fremkalde en sådan effekt kræves for inhalering af beryllium over en længere periode. Visse bor-, molybdæn-, platin- og vanadiumforbindelser udviser effekter på sundhed, f.eks. sensibiliserende effekter. Dog er informationen om gallium, indium, palladium, platin og vanadium begrænset til at drage konklusioner om stoffernes miljø- og sundhedseffekter.

Forbruget af beryllium, gallium, indium, palladium og platin er så lavt, at anvendelsen af disse metaller giver lille risiko for miljømæssig eksponering af betydning. Dog kan brugen af fossile brændsler medføre væsentligt forøgede mængder pga. emissioner fra røggas og restprodukter.

4.3 Datakvalitet

Grundstofferne i "2. geled" har ikke samme bevågenhed som "1. geled"-metallerne med hensyn til beskrivelse af human- og økotoksikologiske effekter. Derfor mangler datamaterialet for økotoksicitet for flere af metallerne både bredde og dybde, dvs. testresultater for organismer på flere trofiske niveauer

og flere test med samme organisme. De data, der fremgår af stofdatabladene, skal således for de fleste metaller tages med et vist forbehold.

Metallerne kan indgå i mange forskellige organiske og uorganiske forbindelser. Data om de organiske forbindelser er fravalgt, da de kun har ringe betydning i forbindelse med produktion, forbrug og affaldsbortskaffelse, som denne rapport koncentrerer sig om. Alle fundne uorganiske forbindelser er medtaget i forbindelse med beskrivelsen af metallernes human- og økotoxikologiske effekter. Dog er de enkelte metalspeciers opførsel med hensyn til f.eks. opløselighed og dermed eksponering af testorganismer ikke vurderet.

5 Konklusion

Datamaterialet for grundstofferne i "2. geled" er begrænset og ikke fyldestgørende til at danne basis for sikre konklusioner om effekter på mennesker og miljø. Ved at vurdere det tilgængelige materiale og sammenligne med viden om de traditionelle tungmetaller kan der dog drages følgende konklusioner:

- Antimon, beryllium, bor, molybdæn, platin og vanadium klassificeres som sundheds- og/eller miljøskadelige, dog typisk på baggrund af effekter fra arbejdsmiljøet.
- Antimon, beryllium, lithium og vanadium har carcinogene, mutagene og/eller reproduktionstoksiske egenskaber.
- Antimon, bismuth, bor, palladium og platin har sensibiliserende effekter.
- Beryllium, bor, gallium, indium, lithium, molybdæn, platin og vanadium er relativt ringe belyst mht. sundhedseffekter.
- Antimon, beryllium, bismuth, palladium, og platin må betegnes som giftige eller meget giftige i miljøet.
- Gallium, indium, palladium, platin og vanadium kan ikke vurderes mht. miljøeffekter på grund af mangelfuldt datamateriale.
- Næsten alle metallerne i "2. geled" udviser stigende tendens mht. forbrug, men de p.t. små anvendte mængder af beryllium, gallium, indium, palladium og platin giver lille risiko for eksponering.
- Bor, indium og lithium giver med det nuværende anvendelses- og forbrugsmønster formodentligt ikke anledning til generelle, negative effekter på mennesker og miljø.

Ud fra disse konklusioner må metallerne antimon, bismuth, lithium og vanadium betegnes som de mest problematiske, når der tages højde for forbruget. På baggrund af den høje emission af vanadium i forbindelse med afbrænding af fossile brændsler vil det relative bidrag fra anvendelse af dette stof i industrielle processer og i produkter være begrænset.

Metallerne beryllium, lithium og molybdæn kan potentielt medføre uønskede effekter i tilfælde af en vis stigning i forbruget.

Set under et synes antimon, beryllium, lithium og molybdæn at være de mest relevante for nøjere afklaring af forbrug og eksponeringsmønstre. Hertil kan eventuelt tilføjes bismuth og palladium, som begge har sensibiliserende egenskaber, potentiale for miljøeffekter og en stigende anvendelse.

6 Litteratur

- 1 Miljøstyrelsen (1995). Tungmetaller, Redegørelse fra Miljøstyrelsen, nr. 1, 1995
- 2 Danmarks Statistik (2001). Statistikbanken. www.statistikbanken.dk
- 3 Zenk MH (1996) Heavy metal detoxification in higher plants - a review. *Gene*, 17, 21-30
- 4 **Nozaki Yoshiyuki (1997)** A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific. EOS, Online Supplement, American Geophysical Union. http://www.agu.org/eos_elec/97025e.html 15/6/01
- 5 Miljøstyrelsen (1996). Massestrømsanalyse for bly, Miljøprojekt nr. 327, 1996.
- 6 Miljøstyrelsen (2000). Massestrømsanalyse for cadmium, **Miljøprojekt nr. 557, 2000**
- 7 Miljøstyrelsen (1996a). Massestrømsanalyse for kviksølv, Miljøprojekt nr. 344, 1996
- 8 Miljøstyrelsen (1985). Forbrug og forurening med arsen, chrom, cobalt og nikkel, Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 7, 1985.
- 9 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället

Den litteratur, der ligger bag beskrivelserne og vurderingerne af de enkelte stoffer, findes i referencelisterne bagest i hver stofbeskrivelse (Appendix 1).

Indhold

INDHOLD	33
1 ANTIMON	37
1.1 STOFIDENTITET	37
1.2 FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	37
1.3 ANVENDELSE OG FORBRUG	37
1.3.1 Anvendelse	37
1.3.2 Forbrug	38
1.4 EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	39
1.5 FAREKLASSIFICERING	41
1.6 TØKSIKOLOGI	42
1.7 MILJØEGENSKABER	42
1.7.1 Miljøkemi	42
1.7.2 Økotoksikologi	42
1.7.3 Bioakkumulering	43
1.8 SAMMENFATNING	43
1.9 REFERENCER	43
2 BERYLLIUM	45
2.1 STOFIDENTITET	45
2.2 FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	45
2.3 ANVENDELSE OG FORBRUG	45
2.3.1 Anvendelser	45
2.3.2 Forbrug	46
2.4 EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	46
2.5 FAREKLASSIFICERING	47
2.6 TØKSIKOLOGI	47
2.7 MILJØEGENSKABER	48
2.7.1 Miljøkemi	48
2.7.2 Økotoksikologi	48
2.7.3 Bioakkumulering	48
2.8 SAMMENFATNING	49
2.9 REFERENCER	49
3 BISMUTH	51
3.1 STOFIDENTITET	51
3.2 FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	51
3.3 ANVENDELSE OG FORBRUG	51
3.3.1 Anvendelse	51
3.3.2 Forbrug	52
3.4 EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	52
3.5 FAREKLASSIFICERING	53

3.6	TOKSIKOLOGI	53
3.7	MILJØEGENSKABER	54
3.7.1	Miljøkemi	54
3.7.2	Økotoksikologi	54
3.7.3	Bioakkumulering	55
3.8	SAMMENFATNING	55
3.9	REFERENCER	55
4	BOR	56
4.1	STOFIDENTITET	56
4.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	56
4.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	56
4.3.1	Anvendelse	56
4.3.2	Forbrug	57
4.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	57
4.5	FAREKLASSIFICERING	58
4.6	TOKSIKOLOGI	59
4.7	MILJØEGENSKABER	59
4.7.1	Miljøkemi	59
4.7.2	Økotoksikologi	59
4.7.3	Bioakkumulering	60
4.8	SAMMENFATNING	60
4.9	REFERENCER	60
5	GALLIUM	62
5.1	STOFIDENTITET	62
5.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	62
5.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	62
5.3.1	Anvendelse	62
5.3.2	Forbrug	63
5.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	63
5.5	FAREKLASSIFICERING	64
5.6	TOKSIKOLOGI	64
5.7	MILJØEGENSKABER	64
5.7.1	Miljøkemi	64
5.7.2	Økotoksikologi	65
5.7.3	Bioakkumulering	65
5.8	SAMMENFATNING	65
5.9	REFERENCER	65
6	INDIUM	67
6.1	STOFIDENTITET	67
6.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	67
6.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	67
6.3.1	Anvendelse	67
6.3.2	Forbrug	68
6.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	68
6.5	FAREKLASSIFICERING	69
6.6	TOKSIKOLOGI	70
6.7	MILJØEGENSKABER	70
6.7.1	Miljøkemi	70
6.7.2	Økotoksikologi	70
6.7.3	Bioakkumulering	70

6.8	SAMMENFATNING	70
6.9	REFERENCER	71
7	LITHIUM	72
7.1	STOFIDENTITET	72
7.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	72
7.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	72
7.3.1	Anvendelse	72
7.3.2	Forbrug	73
7.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	73
7.5	FAREKLASSIFICERING	74
7.6	TOKSIKOLOGI	75
7.7	MILJØEGENSKABER	75
7.7.1	Miljøkemi	75
7.7.2	Økotoksikologi	75
7.7.3	Bioakkumulering	75
7.8	SAMMENFATNING	76
7.9	REFERENCER	76
8	MOLYBDÆN	77
8.1	STOFIDENTITET	77
8.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	77
8.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	77
8.3.1	Anvendelse	77
8.3.2	Forbrug	78
8.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	78
8.5	FAREKLASSIFICERING	79
8.6	TOKSIKOLOGI	79
8.7	MILJØEGENSKABER	80
8.7.1	Miljøkemi	80
8.7.2	Økotoksikologi	80
8.7.3	Bioakkumulering	80
8.8	SAMMENFATNING	81
8.9	REFERENCER	81
9	PALLADIUM	83
9.1	STOFIDENTITET	83
9.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	83
9.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	83
9.3.1	Anvendelse	83
9.3.2	Forbrug	84
9.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	84
9.5	FAREKLASSIFICERING	85
9.6	TOKSIKOLOGI	85
9.7	MILJØEGENSKABER	86
9.7.1	Miljøkemi	86
9.7.2	Økotoksikologi	86
9.7.3	Bioakkumulering	86
9.8	SAMMENFATNING	87
9.9	REFERENCER	87
10	PLATIN	88
10.1	STOFIDENTITET	88

10.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	88
10.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	88
	10.3.1 Anvendelse	88
	10.3.2 Forbrug	89
10.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	89
10.5	FAREKLASSIFICERING	91
10.6	TOKSIKOLOGI	91
10.7	MILJØEGENSKABER	92
	10.7.1 Miljøkemi	92
	10.7.2 Økotoksikologi	92
	10.7.3 Bioakkumulering	92
10.8	SAMMENFATNING	92
10.9	REFERENCER	92
11	VANADIUM	94
11.1	STOFIDENTITET	94
11.2	FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	94
11.3	ANVENDELSE OG FORBRUG	94
	11.3.1 Anvendelse	94
	11.3.2 Forbrug	95
11.4	EMISSIONER TIL OG FOREKOMST I MILJØET	95
11.5	FAREKLASSIFICERING	96
11.6	TOKSIKOLOGI	97
11.7	MILJØEGENSKABER	97
	11.7.1 Miljøkemi	97
	11.7.2 Økotoksikologi	98
	11.7.3 Bioakkumulering	98
11.8	SAMMENFATNING	98
11.9	REFERENCER	98
12	ANVENDTE FAREKLASSIFICERINGER OG R-SÆTNINGER	100

1 Antimon

1.1 Stofidentitet

Tabel 1.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr for antimon

Antimon (Sb)	CAS Nr.	7440-36-0
	Molekylvægt	121,75
	EINECS Nr.	231-146-5

Synonymer, som er relateret til det kemiske navn stibium, anvendes ofte om antimon i dets forskellige forbindelser, f.eks. stiban eller stibonium.

1.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Antimon er et metalloid fra samme kemiske hovedgruppe som arsen og fosfor (gruppe VB). Det optræder typisk med valenserne +3 (Sb(III)) eller +5 (Sb(V)). Metallisk antimon har en flaget, krystallinsk tekstur med blåhvid farve med metalglans. Antimon angribes ikke af fortyndede syrer og baser. Typiske forbindelser er sulfid-, hydroxid- eller oxidforbindelser [1, 2]. Metallisk antimon er uopløseligt i vand, mens f.eks. oxidforbindelserne Sb_2O_5 og Sb_2O_3 samt sulfidforbindelserne er svagt opløselige i vand. Tabel 1.2 viser udvalgte fysisk-kemiske data for metallisk antimon (data fra [3]).

Tabel 1.2
Fysisk-kemiske data for metallisk antimon

Antimon (Sb)	Valens	-III, 0, III, V
	Massefylde (g/cm ³)	6,68 g/cm ³
	Smeltepunkt (°C)	630
	Kogepunkt (°C)	1637
	Opløselighed i vand	uopløselig

1.3 Anvendelse og forbrug

1.3.1 Anvendelse

Antimon anvendes blandt andet til:

- Fremstilling af højlegeret stål
- Legering af bly til batterier
- Flammehæmning i tekstiler, plast og elektronik
- Gule pigmenter (Sb_2S_3)
- Keramik, emalje og glas
- Halvlederteknologi som f.eks. infrarøde detektorer (Sb_2S_3)

- Plast/gummi som stabilisator
- Generelt smøremiddel
- Medicin
- Kosmetik

Antimon anvendes som metallisk antimon i legeringer, men ellers i form af diverse salte. Arsen og antimon har ofte de samme funktioner [17].

Antimon indgår i følgende højvolumen stoffer i EU: Diantimontrioxid (1309-64-4), antimonsulfid (1345-04-6) og natrium hexahydroxoantimonat (33908-66-6) [4]. Antimon findes også i kosmetikprodukter [13, 17, 18].

1.3.2 Forbrug

Den globale nyproduktion af antimon har gennem de seneste år været omkring 150.000 tons/år og har i de seneste år været stærkt stigende. Kina står for ca. 70% af produktionen. Ud fra pro capitaforbruget i USA skønnes det, at forbruget i Danmark var på ca. 840 tons per år i 1995/1996 [9].

Prisen fluktuerer med udbuddet fra Kina [14]. Primære producentlande er Kina (100.000 t/år), Sydafrika (6000 t/år), Bolivia (5000 t/år), og Rusland (3000 t/år). Store kendte reserver ligger i de nævnte lande plus USA og Kirgisistan.

Som det fremgår af Tabel 1.3 er de identificerede tendenser med en enkelt undtagelse faldende. Stigningen i det samlede forbrug skal således findes inden for de anvendelsesområder, der i Tabel 1.3 er beskrevet ved: "udviklingen ikke kendt" og for "infrarøde detektorer".

Tabel 1.3
Udvikling i forbruget af antimon fordelt på anvendelser i Danmark [9]

Forbindelse	Typiske anvendelser	Skønnet tendens
Sb ₂ O ₃ /Sb	Legeringsmetal	Faldende Se note 2
SbCl ₃	Flammehæmmer i tekstiler som f.eks. gardiner	Udviklingen ikke kendt
Sb ₂ O ₃	Generel flammehæmning	Faldende Se note 3
	Maling	Udviklingen ikke kendt
	Glas i f.eks. billedrør	Faldende Se note 1
	Keramik	Faldende Se note 1
	Plast	Udviklingen ikke kendt
	Gummi	Udviklingen ikke kendt
	Generel smøremiddel	Udviklingen ikke kendt
SbS ₃	Gule pigmenter	Udviklingen ikke kendt
SbS ₃	Infrarøde detektorer	Formodes stigende
TiO ₂ indeholdende Sb & Cr	Maling	Udviklingen ikke kendt
TiO ₂ indeholdende Sb & Cr	Plast	Udviklingen ikke kendt
TiO ₂ indeholdende Sb & Ni	Maling	Udviklingen ikke kendt
Ukendt	Katalysator ved f.eks. produktion af fluorerede forbindelser og kunstfibre.	Udviklingen ikke kendt

Note 1: I USA fordelte forbruget af antimon i år 2000 sig inden for følgende områder [6]: Flammehæmmere 55%, transportprodukter (incl. batterier) 18%, kemikalier 10%, keramik og glas 7%, andre anvendelser 10% [6]. Sammenlignes det med [7], så er der tale om et fald i forbruget til glas og keramik.

Note 2: Da anvendelsen af bly i batterier er faldende, så er anvendelsen af antimon til legering af bly til batterier ligeledes faldende.

Note 3: Antimon anvendes til flammehæmning sammen med bromerede flammehæmmere. På grund af den stigende bekymring og dermed substitution af bromerede flammehæmmere formodes forbruget af antimon til flammehæmning at ville falde.

Det estimerede årlige forbrug på ca. 840 tons i Danmark er i Tabel 1.4 fordelt på anvendelsesområder ud fra fordelingen i USA i 1996 [9].

Tabel 1.4
Den relative fordeling af USA's forbrug og den danske anvendelse af antimon i 1996 baseret på [9]

	Flamme-hæmmere	Blylegeringer, batterier m.m	Kemikalier, plast, pigmenter	Keramik, glas	Øvrigt
USA's fordeling i 1996	62%	15%	10%	8%	5%
Arligt forbrug i DK	521 tons	126 tons	84 tons	68 tons	42 tons

1.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Antimon findes i små koncentrationer i kul og olie og frigives derfor til miljøet ved afbrænding af fossile brændsler. Emission fra industri og afbrænding af fossile brændsler har medført en kraftig forøget emission af antimon gennem de sidste 50 år [9].

