

Kemiska ämnen i båtbottnfärger

– en undersökning av koppar, zink och Irgarol 1051 runt Bullandö marina 2004

Kemiska ämnen i båtbottnfärger

**– en undersökning av koppar, zink och
Irgarol 1051 runt Bullandö marina 2004**

ISSN: 0284 -1185

Best.nr. 360 824

Sundbyberg, februari 2006

Utgivare: Kemikalieinspektionen©

Beställningsadress: CM-Gruppen, Box 11063, 161 11 Bromma

Tel: 08 50 59 33 35, fax 08 50 59 33 99, e-post: kemi@cm.se

Rapporten finns också som nedladdningsbar pdf på www.kemi.se

Förord

KemI har under mer än 15 år bedrivit ett riskminskningsarbete med antifoulingprodukter. Detta arbete har resulterat i att vi idag har omfattande regler för hur antifoulingprodukter för fartyg och fritidsbåtar får marknadsföras.

De idag gällande reglerna trädde ikraft 1999 och fr.o.m. 2002 finns inga produkter på marknaden, med koppar eller Irgarol 1051 som verksamma ämnen, som är godkända att användas på fritidsbåtar i Östersjön (öster om Trelleborg).

Kemikalieinspektionen uppdrog 2004 åt Institutionen för Miljöanalys vid Sveriges Lantbruksuniversitet, SLU, att undersöka förekomsten i Stockholms skärgård av utvalda kemiska ämnen som förekommer i båtbottnfärger för fritidsbåtar. Avsikten var att följa upp om det, sedan de gällande reglerna trädde ikraft, har skett någon förändring i belastningen av sådana ämnen i Östersjön i områden som frekvent trafikeras av fritidsbåtar.

Denna rapport beskriver en monitoringstudie i Stockholms skärgård i området kring Bullandö marina som utfördes under båtsäsongen 2004.

Rapporten är utarbetad av Henrik Kylin, SLU (nuvarande adress: Norsk Institutt for Luftforskning, Tromsø). Kontaktpersoner på Kemikalieinspektionen har varit Kurt Haglund och Peter Sundin.

Sundbyberg, februari 2006
Kemikalieinspektionen

Innehållsförteckning

SAMMANFATTNING	2
ENGLISH SUMMARY	3
1. BAKGRUND	4
2. UNDERSÖKNINGSOMRÅDE	5
3. MATERIAL OCH METODER	6
3.1 Provtagning	6
3.2 Analysmetoder	6
3.3 Kvalitetssäkring	7
4. RESULTAT OCH DISKUSSION	9
4.1 Metaller	9
4.1.1 Vatten	9
4.1.2 Sediment	10
4.1.3 Blåstång	11
4.1.4 Miljöpåverkan	12
4.2 Irgarol	13
4.3 Statistisk utvärdering	14
5. SLUTSATSER	16
6. ERKÄNNANDEN	17
7. REFERENSER	18
8. TABELLER OCH FIGURER	20
9. BILAGOR	35

Sammanfattning

Undersökningen, som utfördes 2004 på uppdrag av Kemikalieinspektionen (Dnr 240-91-04), omfattar prover av vatten, sediment och blåstång (*Fucus vesiculosus*) runt Bullandö marina i Stockholms skärgård i vilka halterna Irgarol[®] 1051, koppar och zink bestämdes. Dessa ämnen ingår i båtbottnfärger för att motverka påväxt på skrovet. De första två har ingått i båtbottnfärger för deras giftverkan på påväxtorganismer, men är inte längre tillåtna på småbåtar med huvudsaklig användning på Ostkusten, medan zink ingår i en del nu godkända båtbottnfärger som p.g.a. sina fysikaliska egenskaper motverkar påväxt på skrovet. Fyra olika stationer undersöktes: 1) själva marinan, 2) fjärden utanför marinan, 3) naturhamnen vid Säck (frekventeras av fritidsbåtar), och 4) en bakgrundsstation, Fjärdgrundet, som inte ligger i direkt anslutning vare sig till någon större farled eller marina. Vattenprover togs var fjärde vecka från början av april till början av november, medan sediment och blåstång togs tre gånger under säsongen. Metallerna bestämdes i alla tre provtyperna, medan Irgarol[®] 1051 bestämdes endast i vatten och blåstång.

Vattenproverna visar klart högre halter av alla tre ämnena i marinan och naturhamnen jämfört med bakgrundsstationen. Även halterna i fjärden utanför marinan verkar förhöjda, åtminstone av Irgarol[®] 1051 och zink, sannolikt p.g.a. aktiviteterna i marinan.

Blåstång fungerar som en integrerande provtagare för vattnet över tiden. Detta till skillnad från vattenproverna som endast återspeglar de momentana förhållandena. Halterna i blåstång ger, liksom vattenproverna, vid handen att marinan och naturhamnen är påverkade, men visar även förhöjda halter i fjärden utanför marinan. Enligt kriterierna i Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för metaller i blåstång är samtliga stationer påverkade. Endast ett av proverna från bakgrundsstationen föll inom kategorin ”liten eller ingen avvikelse” från referensvärdet för koppar, medan halterna i marinan visade ”stor” eller ”mycket stor avvikelse” från referensvärdet. För zink visade alla proverna från marinan på ”mycket stor avvikelse” från referensvärdet, medan övriga stationer visade på en ”tydlig” eller ”stor avvikelse”. Endast ett prov från bakgrundsstationen föll inom kategorin ”liten avvikelse” från referensvärdet för zink. För Irgarol[®] 1051 finns inget referensvärde.

Resultaten av sedimentanalyserna är mer svårtolkade. Sediment från marinan hade generellt lägre halter av både koppar och zink än övriga stationer. Detta kan bero på att sedimentationsförhållandena skiljer sig åt vid de olika stationerna. Irgarol[®] 1051 bestämdes inte i sedimentproverna.

En jämförelse med en tidigare undersökning från 1993 visar att halterna av koppar och zink har ökat sedan dess i samtliga de provtyper och lokaler som går att jämföra. I vattenproverna har kopparhalten generellt fördubblats medan zink har ökat med upp till 6,5 gånger. Irgarol[®] 1051 bestämdes inte i vattenproverna 1993. I blåstång var kopparhalterna ~1,5-2 gånger högre 2004 än 1993, medan Irgarol[®] 1051 har minskat till c:a hälften. Zink bestämdes inte i blåstång 1993.

English summary

This investigation, performed in 2004 commissioned by the Swedish National Chemicals Inspectorate, covers the determination of copper, zinc, and Irgarol[®] 1051 in water, sediment, and bladderwrack (*Fucus vesiculosus*) samples around Bullandö Marina in the Stockholm Archipelago. The analytes are constituents of antifouling paints intended to counteract fouling on the hulls of ships and boats. Copper and Irgarol[®] 1051, used because of their biocidal effects, are no longer allowed on small boats chiefly used on Sweden's Baltic Coast. Zinc is a constituent of newer antifouling paints whose physical characteristics, not their toxicity, keep fouling-organisms off the hull. Four sampling stations were investigated: 1) the marina, 2) the sound outside the marina, 3) a natural harbour at Säck (frequented by pleasure boats), and 4) a background station, Fjärdgrundet, which is in direct proximity neither to a marina nor to major shipping lanes. Water samples were taken every fourth week from the beginning of April till the beginning of November, while sediment and bladderwrack were sampled three times during this period. The metals were determined in all three types of samples, while Irgarol[®] 1051 was determined in water and bladderwrack only.

The water contains markedly higher concentrations of all three analytes in the marina and in the natural harbour compared to the background station. The levels, at least of zinc and Irgarol[®] 1051, also seem higher in the sound outside the marina than at the background station.

Bladderwrack functions as an integrating sampler of pollutants in the water over time, while water samples in themselves only give a momentary picture of the concentrations. The concentrations in bladderwrack, similarly to the water samples, indicate that the marina and the natural harbour are affected by the boating activity. Also the samples from the sound outside the marina seem to have elevated levels. However, according to the environmental quality criteria (EQC) of the Swedish Environmental Protection Agency all stations, including the background station, are affected to some degree by heavy metal emissions. According to the EQC, only one sample from the background station fell into the category "little or no deviation" from the reference value for copper while the levels in the marina were categorized as "large" or "very large deviations" from the reference. With regard to zinc, all samples from the marina fell into the category "very high deviation" from the reference value, while almost all other samples fell into the categories "significant" or "large deviation" from the reference. Only for one sample from the background station did the zinc levels fall into the category "slight deviation" from the reference.

The results from the sediment samples are more difficult to interpret since sediment from the marina generally has lower levels of both copper and zinc than the other stations. This may be due to differences in sedimentation conditions.

A comparison with a previous investigation from the same area in 1993 shows that the levels of copper and zinc have increased since then in all types of samples and at all sites for which comparisons are possible. In the water samples the copper concentrations have generally doubled, while zinc concentrations have gone up with up to 6.5 times. Irgarol[®] 1051 was not measured in the water samples 1993. In bladderwrack the copper levels were ~1.5-2 times higher in 2004 than in 1993, while the Irgarol[®] 1051 levels were about half of those in 1993. Zinc was not measured in bladderwrack in 1993.