Anvendelsen af antimon i form af antimonoxid som flammehæmmer i f.eks. plast, tekstiler og elektronik betyder, at antimon findes i fast affald. Det skønnes derfor, at både afbrænding og deponering af fast affald kan medvirke til frigivelse af antimon. En svensk undersøgelse viste, at antimon i slagge, flyvaske og røggaskondensat fra affaldsforbrænding er hhv. 526 µg/kg TS, 425 µg/kg TS og ca. 1 mg/L [9]. 0,1-1% af affaldets indhold af antimon emitteres til atmosfæren ved forbrænding alt efter typen af røggasrensning.

Svenske erfaringer viser, at indholdet af antimon i agerjord stiger kraftigt ved slamudbringning.

Antimon findes i lave koncentrationer i søvand og havvand primært som $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, jvf. nedenstående tabel. Bemærk, at data ikke stammer fra danske undersøgelser og derfor ikke nødvendigvis afspejler baggrundskoncentrationen i Danmark. I Østersøen er antimon fundet i koncentrationer på 25-75 ng/L. Antimon kan bindes til partikulært materiale, og i miljøet findes en betydelig del af den samlede mængde antimon som methylerede forbindelser [9].

Tabel 1.5
Typisk baggrundskoncentration af antimon i miljøet. Data fra [9, 12, 16]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,01 - 5	0,18 - 5,6	1,2	0,2 - 10	0,2

I affaldsstrømmene findes antimon især i spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner, se Tabel 1.6. Antimonkoncentrationen er relativt høj i forhold til hovedparten af de øvrige metaller i perkolat fra både deponiceller for restprodukter fra røggasrensning og fra kontrollerede lossepladser. Koncentrationen er lav i røggas.

Tabel 1.6
Niveauer af antimon i samfundets affaldsstrømme. Målingerne er foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Sb-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	380
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	180
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	8,0
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	3,40
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	0,4
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<5
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	1,94
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	8,80
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renselanlæg, udløb	µg/L	0,45
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	1,32
Lundtoft renselanlæg, slam	µg/kg TS	3300
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	4900
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	3860
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	580

1.5 Fareklassificering

På listen over farlige stoffer er antimonforbindelser, med undtagelse af antimontetraoxid (Sb₂O₄), antimonpentoxid (Sb₂O₅), antimontrisulfid (Sb₂S₃), antimonpentasulfid (Sb₂S₅) samt forbindelser med særskilt klassificering, opført med klassifikationen: **sundhedsskadelig** med risikosætningen R20/22 (Farlig ved indånding og ved indtagelse) og **miljøfarlig** med risikosætningen R51/53 (Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet) [8].

Antimontrioxid er i EU klassificeret som **kræftfremkaldende** (kategori Carc3) med R-sætningen R40 (Mulighed for varig skade på helbred) [8]. Stoffet er under miljøfareklassificering og risikovurdering i EU med Sverige som rapporteur.

Klorider af antimon er klassificerede som **ætsende** og **miljøfarlige** og antimontrifluorid er klassificeret som **giftig** og **miljøfarlig** [8].

Tabel 1.7
EU-kl assificering af antimon og antimonforbindelser [8]

	Sundhed	Miljø
Sb	-	-
Sb-forbindelser med undtagelse af:	Xn; R20/22	N; R51/53
Antimontrioxid	Carc3; R40	-
Antimontrichlorid	C; R34	N; R51/53
Antimonpentachlorid	C; R34	N; R51/53
Antimontrifluorid	T; R23/24/25	N; R51/53

("-" = ikke vurderet/klassificeret af EU)

1.6 Toksikologi

Epidemiologiske undersøgelser har vist, at antimon i form af antimontrioxid forårsage dermatitis og muligvis give anledning til reproduktionskader hos kvinder. Forsøg med rotter har vist, at indånding af antimontrioxid kan give teratogene effekter. Antimons kræftfremkaldende egenskaber er ikke evalueret af IARC eller EPA, men antimontrioxid er klassificeret som **kræftfremkaldende** i kategori 3 i EU (carcinogenicitet i forsøgsdyr). Lave effekt-niveauer forekommer ved indånding, eksempelvis udvikles lunge-neoplasmer i dyreforsøg, og tilsyneladende er hunner mere sensitive end hanner [9].

Forhøjede koncentrationer findes i visse arbejdsmiljøer og i luft nær industrielle kilder, f.eks. metalværker, kulfyrede kraftværker og forbrændingsanlæg. Metallisk antimon og visse trivalente antimonforbindelser har størst potentiale for eksponering og toksicitet, mens pentavalente forbindelser er mindre problematiske [15].

1.7 Miljøegenskaber

1.7.1 Miljøkemi

I vandigt miljø danner antimonsalte hydrerede antimonforbindelser. Sb(III) vil findes som $\text{Sb}(\text{OH})_3$ i de fleste vandige miljøer, mens den dominerende forbindelse for Sb(V) i vandigt miljø er $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ ($\text{pH} > 3$) [2]. Dannelse af komplekser med organisk stof anses ikke for betydende for den samlede skæbne. Mobiliteten af antimon kontrolleres i jord og sediment af binding til ler og mineraler, og udfældning sker med oxider af Fe, Al og Mn [2].

Biomethylering af antimon er kendt fra miljøet i lighed med tin, arsen og andre nærtstående metaller. Methylerede antimonforbindelser synes dog ikke at have nogen væsentlig effekt i miljøet [2], men andre kilder angiver methyleret antimon som meget giftigt [7].

1.7.2 Økotoksikologi

Antimontrioxid udviste 50% væksthæmmende effekt (EC_{50}) på ferskvandsalgen *Selenastrum capricornutum* ved 0,7 mg/L, mens nul-effekt koncentrationen lå på 0,2 mg/L. [5]. Stoffet må således betegnes som meget giftigt over for alger. EC_{50} på *Daphnia magna* (målt som immobilisering) af forbindelsen antimontrioxid blev bestemt til 423-555 mg/L. Antimontrichlorid havde en LC_{50} -værdi 12,1 mg/L over for *Daphnia magna*. Over for regnbue

ørred var toksiciteten af antimontrichlorid i en langtidstest (28 dage) 0,66 mg/L (LC₅₀).

Antimonchloroxid havde nul-effekt koncentration på 0,03 mg/L over for ferskvandsalgen ***Chlorella vulgaris*** efter 3 måneders eksponering.

Tabel 1.8
Udvalgte testresultater for antimons miljøtoksicitet (mg/L). Data fra [5]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	EC ₅₀ /LC ₅₀ (mg/L)	NOEC (mg/L)	Forbindelse
Alger	<i>Chlorella vulgaris</i>		0,032 (3 måneder)	SbClO
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	0,7 - 1,0 (24-96 timer)	0,2 (96 timer)	Sb ₄ O ₆
Krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	423 - 555 (24 - 48 timer)		Sb ₄ O ₆
	<i>Daphnia magna</i>	12,1 (48 timer)		SbCl ₃
Orme	<i>Tubifex tubifex</i>	108 - 920 (24 - 48 timer)		Sb ₄ O ₆
Fisk	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0,66 (28 dage)		SbCl ₃

1.7.3 Bioakkumulering

Antimon er tilsyneladende ikke et essentielt grundstof, og den tilgængelige information giver ikke anledning til at anse antimon for bioakkumulerende. Højeste koncentrationer er set i makroalger, hvor biokoncentreringsfaktoren (BCF) ligger mellem 7 og 17, enkelte plantearter akkumulerer dog betydeligt mere antimon. Resultater fra muslinger, krebsdyr og fisk ligger lavere [5].

1.8 Sammenfatning

Øget industriel anvendelse samt afbrænding af fossile brændsler har forhøjet emissionen til atmosfæren og dermed også tør- og våddepositionen. Antimonforbindelser er generelt sundhedsskadelige og miljøfarlige, men enkelte forbindelse har også andre effekter. Antimontrioxid er på listen over farlige stoffer klassificeret som kræftfremkaldende i kategori Carc3, og antimontrifluorid er giftig for mennesker og flere vandlevende organismer.

1.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984. CRC Press
- 2 Bodek, I., Lyman, W., Reehl, W.F. & Rosenblatt, D.H. (1988). Environmental Inorganic Chemistry. Pergamon Press
- 3 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 4 European commission, Joint Research Centre (2000): International Uniform Chemical Information Database. IUCLID CD-ROM – Existing Chemicals – Year 2000 edition.
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)

- 6 USGS (2001).
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/060798.pdf>
- 7 IVL (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 8 Miljöministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 9 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 10 Kemikalieinspektionen. www.kemi.se
- 11 Miljøstyrelsen (1996) Miljøprojekt 325
- 12 Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- 13 <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Sb/uses.html>
- 14 USGS (1998)
- 15 ATSDR (1990). <http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/antimony.shtml#te0612>
- 16 Bowen, h.J.M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York.
- 17 Kofstad, P.: *Uorganisk kjemi*, Aschehoug, 1979, ISBN 82-03-116766-0.
- 18 <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Sb/uses.html>
- 19 Miljøstyrelsen (2000). Alternatives to brominated flame retardants. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen 17/2000

2 Beryllium

2.1 Stofidentitet

Tabel 2.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr. for beryllium

Beryllium (Be)	CAS Nr.	7440-41-7
	Molekylvægt	9,01
	EINECS Nr.	231-150-7

2.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Beryllium er et gruppe 2 element (IIA) i det periodiske system, og metallet har valensen +2 (Be(II)) [12]. Metallisk beryllium har lav massefylde og hører til blandt letmetaller. Det er ikke opløseligt i koldt vand, men har lav opløselighed i varmt vand. Det er opløseligt i svage syrer og baser [10].

Typiske forbindelser af ionen er berylliumhydroxid, berylliumklorid og berylliumsulfat. Opløseligheden for saltene i vand ved neutral pH er relativt lav, og er størst for beryllium klorid. Beryllium kan ud over disse ionbindinger også bindes kovalent og danner i miljøet organometaliske forbindelser som f.eks. $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ [7]. Tabellen nedenfor viser udvalgte fysisk-kemiske data for metallisk beryllium.

Tabel 2.2
Fysisk-kemiske data for metallisk beryllium. Data fra [1, 2]

Beryllium (Be)	Valens	II
	Massefylde (g/cm^3)	1,85
	Smeltepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	1278
	Kogepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	2970
	Opløselighed i vand (g/L)	uopløselig

2.3 Anvendelse og forbrug

2.3.1 Anvendelser

Beryllium anvendes især i metal- og elektronikindustrien (TV, lommeregner og PC'er) [18] samt inden for olie- og gasindustrien [6, 17]. I Sverige anvender især flyindustrien stoffet i form af beryllium-kobberlegeringer [6]. I Danmark vurderes olie-/gasindustrien at være det mest betydelige danske anvendelsesområde for beryllium, ligeledes i form af beryllium-kobberlegeringer (især pipe-lines og andre undersøiske applikationer).

Supplerende anvendelsesområder er tandlægelegeringer [18, 20], sportsudstyr (golfkugler og cykelstel), visse air bags [21], røntgenudstyr [22], additiv til

raketbrændsel [22] og keramik/kompositmaterialer [19, 20] samt nukleart udstyr [20].

2.3.2 Forbrug

Den globale nyproduktion af beryllium har gennem de seneste år været omkring 300-350 tons/år. USA anvendte i 1997 240 tons beryllium [17].

Sverige vurderes at forbruge 3-3,5% af forbruget i USA svarende til ca. 7,2-8,2 tons per år [6]. Hvis den danske olie/gasindustri har et forbrug af beryllium på samme niveau som den svenske flyindustri, kan det danske forbrug anslås til ca. 5 tons per år (tal fra 1997). Beregningen er baseret på pro capita-forbruget i USA.

2.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

En væsentlig emission af beryllium vurderes i Danmark at stamme fra anvendelse og bortskaffelse af metal- og elektronikprodukter. Stenkul indeholder typisk 0,5-3 mg Be/kg og olie ca. 0,002 mg/kg [6]. Derfor vil forbrænding af fossile brændsler medføre produktion af berylliumholdige affaldsprodukter og/eller emission til atmosfæren.

Koncentrationen af beryllium i vandmiljøet er fundet til 0,0056-1 µg/L, jvf. Tabel 2.3. Baggrundskoncentrationen i vandmiljøet er 0,3 µg/L i ferskvand [14]. I jord er der rapporteret koncentrationer mellem 0,01 og 40 mg/kg. Beryllium findes også i spildevand i koncentrationer på under 2 µg/L. I rensningsanlæg findes de højeste beryllium koncentrationer typisk i fedtfanget. En opkoncentrering af beryllium i slam i forbindelse med slambehandling kan ikke observeres [9]. Resultaterne af slamanalyser angivet i Tabel 2.4 (analyser foretaget i forbindelse med dette projekt) svarer til resultaterne af en tidligere undersøgelse [9]

Den del af beryllium, der anvendes i forbrugerprodukter, vil følge affaldsstrømmen, og det skønnes, at både afbrænding og deponering af fast affald kan medvirke til frigivelse af beryllium. Ifølge Tabel 2.4 er koncentrationerne af beryllium meget lave i emissioner fra danske affaldsforbrændingsanlæg og i perkolat fra deponier for røggasrestprodukter.

Berylliumemissioner fra forbrænding af fossile brændsler sker primært i form af BeO. I Tabel 2.3 ses typiske baggrundskoncentrationer af beryllium i forskellige miljøer. Bemærk, at data ikke stammer fra danske undersøgelser.

Tabel 2.3
Typisk baggrundskoncentration af beryllium i miljøet. Data fra [6, 14]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,01 - 1	0,0056	2	0,01 - 40	2,6

Niveauet af beryllium i affaldsstrømmen er lavt i alle de undersøgte matricer, jf. 2.4. I vejvandsbassiner blev beryllium fundet i omtrent samme koncentration som f.eks. bismuth og palladium.

Tabel 2.4
Niveauer af beryllium i samfundets affaldsstrømme. Målingerne er foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Be-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	330
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	270
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	<0,03
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	<0,03
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<2,6
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<0,2
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	<0,03
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	<0,03
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renselanlæg, udløb	µg/L	<0,03
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	<0,03
Lundtoft renselanlæg, slam	µg/kg TS	400
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	252
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	780
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	780

2.5 Fareklassificering

Beryllium har været anerkendt som et arbejdsmiljøproblem siden 70'erne. Beryllium og berylliumforbindelser undtaget berylliumaluminiumsilikater er på listen over farlige stoffer opført som **meget giftige** ved indånding, **giftige** med risiko for alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indtagelse, **kræftfremkaldende** i kategori Carc2, **lokallirriterende** og **sensibiliserende** (R43) [4, 11]. Berylliumforbindelser undtaget berylliumaluminiumsilikater er desuden klassificeret som **miljøfarlige** med giftighed over for vandlevende organismer, og de kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

Tabel 2.5
Klassificering af og risikosætninger for beryllium og berylliumforbindelser

	Be	Be-forbindelser
Sundhed	Carc2;R49 T;R25-48/23 Tx;R26 Xi;R36/37/38 R43	Carc2;R49 T;R25-48/23 Tx;R26 Xi;R36/37/38 R43
Miljø	-	N;R51/53

2.6 Toksikologi

Berylliums toksikologiske virkemåde er knyttet til den divalente beryllium-ion, som kan substituere Mg²⁺ i enzymer, der derved inaktiveres.

På baggrund af materiale om animalsk toksicitet og begrænset materiale om humantoksikologiske effekter betegnes inhaleret beryllium som muligvis carcinogent (gruppe B2) af US EPA. Ved høje doser og kronisk påvirkning af lungerne udvikles der kræft i lungerne, men også ved oral indtagelse er beryllium giftigt [15].

IARC's vurdering af beryllium: Der er tilstrækkelige beviser for at klassificere beryllium og berylliumforbindelser som carcinogene i mennesker og dyr (Group 1) [3].

2.7 Miljøegenskaber

2.7.1 Miljøkemi

Saltene af beryllium er i de fleste tilfælde de eneste af berylliumforbindelserne, der vil medvirke til forurening, og i det akvatiske miljø vil beryllium findes som berylliumioner (Be^{2+}) eller hydroxidforbindelser. I vandige økosystemer er koncentrationen af berylliumioner dog lav, da saltene er relativt tungt opløselige ved de pH-værdier, som almindeligvis findes i disse miljøer. I søvand findes beryllium som Be^{2+} og BeOH^+ , mens hydroxidforbindelsen er dominerende i havvand [6]. Opløseligheden af berylliumssaltene og dermed koncentration af berylliumioner i vandfasen stiger ved faldende pH-værdi [7].

Stoffet på ionform kan optages i celler i stedet for andre metalioner. Metalionerne anvendes i forbindelse med cellernes metaboliske funktioner, og beryllium kan substituere Mg^{2+} i enzymer og derved deaktivere enzymatisk katalyserede reaktioner.

Berylliumoxid (BeO) fra afbrænding af fossile brændsler returneres normalt til jordoverfladen ved tør- og våddeposition, og er på denne form relativt immobilt ved pH værdier mellem 4 og 8 [7]. Det vurderes derfor kun at være en meget begrænset mængde beryllium, der udvaskes fra jordmiljøet.

2.7.2 Økotoxikologi

Den akutte toksicitet af berylliumsalte i vandmiljøet varierer for *Daphnia magna* med cirka en faktor 10^4 alt efter hvilket salt, der er anvendt til den økotoxikologiske test. Som det fremgår af nedenstående tabel, er EC_{50} således 0,050 mg/L for BeCl_2 , mens den for $\text{Be}(\text{OH})_2$ er mellem 236 og 538 mg/L afhængigt af vandets hårdhed. Denne store forskel i toksicitet alt efter berylliumforbindelse skyldes, at saltene har forskellig opløselighed, jvf. afsnit 3.2. Ved neutral pH vil en større del af BeCl_2 findes på ionform som Be^{2+} og Cl^- ioner sammenlignet med BeSO_4 .

Tabel 2.6
Udvalgte testresultater for miljøtoksicitet. Data fra AQUIRE [5]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	$\text{EC}_{50}/\text{LC}_{50}$ (mg/L)	Testvarighed	Forbindelse
Krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	0,05 - 0,90	24 - 96 timer	BeCl_2
	<i>Daphnia magna</i>	1,19 - 6,32	48 timer	BeSO_4
Krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	236 - 538	48 timer	$\text{Be}(\text{OH})_2$
Fisk	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0,38		BeCl_2

2.7.3 Bioakkumulering

For beryllium er niveauet af bioakkumulering i alle dele af fødekæden lavt, men biokoncentrering i det akvatiske miljø er observeret i enkelte tilfælde [6,

8]. Dette er tilfældet i områder med intensiv afbrænding af kul, hvorved høje koncentrationer af beryllium observeres i vandige miljøer og akvatiske organismer. Naturlige organometalliske forbindelser med beryllium er ikke kendte.

2.8 Sammenfatning

Beryllium anvendes primært i elektronisk udstyr. Saltene af beryllium er i de fleste tilfælde de eneste af berylliumforbindelserne, der vil medvirke til forurening. I vandige økosystemer er koncentrationen af berylliumioner lav, da saltene er relativt tungt opløselige ved pH-værdier, som findes i disse miljøer. Beryllium har kroniske effekter (carcinogenicitet) på mennesker og dyr. Visse opløselige berylliumforbindelser har effektkoncentrationer på akvatiske standard testorganismer under 1 mg/L.

2.9 Referencer

- 1 HSDB (2001)
- 2 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 3 IARC (1993). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. (Multivolume work) .,p. 58 103 (1993) Fra HSDB 13/6
- 4 Kemikalieinspektionen. <http://www.kemi.se>
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 7 USEPA. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/toxreviews/0012-tr.pdf> 0612
- 9 Miljøstyrelsen (1996). Miljøprojekt 325
- 10 U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program EHS (2001). 9th Report on Carcinogens. <http://ehis.niehs.nih.gov/roc/ninth/rahc/beryllium.pdf>, 18/6.
- 11 Bekendtgørelsen af listen over farlige stoffer. Bind 1. Bekendtgørelse nr. 733 af 31. juli 2000.
- 12 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984. CRC Press
- 13 OSHA: http://www.osha-slc.gov/dts/hib/hib_data/hib19990902.html
- 14 Bowen, H.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press.
- 15 Chang, L.W. (ed.) (1996). Toxicology of Metals. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, p. 929
- 16 Miljøstyrelsen (1998). Bekendtgørelse om håndtering af affald af elektriske og elektroniske produkter, BEK nr 1067 af 22/12/1998, Miljø- og Energiministeriet, den 22. december 1998

- 17 <http://www.amm.com/ref/beryl.htm>
- 18 www.injuryboard.com
- 19 <http://dimensional.com/~mhj/>
- 20 http://www.osha-slc.govdts/hib_data/hib19990902.html
- 21 <http://www.amm.com/ref/beryl.HTM>
- 22 <http://www.dimensional.com/~mhj/#what is Be>

3 Bismuth

3.1 Stofidentitet

Tabel 3.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr for bismuth

Bismuth (Bi)	CAS Nr.	7440-69-9
	Molekylvægt	208,98
	EINECS Nr.	231-177-4

Bismuth har synonymet wismut. Det er et sjældent metal, der typisk er biprodukt i forbindelse med raffinering af andre metaller [1].

3.2 Fysisk-kemiske egenskaber

I det periodiske system ligger bismuth i gruppe VB, og metallet har valenserne +3 (Bi(III)) og +5 (Bi(V)). Bismuth har en massefylde på $9,80 \text{ g/cm}^3$. Det tilhører klasse B tungmetallerne, hvor også de meget giftige stoffer som for eksempel bly, thallium og kviksølv findes [6]. Bismuth findes i biotilgængelig form som eksempelvis BiO^+ eller $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$.

Tabel 3.2
Fysisk-kemiske data for metallisk bismuth. Data fra [2, 8]

Bismuth (Bi)	Valens	III, V
	Massefylde (g/cm^3)	9,8
	Smeltepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	271
	Kogepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	1500
	Opløselighed i vand (g/L)	uopløselig

3.3 Anvendelse og forbrug

3.3.1 Anvendelse

Bismuth kan have en lang række anvendelser og anvendes ofte som substitut for især bly [13]. I det følgende fokuseres på de oftest forekommende anvendelser.

Antimon og bismuth kan udfylde samme funktion i flere produkter [10]. Ofte optræder bismuth sammen med gallium og indium især i halvledere [14]. Bismuth anvendes alene i lavtsmeltende metallegeringer, i den petrokemisk industri, i keramisk, glas, pigmenter, elektronik, plastik, sikringer og optik.

I små mængder kan bismuth især anvendes til at sænke legeringers forskellige smeltepunkt. De klassiske eksempler i denne forbindelse er Woods og Roses

metaller, der begge indeholder både bismuth, bly og tin. Disse kan anvendes som termiske sikringer i automatiske brandsikringsanlæg [10].

Et nyt vigtigt anvendelsesområde er anvendelsen af bismuthsaltet phosphormolybdat som katalysator til fremstillingen af acrylnitril, PU-skum [12].

Salte af bismuth har en lav toksicitet og tillader derfor en bred anvendelse i lægemiddel- og kosmetikindustrien [6].

Andre anvendelsesområder for bismuth er medicin, pigmenter/maling (ofte substitut for Cd-, Pb- og Cr-pigmenter), kosmetik, katalysatorer, superkondensatorer, keramikfarver, smøremidler, brandhæmmere, glasvarer, ammunition, fluorescerede lamper, sprinklerdysere, forebyggelse af tin-pest, forbedring af billedopløselighed i TV/computerskærme og ikke-genopladelige batterier [11, 12].

Bismuthforbindelser kan indgå i pesticider, og organiske bismuthforbindelser kan f.eks. erstatte de mere toksiske organotinforbindelser [12]. Bismuth kan også fungere som brandhæmmer [12].

3.3.2 Forbrug

Den globale nyproduktion af bismuth (ofte et biprodukt ved udvinding af bly, tin, kobber, wolfram, sølv og guld) var på 4000 tons i 1996. Forbruget i USA var ca. 1700 tons. Sverige vurderes at forbruge 3-3,5% af forbruget i USA svarende til ca. 60 tons per år [6]. Ud fra pro capitaforbruget giver dette et anslået forbrug i Danmark på ca. 36 tons per år i 1996.

Det årlige forbrug på 36 tons i Danmark er i Tabel 3.3 fordelt på anvendelsesområder ud fra den globale fordeling i 1996. Genanvendelsen af bismuth er lav.

Tabel 3.3
Den relative fordeling af USA's og Danmarks anvendelse af bismuth i 1997 [6]

	Kemikalier og medicin	Legeringer	Andet
USA's fordeling	62%	35%	3%
Årligt forbrug i DK	22 tons	13 tons	1 ton

3.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Bismuth på metallisk form kendes i naturen, men baggrundskoncentrationen i det akvatiske og terrestriske miljø er lav, jf. Tabel 3.4. Bemærk, at data ikke stammer fra danske undersøgelser.

Tabel 3.4
Typisk baggrundskoncentration af bismuth i miljøet. Data fra [8]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,02	0,015 - 0,02	0,4	0,1 - 13	0,048

Der er fundet bismuth i restprodukter fra kulforbrænding på op til 2,3 mg/kg [6]. I olie findes bismuthkoncentrationer på op til 0,4 mg/kg. Afbrænding af fossile brændsler vurderes at tegne sig for en væsentlig del af den samlede bismuthemission i Danmark. Anvendelse af bismuth i f.eks.

kosmetikprodukter, kemikalier og andre forbrugerprodukter medfører, at bismuth havner i fast affald og spildevand. Dette er bekræftet ved fund af bismuth i spildevand og i slam fra rensningsanlæg [3]. Det formodes, at bismuth emitteres fra forbrændingsanlæg som BiCl_3 [6]. Størstedelen af emissionen sker fra affaldsforbrændingen. Slagge og flyveaske fra kulfyrede kraftværker indeholder henholdsvis 2,6-8 og 9,4-14 mg/kg Bi [6].

I forbindelse med analyserne i dette projekt er bismuth især fundet i spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner, jf. Tabel 3.5. I røggas, rensset spildevand og perkolat fra lossepladser er koncentrationen af bismuth tæt på detektionsgrænsen.

Tabel 3.5
Niveauer af bismuth i samfundets affaldsstrømme. Målingerne er foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Bi-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	204
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	76
<i>Lossepladserperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	<0,2
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	<0,2
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<0,016
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	<0,2
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	<0,2
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	<0,03
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	<0,03
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	1850
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	1130
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	510
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	330

3.5 Fareklassificering

Bismuth eller uorganiske bismuthforbindelser er ikke optaget på listen over farlige stoffer [7].

3.6 Toksikologi

Bismuth og bismuthforbindelser har hyppigere givet effekter i mennesker pga. medicinsk anvendelse end på grund af eksponering i arbejdsmiljøet [9]. Tidligere kunne terapeutiske behandlinger med bismuth være langvarige, og denne kroniske eksponering gav forgiftningssymptomer, som minder om symptomerne fra bly og kviksølv og deres forbindelser: hypersalivation (øget spytflåd), stomatitis (betændelse i mundslimhinden) og gråfarvning af

gummerne. Ved langvarig eksponering optræder der en række symptomer på skader i nervesystemet, som distraktion og hukommelsestab, søvnløshed og encephalopati [15].

Nogle undersøgelser peger på, at bismuth muligvis transformeres af tarmbakterier fra forbindelser med lav toksicitet til forbindelser med højere toksicitet.

Organisk $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ har et relativt højt damptryk og kan give irritation i luftveje og øjets bindehinde [9].

Der er ikke fundet sammenhæng mellem carcinogenicitet, mutagenicitet, eller teratogenicitet og eksponering for bismuthforbindelser [9].

3.7 Miljøegenskaber

Bismuth lanceres ofte som et miljøvenligt alternativ til de kendte miljøfarlige tungmetaller. Under de nuværende eksponerings- og emissionsforhold i miljøet er ingen negative effekter af bismuth blevet påvist på dyr eller mennesker [6]. Ifølge en svensk undersøgelse har bismuth ingen kendte biologiske funktioner, og negative effekter i miljøet er heller ikke sandsynlige, med mindre emissionen stiger kraftigt i forhold til niveauet i dag [6].

3.7.1 Miljøkemi

Bismuth findes i sø- og havvand som hydroxidforbindelser ($\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ og $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$). I det akvatiske miljø bindes bismuth til partikulært materiale, og opholdstiden i vandmiljøet er høj. Bismuth kan methyleres i miljøet, og denne forbindelse har høj fedtopløselighed, dvs. den kan opkoncentreres i dyr og planter. Hvis metallet optages i planter, kan det fuldt eller delvist deaktiveres pga. kompleksdannelse med stoffet phytochelatiner. Derved undgås, at metalfølsomme enzymer deaktiveres. At denne forsvarsmekanisme virker over for bismuth (og andre metaller, f.eks. Cd^{2+} og Pb^{2+}) indikerer, at metallet kan påvirke biologiske funktioner. Metallet har stor affinitet til partikler dvs. på niveau med bly [6].

3.7.2 Økotoksikologi

Der er kun begrænset information om økotoksikologien af bismuth og bismuthforbindelser. Bismuthnitrat har en høj akut toksicitet, og EC_{50} er 0,66 mg/L ved test over fire dage med testorganismen ***Tubifex tubifex***. Dvs. at stoffet klassificeres som værende meget giftigt for vandlevende organismer.

Tabel 3.6
Testresultater for miljøtoksicitet. Data fra [4]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	EC_{50} (mg/L)	LD_{50} (mg/kg)	Forbindelse
Orme	<i>Tubifex tubifex</i>	0,66 - 1,48 (1 - 4 dage)		BiN_3O_9
Pattedyr (mus)	<i>Peromyscus maniculatus</i>		320 (3 dage)	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Bi}$

3.7.3 Bioakkumulering

Det vurderes, at bismuth kan akkumuleres, selv om det tilgængelige datamateriale ikke er tilstrækkeligt til at konkludere definitivt på dette. I det marine miljø vil bismuth typisk være partikelbundet.

3.8 Sammenfatning

Bismuth har fysiske egenskaber, der gør det anvendeligt som substitut for nogle tungmetaller. Stoffet anvendes i dag i f.eks. kosmetikprodukter og anses for harmløst i lave koncentrationer. Koncentrationen af bismuth i miljøet er generelt lav, og stoffet spredes via diffuse kilder. Der er fundet høj koncentration af bismuth i spildevandsslam og i aske fra affaldsforbrænding. Økotoksiciteten af bismuth er generelt lav i forhold til flere sammenlignelige tungmetaller.

3.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). **Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984**. CRC Press
- 2 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 3 Miljøstyrelsen (1996). Miljøprojekt nr. 325. Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam.
- 4 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 5 Hazardous Substances Data Bank (HSDB®). <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB 13/6>
- 6 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 7 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 8 Bowen, H.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- 9 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2001. 6th Edition
- 10 Kofstad, P.: Uorganisk kjemi, Aschehoug, 1979, ISBN 82-03-116766-0.
- 11 http://www.read.com/Products/Product_Index.html
- 12 <http://www.resource-world.net/Bi.htm>
- 13 <http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/>
- 14 <http://www.matweb.com/GetKeywordMatls.asp>
- 15 Cassarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. 6th ed. McGraw-Hill 1987

4 Bor

4.1 Stofidentitet

Tabel 4.1

CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr. for bor

Bor(B)	CAS Nr.	7440-42-8
	Molekylvægt	10,81
	EINECS Nr.	231-151-2

4.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Bor findes ikke som frit metal i naturen, men elementet findes typisk på syreform i form af borsyre ($B(OH)_3$), boratforbindelser som f.eks. $B(OH)_4^-$ og $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$ (perborat), borhalider (f.eks. BCl_3) og borhydridforbindelser (også kaldet boraner) som f.eks. B_2H_6 [2, 13]. Mens borsyre og boratforbindelserne er vandopløselige, vil de fleste borhalider og hydridforbindelser hydrolysere ved kontakt med vand, hvorved der dannes netop borsyre. Borsyre findes i det akvatiske miljø på formen $B(OH)_4^-$ (monoborat). Metallisk bor er ikke vandopløseligt. Herunder vises udvalgte fysisk-kemiske data for metallisk bor (data fra [1, 3]).

Tabel 4.2

Fysisk-kemiske data for metallisk bor

Bor(B)	Valens	III
	Massefylde (g/cm^3)	2,3
	Smeltepunkt ($^{\circ}C$)	2180
	Kogepunkt ($^{\circ}C$)	3650
	Opløselighed i vand (g/L)	uopløselig

4.3 Anvendelse og forbrug

4.3.1 Anvendelse

Bor anvendes i form af perborat som blegemiddel i vaskemidler. Rent mængdemæssigt er dette et af de vigtigste anvendelsesområder [8, 14].

Glasurer og emaljer kan være baseret på borater, der også kan været udgangspunkt for dannelsen af glas ved underafkøling af boratsmelter. Boraterne har ligeledes stor tendens til at kunne opløse oxider og kan derfor anvendes som flusmiddel [14].

Bor anvendes som hærder i metallegeringer (især stål), hvor det indgår i små mængder. I en lang række af produkter som plast, olier, fedt og andre materialer, der skal have øget termisk ledeevne, anvendes bor som additiv

[18]. Det er især forbindelserne triisopropylborat (TIPB) og triphenylbor (TPB), der her er i fokus som f.eks. katalysatorer [19].

Bortrioxid (også kaldet boroxid) anvendes ved blanding med SiO_2 og Na_2CO_3 til fremstilling af varmebestandigt pyrexglas og som flammehæmmende additiv i maling.

Svage vandige opløsninger af borsyre B(OH)_3 anvendes som mund- og øjenskyl [6].

Borforbindelser bruges som kosttilskud. Det menes at kunne forhindre tab af calcium, fosfor og magnesium med urinen [16, 17].

Borforbindelser kan anvendes i forbindelse med garvning af læder, i kosmetik, fotografiske materialer, sæber og rengøringsmidler. Visse pesticider og træimprægneringsmidler kan indeholde borforbindelser [15].

Den lagdelte struktur af borsyre (H_3BO_3) bliver udnyttet til smørende funktioner. Den specielle forbindelse bornitrid kan danne både grafit- og diamantstruktur [14]. Borsyre og boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bruges endvidere som kombineret flammehæmmer og biocid i visse alternative isoleringsmaterialer til huse (uld, papir og hør).