1. Bakgrund

Påväxt av organismer, internationellt används den engelska termen fouling, på botten av båtar och fartyg är ett besvärligt problem. Påväxten ökar motståndet i vattnet vilket kan ha stora ekonomiska konsekvenser för den kommersiella sjöfarten. Dessutom kan påväxt innebära säkerhetsrisker. För att undvika påväxt kan skrovet målas med en färg som innehåller medel mot påväxt, s.k. antifoulingämnen. Kemikalieinspektionen (KemI) har successivt sedan 1989 infört restriktioner mot olika typer av antifoulingämnen som kan ha giftverkan på andra organismer än de avsedda, d.v.s. att halterna i vattnet kan bli så höga att gifterna kan påverka ekosystemets struktur och funktion. Eftersom Östersjön är ett särskilt känsligt havsområde och problem med påväxt minskar i takt med salthalten i vattnet är reglerna strängare på Ostkusten än på Västkusten. Inga färger som innehåller koppar eller Irgarol[®] 1051 som antifoulingbiocid är idag godkända för fritidsbåtar eller fartyg under 12 m som huvudsakligen används på Ostkusten. Ostkusten definieras här som kuststräckan från Trelleborg till Haparanda och Västkusten som kuststräckan från Trelleborg till Idefjorden. Irgarol[®] 1051 kommer fortsättningsvis att kallas enbart irgarol.

Den studie som presenteras här gjordes under 2004, på uppdrag av Kemikalieinspektionen och med medel från Miljömålsrådet, i området kring Bullandö marina för att följa upp ifall de senaste restriktionerna har haft någon effekt. Stationen valdes för att kunna jämföra med en tidigare mer omfattande studie som genomfördes 1993 (Öhrn 1995), den gången för att följa upp de restriktioner som trädde i kraft i oktober 1992. Den tidigare studien omfattade bestämning av koppar, och i viss utsträckning zink och irgarol, i vatten, sediment och flera olika organismer, bl.a. blåstång (*Fucus vesiculosus*), medan denna studie omfattar bestämning av koppar, zink och irgarol i vatten, sediment och blåstång. Av dessa har koppar och irgarol en direkt giftverkan och har ingått som antifoulingmedel i olika traditionella båtbottnfärger med kemisk verkan. Zink, i form av zinkoxid, ingår som beståndsdel i många fysikaliskt verksamma båtbottnfärger. För att förhindra påväxt släpper många fysikaliskt verksamma båtbottnfärger successivt ytskiktet varvid stora mängder zink kan komma ut i miljön.

2. Undersökningsområde

Undersökningen genomfördes i området runt Bullandö marina på Värmdö (Figur 1), Östersjöns största marina för fritidsbåtar. Runt själva marinan togs prover dels i hamnbassängen och dels i fjärden direkt utanför marinan. I undersökningen ingick även en av fritidsbåtar väl frekventerad naturhamn, Säck. Bakgrundsprover togs vid Fjärdgrundet i Skagsfjärden, en öppen fjärd avskild från farleder med mycket trafik av större kommersiella fartyg för vilka båtbottnfärger med antifoulingmedel är tillåtna. Koordinater för de olika provtagningspunkterna ges i Tabell 1.

Båtarna började läggas i 19 april varefter c:a 95 båtar per dag lades i var vardag under tre veckors tid. Båtarna togs åter upp (95 båtar per dag, vardagar) med början 4 oktober.

3. Material och metoder

3.1 Provtagning

De provtyper som undersöktes var ytvatten, blåstång och sediment. Koncentrationerna av koppar (Cu) och zink (Zn) undersöktes i alla tre provtyperna, medan koncentrationen irgarol undersöktes i vatten och blåstång medan sedimentprover frystes in för senare beslut om bestämning av irgarol även i dessa prover. Det planerade provtagningsschemat ges i Tabell 2 med notering av de avvikelser som vi var tvungna att göra. Första provtagningen omfattade även en extra bakgrundsstation som kunde tas i bruk ifall det visade sig att stationen vid Fjärdgrundet hade förhöjda halter av någon av analysparametrarna. Vid de tre tillfällen då sediment provtogs, togs dessutom extra sedimentprover som lagras i frys för att användas för eventuell senare bestämning av irgarol som beslutas av uppdragsgivaren. En extra provtagning i och utanför marinan planerades i november i samband med muddring och grundsprängning. Eftersom de planerade arbetena sköts upp genomfördes aldrig denna provtagning.

Vatten togs med en metallfri vattenhämtare c:a 50 cm under ytan. Blåstång togs med en plasträfsa och årets tillväxt (Forsberg m.fl. 1988) skars av med en kirurgisk skalpell av högre rostfritt stål på en polyetenskiva. Påväxtorganismer togs inte aktivt bort eftersom de inte ansågs utgöra något stort problem, dels för att endast senaste årsskottet analyserades, och dels därför att påväxtorganismer inte påverkar halterna av zink och koppar i någon större utsträckning (Forsberg m.fl. 1988).

Sedimentprover togs med en metallfri rörhämtare och översta centimetern fördes över i polyetenbehållare. Provtagningsstationer valdes efter vad som i sjökort och en enklare undersökning med ekolod bedömdes som en sedimentationsbotten. I marinan försökte vi ta proverna på samma ställe som i den tidigare undersökningen (station 10, 1993, Öhrn 1995). Alla provtyper transporterades kylda med kylklampar till laboratoriet där de kyl- eller frysförvarades till dess de kunde bearbetas vidare. Vatten- och sedimentprovtagningen genomfördes av ackrediterad provtagningspersonal. Blåstången provtogs av samma personal, men eftersom denna typ av prov inte tas rutinmässigt skedde detta utanför ackrediteringen.

3.2 Analysmetoder

Så långt möjligt användes standardiserade metoder för analyserna. Koncentrationerna av koppar och zink i vatten analyserades först med en metod som är under godkännande som SS-ISO metod. Metoden innebär att koncentrationerna i vattenproverna bestämdes direkt med induktivt kopplad plasma-masspektrometri (ICP-MS) efter lämplig standardaddition och spädning. Kvantifieringen skedde med ett standardadditionsförfarande för att undvika bakgrundsstörningar. De halter som uppmättes med denna metod kom dock under utvärderingens gång att ifrågasättas som alltför höga, trots att blankproverna inte visade detekterbara halter och att standardadditionsförfarandet borde ge en god kvantifiering. Proverna analyserades därför ytterligare en gång med atomabsorptionsspektrofotometri med grafitugn (GF-AAS) i vilken proverna injicerades direkt utan manipulation av något slag. Metoden som sådan är inte publicerad, men är sedan länge använd vid det anlitade laboratoriet, MeAna Konsult, för miljöövervakningen av metaller i Gävlebukten för Dalälvens vattenvårdsförbunds räkning.

Koppar- och zinkhalterna i sediment och blåstång bestämdes med GF-AAS. För sediment användes metod SS 028183 avsedd för metaller i sediment, och för blåstång metod SS 028187 för metaller i biota. I bägge fallen uppslöts frystorkat sediment respektive blåstång i syra i mikrovågsugn före slutbestämning. Uppslutningen ingår som bilaga i metoden. För övriga oorganiska analyser användes metoder enligt Tabell 3.

Irgarol i vatten bestämdes enligt metod OMK 51:5 avsedd för neutrala bekämpningsmedel i vatten (Åkerblom m.fl. 1990). Irgarol i blåstång bestämdes genom en modifiering av Statens livsmedelsverks metod för neutrala bekämpningsmedel i vegetabilier (SLV 1998). Blåstången homogeniserades i aceton och acetonekstraktet genomgick sedan en fördelning mellan vatten och diklormetan, varefter diklormetanfasen torkades med natriumsulfat, filtrerades och renades med gelpermeationskromatografi (GPC) före slutbestämning med gaskromatografi kopplad till masspektrometri (GC-MS). I bägge fallen användes etion och deuteriummärkt atrazin som internstandarder vilka tillsattes före extraktionen.

Vid provtagningstillfället för blåstång vecka 18 fanns ingen ny årstillväxt tillgänglig utan 2003 års tillväxt analyserades. Detta kan ha påverkat analysresultaten (se nedan).

3.3 Kvalitetssäkring

Arbetet utfördes i huvudsak vid sektionerna för geokemi och organisk miljö kemi, Institutionen för miljöanalys, Sveriges lantbruksuniversitet. Prefekt för institutionen var Ewa Bringmark och sektionschefer var Kjell Johansson (geokemi) och Henrik Kylin (organisk miljö kemi). Projektledare och ansvarig för rapportskrivning var Henrik Kylin varit.

Kvalitetssäkringsrutiner följdes i allt arbete. I den mån ackreditering har varit möjlig har ackrediterade metoder använts för såväl provinsamling som analys. Ackreditering är endast möjligt att upprätthålla för metoder som används tämligen rutinmässigt, i annat fall skulle kostnaderna för att upprätthålla ackrediteringen öka avsevärt och därmed även priserna på analyserna. Även i de fall där arbetsmomenten varit så pass specialanpassade för just detta projekt att ackreditering inte varit möjlig att upprätthålla, har högsta möjliga kvalitetssäkring använts för att säkra spårbarhet i analysgången. Fält- och laboratorieblankar indikerade inte några påtagliga bakgrundsstörningar för vare sig metallerna eller irgarol.

Av säkerhetsskäl sköttes provtagningen av två personer vid varje provtagningstillfälle. Provtagningen i fält leddes av antingen Tommy Jansson eller Mikael Östlund som ackrediterade provtagare. Dessa assisterades av olika personer vid olika tillfällen.