Metallegeringer med bor danner meget hårde forbindelser og har høje smeltepunkter. De er derfor velegnede til specielle anvendelser så som smeltedigler [14].

En ny anvendelse af bor er i de såkaldte "Boron Nitride Nanotubes", der i lighed med kulstof nanotubes er en kemisk struktur, der kan anvendes til f.eks. overfladebehandling, hvor der er brug for en meget hård overflade f.eks. på ydersiden af flyvinduer [20]. Bor nitrid kan i mange tilfælde erstatte fluorpolymere og anvendes også i malinger [23, 24].

4.3.2 Forbrug

Forbruget af vaskemidler med og uden blegemidler i Danmark er p.t. ca. 36 tons pr. år [8]. Regnes der med, at halvdelen indeholder blegemiddel, fås en mængde på 18.000 tons vaskemiddel med blegemiddel. Antages det, at denne mængde indeholder 15% borat, fås en boratmængde på 2.700 tons borat, hvilket med et borindhold på 18% bliver til en bormængde på ca. 500 tons.

4.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Bor forekommer naturligt i miljøet og findes f.eks. i saltvand på formen B(OH)_4^- på mg/L-niveau. Kun en mindre del af boremissionen stammer fra afbrænding af fossile brændsler, mens anvendelse af borat og borsyre i industri og husholdninger udgør de største emissionskilder.

I Tabel 4.3 er baggrundskoncentrationen af bor i det akvatiske og terrestriske miljø vist. Bemærk, at data ikke stammer fra danske undersøgelser.

Tabel 4.3
Typisk baggrundskoncentration af bor i miljøet. Data fra [2, 11]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	7 - 500	4440	100	2 - 270	10

I danske affaldsstrømme er bor påvist i slam og kompost i meget høje koncentrationer. Også i slam fra vejvandsbassiner er bor blandt de metaller, der er fundet i højest koncentration, se Tabel 4.4. I rensset spildevand og perkolat fra deponiceller med affald fra røggasrensning er koncentrationen relativt lav, mens indholdet i selve røggassen af analysetekniske årsager ikke er blevet bestemt.

Tabel 4.4
Niveauer af bor i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	B-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	34000
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	32000
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	9400
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	1700
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	-
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	-
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	1090
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	1180
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	710
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	880
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	50000
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	102000
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	45000
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	42000

4.5 Fareklassificering

Borforbindelserne bortribromid, bortrichlorid og bortrifluorid findes på listen over farlige stoffer og klassificeres som meget giftig ved indånding og/eller ved indtagelse samt som ætsende [10]. Uorganiske og organiske borforbindelser anses ikke for at være kræftfremkaldende. Herudover er borforbindelserne forsynet med R-sætningen R14 (reagerer voldsomt med vand).

Tabel 4.5
Klassificering af og risikosætninger for borforbindelser. Data fra [10]

B-forbindelser	Fysisk-kemiske egenskaber	Sundhed
Bortribromid	R14	Tx, R26/28 C, R35
Bortrichlorid	R14	Tx, R26/28 C, R34
Bortrifluorid	R14	Tx, R26 C, R35

4.6 Toksikologi

Kronisk eksponering typisk i arbejds- og indemiljø for bor, borsyre og borderivater gennem indtagelse, optagelse over hud eller slimhinder giver bl.a. tab af appetit, vægttab, opkastning, mild diarre, udslæt og anæmi [25].

I undersøgelser med mus, rotter og hunde, der blev udsat for borsyre og boraks gennem længere tid, er det vist, at hanner er mere følsomme end hunner, og at det primære målorgan er testiklerne. Afhængigt af dosis varierer effekterne fra let påvirkning af sædcelledannelsen til fuldstændig testikelatrofi. Der er tilsyneladende en tærskelværdi for effekterne. Fosterskadende effekter er ligeledes set i forsøgsdyr [26].

Ingen uorganiske eller organiske borforbindelser er fundet beskrevet som værende kræftfremkaldende.

4.7 Miljøegenskaber

4.7.1 Miljøkemi

De fleste borforbindelser har relativt høj vandopløselighed og vurderes som relativt mobile. Bor vil i vandigt miljø findes primært som $B(OH)_4^-$, og på denne form vil der dannes komplekser med metalioner [2]. Sorption af borforbindelser er afhængig af adskillige parametre i jorden, blandt andet pH, aluminium- og jernoxider, partikelstørrelse og indhold af organisk materiale.

4.7.2 Økotoxikologi

Bor er et essentielt næringsstof for planter, men kan samtidig være toksisk for planter ved højere koncentrationer. Af nedenstående tabel fremgår det herudover, at økotoxiciteten af de testede forbindelser er lav. Den akutte miljøeffekt i det akvatiske miljø målt som EC_{50} viser, at borforbindelserne ikke betegnes som skadelige for organismer, der lever i vand. I det terrestriske miljø er LC_{50} bestemt til 10000 ppm for vagtel og gråand.

Tabel 4.6
Testresultater for bor og borforbindelsers miljøtoksicitet. Data fra [5, 12]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	EC_{50} (mg/L)	LD_{50} (mg/kg)	NOEL/NOEC (mg/L)	Forbindelse
krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	658 - 875 (2 dage)		80 (21 dage)	$B(OH)_3$
		21,3 (2 dage)			BF_3
vandplanter (andemad)	<i>Lemna minor</i>	60 (4dage)			B
fugle (vagtelt)	<i>Colinus virginianus</i>		10.000 (8 dage)		$B_8Na_2O_{13}$
fugle (gråand)	<i>ANAS PLATYRHYNCHOS</i>		10.000 (8 dage)		$B_8Na_2O_{13}$
fugle (gråand)	<i>ANAS PLATYRHYNCHOS</i>			100 - 400 (9 uger)*	B

* LD_{50} (mg/kg)

4.7.3 Bioakkumulering

Da bor er et essentielt mikronæringsstof, optages det naturligt af både mikroorganismer og højere planter [2]. Bor findes i både dyr og planter og vil opkoncentreres i f.eks. alger og planter, men det forventes ikke, at stoffet vil akkumulere gennem fødekæder.

4.8 Sammenfatning

Bor anvendes i både industri og husholdninger som f.eks. blegemiddel i vaskepulver. Borhaliderne klassificeres som giftige på grund af giftighed ved indånding og/eller indtagelse. Borforbindelser vil i vandigt miljø typisk findes som $B(OH)_4^-$, som har lav akut toksicitet over for akvatiske organismer.

4.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). **Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984**. CRC Press
- 2 Bodek, I., Lyman, W., Reehl, W.F. & Rosenblatt, D.H. (1988). Environmental Inorganic Chemistry. Pergamon Press
- 3 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 4 Miljøstyrelsen (1996). Miljøprojekt 325
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 General Chemistry TH. ED ISBN 0-7167-2169-4
- 7 Hazardous Substances Data Bank (HSDB®). <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- 8 SPT (Brancheforeningen SPT Sæbe og kosmetikindustrien i Danmark), 2001: Personlig kommunikation
- 9 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 10 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 11 Bowen, h.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- 12 European commission, Joint Research Centre (2000). International Uniform Chemical Information Database. IUCLID CD-ROM – Existing Chemicals – Year 2000 edition.
- 13 Stumm, W. and Morgan, J. J. Aquatic Chemistry. 1981. New York, John Wiley & Sons.
- 14 Kofstad, P.: Uorganisk kjemi, Aschehoug, 1979, ISBN 82-03-116766-0.
- 15 <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts26.html>
- 16 <http://www.iherb.com/boron1.html>
- 17 <http://www.1to1vitamins.com/products/10229.html>
- 18 <http://www.bncoatings.com>
- 19 <http://www.dupont.com/intermediates/product/funcgrp.html#boron>
- 20 <http://composite.about.com/library/PR/2001/blnwu1.htm?iam=dpile&terms=Boron>

- 21 <http://composite.about.com/library/glossary/b/bldef-b740.htm?iam=dpile&terms=Boron>
- 22 <http://www.go-symmetry.com/boron.htm>
- 23 http://www.bn.saint-gobain.com/products_carboglide.php3
- 24 <http://www.zypbn.com/>
- 25 Dreisbach, R.H. Handbook of Poisoning. 12th ed. Norwalk, CT.
- 26 <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~AAAFIa4oD:1:XX>

5 Gallium

5.1 Stofidentitet

Tabel 5.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr for gallium

Gallium (Ga)	CAS Nr.	7440-55-3
	Molekylvægt	69,72
	EINECS Nr.	231-163-8

5.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Gallium optræder i samme kemiske hovedgruppe som bor og aluminium. Stoffet findes i gruppe 3 i det periodiske system og har valenserne +2 (Ga(II)) eller +3 (Ga(III)), men +3 er den typiske valens. Det er et tungmetal og findes blandt de såkaldte grænseelementer sammen med f.eks. cadmium og bly. Gallium er et af de få metaller, der har smeltepunkt tæt på stuetemperatur.

Tabel 5.2
Fysisk-kemiske data for metallisk gallium. Data fra [1, 3]

Gallium (Ga)	Valens	II, III
	Massefylde (g/cm ³)	5,904
	Smeltepunkt (°C)	29,8
	Kogepunkt (°C)	2403
	Opløselighed i vand (g/L)	Uopløselig

5.3 Anvendelse og forbrug

5.3.1 Anvendelse

Anvendelse af gallium finder især sted inden for elektronikbranchen. I forbindelse med f.eks. fotodioder til automatisering anvendes gallium ofte sammen med indium og arsen. Fotodioder grupperes ofte i to forskellige typer: InGaAs og HgCdTe [10]. Forbruget af gallium forventes at stige i takt med, at brugen af de klassiske tungmetaller udfases - især i forhold til kviksølv, som i mange sammenhænge kan substitueres med gallium [13, 18].

Gallium (bl.a. sammen med arsen og som galliumphosphid) anvendes endvidere i solceller, transistorer, halvledere, laserstyr (især violet og blå laser), lysemitterende transistorer, fotoceller, DVD'er, CD'er og til elektronisk køling [6, 12-15, 17-20]. Elektronikbranchens ekspansion formodes at stå for størstedelen af det øgede forbrug i de kommende år.

Metallegeringer er også et anvendelsesområde for gallium - især kan dentale legeringer være et anvendelsesområde [13, 18].

5.3.2 Forbrug

Det årlige forbrug i Danmark vurderes på baggrund af pro capitaforbruget i USA at være lille, i størrelsesordenen 0,15-0,24 tons/år.

Tabel 5.3

Den relative fordeling udfra USA's forbrug omregnet til den danske anvendelse af gallium i 1997 baseret på [6]

	Integrerede kredsløb	Øvrig elektronik	Andet
USA's fordeling	40%	59%	1%
Årligt forbrug i DK	90 kg	140 kg	2 kg

5.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

I det akvatiske miljø er baggrundskoncentrationen af gallium lav, mens sediment og jord indeholder op til 100 mg/kg. Kul og olie indeholder gallium i koncentrationer på henholdsvis 1-35 mg/kg og 0,01-1,2 mg/kg, og afbrænding af fossile brændsler vil derfor medføre emission af gallium. Ifølge undersøgelsen af metaller i affaldsstrømmene er galliumindholdet dog lavt røggas og perkolat fra deponier med røggasaffald, jf. Tabel 5.5. Svenske undersøgelser viser, at galliumindholdet i aske fra kulforbrænding er mellem ca. 4 og 7 mg/kg [6]. På trods af, at galliumanvendelsen er øget de seneste 10-20 år, vurderes det, at naturlig forvitring af gallium udgør en betydelig del af den samlede emission af gallium [8].

Tabel 5.4

Typisk baggrundskoncentration af gallium i miljøet. Data fra [8]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,09	0,03	18	2 - 100	18

I danske affaldsstrømme er gallium primært fundet i kompost og spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner. I røggas samt rensset spildevand og perkolat er galliumindholdet lavt, jf. Tabel 5.5.

Tabel 5.5
Niveauer af gallium i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Ga-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	1900
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	1600
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	0,22
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	0,25
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<0,11
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<0,2
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	0,19
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	0,28
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	0,12
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	<0,02
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	6400
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	2200
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	5200
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	4300

5.5 Fareklassificering

Gallium eller uorganiske galliumforbindelser er ikke på listen over farlige stoffer [7].

5.6 Toksikologi

Gallium optages kun i begrænset omfang fra mavetarmkanalen og anses for at have lav giftighed ved indtagelse. I dyreforsøg har gallium forårsaget skader på nyrerne og giftvirkning på muskelnervene. Blindhed og lammelser er rapporteret i rotter og aplastiske forandringer i knoglemarven hos hunde. Optagelsesvejen er ikke angivet, men antages at være intravenøs. Der er ikke fundet yderligere data vedrørende galliums toksikologi eller effekter forbundet med eksponering i arbejdsmiljøet [22]. Data vedrørende brugen af forskellige galliumforbindelser i terapeutisk øjemed er tilgængelige, men ikke umiddelbart anvendelige til at beskrive galliums toksikologiske egenskaber.

5.7 Miljøegenskaber

5.7.1 Miljøkemi

Gallium er biologisk reaktiv og danner stabile komplekser med nitrogen og svovlgrupper i levende organisk materiale. I det akvatiske miljø kan gallium optages af organismer såsom alger. Gallium vil, ligesom næringsstoffer, optages og frigives igen i forbindelse med omsætningen af dødt organisk materiale. En del gallium vil dog bindes til andet partikulært materiale.

Stoffet findes i sø- og havvand som $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, hvis opløselighed er kraftigt styret af pH-værdien. $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ er let opløseligt ved lave pH-værdier, mens det er tungtopløseligt ved neutrale og høje pH-værdier.

I forhold til aluminium, der også danner tungt opløselige hydroxider, vil gallium ikke i samme grad være til stede i forurede miljøer [6].

5.7.2 Økotoxikologi

Giftighed af GaCl_3 over for regnbueørred er det eneste testresultat, der er fundet for økotoxiciteten af gallium og galliumforbindelser. Med LC_{50} -værdi på 3,5 mg/L over 28 dage må denne gallium-forbindelse betegnes som giftig for vandlevende organismer [5]. Ifølge [6] er gallium noget mere toksisk end zink.

Tabel 5.6
Testresultater for miljøtoksicitet. Data fra [5]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	LC_{50} (mg/L)	Forbindelse
Fisk	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	3,5 (28 dage)	GaCl_3

5.7.3 Bioakkumulering

Det er ikke klarlagt, hvordan forskellige organismer vil reagere på galliumeksposering, og det vides ikke, om gallium opkoncentreres i fødekæden.

5.8 Sammenfatning

Anvendelsen af gallium er steget kraftigt de seneste årtier, og metallet bruges primært i elektronikindustrien. Naturlig forvitring udgør i forhold til den antropogene emission en betydelig del af det samlede galliuminput til miljøet. Den øgede anvendelse af gallium har dog medført en stigning i mængden af gallium i affaldsstrømmene. En vis mængde af den samlede emission stammer fra afbrænding af fossile brændsler. Det tilgængelige datamateriale vedrørende spredning i og effekt af gallium i miljøet giver ikke mulighed for at gennemføre en grundig evaluering. Gallium vurderes dog til at være mindre toksisk end tungmetaller som cadmium og bly, men mere toksisk end zink.

5.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983): **Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984.** CRC Press
- 2 The Economics of Gallium, 6th edition, published April 2000. ISBN 0 86214 839 1, <http://www.roskill.co.uk/gallium.html>
- 3 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 4 USGS 1998a

- 5 US. EPA. (2000): Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 Sternbeck og Östlund (1999) Nya metaller och metalloider i samhället
- 7 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 8 Bowen, h.J.M.. Environmental chemistry of the elements. 1979. Academic Press, New York.
- 9 <http://www.atlanticfab.com/>
- 10 <http://telecom.about.com/gi/dynamic/offsite.htm?site=http%3A%2F%2Fwww.fermionics.com%2F>
- 11 <http://composite.about.com/library/PR/1999/blobninsk1.htm?iam=dpile&terms=Gallium>
- 12 <http://www.encyclopedia.com/articles/04878.html>
- 13 <http://www.recapturemetals.com/gallium.htm>
- 14 <http://www.amm.com/ref/gall.htm>
- 15 <http://www.amm.com/ref/gall.htm>
- 16 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/>
- 17 <http://www.eurotechnology.com/bluelaser/>
- 18 <http://www.roskill.co.uk/gallium.html>
- 19 <http://www.triquint.com/>
- 20 <http://encarta.msn.com/index/conciseindex/41/04145000.htm?z=1&pg=2&br=1>
- 21 <http://www.matweb.com/GetKeywordMatls.asp>
- 22 Cassarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. 6th ed. McGraw-Hill 1987

6 Indium

6.1 Stofidentitet

Tabel 6.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr. for indium

Indium (In)	CAS Nr.	7440-74-6
	Molekylvægt	114,82
	EINECS Nr.	231-180-0

6.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Indium er meget blødt i ren form og har et sølvhvidt udseende. Det optræder i samme kemiske hovedgruppe (IIB) som bor og aluminium, og +3 (In(III)) er den typiske valens, men også valenserne +1 og +2 kan observeres [1]. Med en massefylde på 7,3 g/cm³ er indium et tungmetal og findes blandt de såkaldte grænselementer sammen med f.eks. cadmium og bly. Indium opløses langsomt i fortyndede syrer, men hurtigere i varme koncentrerede syrer. Metallet bliver ikke angrebet af baser [11].

Tabel 6.2
Fysisk-kemiske data for metallisk indium. Data fra [1, 3]

Indium (In)	Valens	I, II, III
	Massefylde (g/cm ³)	7,3
	Smeltepunkt (°C)	156
	Kogepunkt (°C)	2000
	Opløselighed i vand (g/L)	uopløselig

6.3 Anvendelse og forbrug

6.3.1 Anvendelse

Den største aktuelle anvendelse af indium i USA er i Liquid Crystal Displays (LCD) [17].

Indium anvendes i højeffektive solceller som CuInSe₂ og InP, i elektronik som forbindelser af fosfor, selen, kobber, tellur, tin, arsen, kvælstof, kviksølv, sølv, svovl, zink, bly, gallium og bismuth (især halvledere [13]) og i diverse metallegeringer af f.eks. tin, bismuth, guld, bly, zink [2, 13, 15]. Gallium-indiumlegeringerne spiller en særlig rolle, idet de er flydende ved stuetemperatur og anvendes i flere sammenhænge til ledning af både varme og elektricitet. Lasere, kameraer og IR-detektionsudstyr er supplerende anvendelsesområder [15, 17].

Natriumlamper er ligeledes et anvendelsesområde for indium. Indium som additiv i kemiske produkter er også en kendt anvendelse af stoffet. Stoffets egenskaber gør, at det finder anvendelse ved produktion af kviksølvfri katoder i tørceller til batterier. [14]. Det er især indiumhydroxid, indiumacetat og indiumsulfat, der anvendes til substitution af kviksølv i alkaliske batterier [15].

For at undgå termiske skader, når materialer med forskellige varmeledningskoefficienter forbindes, anvendes indium ofte i pakningen/forbindelsesmidlet for at dæmpe det termiske stress, som hele materialet udsættes for [15].

Ved brug af galvaniske processer kan indium pålægges metaloverflader, således at disse opnår øget hårdhed og modstand mod korrosion [16].

I forbindelse med tandpleje kan indium anvendes i guldlegeringer med helt op til 10 %.

6.3.2 Forbrug

Verdensproduktion af indium har været mellem 200 og 240 tons/år i 1995-1997 [6]. Forbruget af In er de sidste 15 år steget dramatisk, hurtigere end for noget andet metal. Elektronikbranchens ekspansion formodes at stå for størstedelen af det øgede forbrug i de senere år [8].

Ud fra pro capitaforbruget i USA er det danske årlige forbrug estimeret til ca. 1 ton indium.

Tabel 6.3

Den relative fordeling af USA's forbrug og den danske anvendelse af indium i 1997 baseret på [8]

	LCD displays	Legeringer	Elektronik incl. batterier	Øvrige
USA's fordeling	50%	33%	12%	5%
Årligt forbrug i DK	480 kg	320 kg	120 kg	50 kg

Genindvindingsprocenten af indium er i Sverige lav. Der deponeres årligt i størrelsesordenen 0,4-1,0 tons indium ud af de 1,6 tons. Dette giver en genanvendelsesprocent på 25-62 %. Hvis de samme forhold er gældende i Danmark, vil ca. 0,2-0,6 tons indium blive deponeret årligt.

6.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Af nedenstående Tabel 6.4 ses, at koncentrationen af indium er meget lav i både havvand og jordskorpe.

Det kraftigt forøgede forbrug af indium gennem de seneste årtier vil kunne afspejles i emission i forbindelse med både anvendelse og affaldshåndtering. Der foreligger kun enkelte svenske og danske undersøgelser til belysning af emissionen af indium. Der er observeret høje indiumkoncentrationer i spildevandsslam fra rensningsanlæg, som modtager spildevand fra industrier, hvor indium anvendes [8].

Anvendelse af indium i elektronikprodukter vil sandsynligvis i fremtiden kunne aflæses i forhøjede koncentrationer i affaldsstrømmene. En dansk undersøgelse fra 1996 af bl.a. indium i spildevand og spildevandsslam viser

dog, at indholdet p.t. generelt er lavt [4]. Dette bekræftes af de analyser af indium i affaldsstrømmene, der er foretaget i forbindelse med dette projekt, jf. Tabel 6.5, og koncentrationen af indium er relativt lav set i forhold til koncentrationen af de øvrige metaller, som er medtaget i nærværende rapport. Et svensk studium viste, at indholdet af indium i slagge og flyveaske fra affaldsforbrænding er højt (0,8-3,1 mg/kg), mens indholdet var lavt i f.eks. sedimenter og spildevandsslam [8].

Under affaldsforbrænding vil rent indium findes i flydende form pga. lavt smeltepunkt, og indium vil opkoncentreres på de mindste partikler. Indiumforbindelser med lavt kogepunkt som f.eks. indiumklorid vil kunne findes på gasform under affaldsforbrænding og kan dermed potentielt spredes til miljøet.

Indium findes i lave koncentrationer i kul, og det formodes derfor, at emission fra afbrænding af fossile brændsler er beskednen [8].

Tabel 6.4
Typisk baggrundskoncentration af indium i miljøet. Data fra [2, 10]

Koncentrationer	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpen (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,00011	0,044	0,7 - 3	0,049

Tabel 6.5
Niveauer af indium i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	In-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	20
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	14
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	<0,04
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	<0,04
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<0,045
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<0,2
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	<0,04
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	<0,04
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	<0,009
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	<0,009
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	34
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	94
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	61
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	68

6.5 Fareklassificering

Indium eller uorganiske indiumforbindelser er ikke fundet på listen over farlige stoffer [9].

6.6 Toksikologi

Toksikologiske data for indium er begrænsede. Der er ikke fundet data i standardopslagsværker [7, 12]. Indium kan hæmme proteinsyntesen i kroppen, hvorved en række vigtige fysiologiske processer kan påvirkes, herunder afgiftningen af organiske cancerogene stoffer [8]. Indiumchlorid givet intravenøst til mus virkede toksisk på nyrerne og medførte levernekrose [18]. Ligesom for gallium findes der en række data vedrørende brugen af indiumforbindelser i terapeutisk øjemed, data som dog ikke er umiddelbart anvendelige til at beskrive indiums toksikologiske egenskaber.

6.7 Miljøegenskaber

Vor viden om indiums miljøegenskaber er meget begrænset. Indiums miljøkemiske egenskaber formodes at minde om galliums.

6.7.1 Miljøkemi

Fordelingen af indium i jordmatricen mellem partikelbundet og mobilt indium kendes ikke. Indium vil sandsynligvis findes som hydroxidforbindelser, hvis opløselighed vil være afhængig af pH-værdien.

$\text{In}(\text{OH})_2^+$ og $\text{In}(\text{OH})_3^0$ er de typiske forbindelser af indium i akvatisk miljø. Det er sandsynligt, at indium er biologisk reaktivt og kan danne stabile komplekser med nitrogen og svovlgrupper i levende organisk materiale. Det vurderes, at indium i det akvatiske miljø kan optages af organismer så som alger [8]. En del vil dog bindes til andet partikulært materiale.

6.7.2 Økotoksikologi

Der er ikke fundet økotoksikologiske data for indium ved søgning i [5]. Formodentligt er stoffets økotoksicitet af samme størrelsesorden som gallium.

6.7.3 Bioakkumulering

Det er ikke klarlagt, hvordan forskellige organismer vil reagere på indiumeksponering, og det vides ikke, om stoffet bioakkumuleres.

6.8 Sammenfatning

Indium har fundet anvendelse i bl.a. elektronikindustrien, og forbruget er steget meget kraftigt de seneste årtier. Den øgede anvendelse af indium har medført en stigning i mængden i affaldsstrømmene. Det tilgængelige datamateriale vedrørende spredning i og effekt af indium i miljøet giver ikke mulighed for at evaluere stoffet.

6.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). ***Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984.*** CRC Press
- 2 Birkmire og Eser (1997)
- 3 Chemfinder – Cambridge Soft.
<http://www.chemfinder.com>
- 4 Miljøstyrelsen (1996). Miljøprojekt nr. 325. Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam.
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 USGS, 1997a, 1998a
- 7 Hazardous Substances Data Bank (HSDB®).
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB 13/6>
- 8 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 9 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 10 Bowen, h.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- 11 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2001. 6th Edition
- 12 <http://www.matweb.com/SpecificMaterial.asp?bassnum=C5MT29&group=General>
- 13 <http://www.matweb.com/GetKeywordMatls.asp>
- 14 <http://www.china-indium.com/ehome.htm>
- 15 <http://www.arconium.com/>
- 16 <http://www.indium.thomasregister.com/olc/indium/>
- 17 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/>
- 18 Cassarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. 6th ed. McGraw-Hill 1987

7 Lithium

7.1 Stofidentitet

Tabel 7.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr. for lithium

Lithium (Li)	CAS Nr.	7439-93-2
	Molekylvægt	6,94
	EINECS Nr.	231-102-5

7.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Lithium har den laveste massefylde blandt alle metaller og er det letteste af de grundstoffer, der er i fast form ved stuetemperatur. Stoffet findes i gruppe 1A i det periodiske system og har valensen +1 (Li(I)). Lithium er meget reaktivt og reagerer med adskillige stoffer. Det reagerer eksplosivt med vand. Li_2O dannes ved forbrænding af lithium. Lithiumsalte som f.eks. Li_2CO_3 , LiF og Li_2PO_4 er svagt opløselige i vand [1].

Tabel 7.2
Fysisk-kemiske data for metallisk lithium. Data fra [1, 2]

Lithium (Li)	Valens	1
	Massefylde (g/cm ³)	0,534
	Smeltepunkt (°C)	179
	Kogepunkt (°C)	1336
	Opløselighed i vand (g/L)	reagerer eksplosivt med vand

7.3 Anvendelse og forbrug

7.3.1 Anvendelse

En betydelig anvendelse af lithium som enten katode- (oxider af lithium) eller anodemateriale (metallisk lithium) finder sted i batterier til elektronisk udstyr. Det gælder specielt udstyr med lav vægt, f.eks. kameraer (foto, digitale og video), trådløse telefoner og bærbare PC'ere [10, 11, 13].

Lithium indgår i mange letvægtsmetallegeringer f.eks. med magnesium og aluminium til fly og biler [13, 20]. Stoffet kan ligeledes indgå som additiv i blylegeringer [20].

Aluminiumindustrien anvender store mængder lithium i form af lithiumcarbonat i produktionen af primær aluminium og Al-Li-legeringer [12].

I produktionen af glas og keramik anvendes ligeledes lithiumcarbonat, lithiumfluorid, lithiumsulfat og lithiumphosphat samt lithiumorthophosphat som additiver [13, 20].

Til visse typer cement tilsættes der lithiumforbindelser. F.eks anvendes lithiumsulfat som generelt additiv og lithiumnitrat som hæmmer af den uønskede alkali-silika-reaktivitet [13].

I produktion af syntetisk gummi kan forskellige forbindelser af lithium ligeledes findes anvendt [20]. I tekstiler kan lithiumchlorid optræde som stabilisator [13]. Smøremidler kan indeholde lithiumhydroxid [13].

Lithium indgår i flere medicintyper, der henvender sig til patienter med mentale forstyrrelser [14, 21]. Der er især tale om behandling af maniodepression med lithiumcarbonat [15, 16, 18, 19, 21].

Forbindelserne lithiumaluminiumhydrid og lithiumborohydrid optræder ofte som reduktionsmiddel i kemiske synteser, hvor lithiumamid og lithiumbromid ligeledes har bred anvendelse. En række andre lithiumforbindelser har bred anvendelse i kemiske synteser [13].

7.3.2 Forbrug

Den globale nyproduktion var i 1996-1997 11000 tons, og forbruget i USA var ca. 2800 tons. Ud fra pro capitaforbruget i USA er det årlige danske forbrug af lithium estimeret til ca. 55-60 tons.

Tabel 7.3

Den relative fordeling af det globale forbrug og danske anvendelse af Lithium i 1996 baseret på [5]

	Keramik og glas	Aluminiumproduktion	Syntetisk gummi og medicin	Kemikalier	Smøremidler	Batterier	Øvrige
Global fordeling	20%	18%	13%	25%	11%	7%	4%
Forbrug i DK	11 tons	10 tons	7 tons	14 tons	6 tons	4 tons	2 tons

7.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Lithium betragtes generelt ikke som et miljøfarligt stof, og stoffet forekommer naturligt i det akvatiske og terrestriske miljø. I både fersk- og saltvand findes lithium på ionform, Li^+ . I det terrestriske miljø kan lithium findes som f.eks. Li_2CO_3 , LiCl eller Li_2O . Emissionen af lithium kan stamme fra f.eks. afbrænding af fossile brændsler eller affald. Dette bekræftes af målinger af lithiumindholdet i røggas og i perkolat fra deponier med røggasaffald, jf. Tabel 7.5. I stenkul og olie er koncentrationen af lithium henholdsvis 10-50 mg/kg og ca. 0,002 mg/kg [5]. Koncentrationen af lithium i affald fra forbrændingsanlæg og spildevandsslam anses for at være lave [5]. Dog er koncentrationer i perkolat fra semitørt og vådt røggasaffald højt.

Tabel 7.4
Typisk baggrundskoncentration af lithium i miljøet. Data fra [4, 7]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,07 - 40	170 - 194	56	3 - 350	20

Lithium er påvist i alle de undersøgte miljøprøver i ret høje koncentrationer. Specielt i kompost, spildevand, spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner er lithiumindholdet højt, jf. Tabel 7.5, mens koncentrationen i udløb fra spildevandsanlæg er lav.

Tabel 7.5
Niveauer af lithium i samfundets affalldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Li-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	4640
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	4690
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	201
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	49,4
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<9,1
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	1,0
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	285
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	367
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	11,4
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	21,2
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	6060
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	5015
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	16300
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	15500

7.5 Fareklassificering

Lithium samt forbindelser som lithiumaluminiumhydrid og lithiummethanolat er optaget på listen over farlige stoffer. Sidstnævnte er ligesom lithium klassificeret som **ætsende**. Ingen af stofferne er klassificeret for miljøfare. [6].

Tabel 7.6
Klassificering af og risikosætninger for lithium og lithiumforbindelser

	Fysisk-kemiske egenskaber	Sundhed
Lithium	F, R14/15	C, R34
Lithiumaluminiumhydrid	F, R15	-
Lithiummethanolat	F, R11 R14	C, R34

7.6 Toksikologi

Det primære målorgan for lithiumtoxicitet er nervesystemet. Lithium anvendes da også terapeutisk over for membrantransportproteiner i centralnervesystemet i forbindelse med behandling af maniodepressivitet. Lithium er moderat toksisk med dødelig dosis for LiCl i rotter på 526-840 mg/kg kropsvægt [22]. Ved kronisk eksponering for 1 mEq/L blev der fundet nedsat hjernevægt for hanligt afkom [22]. Litium minder kemisk om natrium, men er mere toksisk: 5 g LiCl kan give fatal forgiftning i mennesker [8]. I det terapeutiske dosisområde er der rapporteret om både skader på nervesystemet samt nyreskader hos mennesker [23].

7.7 Miljøegenskaber

7.7.1 Miljøkemi

Lithium findes i det akvatiske miljø primært på ionform som Li^+ . Udslip af lithiumholdig forurening vil kunne medføre stor spredning pga. lille biologisk optagelse og sorption til partikulært materiale.

7.7.2 Økotoxikologi

Lithium findes på $\mu\text{g/L}$ -niveau i både fersk- og saltvand. Den akutte toksicitet af lithium er lav, og lithium må betegnes som ikke akut giftigt over for vandlevende organismer ved typiske koncentrationer i f.eks. spildevand. Den akutte miljøeffekt målt som EC_{50} på *Daphnia magna* blev bestemt til 33-197 mg/L, hvilket er mindst 1000 gange højere end niveauet i ferskvand. Både lithiumklorid og lithiumsulfat har høj vandopløselighed, og forbindelserne vil dissociere i vandigt miljø.

Tabel 7.7
Testresultater for miljøtoksicitet. Data fra [3]

Organismegruppe	Latinsk navn	$\text{EC}_{50}/\text{LC}_{50}$ (mg/L)	NOEC, (mg/L)	Forbindelse
bløddyr	<i>Dreissena polymorpha</i>	185 -232 (24t)		LiCl
krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	33 - 197 (24t)		Li_2SO_4
orme	<i>Tubifex tubifex</i>	9,3 - 44,8 (24 - 96t)		Li_2SO_4
fisk	<i>Pimephales promelas</i>	1 - 6,4 (26d)	0,200 - 5,4 (26d)	LiCl
fisk	<i>Tanichthys albonubes</i>	9 - 62 (48t)		LiCl
regnorme	<i>Eisenia fetida</i>	10 mmol/kg jord (7 uger)		LiCl

7.7.3 Bioakkumulering

Der er ikke fundet information om lithiums akkumulerbarhed, men på baggrund af metallens lave affinitet til partikler forventes det ikke at bioakkumulere.