Sektionen för geokemi utförde de oorganiska analyserna. Laboratoriechef var Christian Demandt. De personer som var ansvariga för själva analysarbetet anges i Tabell 3. Ombestämningen av koppar- och zinkhalterna i vattenproverna genomfördes av Roland Uhrberg, MeAna Konsult, Uppsala. För kvalitetssäkring vid MeAna användes standardreferensmaterial. För koppar användes SLRS-4 med certifierad halt $\text{Cu} = 1,81 \pm 0,08 \mu\text{g/l}$ vilket vid upprepade analyser ($n = 5$) gav resultatet $1,78 \pm 0,04 \mu\text{g/l}$. Dessutom genomfördes en standardaddition till prov nr 3 där en standardaddition om $1,00 \mu\text{g/l}$ gav resultatet $2,02 \mu\text{g/l}$ vilket överensstämmer väl med det förväntade $2,03 \mu\text{g/l}$. För zink användes standardreferensmaterial SLRS-4 med certifierad halt $\text{Zn} = 0,93 \pm 0,10 \mu\text{g/l}$ vilken vid upprepade analyser ($n = 10$) gav resultatet $0,93 \pm 0,07 \mu\text{g/l}$. Dessutom genomfördes ett antal upprepade analyser av enskilda prover. Analysprotokoll från MeAna i vilka varje enskilt resultat redovisas återfinns som Bilagor.

Analyserna av irgarol utfördes på Sektionen för organisk miljö kemi. Blåstångsproverna analyserades av Eva Lundgren och vattenproverna av Gunborg Alex, Eva Lundgren, Märith Peterson och Åsa Ramberg.

4. Resultat och diskussion

Resultaten redovisas i tabellerna 4-8 samt i figurerna 2-4. Det måste påpekas att för varje provtagningstillfälle togs endast enkelprover. Vi kan därför inte uttala oss om spridningen i materialet vid varje provtagningstillfälle. I undersökningar av det här slaget förekommer det variation både mellan individuella prover och i det kemiska analysarbetet. Om man inte analyserar mer än ett prov per lokal och provtagningstillfälle är det svårt att göra några enkla statistiska utvärderingar av materialet. Ett exempel på utvärdering med multivariata statistiska metoder presenteras dock nedan.

Vattenkemiska basparametrar redovisas i Tabell 4 och avviker inte från vad som är normalt för Stockholms skärgård.

4.1 Metaller

4.1.1 Vatten

Halterna av koppar och zink i vatten visar stora likheter i hur de uppträder vid de fyra stationerna under provtagningssäsongen (Tabell 5A, Figurerna 2-3).

Vid jämförelse med övriga stationer var kopparhalterna vid bakgrundsstationen tämligen konstanta under hela provtagningsperioden, 0,72-1,74 µg/l. Zinkhalterna varierar något mer i absoluta tal, 0,64-2,19 µg/l, men i jämförelse med övriga stationer är halterna vid bakgrundsstationen ändå tämligen konstanta. Att halterna vid bakgrundsstationen är tämligen konstanta under säsongen stärker antagandet att de variationer som uppmätts på de övriga stationerna är verkliga, även med hänsyn tagen till att endast ett prov analyserades vid varje tillfälle. För att dra bättre slutsatser om hur bakgrundshalterna varierar under året och vad som är "normala" halter, är det nödvändigt med längre tidsserier och tätare provtagning. Vi har inte kunnat finna en sådan mätserie från någon station inom Stockholms skärgård.

Metallhalterna i hamnbassängen går upp från det att båtarna läggs i på våren, för koppar från 1,52 µg/l till som mest 6,62 µg/l och för zink från 2,73 µg/l till som mest 20,0 µg/l. För både koppar och zink uppmättes de högsta halterna 18/8, varefter halterna sjunker igen. När båtarna tagits upp är kopparhalten i stort sett nere på samma nivå som på våren innan iläggningsperioden, medan en viss förhöjning ser ut att fortsätta provtagningsperioden ut beträffande zinkhalterna. Att de högsta halterna uppmättes under semesterperioden juni-augusti återspeglar antagligen att båtarna är i mer rörelse under denna tid och kanske att ett större antal båtar från andra länder besöker hamnen.

I fjärden utanför marinan varierar kopparhalterna mellan 1,11 och 2,06 µg/l, och zinkhalterna mellan 1,06 och 7,26 µg/l. Zinkhalterna uppvisar ett maximum i september och kopparhalterna i augusti-september. För bägge metallerna kan också ett mindre maximum skönjas i slutet av april. De lägsta kopparhalterna uppmättes under perioden maj till juli och de lägsta zinkhalterna under maj till augusti. Halterna följer inget lättolkat mönster. Möjligen kan det mindre maximumet i slutet av april ha att göra med avrinning från land efter snösmältning och tjällossning. Det låg ännu snö kvar i början av april och snösmältningen kan ha transporterat ned metaller från land till vattnet. Det större maximumet i september är dock svårförklarligt utifrån de uppgifter vi idag har tillgång till om situationen vid marinan. Det skulle t.ex. kunna ha att göra med ökad vindomrörning eller variationer i strömförhållandena.

För att förklara mönstret ytterligare vore det bra med data om säsongsvisa variationer i strömmarna runt marinan. Även svaga strömmar orsakade av vindar har visat sig vara betydelsefulla för att transportera antifoulingbiocider ut ur en marina (Haglund m.fl. 2001). För att ytterligare kunna tolka data skulle en undersökning av om halterna är höga hela vintern eller om de går ned under den kalla årstiden när båtarna tagits upp bidra. Det skall dock noteras att för koppar är de högsta uppmätta halterna endast marginellt högre vid denna provpunkt än de högsta halterna vid bakgrundsstationen. Det är därför svårt att utifrån denna undersökning dra slutsatsen att kopparhalterna vid denna provtagningsstation är nämnvärt påverkade av koppar i båtbottnfärger. Halten zink, å andra sidan, verkar klart påverkad av närheten till marinan.

Provstationerna i hamnbassängen och i fjärden utanför motsvarar ungefär stationerna W-3 respektive W-5 i undersökningen från 1993 (Öhrn 1995). I jämförelse med 1993 har halterna av både koppar och zink ökat avsevärt vid bägge stationerna (Tabell 5B). I hamnbassängen har både högsta och lägsta kopparhalten ökat med ungefär 2,2 gånger mellan 1993 och 2004, medan högsta zinkhalten var 6,5 gånger högre 2004 än 1993 och lägsta zinkhalten 1,4 gånger högre. I fjärden utanför marinan har halterna ökat med mellan 1,3 och 3,8 gånger, och på även denna station har zinken ökat mest. De säsongsvisa variationerna går inte att jämföra rakt av då provtagningsfrekvensen var olika vid de två undersökningarna, men rent allmänt verkar halterna variera på ungefär samma sätt i bägge undersökningarna. För hamnbassängen är detta föga förvånande eftersom halterna där rimligvis är direkt relaterade till båtaktiviteterna. Det är desto mer intressant att även halterna i fjärden utanför marinan verkar ha likartade säsongsvariationer de två åren, då detta tyder på att årliga variationer i strömmar eller andra förhållanden styr hur metallerna sprids och påverkar vattenhalterna.

Halterna i naturhamnen vid Säck visar ett mindre maximum i slutet av april som, i likhet med resonemanget ovan, möjligen kan ha att göra med avrinning från land i samband med snösmältningen. Sannolikheten att vindomrörning skulle påverka halterna under våren verkar mindre, dels p.g.a. att viken är relativt trång och djup, och dels för att vattnet var täckt av ett tunt istäcke till strax före andra provtagningen. Det andra större maximumet i augusti uppmättes under slutet av den mest intensiva båtsäsongen och kan antagligen kopplas till antalet båtar som besökt naturhamnen.

Den första bestämningen av metallhalterna som gjordes med ICP-MS kritiserades under utvärderingens gång eftersom bakgrundshalterna var oväntat höga, runt 3 µg/l istället för det förväntade 1 µg/l. På grund av detta gjordes analyserna om vid MeAna, det laboratorium som utför analyserna av metaller i vatten inom miljöövervakningen av Gävlebukten för Dalälvens vattenvårdsförbunds räkning. Bakgrundshalterna som uppmättes vid MeAna överensstämmer bättre med de förväntade varför resultaten från MeAna genomgående används i denna rapport. I snitt ligger kopparhalterna uppmätta med ICP-MS c:a 1,8 µg/l högre än halterna uppmätta med GF-AAS. För zink blev halterna c:a 1,3 µg/l högre vid bestämning med ICP-MS än med GF-AAS. Haltvariationerna under säsongen och mellan stationerna ser dock likadana ut med bägge bestämningsmetoderna. Detta styrker att de uppmätta variationerna är verkliga.