7.8 Sammenfatning

Lithium benyttes i f.eks. batterier, smøremidler, keramik og kemikalier. Der er ikke konstateret punktkilder, der medfører negative effekter i miljøet. Lithium forekommer i miljøet mest på ionform og forventes ikke at bioakkumulere. Toksicitet og økotoksicitet må betegnes som lav.

7.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). **Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984**. CRC Press
- 2 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 3 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 4 Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- 5 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 6 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 7 Bowen, h.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- 8 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2001. 6th Edition
- 9 <http://www.herbalremedies.com/h20lith.html>
- 10 http://www.igo.com/product_listing.asp?Category=Universal%5FPower&DefinitionName=UP%5FBattery&RefTrack=Overture.Lithium&cookie%5Ftest=1
- 11 <http://www.zbattery.com/>
- 12 <http://www.matweb.com/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA146B&group=General>
- 13 <http://www.fmclithium.com/>
- 14 <http://www.ucc.ie/ucc/depts/chem/dolchem/html/elem/elem003.html>
- 15 http://webmd.lycos.com/content/dmk/dmk_article_1458308
- 16 <http://www.mentalhealth.com/drug/p30-102.html>
- 17 <http://search.atomz.com/search/?sp-q=LITHIUM&sp-a=0007111e-sp00000000&sp-advanced=1&sp-p=any&sp-w-control=1&sp-w=alike&sp-x=any&sp-c=10&sp-m=1&sp-s=0>
- 18 <http://diabetesinsipidus.maxinter.net/about.htm>
- 19 <http://encarta.msn.com/index/conciseindex/37/037D9000.htm?z=1>
- 20 <http://www.encyclopedia.com/articles/07525.html>
- 21 <http://www.biopsychiatry.com/lithium.htm>
- 22 European commission, Joint Research Centre (2000): International Uniform Chemical Information Database. IUCLID CD-ROM – Existing Chemicals – Year 2000 edition.
- 23 Cassarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. 6th ed. McGraw-Hill 1987

8 Molybdæn

8.1 Stofidentitet

Tabel 8.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr for Molybdæn

Molybdæn (Mo)	CAS Nr.	7439-98-7
	Molekylvægt	95,94
	EINECS Nr.	231-107-2

8.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Molybdæn er et tungmetal og ligger i det periodiske system blandt overgangselementerne (gruppe VIA). Det kan optræde med valenserne -2 til +6 [11]. De høje oxidationstrin er mest almindelige og stabile [12]. Metallisk molybdæn har sølv-hvid metalglans. Molybdæn oxideres ved høj temperatur. Det kan ikke opløses i vand, men har høj opløselighed i koncentreret svovl- og salpetersyre.

Tabel 8.2
Fysisk-kemiske data for metallisk molybdæn. Data fra [1,3, 8]

Molybdæn (Mo)	Valens	II, III, IV, V, VI
	Massefylde (g/cm ³)	10,28
	Smeltepunkt (°C)	2622
	Kogepunkt (°C)	4825
	Opløselighed i vand (g/L)	Uopløselig

8.3 Anvendelse og forbrug

8.3.1 Anvendelse

Molybdæn anvendes bredt til legering af stål og især til specialstål/rustfrit stål [4, 24, 30]. Stoffet anvendes ligeledes bredt i:

- katalysatorer til den kemiske industri, især den petrokemiske [27, 31]
- farvepigmenter (specielt blymolybdat) [27, 32]
- plast m.m. [4]

Det er især inden for legeringstilsætning, at stoffet har været anvendt. Som eksempel anvendes stoffet til speciallegeringer til fly, våben [31], elektroniske komponenter [22], sportsudstyr så som petanque-kugler, langrendsski og hockeyskøjter [19, 20], men anvendes også i legeringer til elektroder [31].

Molybdæntrioxid anvendes som flammehæmmer i f.eks. polyester-produkter [26].

Udnyttelsen af lagstrukturen af molybdænsulfid bliver udnyttet i smøremidler i bl.a. bilindustrien og til funktioner, hvor andre smøremidler nedbrydes af høj temperatur [24, 27, 31]. Molybdæn har ligeledes en god ledningsevne og er derfor blevet anvendt i varmeelementer i højtemperaturovne [18].

Molybdæn sælges som kosttilskud/vitaminer til både dyr og mennesker [21, 23, 32] samt som plantenæringsstof til områder, hvor dyrkningsjorden har for lavt indhold af molybdæn [31].

8.3.2 Forbrug

Det er beregnet, at der i Danmark i 1998 blev udledt 252 kg molybdæn fra særskilte industrielle udledere [6].

I USA blev der i 2000 forbrugt 15.000 tons [27]. Sættes den danske befolkning i forhold til befolkningen i USA, anslås det danske forbrug til 275 tons per år (beregnet på baggrund af det amerikanske pro capitaforbrug).

8.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Menneskeskabte tilførsler af molybdæn forekommer som følge af mange industrielle anvendelser, afbrænding af fossile brændsler samt genanvendelse og forbrænding af affald.

Indholdet af molybdæn i fossile brændsler er ikke kendt, men koncentrationen af molybdæn i luft er ca. en faktor 10 højere i bymiljø end i ubebyggede områder [15]. Koncentrationen af molybdæn i flyveaske, slagge og spildevandsslam er fundet til henholdsvis 26-49, 2,5-14 og 1,4-17,4 mg/kg TS [14, 16, 17]. Dette bekræftes af den høje koncentration af molybdæn i røggas og i perkolat fra deponier med affaldsprodukter fra røggasrensning.

Molybdæn findes naturligt i vandigt og terrestrisk miljø i mindre koncentrationer. I ferskvand er koncentrationen af molybdæn mellem 0,03 og 10 µg/L og vil normalt findes som MoO_4^{2-} i veloxiderede miljøer. I nedenstående tabel er angivet koncentrationen af molybdæn i miljøet.

Tabel 8.3
K Typisk baggrundskoncentration af molybdæn i miljøet. Data fra [9, 16]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,03 - 10	4 - 10	2	0,1 - 40	1,5

Molybdæn er fundet i relativt høje koncentrationer i perkolat og spildevand, jf. Tabel 8.4. Spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner indeholder også høje koncentrationer af molybdæn i forhold til de øvrige metaller i det gennemførte måleprogram.

Tabel 8.4
Niveauer af molybdæn i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Mo-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	2110
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	880
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	0,5
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	8,98
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	120
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	1,5
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	27
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	1140
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	2,7
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	5,95
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	9440
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	13300
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	10900
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	3700

8.5 Fareklassificering

MoO₃ er den eneste uorganiske molybdænforbindelse, som er optaget på listen over farlige stoffer ud over molybdænorange (blychromatmolybdatsulfat) og en molybdæn dopet vanadiumforbindelse [7]. Molybdæntrioxid er klassificeret som **sundhedsskadelig** med risikosætningen R48/20/22 (Farlig: alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding og indtagelse) samt **irriterende** for øjne og åndedrætsorganer.

Tabel 8.5
Klassificering af og risikosætninger for molybdæn og molybdænforbindelser

	Mo-trioxid
Sundhed	Xn; R48/20/22 Xi; R36/37

8.6 Toksikologi

Molybdæn indgår i mange enzymer og regnes for et essentielt metal. Derfor kan både mangleeffekter og toksiske effekter iagttages alt efter molybdænkonzentrationen. Der synes ikke at være kroniske negative effekter fra eksponering for lave molybdænkonzentrationer. Der er dog tilsyneladende en sammenhæng mellem ringe kobbermetabolisme og molybdænoptagelsen, ligesom vigtigheden af udskillelse via nyrerne kunne tyde på, at følsomme individer skal findes blandt grupper med disse egenskaber [8]. Typiske effekter, som ses ved subkronisk og kronisk oral eksponering af forsøgsdyr for høje koncentrationer, er forstyrrelse af mave-tarmkanalen, væksthæmning, anæmi, knoglededeformiteter, sterilitet samt nyre- og leverabnormaliteter.

8.7 Miljøegenskaber

Molybdæn er et essentielt mikronæringsstof og indgår i flere enzymer i både bakterier, svampe, planter og pattedyr [9]. Blandt de molybdænholdige enzymer kan nævnes oxidaser, dehydrogenaser og nitrogenaser [13].

8.7.1 Miljøkemi

Visse molybdænenforbindelser, f.eks. MoO_3 , kan fordampe, mens molybdæn i det terrestriske miljø typisk vil være relativt immobil, da det har et højt sorptionspotentiale i jord på 0,15-2,02 mg/g afhængigt af lerindholdet og indholdet af organisk stof. I det akvatiske miljø findes molybdæn som MoO_4^{2-} . Transport af molybdæn i grundvandsmiljøer sker på grund af sorption langsomt, afhængigt af pH samt indhold af sulfat og fosfat.

Ved udbringning af slam som jordforbedringsmiddel på landbrugsjord vil en vis mængde molybdæn tilføres jorden. Ved intensiv slamudbringning kan koncentrationen af molybdæn komme op på 3 gange baggrundsværdien [2].

Molybdæn i det akvatiske miljø findes som oxyanionen MoO_4^{2-} . Dog kan molybdæn reduceres og udfældes i tilfælde, hvor miljøet bliver iltfattigt. Under sådanne forhold kan molybdæn danne tungtopløselige forbindelser som f.eks. jernmonosulfider. Molybdæn kan også adsorbere til jernoxider eller organisk stof og derved fjernes fra vandfasen [2].

8.7.2 Økotoxikologi

I nedenstående tabel er angivet resultaterne for miljøtoksicitet af molybdæn og molybdænenforbindelser. Den akutte toksicitet målt som LC_{50} på ***Daphnia magna*** er lav: 2848 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{L}$ [10]. Toksiciteten af en ikke nærmere angivet Mo-forbindelse og MoO_3 over for henholdsvis alger og krebsdyr er højere, dog uden at give anledning til klassificering som farlige for vandmiljøet. På græsningsjorde med 20-100 ppm molybdæn har man fundet, at klovbærende dyr udviklede blodmangel, væksthæmning og diarré.

Tabel 8.6
Testresultater for miljøtoksicitet. Data fra [5, 10]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	$\text{EC}_{50}/\text{LC}_{50}$ (mg/L)	Forbindelse
Alger	<i>GYMNODINIUM SPLENDENS</i>	4,5 - 100 (48T)	Mo
	<i>THALASSIOSIRA GUILLARDII</i>	52 - 100 (48T)	Mo
Krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	2848	Na_2MoO_4
	<i>Americamysis bahia</i>	180 (96T)	MoO_3

8.7.3 Bioakkumulering

Molybdæn er et essentielt mikronæringsstof og optages naturligt i alle led i fødekæden. Der er ikke observeret bioakkumulering af metallet i lipidholdig biota. Det forventes ikke, at molybdæn vil biomagnificere i fødekæden.

8.8 Sammenfatning

Molybdæn anvendes i industri i f.eks. legeringer og smøremidler. Dets forbrug er steget i nogen grad som erstatning for kobber på grund af lav toksicitet. Molybdæn forekommer naturligt i alle miljøer og er et essentielt mikronæringsstof. Tilførsel af molybdæn til landbrugsjord gennem anvendelse af slam som jordforbedringsmiddel forventes at give negative effekter. Molybdæn og uorganiske molybdænenforbindelser skal ikke klassificeres som farlige for vandmiljøet.

8.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984. CRC Press
- 2 McBride, M.B., Richards, B. K., Steenhuis, T., and Spiers, G. (2000). Molybdenum uptake by forage crops grown on sewage sludge- amended soils in the field and greenhouse, *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29, 848-854.
- 3 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 4 Kemiske stoffer i miljøet ISBN 87-12-03525-4
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 <http://www.mst.dk/udgiv/publikationer/2000/87-7909-531-3/html/kap03.htm>
- 7 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 8 HSDB (2001)
- 9 Bowen, h.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- 10 Diamantino, T.C., Guilhermino, L., Almeida, E., and Soares, A. M. V. M. (2000). Toxicity of sodium molybdate and sodium dichromate to *Daphnia magna* Straus evaluated in acute, chronic, and acetylcholinesterase inhibition tests, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 45, 253-259.
- 11 Molybdenum and Molybdenum Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.2001. 6th Edition.
- 12 Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1976). Basic organic chemistry. Wiley Sons, Inc. New York.
- 13 Hille, R. (1999). Molybdenum enzymes, *Essays Biochem.* 34, 125-137.
- 14 Miljøstyrelsen. 1997. Restprodukter fra røggasrensning ved affaldsforbrænding. Arbejdsrapport nr. 92.
- 15 Database of Molybdenum in the environment. <http://www.imoa.org.uk>. 25/9/2001.
- 16 Miljøstyrelsen (1996). Miljøprojekt nr. 325. Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam.
- 17 Miljøstyrelsen (1994). Arbejdsrapport nr.43. Miljøbelastende stoffer i affald.
- 18 Kofstad, P.: Uorganisk kjemi, Aschehoug, 1979, ISBN 82-03-116766-0.
- 19 <http://www.soren-sogaard.dk/prod/petanque/jb323n.htm>
- 20 http://www.handiskiing.dk/prvcgi/the_klondike.asp

- 21 <http://www.herbalremedies.com/h20moly.html>
- 22 <http://www.hcstarckus.com/>
- 23 <http://search.dogpile.com/taxis/search?q=Molybdenum+&geo=no&fs=web>
- 24 <http://www.matweb.com/GetKeywordMatls.asp>
- 25 <http://metals.about.com/gi/dynamic/offsite.htm?site=http%3A%2F%2Fwww.americanelements.com>
- 26 <http://composite.about.com/library/glossary/m/bldef-m3499.htm?iam=dpile&terms=Molybdenum>
- 27 <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/molybdenum/>
- 30 http://www.climaxmolybdenum.com/Moly_2.htm
- 31 <http://www.molyfusion.com/>
- 32 <http://www.princeagri.com/tmo-mo.html>
- 31 <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Mo/uses.html>
- 32 <http://www.encyclopedia.com/articles/08638.html>

9 Palladium

9.1 Stofidentitet

Tabel 9.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr for palladium

Palladium (Pd)	CAS Nr.	7440-05-3
	Molekylvægt	106,42
	EINECS Nr.	231-115-6

9.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Palladium er et tungmetal og hører til i platingruppen. Metallet har typisk valensen +2 (Pd(II)), men +3 (Pd(III)) og +4 (Pd(IV)) er også mulige [1]. Palladium angribes af svovlsyre og salpetersyre [1]. De fysisk-kemiske egenskaber for Pd(II)-forbindelserne minder om Pt(II)-forbindelserne. Dog er Pd(II)-forbindelserne generelt mere reaktive og har højere vandopløselighed end de tilsvarende Pt-forbindelser. Palladium kan klassificeres som værende et partikelbundet metal [7].

Tabel 9.2 viser udvalgte fysisk-kemiske data for palladium (data fra [2, 6]).

Tabel 9.2
Fysisk-kemiske data for metallisk palladium

Palladium (Pd)	Valens	II, III, IV
	Massefylde (g/cm ³)	12,02
	Smeltepunkt (°C)	1555
	Kogepunkt (°C)	3167
	Opløselighed i vand (g/L)	Uopløselig

9.3 Anvendelse og forbrug

9.3.1 Anvendelse

Elektronikbranchens ekspansion formodes at stå for størstedelen af det øgede forbrug i de senere år [8]. Der er her tale om bestykkede printkort. Stoffet anvendes i betydelige mængder i bilers katalysatorer [8].

Genanvendelse af stoffet finder sted i Sverige både med hensyn til elektronik og katalysatorer [8]. Med hensyn til elektroniske produkter vil det på længere sigt ligeledes være tilfældet i Danmark. Baggrunden for dette er, at palladium anvendt i bestykkede printkort ifølge bekendtgørelsen om håndtering af affald af elektriske og elektroniske produkter skal genanvendes [3].

En særlig anvendelse af palladium i Sverige og Danmark er til legering af guld i forbindelse med tandbehandling [8].

Palladium anvendes ud fra svenske erfaringer som rent metal eller forbindelsen PdCl₂ [8]. Fordelingen mellem de to forbindelser kendes ikke.

9.3.2 Forbrug

Det globale forbrug er øget kraftigt hen igennem 1900-tallet [8], og den globale nyproduktion var i 1997 240 tons. Ud fra pro capitaforbruget i USA er det samlede danske årlige forbrug estimeret til ca. 2,4 tons Pd/år [8].

Tabel 9.3

Den relative fordeling af det globale forbrug og danske anvendelse af Palladium i 1997 baseret på [8]

	Katalysatorer	Elektronik	Medicin	Kemi-industrien	Øvrige
Global fordeling	40%	33%	18%	25%	11%
Årligt forbrug i DK	960 kg	792 kg	432 kg	600 kg	264 kg

Udviklingen i forbruget er gået fra, at elektronikområdet har repræsenteret det største forbrug, til at katalysatorer i slutningen af 90'erne repræsenterede det største forbrug [8].

9.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Ud over analyseprogrammet for affaldsstrømme i forbindelse med dette projekt er der ikke fundet data for koncentrationen af palladium i miljørelevante matricer i Danmark. En undersøgelse i Sverige har vist, at niveauet af palladium er højt i både søsediment, spildevandsslam, perkolat fra affaldsdeponier, slagge og flyveaske [8].

Der tilføres 100-200 kg palladium til rensningsanlæggene i Sverige. Omregnes dette til danske forhold ud fra befolkningernes størrelser, bliver der tilført 60-120 kg palladium til rensningsanlæg i Danmark.

Anvendelse af palladium i katalysatorer til biler medfører emission på niveau med platin-emissionen. I Sverige vurderes denne emission til ca. 3 kg Pd/år svarende til 1,8 kg i Danmark ved simpel forholdsregning baseret på befolkningernes størrelser. Palladium forekommer i vejvand i Sverige med en koncentration på 90 µg/L.

Palladium, der anvendes i forbrugerprodukter, vil primært ende i fast affald, og det skønnes, at både afbrænding og deponering af fast affald kan medvirke til frigivelse, jvf. høje koncentrationer fundet ved forskellige affaldsanlæg i Sverige.

Palladium anvendt i bestykkede printkort skal ifølge bekendtgørelsen om håndtering af affald af elektriske og elektroniske produkter genanvendes [3].

I vandigt og terrestrisk miljø findes palladium i lave koncentrationer. I saltvand er koncentrationen af palladium 0,06 µg/L. I nedenstående tabel er angivet koncentrationen af palladium i miljøet.

Tabel 9.4

Typisk baggrundskoncentration af palladium i miljøet. - indikerer at værdien er ukendt. Data fra [5, 7, 8, 12]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	-	0,06	0,175-0,445	0,0004	0,0006

I tabel Tabel 9.5 vises palladiumkoncentrationen i affaldsstrømmene i Danmark. Niveauet af palladium er generelt lidt højere end niveauet af platin. Lossepladsperkolat, spildevandsslam og slam fra vejvandsbassiner er de matricer med højest palladiumkoncentration. I rensset spildevand er palladium fundet i koncentrationen 0,7-0,9 µg/L.

Tabel 9.5

Niveauer af palladium i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001. Hvor forskellen mellem to resultater er $\pm 50\%$ eller mere af middelværdien, er begge angivet.

Affaldstype	Enhed	Pd-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	455
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	250
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	2,7
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	1,1
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	0,24
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<0,2
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	0,065 - 0,89
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	<0,03
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	0,95
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	0,74
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	1020
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	990
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	850
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	990

9.5 Fareklassificering

Palladium eller palladiumforbindelser er ikke optaget på listen over farlige stoffer eller listen over uønskede stoffer [9,10].

9.6 Toksikologi

Palladium er ikke identificeret som akut toksisk eller som årsag til CMR effekter. Der er rapporteret om kontaktallergi (contact dermatitis) ved eksponering for metallisk palladium og for palladiumlegeringer [11]. Tilsyneladende reagerer folk med nikkelallergi ligeledes over for palladium.

9.7 Miljøegenskaber

Palladiums anvendelse i elektronisk udstyr og katalysatorer giver anledning til at overveje, om palladium kan spredes i miljøet pga. Pd(II)-forbindelsernes relativt høje mobilitet. Det har ikke inden for rammerne af denne undersøgelse været muligt at indhente tilstrækkeligt materiale til at kunne vurdere, hvilken indflydelse anvendelsen af palladium i Danmark vil have på berørte økosystemer. Det vurderes, at datamaterialet vedrørende palladium er meget begrænset.

9.7.1 Miljøkemi

Palladium findes som $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$ i ferskvand og $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$ samt PdCl_4^{2-} i saltvand. I akvatiske miljøer kan palladium ligeledes findes som organisk bundet palladium [8]. Palladium kan i det akvatiske miljø optages i alger og plankton, og vil frigøres ved nedbrydning af organisk materiale.

Den relativt høje opløselighed af Pd(II)-ionforbindelserne kan være medvirkende til spredning, hvilket kan forhindre opkoncentrering i recipienter eller andre miljøer, der modtager palladium, f.eks. slamberiget landbrugsjord.

Palladium kan nedsætte enzymatisk aktivitet for de organismer, der optager metallet, da det kan bindes til aminosyrer.

Det er ikke belyst, om afbrænding af palladiumholdigt affald vil medføre emission med efterfølgende atmosfærisk deposition, eller om metallet immobiliseres i slagge eller i forbindelse med røggasrensning.

9.7.2 Økotoxikologi

Søgning i relevante databaser har givet meget begrænset information om palladiums økotoxicitet. Eneste økotoxikologiske test er fundet for organismen *Tubifex tubifex*. Den akutte toksicitet af PdCl_2 bestemt som immobilitet gav en EC_{50} -værdi på 237 $\mu\text{g/L}$ ved testperiode på 24 timer. Ved vurdering af økotoxicitet på basis af denne test vil PdCl_2 skulle klassificeres som meget giftig for vandlevende organismer.

Tabel 9.6
Testresultater for miljøtoksicitet (mg/L). Data fra AQUIRE [4]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	EC_{50} ($\mu\text{g/L}$)	Forbindelse
Orme	<i>Tubifex tubifex</i>	142 - 237 (24 - 48t)	PdCl_2

9.7.3 Bioakkumulering

Der er ikke fundet data til vurdering af palladiums bioakkumulerings-potentiale.

9.8 Sammenfatning

Forbruget af palladium er stigende p.g.a. anvendelse i elektronik og bilkatalysatorer, hvilket øger mulighed for emission. Der foreligger kun få data fra litteraturen om forekomsten af palladium i affaldsstrømme eller miljøet, men analyser foretaget i forbindelse med dette projekt viser, at indholdet er ret højt i spildevandsslam, sediment fra vejvandsbassiner og i kompost. Palladium(II) forbindelserne forventes pga. deres høje vandopløselighed at have relativt høj mobilitet. Der er ikke fundet tilstrækkeligt med data til vurdering af palladiums økotoxicitet.

9.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983): ***Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984.*** CRC Press
- 2 Chemfinder – Cambridge Soft.
<http://www.chemfinder.com>
- 3 Miljøstyrelsen, 1998: Bekendtgørelse om håndtering af affald af elektriske og elektroniske produkter, BEK nr 1067 af 22/12/1998, Miljø- og Energiministeriet, den 22. december 1998.
- 4 US. EPA. (2000): Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 5 Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- 6 Hazardous Substances Data Bank (HSDB®).
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB 13/6>
- 7 Nozaki Yoshiyuki (1997) A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific. EOS, Online Supplement, AMERICAN GEOPHYSICAL UNION.
http://www.agu.org/eos_elec/97025e.html 15/6/01
- 8 Sternbeck og Östlund (1999) Nya metaller och metalloider i samhället
- 9 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 10 Miljøstyrelsen. Orientering fra miljøstyrelsen Nr. 9 2000. Listen over uønskede stoffer
- 11 HSDB 2001
- 12 Bowen, h.J.M.. Environmental chemistry of the elements. 1979. Academic Press, New York.

10 Platin

10.1 Stofidentitet

Tabel 10.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr. for platin. Data fra [3]

Platin (Pt)	CAS Nr.	7440-06-4
	Molekylvægt	195,08
	EINECS Nr.	231-116-1

10.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Platin er et tungmetal og hører til i gruppe VIII i det periodiske system (platingruppen). Metallet har oftest valenserne +2 (Pt(II)), og +4 (Pt(IV)), men +3 og +6 er også mulige [1, 2].

I sin rene form er platin sølv-hvidt. Det oxideres ikke i luft selv ved høje temperaturer. Platin kan ikke opløses i koncentreret saltsyre og salpetersyre, men opløses ligesom guld i kongevand, hvorved H_2PtCl_6 dannes [1]. Derudover kun i varm, koncentreret svovl- eller fosforsyre eller i alkali saltsmelter.

Platin findes som organisk bundet i form af Pt^{2+} eller f.eks. som $\text{Pt}(\text{OH})_2^0$ i vandmiljøet.

Tabellen nedenfor viser udvalgte fysisk-kemiske data for platin.

Tabel 10.2
Fysisk-kemiske data for metallisk platin. Data fra [1, 9]

Platin (Pt)	Valens	II, III, IV, VI
	Massefylde (g/cm^3)	21,45
	Smeltepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	1772
	Kogepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	3827
	Opløselighed i vand (g/L)	uopløselig

10.3 Anvendelse og forbrug

10.3.1 Anvendelse

Anvendelsen af platin til katalytisk forbrænding af røggasser fra bl.a. bilmotorer (både benzin- og dieseldrevne) vurderes at være den kvantitativt mest betydningsfulde anvendelse. Indholdet af platin i en bilkatalysator er i gennemsnit 1,5 g [7].

Platins katalytiske egenskaber anvendes ligeledes i den kemiske og især i den petrokemiske industri [7]. I smykker anvendes platin i en mængde svarende til katalytisk forbrænding [7].

Inden for elektronikindustrien anvendes platin især til bestykkede printkort. Platin anvendt i bestykkede printkort skal ifølge bekendtgørelsen om håndtering af affald af elektriske og elektroniske produkter genanvendes [4].

Særlige anvendelser inden for elektronik er i højtemperaturtermometre, termoelementer, digler og andre laboratoriehjælpemidler [11].

Platin anvendes også i glas til billedskærme til computere og TV m.m. [7].

Flere forskellige typer medicin indeholder platin. Cisplatin, $Pt(NH_3)Cl_2$, anvendes således til behandling af kræft [7].

Platin anvendes ligeledes til specialdele og rør til eksempelvis fly, biler, elektronik og inden for medicinalindustrien [8].

10.3.2 Forbrug

Den globale nyproduktion var i 1995 150 tons, og forbruget i USA var ca. 60 tons. Sverige vurderes at forbruge 3-3,5% af forbruget i USA svarende til 1,8-2,1 tons per år [7]. Ud fra USA's pro capitaforbrug anslås forbruget i Danmark til 1,1-1,3 tons per år i 1995.

Det danske forbrug er sandsynligvis højere i dag, selv om platin i de senere år er blevet erstattet af det billigere palladium. Udviklingen af brændselsceller til f.eks. biler vil modvirke den formodede vigende anvendelse i bilers katalysatorer.

Det årlige forbrug på de 1,1-1,3 tons i Danmark er i Tabel 10.3 fordelt på anvendelsesområder ud fra den globale fordeling i 1996.

Tabel 10.3
Den relative fordeling af det globale forbrug og danske anvendelse af platin i 1996 baseret på [7]

	Katalytisk forbrænding	Smykker	Elektronik	Glas	Kemisk- og petrokemisk industri	Andet inkl. medicin
Global fordeling	35,5%	37,5%	5%	5%	8%	9%
Årligt forbrug i DK	380 - 450 kg	410 - 470	50 - 60	50 - 60	90 - 100	100 - 110

På grund af platins relativt høje handelsværdi er genindvinding økonomisk interessant. I USA vurderes genanvendt platin at udgøre 30-40% af forbruget. Anvendes denne genanvendelsesprocent for Danmark kan det årlige "tab" til miljøet anslås til 560-900 kg.

10.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Koncentrationen af platin i det akvatiske og terrestriske miljø er meget lav. Ved litteratursøgningen er der ikke fundet danske data om platinindholdet i affaldsstrømme, og de data, der er genereret i dette projekt, se Tabel 10.5, er dermed de eneste, der foreligger. En svensk undersøgelse bekræfter, at platin

generelt forekommer i lavere koncentrationer end palladium [7]. I slagge, flyveaske, slam og sediment er der fundet hhv. 30, 87, 34 og 4,2 µg/kg TS [7].

Da genanvendelsen af platin har kommerciel interesse, vurderes emission via affaldsledet at være af mindre betydning end emission i forbindelse med anvendelse af platinholdige produkter, hvilket bekræftes i de lave koncentrationer fundet i affald fra svenske forbrændingsanlæg.

Emission af platin sker i forbindelse med anvendelse af katalysatorer i f.eks. biler, og koncentrationen af platin er høj i umiddelbar nærhed af trafikerede veje [7]. I forhold til palladium er platinkoncentrationen dog lav i slam fra vejvandsbassiner, jf. Tabel 10.5. Det vurderes, at emissionen af platin fra motorkøretøjer kan medføre spredning over større afstande, idet der er fundet forhøjede koncentrationer af platin i f.eks. søsedimenter nær bymæssig bebyggelse [7]. Platin findes i kul i koncentrationer på 0,001 til 1,7 mg/kg [7], og det forventes, at en lille mængde platin emitteres i forbindelse med afbrænding af fossile brændsler.

I Tabel 10.4 er koncentrationen af platin i forskellige miljøer angivet. I forhold til f.eks. palladium indeholder jord og jordskorpe relativt høje koncentrationer.

Tabel 10.4
Typisk baggrundskoncentration af platin i miljøet. Data fra [6, 7, 10]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Sediment (µg/kg)	Jord (µg/kg)	Jordskorpe (µg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,04 - 0,3	0,1	0,4	1,0

Koncentrationen af platin lav i alle de undersøgte affaldsstrømme, jf. Tabel 10.5.

Tabel 10.5
Niveauer af platin i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001

Affaldstype	Enhed	Pt-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	6,9
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	2,7
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	<0,03
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	<0,03
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<0,041
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<0,2
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	<0,03
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	0,22
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renselanlæg, udløb	µg/L	0,084
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	0,060
Lundtoft renselanlæg, slam	µg/kg TS	19
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	28
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	16
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	10

10.5 Fareklassificering

Flere platinforbindelser som f.eks. chlorplatinater er **giftige** ved indtagelse, **sensibiliserende** og **irriterende** for hud og/eller medfører risiko for alvorlig øjenskade [8]. Platinforbindelser optaget på listen over farlige stoffer er ikke klassificerede som skadelige i vandmiljøet. Ifølge [7] kan platin klassificeres som miljøfarlig med risikosætningen R50 (Meget giftig for organismer, der lever i vand).

Tabel 10.6
Klassificering af og risikosætninger for platinforbindelser

	Sundhed
Tetrachlorplatinater med undtagelse af:	T; R25 Xi; R41 R42/43
Diammoniumtetrachlorplatinat	T; R25 Xi; R38-41 R42/43
Dikaliumtetrachlorplatinat	T; R25 Xi; R38-41 R42/43
Dinatriumtetrachlorplatinat	T; R25 Xi; R38-41 R42/43
Hexachlorplatinasyre	T; R25 C; R34 R42/43
Hexachlorplatinater	T; R25 Xi; R41 R42/43

10.6 Toksikologi

Platin som metal er relativt ufarligt, men kontaktallergi (allergic dermatitis) især fra komplekse salte er kendt [9, 13]. Platin er som andre ædelmetaller relativt toksisk på ion eller i opløst form. Den type eksponering er dog meget sjælden p.g.a. metallets pris. Chlorplatinater er **giftige** ved indtagelse og **irriterende**.

10.7 Miljøegenskaber

10.7.1 Miljøkemi

Platin findes i ferskvand som $\text{Pt}(\text{OH})_2^0$ eller som organisk bundet Pt(II). I saltvand kan PtCl_4^{2-} også findes. Platin kan i det akvatiske miljø optages i alger og plankton, og vil frigøres igen ved nedbrydning af organisk materiale. Det er ikke stærkt partikelbundet. Der er ingen flygtige Pt-forbindelser, og platin vil primært findes i jord, sediment og det akvatiske miljø [7]. Platin, som emitteres fra bilkatalysatorer, kan spredes over længere afstande og vil akkumulere i f.eks. sediment. Det er vist, at platin emitteret fra biltrafik er biologisk tilgængeligt.

10.7.2 Økotoxikologi

Hexachlorplatinsyre har en akut toksicitet over for *Tubifex tubifex* på 61 $\mu\text{g/L}$ ved test over 96 timer, jf. tabel 5. Dvs. at hexachlorplatinsyre er meget giftig over for vandlevende organismer.

Tabel 10.7
Testresultater for miljøtoksicitet. Data fra Aquire [5]

Organisme-gruppe	Latinsk navn	EC ₅₀ /LC ₅₀ ($\mu\text{g/L}$)	Forbindelse
Orme	<i>Lumbriculus variegatus</i>	397 - 897 (96t)	PtCl ₆ H ₂
Orme	<i>Tubifex tubifex</i>	61 - 95 (24 - 96t)	PtCl ₆ H ₂

10.7.3 Bioakkumulering

Platin er ikke et essentielt mikronæringsstof, og den tilgængelige information giver ikke anledning til at anse Pt for bioakkumulerende.

10.8 Sammenfatning

Platins katalytiske egenskaber anvendes i stor udstrækning i den kemiske og petrokemiske industri. Platinholdigt affald indsamles til genanvendelse, og emission af platin sker primært i forbindelse med anvendelse. Koncentrationen af platin i trafiktætte områder er høj, og platin vil kunne spredes afhængigt af vindforholdene. Koncentrationen af platin i slam og flyveaske er lav. Flere platinforbindelser er giftige, og hexachlorplatinsyre er giftigt for vandlevende organismer.

10.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). **Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984.** CRC Press
- 2 Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1976). Basic organic chemistry. Wiley Sons, Inc. New York.