4.1.2 Sediment

Som ofta är fallet är halterna av olika föroreningar i sediment svåra att tolka (Edgren 1978, Grimås & Suarés 1989, Öhrn 1995). Halterna av föroreningar varierar beroende på sedimentets egenskaper och de förhållanden under vilket det avsätts. Till exempel kan olika halt organiskt kol i sedimentet och ursprunget till det organiska kolet påverka hur mycket metaller och andra föroreningar som binds till sedimentet (Förstner 2001a & 2001b). Denna

undersökning omfattade ursprungligen endast bestämning av föroreningarna på torrviktsbasis (Tabell 6A). De högsta halterna var för koppar 86 mg/kg i fjärden utanför marinan 2/11, och för zink 283 mg/kg i naturhamnen vid Säck 21/7. Medan de lägsta halterna, 18 mg/kg för koppar och 35 mg/kg för zink, uppmättes i marinan 2/11 respektive 28/4. Ifall inga andra provtyper hade analyserats skulle resultatet kunna tolkas som att marinan i sig själv har en mycket lite påverkan av både koppar och zink, och att den högsta påverkan finns i naturhamnen vid Säck, medan påverkan vid bakgrundsstationen och i fjärden utanför marinan vanligtvis ligger mellan Säck och marinan. Att halterna i naturhamnen vid Säck är högre än halterna vid övriga provtagningsstationer skulle eventuellt kunna förklaras med att naturhamnen är så beskaffad att vattenutbytet antagligen är lägre än vid övriga provtagningsstationer, och eftersom många båtar kan komma att samsas om det begränsade utrymmet i naturhamnen är det lätt att tänka sig att halterna i sedimentet kan bli höga. Framför allt är det förvånande att halterna i sediment från bakgrundsstationen vid Fjärdgrundet vanligtvis är högre än halter i sediment från marinan. En förklaring skulle kunna vara att omrörning från båtarnas propellrar virvlar upp sediment som sedan transporteras ut utanför marinan. Ett annat alternativ är ifall det går ett starkt strömdrag på just det ställe där sedimentproverna i marinan togs. Enligt diskussioner med representanter för marinan är detta dock mindre troligt. Det kanske troligaste scenariot är att sedimentationsförhållandena är så pass olika vid de olika stationerna att sedimenten inte är fullt jämförbara. Undersökningen medgav endast analys av enkelprover vid varje provtagningsstillfälle. Flera prover skulle behöva analyseras per provtagningsstillfälle och station för en mer omfattande utvärdering av sedimentdata.

Även vid tidigare undersökningar av metaller i sediment har det konstaterats att det är svårt att tolka resultaten baserat på enstaka prover (Edgren 1978, Grimås & Suarés 1989, Öhrn 1995). Det behövs ett stort antal prover från varje lokal för att på rätt sätt kunna tolka resultaten. Det är uppenbart att denna undersökning lider av att endast ett sedimentprov togs per station och provtagningsstillfälle. Enligt Öhrn (1995) skall dock tolkningen underlättas genom att bestämma halterna baserat på glödförlusten. Detta ingick inte i undersökningen, men för att ytterligare undersöka problematiken kring sedimentdata från 2004 bestämdes totalt organiskt kol (TOC) i proverna varefter metallhalterna räknades om mot TOC-halten i respektive prov (Tabell 6C). TOC-halterna varierar avsevärt mellan de olika stationerna vilket visar hur olika sedimenten är vid respektive station. Dock blev tolkningen av data endast marginellt mer logisk med halter baserade på TOC än med halter på torrviktsbasis. Visserligen ökar metallhalterna i hamnbassängen i jämförelse med de andra stationerna, men de högsta halterna återfinns vid bakgrundslokalen även beräknat på TOC-basis.

Den enda jämförelse som kan göras mellan sedimentdata från 1993 och 2004 är kopparhalten i hamnbassängen. Halten i det enda provet från 1993 (station 90) som kan jämföras med 2004 års provtagning låg inom samma intervall som de tre provtagningsstillfällena 2004.

4.1.3 Blåstång

Metallhalterna i blåstång från de olika stationerna (Tabell 6A) överensstämmer bättre än sedimentproverna med vad man förväntar sig; de högsta halterna, koppar 10,1 mg/kg den 28/4, och zink 799 mg/kg den 2/11, uppmättes i hamnbassängen och den lägsta, koppar 2,0 mg/kg och zink 65 mg/kg, bågge den 21/7, vid bakgrundsstationen. Halterna i naturhamnen och i fjärden utanför marinan ligger mellan de två extremerna. Blåstången tar upp metaller under året direkt från vattnet och en ackumulation sker i vävnaden. En temporal fördelning av metaller i vävnaden fås genom att blåstången tillväxer och metallhalten i vävnaden reflekterar mängden metaller som fanns i vattnet vid tiden för tillväxt. Upptagsförhållandena på de olika

stationerna torde vara mer likartade än sedimentationsförhållandena. Om resultaten från denna undersökning är generella verkar därför blåstång vara ett mer lättolkat instrument än sediment för att klassa antropogen påverkan av metaller. Det är dock lite svårt att dra några riktigt långtgående slutsatser av hur halterna i vattnet varierat under säsongen eftersom den första provtagningen var av 2003 års tillväxt, medan de andra två provtagningarna var av 2004 års tillväxt. Om man jämför de två provtagningarna av 2004 års tillväxt verkar det dock som om blåstången ackumulerat metaller under säsongen. De höga halterna i blåstången vid den första provtagningen kan bero på att den provtagningen representerar ackumulation under båtsäsongen 2003.

Vid 1993 års undersökning bestämdes endast koppar, ej zink, i blåstång. Det statistiska materialet är inte helt tillfyllt, men vid de mest jämförbara lokalerna i hamnbassängen och i fjärden utanför marinan var halterna ~1,5-2 gånger högre år 2004 än vad de var 1993.

4.1.4 Miljöpåverkan

Naturvårdsverket (2002) har utarbetat bedömningsgrunder för att klassa miljöpåverkan i olika miljöer. Bedömningsgrunderna är en uppskattning av vad som är en "normal belastning" på svensk miljö baserad på ett stort antal faktiska mätningar. Miljöpåverkan skattas i en skala 1-5 där kategori 1 är "ingen eller liten avvikelse" från referensvärdet i bedömningsgrunderna och kategori 5 är en "mycket stor avvikelse". Bland bedömningsgrunderna för metaller i kust och havsmiljö finns bl.a. metaller i sediment och blåstång. Enligt bedömningsgrunderna för sediment skulle avvikelsen från referensvärdet i bedömningsgrunderna vara liten för koppar och i stort sett obefintlig för zink. Övriga stationer har samtliga, enligt bedömningsgrunderna för sediment, större påverkan av dessa metaller. Om man istället använder sig av bedömningsgrunderna för blåstång framstår dock marinan som den klart mest påverkade stationen, helt i enlighet med vad som är logiskt även med hänsyn tagen till vattenhalterna. Problemen med sedimentdata är inte unika för denna undersökning. Edgren (1978), Grimås och Suarés (1989) och Öhrn (1995) konstaterar alla att det behövs många provtagningar per station för att rätt beräkna ett medelvärde. Det kan därför vara värt att höja ett varnande finger för att basera en bedömning av miljöpåverkan enbart på några få sedimentprover.

Det finns inga bedömningsgrunder för att klassa metallkoncentrationerna i vattnet på det vis som finns för sediment och blåstång, antagligen p.g.a. att alltför få mätningar har gjorts. Det mest omfattande materialet som vi har funnit för att jämföra våra data med är en sammanställning av metallkoncentrationerna i Östersjön gjord av Helsingforskommissionen (2003). Av dessa framgår att halterna av både koppar och zink i centrala Östersjön under 1990-talet varit strax under 10 nmol/l (~0,6 µg/l). I södra Östersjön har halterna av koppar varit ungefär desamma som i de centrala delarna medan halterna av zink varit strax under 20 nmol/l (~1,3 µg/l). Som noterats ovan är det svårare att finna goda sammanställningar av koncentrationerna i de svenska skärgårdarna. Halterna verkar vara högre än de halter som rapporterats ute i det öppna havet. Detta kan naturligtvis ha att göra med påverkan från berggrunden. Den närmaste längre provtagningsserie vi hittat är de kontinuerliga undersökningarna vid Forsmark. Kopparhalten varierar där mellan strax under 1 till mellan 3 och 4 µg/l (SKB 2005). Alltså ungefär samma halter som uppmäts i denna undersökning. Extremvärden på över 20 µg/l har också rapporterats, men måste betraktas med stor skepsis och kan vara felaktiga. Enligt uppgift från Roland Uhrberg, som genomförde GF-AAS bestämningarna av koppar och zink i vattenproverna och också står för analyserna av metaller inom miljöövervakningen av Gävlebukten för Dalälvens vattenvårdsförbunds räkning, är halterna ungefär desamma även i Gävlebukten. För att göra jämförelsen mellan

undersökningar med olika haltangivelser enklare anges i Tabell 5 koncentrationerna i både $\mu\text{g/l}$ och nmol/l .

Giftigheten av metaller som koppar, liksom andra miljöföroreningar, i akvatiska system beror i stor utsträckning på vattenkemin eftersom denna påverkar biotillgängligheten, d.v.s. hur mycket av metallen som kan tas upp i en organism. Till exempel kan förekomst av olika slags humus och andra komplexbildande substansklasser, olika alkalinitet, pH, salthalt etc. påverka biotillgängligheten. Det är endast den andel av koppars som är biotillgänglig som kan orsaka toxiska effekter på biota. Det är därför svårt att uttala sig specifikt om vilka effekter de uppmätta halterna i vattnet eller sedimentet skulle kunna ha. Att både koppar och zink tas upp i blåstång framgår klart ur undersökningen.

4.2 Irgarol

Resultaten från både vattenproverna (Tabell 7) och blåstångsproverna (Tabell 8) visar att halterna var högst i hamnbassängen vid marinan. Första vattenprovet togs innan båtarna börjat läggas i sjön. Irgarolhalten var då på spårnivå, d.v.s. vi kan säkert säga att irgarol fanns i vattnet, men inte säkert bestämma halten. Med den angivna detektionsgränsen $0,005 \mu\text{g/l}$ anger ”spårhalter” att halten låg i intervallet $0,005\text{-}0,015 \mu\text{g/l}$. Halterna ökade inför andra provtagningen när sjösättningen börjat. Koncentrationerna i hamnbassängen var sedan klart mätbara under hela sommaren med ett maximum 30/6 om $0,17 \mu\text{g/l}$, men avtog när man börjat ta upp båtarna på hösten. Naturhamnen vid Säck hade klart mätbara halter, upp till $0,042 \mu\text{g/l}$, under sommarmånaderna, medan halterna vid bakgrundsstationen Fjärdgrundet var låga hela säsongen med spår hittade endast vid ett par tillfällen. Halterna i fjärden utanför marinan varierade under sommaren med låga halter, ej påvisat eller spår, i början, slutet och mitten av provtagnings säsongen och mätbara halter, upp till $0,014 \mu\text{g/l}$, bara i juni och augusti. Varför halterna i fjärden utanför marinan inte är högre och inte varierar i samklang med halterna i marinan är svårt att säga, men kan bero på strömförhållandena i fjärden (jämför diskussionen om hur metallhalterna i vattnet har varierat 1993 och 2004). Irgarolhalterna i vattnet mättes inte i undersökningen vid Bullandö 1993, men vid en undersökning 1996 vid Karlslunds marina lite längre söderut i Stockholms skärgård (Haglund m. fl. 2001) uppmättes liknande irgarolhalter som 2004 vid Bullandö.

I blåstången varierade irgarolhalterna på samma sätt som metallhalterna med de högsta halterna, upp till $96 \mu\text{g/kg}$, i marinan 2/11, och de lägsta, $< 2 \mu\text{g/kg}$, vid bakgrundsstationen 21/7 (Tabell 8). Halterna var höga vid första provtagningen 28/4, kanske p.g.a. att föregående års tillväxt provtogs eftersom årest tillväxt ännu inte hade kommit igång ordentligt. Halten vid bakgrundsstationen vid Fjärdgrundet var förvånansvärt hög vid detta tillfälle, $24 \mu\text{g/kg}$; endast halterna i marinan var högre. När väl 2004 års tillväxt kunde provtas 21/7 var halten lägre än vid den första provtagningen, men gick sedan upp under sommaren till den tredje provtagningen 2/11. Vid både andra och tredje provtagningstillfället var halterna vid bakgrundsstationen lägre än vid de andra tre stationerna. Den absolut högsta halten, $96 \mu\text{g/kg}$, uppmättes 2/11 i marinan, vilket var mer än dubbelt så mycket som i något annat prov. Provtagningspunkterna är inte helt i överensstämmelse, men i jämförelse med 1993 har halterna Irgarol i blåstången gått ned. De högsta halterna som uppmättes nu i marinan ($96 \mu\text{g/kg}$) är ungefär hälften av vad som uppmättes i marinan 1993. Dock är det endast två mätvärden från marinan som ligger på den nivån. Övriga mätvärden ligger nästan alla kring $20 \mu\text{g/kg}$, vilket är ungefär hälften av vad som uppmättes i Kanholmsfjärden 1993, vilken då användes som bakgrundsstation. De lägsta halterna uppmättes 2004 vid Fjärdgrundet i 21/7 då endast spårhalter påträffades. Att halten irgarol har gått ned sedan 1993 är antagligen en

konsekvens av att irgarol inte längre är tillåtet som antifoulingmedel på båtar med huvudsaklig fart i Östersjön. Att det trots allt finns irgarol i både vatten- och blåstångsprover kan bero på en viss kvarvarande användning av restlager av färg innehållande irgarol, och besök av båtar hemmahörande i områden där irgarol fortfarande får användas.

Vid 1993 års undersökning ingick irgarol inte bland analysparametrarna från början utan inkluderades under undersökningens gång. Vattenprover analyserades dock inte utan endast blåstång och sediment. Den metod som användes för att analysera irgarol i blåstång i denna undersökning var i stort sett samma som 1993 med den skillnaden att 1993 gjordes extraktionerna med superkritisk koldioxid. Tidigare jämförelser mellan de två extraktionsmetoderna ger dock vid handen att de ger jämförbara resultat (Peterson & Kylin 1996).

Hall m.fl. (1999) sammanfattar, på uppdrag av tillverkaren, en mängd olika studier av ekotoxiska effekter och gör en ekologisk riskbedömning av irgarol. I både marinan och naturhamnen har koncentrationen av irgarol vid något tillfälle överskridit NOEC (no effect concentration, den koncentration vid vilken ingen effekt förväntas) för någon av de negativa effekter som man studerat. Till exempel har Dahl och Blanck (1996) rapporterat ett NOEC-värde om 0,016 µg/l för fotosyntesen hos perifyton (påväxtalger). Den ekologiska riskbedömningen som Hall m.fl. (1999) genomförde baserat på befintliga data ger ett riktvärde kring 0,14 µg/l, där endast de 10 % känsligaste växtarterna i vattenmiljön skulle påverkas. Detta riktvärde överskreds i marinan minst en gång under sommaren (30/6) och halter nära riktvärdet uppmättes vid ytterligare tre tillfällen (28/4, 26/5 och 18/8). Författarna påpekar dock att bedömningen är behäftad med stora osäkerheter eftersom det är svårt att dra säkra slutsatser om vad som händer i miljön utifrån laboratorieundersökningar. Det finns också relativt få systematiska undersökningar av vilka koncentrationer irgarol som kan finnas i miljön.

En intressant aspekt är ifall det finns samverkande gifteffekter av koppar/zink och irgarol. Hall m.fl. (1999) redovisar försök där man testat olika kombinationer av koppar och irgarol där den totala toxiciteten verkar öka när man kombinerar de två. Resultaten är dock inte helt enkla att tolka, särskilt inte vid de lägsta koncentrationerna. Ytterligare en intressant aspekt är att svavelatomen i irgarol eventuellt kan innebära att irgarol under vissa vattenkemiska förhållanden skulle bli en ligand till koppar. Såvitt vi funnit har inga undersökningar av detta gjorts, eller ifall det skulle påverka den samlade toxiciteten.

4.3 Statistisk utvärdering

Eftersom undersökningen baseras på enkelprover är det svårt att genomföra någon större statistisk utvärdering av materialet. För att söka eventuella mönster som inte var uppenbara genomfördes dock en undersökning av vattenhalterna med Partial Least Squares regression (PLS). PLS är en multivariat statistisk metod som är besläktad med multipel linjär regression, men som i motsats till denna används när olika ingående parametrar samvarierar. Vid PLS-analysen erhålls bland annat figurer som påminner om de figurer som erhålls vid en vanlig principalkomponentanalys (PCA). En väsentlig skillnad är dock att i PLS-analysen är materialet uppdelat i förklarande variabler och responsvariabler (svart/trekant respektive röd/fyrkant markering i figur 5).

I Figur 5 jämförs alla mätdata för att se ifall några variabler samvarierar. Figuren visar i princip att koppar och zink samvarierar starkt positivt med irgarol, vilket ju även var

uppenbart ur Figurerna 2-4. De olika kvävefraktionerna uppvisar däremot ett något svagare positivt samband med irgarol, medan fosfat och mängden lösta salter (konduktiviteten, samt Na och Mg) uppvisar motsvarande relativt sett svagare negativa samband med irgarol.

Figur 6 visar hur de olika lokalerna förhåller sig till varandra. Inte heller i det här fallet framkom några överraskningar; hamnbassängen står i en klass för sig åt, medan bakgrundsstationen ligger så långt från denna som möjligt och övriga två mitt emellan.

5. Slutsatser

- Vid bakgrundsstationen är halterna i vatten av såväl koppar som zink mer eller mindre konstanta under hela provtagningssäsongen. Halterna koppar och zink är något högre än de som rapporterats för öppna Östersjön. Sedan tidigare finns endast få data av metallhalter från skärgårdsområdena, men de som finns ligger i samma storleksordning som de vi funnit vid bakgrundslokalen.
- Irgarolhalten vid bakgrundsstationen är också mer eller mindre konstant (spår eller ej påvisat) under hela provtagningssäsongen. Inga tidigare irgarolhalter finns att jämföra med.
- I hamnbassängen och i naturhamnen vid Säck är halterna av såväl koppar och zink som irgarol klart påverkade, sannolikt av båtaktiviteter, under sommaren.
- Koppar- och zinkhalterna i vattnet har ökat 2-6 gånger i marinan i jämförelse med 1993.
- I fjärden utanför marinan är irgarol- och zinkhalten klart förhöjd, medan kopparhalten antagligen är förhöjd i jämförelse med bakgrundsstationen under en del av provtagningssäsongen. De förhöjda halterna sammanfaller delvis med de förhöjda halterna i marinan.
- Halterna i blåstång av alla tre substanser visar koncentrationer i fallande skala marinan > naturhamnen vid Säck > fjärden utanför marinan > bakgrundsstationen.
- Enligt Naturvårdsverkets bedömningsgunder för tungmetaller i blåstång visar alla stationerna mer eller mindre avvikelser från referensvärdet för respektive metall. Dock är avvikelserna störst i marinan och minst vid bakgrundslokalen. Endast ett prov från bakgrundslokalen visade liten eller ingen avvikelse.
- De uppmätta metallhalterna i sediment är svårtolkade, antagligen p.g.a. skiftande sedimentationsförhållanden.

6. Erkännanden

Tack till ledningen för Bullandö marina för hjälp med råd och diskussioner innan undersökningen började. Kurt Haglund, Kemikalieinspektionen, bidrog med konstruktiva diskussioner, och Lars Sonesten, Institutionen för miljöanalys, SLU, hjälpte till med statistiken.

7. Referenser

- CBP (2002) Comparative biochemistry and physiology Part C 133: *Toxicology and Pharmacology*, issues 1-2, 284 pages.
- Dahl, B., Blanck, H. (1996) Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Marine Pollution Bulletin* **32**: 342-350.
- Edgren, M. (1978) Tungmetaller i Mälarens och Östersjöns sediment. Statens naturvårdsverk, PM 1018.
- Forsberg, Å., Söderlund, S., Frank, A., Petersson, L.R., Pedersén, M. (1988) Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the archipelago of Stockholm. *Environmental Pollution* **49**: 245-263.
- Grimås, U., Suarés, J.M. (1989) Metaller efter Östersjökusten. Vatten, organismer, sediment. Statens Naturvårdsverk, Rapport 3580.
- Förstner, U. (2001a) Managing contaminated sediments I. Improved chemical and biological criteria. *Journal of Soils & Sediments* **1**: 30-36.
- Förstner, U. (2001b) Managing contaminated sediments II. Integrated process studies. *Journal of Soils & Sediments* **1**: 111-116.
- Haglund, K., Pettersson, A., Peterson, M., Kylin, H., Lord, S.C., Dollenmeier, P. (2001) Seasonal distribution of the antifouling compound Irgarol[®] 1051 outside a marina in the Stockholm archipelago. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **66**: 50-58.
- Helsingforskommissionen (2003)
http://www.helcom.fi/environment2/ifs/archive/ifs2003/en_GB/tracemetals/
- Hall, Jr., L.W., Giddings, J.M., Soloman, K.R., Balcomb, R. (1999) An ecological risk assessment for the use of Irgarol 1051 as an algaecide for antifouling paints. *Critical Reviews in Toxicology* **29**: 267-437.
- Naturvårdsverket (2002)
<http://www.naturvardsverket.se/dokument/lagar/bedgrund/hav/havdok/methav.html>
- Peterson, M., Kylin, H. (1996) Metoder för bestämning av bekämpningsmedel i sediment inom miljöövervakningsprogram. Rapport till Statens naturvårdsverk, 25 sidor.
- SKB (2005) Miljöövervakningsdata från Forsmark. Arbetsmaterial från Svensk Kärnbränslehantering.
- SLV (1998) Livsmedelsverkets rapporter 1998:17. Pesticide Analytical Methods in Sweden, Part 1.
- Åkerblom, M., Thorén, L., Staffas, A. (1990). Bestämning av bekämpningsmedel i dricksvatten. *Vår Föda* **42**: 236-243.

Öhrn, T. (1995) Båtbottenfärger och den akvatiska miljön: undersökningar vid en småbåtshamn i Mälaren och en i Stockholms skärgård 1993. Kemikalieinspektionen PM 1995:8, 40 sidor.

8. Tabeller och figurer

Figur 1. Översiktsbild över provtagningspunkterna. 1. Hamnbassängen vid Bullandö marina. 2. Fjärden utanför hamnen. 3. Naturhamnen vid Säck. 4. Bakgrundsprov från Fjärdgrundet. Ur Lantmäteriets GSD, dnr 507-984720.



Tabell 1. Koordinater för provtagningspunkterna.

Station	Koordinater	
	Latitud N	Longitud O
1. Hamnbassängen vid Bullandö marina	59° 17,77'	18° 38,97'
2. Fjärden utanför hamnen	59° 17,70'	18° 39,48'
3. Naturhamnen vid Säck	59° 23,47'	18° 47,88'
4. Bakgrundsprov från Fjärdgrundet	59° 24,06'	18° 43,12'

Tabell 2. Provtagningschema för undersökningen

Provstation	Förbestämd provtagningsvecka	Vatten	Sediment	Blåstång	Extra sediment för Irgarol
	15				
Hambassängen vid Bullandö marina		X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov från Fjärdgrundet		X			
Alternativ bakgrundslokal SO Runmarö		X	Fryses och analyseras ifall vi tvingas byta bakgrundslokal		
Hambassängen vid Bullandö marina	18	X	X	X	X
Fjärden utanför hamnen		X	X	X	X
Naturhamnen vid Säck		X	X	X	X
Bakgrundsprov		X	X	X	X
Hambassängen vid Bullandö marina	21 (alt. 22)*	X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov		X			
Hambassängen vid Bullandö marina	24	X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov		X			
Hambassängen vid Bullandö marina	27	X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov		X			
Hambassängen vid Bullandö marina	30	X	X	X	X
Fjärden utanför hamnen		X	X	X	X
Naturhamnen vid Säck		X	X	X	X
Bakgrundsprov		X	X	X	X
Hambassängen vid Bullandö marina	34	X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov		X			

Provstation	Förbestämd provtagningsvecka	Vatten	Sediment	Blåstång	Extra sediment för Irgarol
Hambassängen vid Bullandö marina	37 [†]	X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov		X			
Hambassängen vid Bullandö marina	40	X			
Fjärden utanför hamnen		X			
Naturhamnen vid Säck		X			
Bakgrundsprov		X			
Hambassängen vid Bullandö marina	45	X	X	X	X
Fjärden utanför hamnen		X	X	X	X
Naturhamnen vid Säck		X	X	X	X
Bakgrundsprov		X	X	X	X
Hambassängen vid Bullandö marina	?	X	Provtagning i samband med muddring och grundsprängning		
Fjärden utanför hamnen		X	Provtagning i samband med muddring och grundsprängning		

* Provtagningen skedde vecka 22

[†] Provtagningen försköts till vecka 38 p.g.a. sjukdom och semestrar bland provtagarna

Tabell 3. Sammanfattning av analysmetoder och analysansvariga för de oorganiska parametrarna.

Analysvariabel	Metod (referens)	Mätosäkerhet* (%)	Mätområde**	Analysansvarig
pH	SS 028122-2 mod	2	3--10	Inger Olsén
Konduktivitet	SS-EN 27888-1	3	0,1--100 mS/m	Inger Olsén
Kalcium	SS-EN ISO 11885 utg 1	5	0,001--5,0 mekv/l	Marie-Louise Berglund
Magnesium	Vista Ax instrumentmanualer SS-EN ISO 11885 utg 1	5	0,001--1,0 mekv/l	Marie-Louise Berglund
Alkalinitet	Vista Ax instrumentmanualer SS-EN ISO 9963-2 utg.1 mod	4--8	0--1 mekv/l	Bodil Ottosson
Ammoniumkväve	Bran Luebbe Method No. G-176-96 för AAIII	10--35	2--100 µg/l	Bodil Ottosson
Nitrit+Nitratkväve	SIS 028133-2 mod	10--20	1--700 µg/l	Kjell Östling
Totalkväve	Bran Luebbe Method No. J-002-88B SS-EN ISO 11905 mod.	10--20	50--4000 µg/l	Kjell Östling
Fosfatfosfor	Bran Luebbe Method No. J-002-88B	8--19	1--25 µg/l	Bodil Ottosson
Totalfosfor	Bran Luebbe Method No. G-176-96 för AAIII SS 028127-2 mod	20--35	2--50 µg/l	Gunilla Warnicke
Totalt org. kol	Bran Luebbe Method No. G-176-96 för AAII SS-EN 1484 utg1	6	0,3--50 mg/l	Bodil Ottosson
Koppar i vatten	Shimadzu Instrumentmanualer GFAAS instrument Perkin-Elmer 4100 ZL.	12	0,04--20 µg/l	Roland Uhrberg
Zink i vatten	GFAAS instrument Perkin-Elmer 4100 ZL.	16	0,2--100 µg/l	Roland Uhrberg
Koppar och zink i blåstång	SS 028187 utg 1 GF-AAS			Kertu Åslund
Koppar och zink i sediment	SS 028183 GF-AAS			Kertu Åslund

* Egen beräknad mätosäkerhet med täckningsfaktor 2

** Analysbart haltområde utan spädning

Tabell 4. Oorganiska parametrar i vattenprover

Datum	Station	pH	Kond MS/m	Ca mekv/l	Mg mekv/l	Alkalinitet mekv/l	NO ₃ +NO ₂ µg/l	NH ₄ -N µg/l	tot-N µg/l	PO ₄ -P µg/l	tot-P µg/l	TOC mg/l
2004-04-07	1	8,64	706	2,91	11,1	1,167	3	20	405	2	22	5,2
	2	8,58	705	2,92	10,9	1,252	5	11	462	2	28	5,2
	3	8,52	780	3,18	12,1	1,267	3	6	349	2	18	4,6
	4	8,58	768	3,13	11,7	1,189	2	5	401	2	22	4,8
2004-04-28	1	8,74	680	2,85	10,5	1,258	3	12	345	3	13	5,6
	2	8,83	670	2,88	10,5	1,253	2	7	375	2	19	5,8
	3	8,66	785	3,17	12,0	1,303	2	7	335	2	15	5,0
	4	8,84	696	2,98	11,0	1,268	2	3	307	1	15	5,6
2004-05-26	1	8,25	724	3,02	11,1	1,284	1	9	328	3	18	5,0
	2	8,37	712	3,07	11,3	1,271	1	6	330	2	13	4,9
	3	8,27	857	3,43	13,1	1,306	2	5	290	2	13	4,3
	4	8,26	798	3,22	12,2	1,309	1	6	309	2	14	4,5
2004-06-09	1	8,14	778	3,19	11,9	1,307	2	8	359	2	15	4,5
	2	8,18	786	3,22	12,1	1,303	2	5	352	3	16	4,5
	3	8,23	872	3,41	13,1	1,333	2	7	296	2	18	4,0
	4	8,17	817	3,26	12,4	1,312	2	7	329	1	17	4,5
2004-06-30	1	8,08	831	3,42	13,0	1,341	3	5	316	2	19	5,5
	2	8,22	810	3,30	12,4	1,313	1	6	316	8	29	5,1
	3	8,30	888	3,52	13,4	1,349	1	4	386	2	16	4,6
	4	8,22	856	3,44	13,0	1,328	1	6	698	2	17	4,8
2004-07-21	1	8,12	829	3,31	12,4	1,341	5	9	821	4	28	4,0
	2	8,12	806	3,35	12,6	1,317	4	8	367	3	19	3,7
	3	8,34	896	3,50	13,5	1,358	5	10	351	3	18	3,6
	4	8,15	838	3,59	13,6	1,315	4	9	423	3	23	3,6
2004-08-18	1	8,30	825	3,31	13,1	1,332	2	14	350	6	20	3,8
	2	8,31	816	3,41	13,1	1,329	2	9	371	4	20	3,9
	3	8,35	910	3,67	14,5	1,347	2	32	423	5	25	3,7
	4	8,46	888	3,58	14,1	1,343	3	8	395	3	18	3,4

Datum	Station	pH	Kond MS/m	Ca mekv/l	Mg mekv/l	Alkalinitet mekv/l	NO ₃ +NO ₂ µg/l	NH ₄ -N µg/l	tot-N µg/l	PO ₄ -P µg/l	tot-P µg/l	TOC mg/l
2004-09-16	1	7,90	912	3,51	13,8	1,366	1	6	210	7	50	5,1
	2	7,91	930	3,53	13,9	1,379	3	6	231	8	33	5,0
	3	7,83	937	3,60	14,2	1,339	3	11	259	5	30	5,2
	4	7,91	936	3,62	14,1	1,382	2	4	303	6	23	5,0
2004-09-28	1	7,95	898	3,48	13,7	1,355	2	4	293	5	23	4,4
	2	7,98	882	3,42	13,4	1,351	3	4	286	6	22	4,2
	3	7,96	958	3,65	14,4	1,403	2	12	258	9	28	4,1
	4	7,99	948	3,62	14,2	1,389	2	4	256	9	18	4,0
2004-11-02	1	7,97	906	3,53	13,8	1,377	1	6	253	7	20	4,5
	2	8,05	910	3,59	14,0	1,380	1	5	258	7	22	4,3
	3	7,91	959	3,73	14,5	1,419	1	6	235	9	41	4,4
	4	8,03	918	3,57	13,9	1,381	3	4	283	9	22	4,4

- 1: Hamnbassängen vid Bullandö marina
- 2: Fjärden utanför hamnen
- 3: Naturhamnen vid Säck
- 4: Bakgrundsprov från Fjärdgrundet

Tabell 5A. Koppar och zink i vatten.

Datum	Station	Cu		Zn	
		µg/l	nmol/l	µg/l	nmol/l
2004-04-07	1	1,52	23,9	2,73	41,7
	2	1,51	23,8	4,37	66,8
	3	1,08	17,0	1,18	18,0
	4	1,33	20,9	2,01	30,7
2004-04-28	1	1,94	30,5	3,72	56,9
	2	1,75	27,5	4,70	71,9
	3	2,35	37,0	2,38	36,4
	4	1,13	17,8	0,90	13,8
2004-05-26	1	1,71	26,9	4,07	62,2
	2	1,41	22,2	1,09	16,7
	3	0,85	13,4	0,81	12,4
	4	0,95	14,9	0,64	9,8
2004-06-09	1	2,30	36,2	6,97	107
	2	1,15	18,1	1,45	22,2
	3	0,86	13,5	0,65	9,9
	4	1,17	18,4	1,12	17,1
2004-06-30	1	3,49	54,9	14,6	223
	2	1,39	21,9	1,94	29,7
	3	0,73	11,5	1,27	19,4
	4	0,72	11,3	0,97	14,8
2004-07-21	1	2,33	36,7	11,4	174
	2	1,11	17,5	1,06	16,2
	3	1,84	29,0	3,27	50,0
	4	1,26	19,8	1,82	27,8
2004-08-18	1	6,62	104	20,0	306
	2	1,95	30,7	3,32	50,8
	3	5,75	90,5	11,8	180
	4	1,74	27,4	2,19	33,5
2004-09-16	1	1,89	29,7	12,4	190
	2	2,06	32,4	7,26	111
	3	1,57	24,7	4,10	62,7
	4	0,95	14,9	1,05	16,1
2004-09-28	1	1,72	27,1	4,50	68,8
	2	1,30	20,5	2,54	38,8
	3	0,78	12,3	1,01	15,4
	4	0,65	10,2	0,84	12,8
2004-11-02	1	1,82	28,6	6,97	107
	2	1,40	22,0	5,77	88,2
	3	0,83	13,1	1,68	25,7
	4	0,90	14,2	1,59	24,3

- 1: Hamnbassängen vid Bullandö marina
- 2: Fjärden utanför hamnen
- 3: Naturhamnen vid Säck
- 4: Bakgrundsprov från Fjärdgrundet

Tabell 5B. Jämförelse av koppar- och zinkhalterna i vatten i hamnbassängen och fjärden utanför marinan åren 1993 och 2004.

	Hamnbassängen			Fjärden utanför marinan		
	1993	2004	2004/1993	1993	2004	2004/1993
Cu (µg/l)						
Högsta	3,00	6,62	2,21	1,05	2,06	1,96
Lägsta	0,69	1,52	2,20	0,83	1,11	1,34
Zn (µg/l)						
Högsta	3,1	20,00	6,45	1,9	7,26	3,82
Lägsta	1,9	2,73	1,44	0,8	1,06	1,32

Tabell 6A. Koppar och zink i sediment och blåstång (mg/kg torrsvikt).

Datum	Station	Sediment		Blåstång	
		Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg
2004-04-28	1	21	35	10,1	463
	2	35	65	5,4	202
	3	63	131	3,9	148
	4	31	30	4,6	156
2004-07-21	1	37	60	6,4	602
	2	45	121	3,1	175
	3	68	283	3,0	92
	4	57	148	2,0	65
2004-11-02	1	18	45	9,3	799
	2	86	99	4,1	175
	3	65	177	4,6	187
	4	57	115	3,0	92

Tabell 6B. Klassning av halterna av koppar och zink i sediment och blåstång enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder. Klass 1 innebär ingen eller obetydlig avvikelser från vad som bedöms vara normalvärdet, klass 2 innebär en liten avvikelser, klass 3 en tydlig avvikelser, klass 4 stor avvikelser och klass 5 en mycket stor avvikelser från normalvärdet.

Datum	Station	Sediment		Blåstång	
		Cu	Zn	Cu	Zn
2004-04-28	1	2	1	5	5
	2	3	1	3	4
	3	4	3	3	3
	4	3	1	3	4
2004-07-21	1	3	1	4	5
	2	3	2	2	4
	3	4	4	2	3
	4	4	3	1	2
2004-11-02	1	2	1	5	5
	2	5	2	3	4
	3	4	3	3	4
	4	4	2	2	3

- 1: Hamnbassängen vid Bullandö marina
- 2: Fjärden utanför hamnen
- 3: Naturhamnen vid Säck
- 4: Bakgrundsprov från Fjärdgrundet

Tabell 6C. Halter av koppar och zink i sediment normaliserat mot halten totalt organiskt kol (mg/g TOC).

Datum	Station	TOC % av torrsvikt	Cu mg/g	Zn mg/g
28.04.2004	1	0,81	26,1	43,7
	2	2,57	13,6	25,3
	3	7,99	7,9	16,4
	4	4,84	6,4	6,2
21.07.2004	1	2,27	16,5	26,5
	2	5,18	8,7	23,4
	3	9,24	7,4	30,6
	4	4,31	13,3	34,2
02.11.2004	1	2,03	8,7	22,1
	2	5,95	14,4	16,7
	3	8,69	7,5	20,4
	4	5,57	10,2	20,6

1: Hamnbassängen vid Bullandö marina

2: Fjärden utanför hamnen

3: Naturhamnen vid Säck

4: Bakgrundsprov från Fjärdgrundet

Tabell 7. Irgarol i vattnet

Datum	Station	Koncentration µg/l	Mätosäkerhet µg/l	Detektionsgräns µg/l
2004-04-07	1	spår*		0,005
	2	ep [†]		0,005
	3	ep		0,005
	4	ep		0,005
2004-04-28	1	0,11	0,04	0,005
	2	spår		0,003
	3	spår		0,003
	4	ep		0,003
2004-05-26	1	0,12	0,04	0,005
	2	spår		0,005
	3	0,017	0,006	0,005
	4	ep		0,005
2004-06-09	1	0,02	0,007	0,005
	2	0,011	0,004	0,005
	3	0,014	0,005	0,005
	4	ep		0,004
2004-06-30	1	0,17	0,06	0,005
	2	spår		0,005
	3	0,014	0,005	0,005
	4	ep		0,004
2004-07-21	1	0,094	0,03	0,003
	2	spår		0,003
	3	0,032	0,01	0,003
	4	spår		0,003
2004-08-18	1	0,11	0,04	0,003
	2	0,014	0,005	0,003
	3	0,042	0,01	0,003
	4	ep		0,003
2004-09-16	1	0,044	0,01	0,003
	2	spår		0,003
	3	spår		0,003
	4	spår		0,003
2004-09-28	1	0,018	0,006	0,003
	2	spår		0,003
	3	ep		0,004
	4	ep		0,003
2004-11-02	1	spår		0,002
	2	spår		0,002
	3	spår		0,002
	4	spår		0,002

* Betyder att halten är över detektionsgränsen men under kvantifieringsgränsen, vanligtvis 3 gånger detektionsgränsen.

[†] Betyder ej påvisat, d.v.s. halten är under detektionsgränsen.

1: Hamnbassängen vid Bullandö marina, 2: Fjärden utanför hamnen, 3: Naturhamnen vid Säck, 4: Bakgrundsprov från Fjärdgrundet

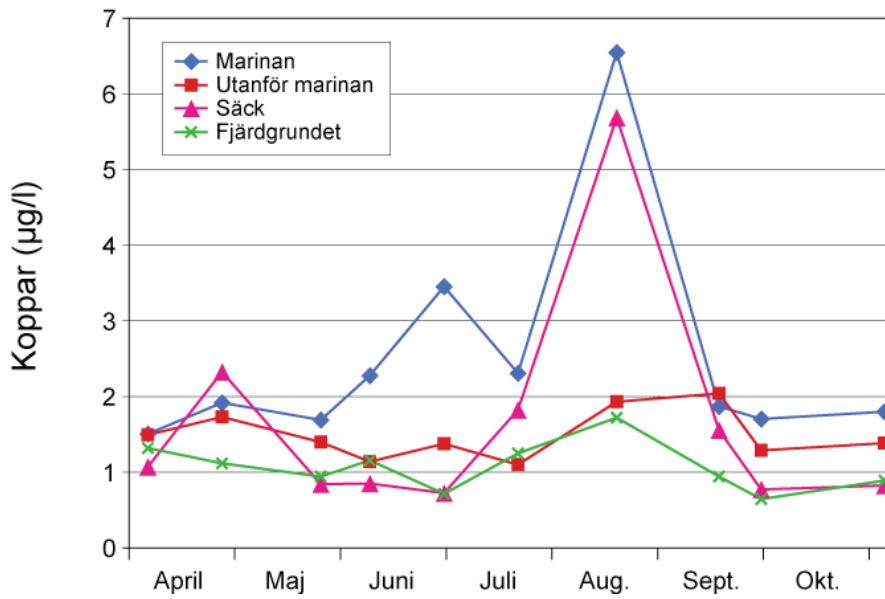
Tabell 8. Irgarol i blåstång ($\mu\text{g}/\text{kg}$ torrsvikt). Detektionsgränsen var $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$. Eftersom irgarol inte övervakas rutinmässigt i något miljöövervakningsprogram finns inga långa mätserier att basera beräkningen av mätosäkerheten på. För att få en uppfattning om mätosäkerheten gjordes tillsatsförsök vid två olika halter ($n = 3$). Dessa ger vid handen att mätosäkerheten är c:a 30 % vid kvantifieringsgränsen och c:a 10 % vid de högsta uppmätta halterna.

Datum	Station	Halt $\mu\text{g}/\text{kg}$
2004-04-28	1	41
	2	22
	3	12
	4	24
2004-07-21	1	14
	2	16
	3	14
	4	spår*
2004-11-02	1	96
	2	24
	3	24
	4	17

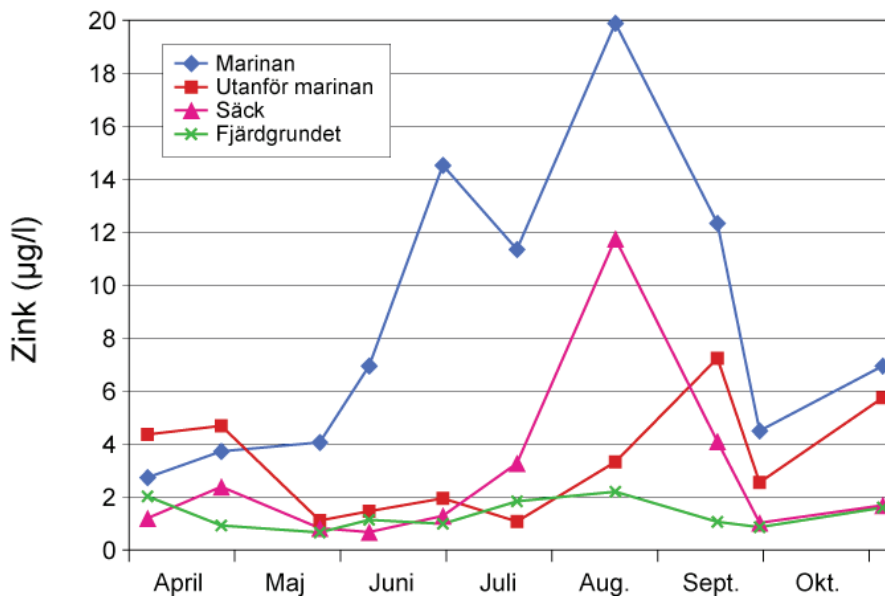
* $0,5 \mu\text{g}/\text{kg} < \text{spår} < 2 \mu\text{g}/\text{kg}$

- 1: Hamnbassängen vid Bullandö marina
- 2: Fjärden utanför hamnen
- 3: Naturhamnen vid Säck
- 4: Bakgrundsprov från Fjärdgrundet

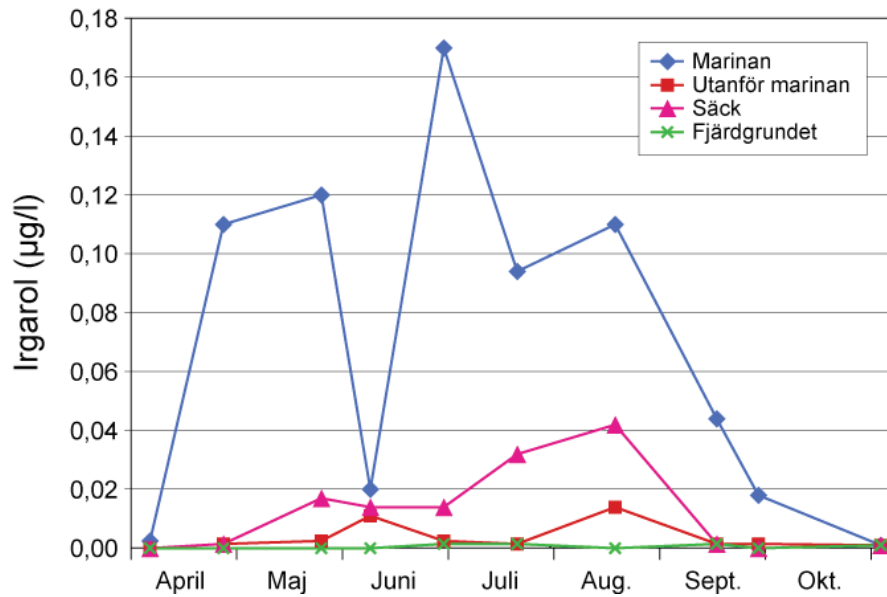
Figur 2. Koncentrationen koppar i vatten från de olika stationerna under provtagningsäsongen.



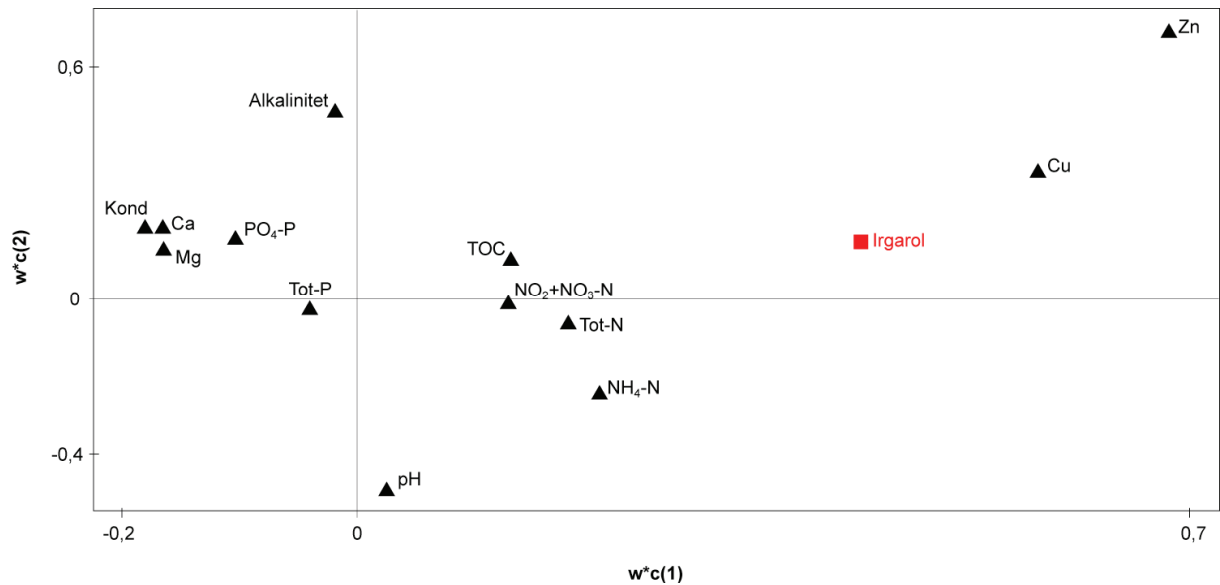
Figur 3. Koncentrationen zink i vatten från de olika stationerna under provtagningsäsongen.