- 3 Chemfinder – Cambridge Soft.
<http://www.chemfinder.com>
- 4 Bekendtgørelse om håndtering af affald af elektriske og elektroniske produkter, BEK nr 1067 af 22/12/1998, Miljø- og Energiministeriet, den 22. december 1998.
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 Nozaki Yoshiyuki (1997). A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific. EOS, Online Supplement, AMERICAN GEOPHYSICAL UNION.
http://www.agu.org/eos_elec/97025e.html 15/6/01
- 7 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i samhället
- 8 Miljøministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 9 HSDB (2001)
- 10 Bowen, h.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- 11 Kofstad, P.: Uorganisk kjemi, Aschehoug, 1979, ISBN 82-03-116766-0.
- 12 About metals. Hentet på
<http://metals.about.com/cs/platinum/index.htm?terms=platinum>
- 13 Cassarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. 6th ed. McGraw-Hill 1987

11 Vanadium

11.1 Stofidentitet

Tabel 11.1
CAS Nr., molekylvægt og EINECS Nr. for vanadium

Vanadium (V)	CAS Nr.	7440-62-2
	Molekylvægt	50,94
	EINECS Nr.	231-171-1

11.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Vanadium findes i gruppe VA i det periodiske system. Metallet har valenserne +2 til +5 (V(II) til V(V)) [1]. I vand vil vanadium typisk findes som vanadyl V(IV) eller vanadat V(V) ionen. Forbindelser af sidstnævnte er normalt vandopløselige. Vanadium angribes af svovlsyre og salpetersyre [1]. Udvalgte fysisk-kemiske data for vanadium er vist i tabellen nedenfor.

Tabel 11.2
Fysisk-kemiske data for metallisk vanadium. Data fra [1, 3, 12, 21]

Vanadium (V)	Valens	II, III, IV, V
	Massefylde (g/cm ³)	6,11
	Smeltepunkt (°C)	1929
	Kogepunkt (°C)	3407
	Opløselighed i vand (g/L)	uopløselig

11.3 Anvendelse og forbrug

11.3.1 Anvendelse

Vanadium anvendes frem for alt som et legeringsmetal, som øger hårdheden i stål og indgår i op til 5% i titaniumlegeringer, 2 % i hårdtstål, 0,03 % i handelsstål og 0,08 % i øvrigt stål [2]. Vanadium indgår ligeledes i katalysatorer som vanadiumpentaoxid (V₂O₅) og i visse kemikalier f.eks. pigmenter (BiVO₄) [9]. Vanadium findes også som vanadiumcarbid og anvendes derudover til forskellige typer af wirer og flader, som skal være specielt strækbare [16]. Vanadium anvendes ligeledes i form af organiske vanadiumforbindelser [17]:

Derudover er vanadium hyppigt anvendt i forskellige former for kosttilskud og i vitaminpiller [14, 15].

Vanadium anvendes også som pigment i lervarer og keramik, og stoffet anvendes til farverige smykkesten [18, 19].

11.3.2 Forbrug

Stålbranchen formodes at være den mest betydende aftager af vanadium [9].

Den globale nyproduktion var i 1990'erne omkring 35000 tons/år, hvilket er mere end en tredobling siden 1960'erne. Ud fra pro capitaforbruget i USA anslås forbruget i Danmark til ca. 96 tons.

Tabel 11.3
Den relative fordeling af USA's forbrug og den danske anvendelse af vanadium i 1998 baseret på [9]

	Kulstof stål	Højlegeret stål	Lavlegeret stål	Værktøjsstål	Øvrige (katalysatorer/pigment)
USA's fordeling	38%	19%	20%	11%	9%
Årligt forbrug i DK	36 tons	18 tons	19 tons	11 tons	9 tons

Genindvindingen af vanadium sker hovedsageligt fra katalysatorer. I nogle lande produceres vanadium fra olieaske. I Sverige omsmeltes højlegeret stål, som indeholder 1,5-3,5 % vanadium, til nyt vanadiumstål [9].

11.4 Emissioner til og forekomst i miljøet

Der sker en betydelig naturlig tilførsel af vanadium til miljøet ved forvitring. Denne mængde er globalt set på 0,6 millioner tons/år [13], og atmosfærisk emission af vanadium sker fra punktkilder som f.eks. metallurgisk forarbejdning.

Afbrænding af fossile brændsler er den væsentligste antropogene kilde til emission af vanadium til atmosfæren [7]. Vanadium emitteres fra kraftværker og i forbindelse med afbrænding af olie, og disse vurderes at være de væsentligste kilder til vanadiumemission i Danmark. Ud fra det årlige kulforbrug i Danmark i år 2000 på $6,7 \times 10^6$ tons (Danmarks Statistik 2001) og et gennemsnitligt vanadium indhold på 10-60 mg/kg (Sternbeck og Östlund 1999) skønnes mængden af vanadium i emissioner og restprodukter i forbindelse med afbrænding af kul at være 67-400 tons. Olie kan indeholde op til 400 mg/kg.

I Europa er den atmosfæriske emission fra antropogene kilder vurderet til 34500 tons/år. Atmosfæriske emissioner vil tilføres det akvatiske og terrestriske miljø via våd- og tørdeposition [7].

I spildevand er vanadiumkoncentrationen fundet til 1,6-6,5 og 2,1-2,8 µg/L for henholdsvis ind- og udløb, mens koncentrationen i afvandet spildevandsslam var 4,5-25,7 mg/kg [4], se også Tabel 11.5.

Det naturlige indhold af vanadium i jordskorpen er højt, og baggrundskoncentrationen i vandmiljøet er i det lave µg/L-niveau, jf. nedenstående tabel.

Tabel 11.4

Typisk baggrundskoncentration af vanadium i miljøet. Data fra [4, 6, 13]

Koncentrationer	Ferskvand (µg/L)	Saltvand (µg/L)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,01 - 20	0,9 - 2,5	105	3 - 500	160

En svensk analyse viste, at koncentrationen af vanadium i forskellige affaldsmatricer ikke er højere end f.eks. baggrundsværdien for sediment [9]. I affaldsstrømmene i Danmark er koncentrationen af vanadium høj i forhold de øvrige metaller i "2.geled", jf. Tabel 11.5. Dette gælder for alle de undersøgte miljøer.

Tabel 11.5

Niveauer af vanadium i samfundets affaldsstrømme ud fra målinger foretaget i efteråret 2001.

Affaldstype	Enhed	V-koncentration
<i>Kompost:</i>		
Noveren, kompost (husholdningsaffald)	µg/kg TS	18700
Noveren, kompost (haveaffald)	µg/kg TS	11900
<i>Lossepladsperkolat:</i>		
Fakse Losseplads	µg/L	83
Noveren (Holbæk/Audebo)	µg/L	56
<i>Røggas (renset):</i>		
I/S Amagerforbrænding (semitør røggasrensning)	µg/m ³	<50
I/S Vestforbrænding (våd røggasrensning)	µg/m ³	<5
<i>Deponeret røggasaffald:</i>		
AV-miljø - perkolat fra semitørre restprodukter	µg/L	29,3
AV-miljø - perkolat fra våde restprodukter	µg/L	215
<i>Renseanlæg, spildevand og slam:</i>		
Lundtoft renseanlæg, udløb	µg/L	1,59
Spildevandscenter Avedøre, udløb	µg/L	2,28
Lundtoft renseanlæg, slam	µg/kg TS	23000
Spildevandscenter Avedøre, slam	µg/kg TS	21800
<i>Vejvandsbassiner, sediment:</i>		
Helsingør motorvejen	µg/kg TS	69000
Motorvej 04 v. Albertslund	µg/kg TS	46000

11.5 Fareklassificering

Vanadiumpentaoxid (V₂O₅) er optaget på listen over farlige stoffer og klassificeres som **sundhedsskadeligt, lokalirriterende, mutagent** i kategori Mut3, giftigt ved længere tids påvirkning ved indånding, og **reproduktionstoksisk** i kategori Rep3 [10]. Vanadiumpentaoxid er desuden klassificeret som **miljøfarligt** med tildeling af risikosætningerne R51/53, dvs. stoffet er giftig for organismer, der lever i vand, og kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet [10]. Vanadylpyrofosfat er opført som sensibiliserende og divanadylpyrofosfat som sensibiliserende samt giftigt over for vandlevende organismer, og det kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

I nedenstående tabel er vist en oversigt over klassificering og risikosætninger for vanadiumforbindelser.

Tabel 11.6
Klassificering af og risikosætninger for
vanadiumforbindelser

Vanadiumforbindelser	Sundhed	Miljø
Vanadiumpentaoxid	Xn; R20/22, Xi; R37, Mut3; R40, T; R48/23, Repr3; R63	N; R51/53
Divanadylpyrophosphat	Xn; R22, Xi; R41 - 43	N; R51/53

11.6 Toksikologi

I metallisk form synes vanadium og vanadiumlegeringer ikke at udgøre nogen væsentlig fare for menneskers helbred [12]. Der er dog forbindelser af vanadium, som er toksiske, herunder med mutagene og reproduktionstoksiske effekter. Vanadiumforbindelser optages kun i ringe grad fra mave-tarmkanalen, hvorimod optagelsen gennem lungerne foregår noget lettere. Toksiske effekter er derfor i vid udstrækning begrænset til luftvejene, hvor bronchitis og lungebetændelse er set som følge af industriel eksponering. Indtagelse af vanadium i terapeutisk sammenhæng kan medføre forstyrrelser i mave-tarmkanalen, ændringer i klinisk-kemiske parametre med relation til nyrefunktionen, samt effekter på nervesystemet. Disse effekter ses dog primært ved udsættelse for høje koncentrationer.

11.7 Miljøegenskaber

Vanadiums miljøegenskaber er primært bestemt af vanadyl- og vanadatforbindelserne, dvs. vanadium med oxidationstrin fire og fem. Vanadium er karakteriseret ved, at en stor del er bundet til organisk materiale i f.eks. sediment. Vanadium er et essentielt metal for visse algearter og kan substituere molybdæn i molybdænholdige forbindelser i visse bakterier [13]. Om vanadium er essentielt for alle organismer vides ikke.

11.7.1 Miljøkemi

Vanadium findes i atmosfæren på partikulær form og vil fjernes via våd- og tørdeposition. Vanadium på partikulær form kan spredes over store afstande i forbindelse med afbrænding af olie på grund af dannelse af små partikler med høj opholdstid i atmosfæren [7].

Mobiliteten af vanadium i jord er afhængig af jordens pH-værdi. I neutralt eller svagt basisk miljø er vanadium relativt mobilt i forhold til andre metaller, mens mobiliteten falder i sure miljøer. Ved tilstedeværelsen af humussyrer vil de mobile anioniske metavanadatforbindelser (V(V)) omdannes til kationiske vanadylforbindelser (V(IV)). Dette kan forårsage akkumulering af vanadium [7].

Der kan observeres en vis mobilitet af vanadium under umættede, oxiderende forhold, men mobiliteten er lav under reducerende forhold. Vanadium kan sorbere til lerholdige jordpartikler.

Vanadium findes i det akvatiske miljø som vanadatforbindelserne HVO_4^{2-} og VO_3^- både i fersk- og saltvand. Dog vil vanadylforbindelser (VO^{2+} og $\text{VO}(\text{OH})^+$) være dominerende under reducerende forhold. I det akvatiske

miljø kan vanadium optages i alger og plankton, og en betydelig del af den totale vanadiummængde vil være associeret med organisk materiale under både oxiderende og reducerende forhold. Ved nedbrydning af organisk materiale vil vanadium frigøres [7].

Vanadium kan bundfældes ved binding med manganoxid og jernhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

11.7.2 Økotoksikologi

Datamaterialet for økotoksicitet er begrænset til to tests på ørredarter (med forbindelsen vanadiumpentaoxid). På basis af disse vil vanadiumpentaoxid betegnes som giftig for organismer, der lever i vand.

Tabel 11.7
Testresultater for miljøtoksicitet

Organisme-gruppe	Latinsk navn	LC ₅₀ (mg/L)	Forbindelse
Fisk	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	2 - 6,4 (4 - 7 dage)	V ₂ O ₅
Fisk	<i>Salvelinus fontinalis</i>	2 - 36 (3 - 30 dage)	V ₂ O ₅

11.7.3 Bioakkumulering

Biokoncentreringsfaktorer på henholdsvis 1900 og 400 er fundet for plante- og dyreplankton i Lake Michigan. Dog er lavere biokoncentrationsfaktorer fundet for andre organismer [7].

Akkumulering af vanadium i planter blev påvist i nærheden af et stålvalseværk i koncentration på op til 19,3 mg/kg TS, hvilket svarede til det dobbelte af koncentrationen i kontrolplanter [7].

11.8 Sammenfatning

Vanadium anvendes i legeringsstål og katalysatorer. Afbrænding af kul er sandsynligvis den vigtigste antropogene emissionskilde. Vanadiumpentaoxid klassificeres som blandt andet mutagen og reproduktionstoksisk i kategori 3. Datamaterialet til vurdering af økotoksicitet er begrænset. På basis heraf vil vanadiumpentaoxid betegnes som giftig over for vandlevende organismer.

11.9 Referencer

- 1 Weast, R.C., Astle, M.J. & Beyer, W.H. (1983). Handbook of Chemistry and Physics. 64th edition 1983-1984. CRC Press
- 2 Gartz og Nylén (1996)
- 3 Chemfinder – Cambridge Soft. <http://www.chemfinder.com>
- 4 Miljøstyrelsen (1996). Miljøprojekt nr. 325. Miljøfremmede stoffer i spildevand og slam.
- 5 US. EPA. (2000). Aquatic toxicity information retrieval database (AQUIRE)
- 6 Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1217-1232.

- 7 Hazardous Substances Data Bank (HSDB®).
[http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB 13/6](http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB%2013/6)
- 8 Nozaki Yoshiyuki (1997). A Fresh Look at Element
Distribution in the North Pacific. EOS, Online Supplement,
AMERICAN GEOPHYSICAL UNION.
http://www.agu.org/eos_elec/97025e.html 15/6/01
- 9 Sternbeck og Östlund (1999). Nya metaller och metalloider i
samhället
- 10 Miljöministeriet. Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer
- 11 Miljøstyrelsen. Orientering fra miljøstyrelsen Nr. 9 2000. Listen
over uønskede stoffer
- 12 HSDB (2001)
- 13 Bowen, h.J.M. (1979). Environmental chemistry of the
elements. Academic Press, New York.
- 14 Allwell Co. Herbs. Hentet på [http://www.allwellco.com/cgi-
bin/ws400.cgi](http://www.allwellco.com/cgi-bin/ws400.cgi)
- 15 Glucovite. Hentet på <http://www.glucovite.com/>
- 16 Matweb materials database. Hentet på
<http://www.matweb.com/GetKeywordMatls.asp>
- 17 Alfa Aesar. [http://www.alfa.com/CGI-
BIN/LANSAWEB?WEBEVENT+L031B35134F9905004E56
013+ALF+ENG](http://www.alfa.com/CGI-BIN/LANSAWEB?WEBEVENT+L031B35134F9905004E56013+ALF+ENG)
- 18 Vitamins-etc. [http://www.vitamins-
etc.com/ency_description.asp?encyclopedia=156&tnum=234&
hp=isdf435](http://www.vitamins-etc.com/ency_description.asp?encyclopedia=156&tnum=234&hp=isdf435)
- 19 Thaigem.com. Hentet på
[http://cgi.thaigem.com/shopping/search_type.asp?code=ncs262
&engine="goto"](http://cgi.thaigem.com/shopping/search_type.asp?code=ncs262&engine=)
- 20 Danmarks Statistik (2001). Statistikbanken.
www.statistikbanken.dk
- 21 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2001. 6th
Edition

12 Anvendte fareklassificeringer og R-sætninger

Tx	Meget giftig
T	Giftig
Xn	Sundhedsskadelig
C	Ætsende
Xi	Lokalirriterende
Carc1	Stoffer, der vides at fremkalde kræft hos mennesket
Carc2	Stoffer, der bør anses for at fremkalde kræft hos mennesket.
Carc3	Stoffer, der giver anledning til betænkelighed, da de muligvis kan fremkalde kræft hos mennesket.
Mut1	Stoffer, der vides at have mutagene virkninger på mennesket.
Mut2	Stoffer, der bør anses for at have mutagene virkninger på mennesket.
Mut3	Stoffer, som giver anledning til betænkelighed, da de muligvis har mutagene virkninger på mennesket.
Rep1	Stoffer, der vides at forringe menneskers forplantningsevne.
Rep2	Stoffer, der bør anses for at forringe menneskers forplantningsevne.
Rep3	Stoffer, der giver anledning til betænkelighed med hensyn til menneskers forplantningsevne.
R4	Danner meget følsomme eksplosive metalforbindelser
R14	Reagerer voldsomt med vand
R22	Farlig ved indtagelse
R25	Giftig ved indtagelse
R26	Meget giftig ved indånding
R37	Irriterer åndedrætsorganerne
R40	Mulighed for varig skade på helbred
R41	Risiko for alvorlig øjenskade
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden
R49	Kan fremkalde kræft ved indånding
R51	Giftig for organismer, der lever i vand
R52	Skadelig for organismer, der lever i vand
R53	Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet
R63	Mulighed for skade på barnet under graviditeten
R20/22	Farlig ved indånding og ved indtagelse
R36/37/38	Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden
R42/43	Kan give overfølsomhed ved indånding og ved kontakt med huden

- R48/20/22 Farlig: alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding og indtagelse
- R48/23 Giftig: alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding
- R51/53 Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger vandmiljøet
- R52/53 Skadelig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet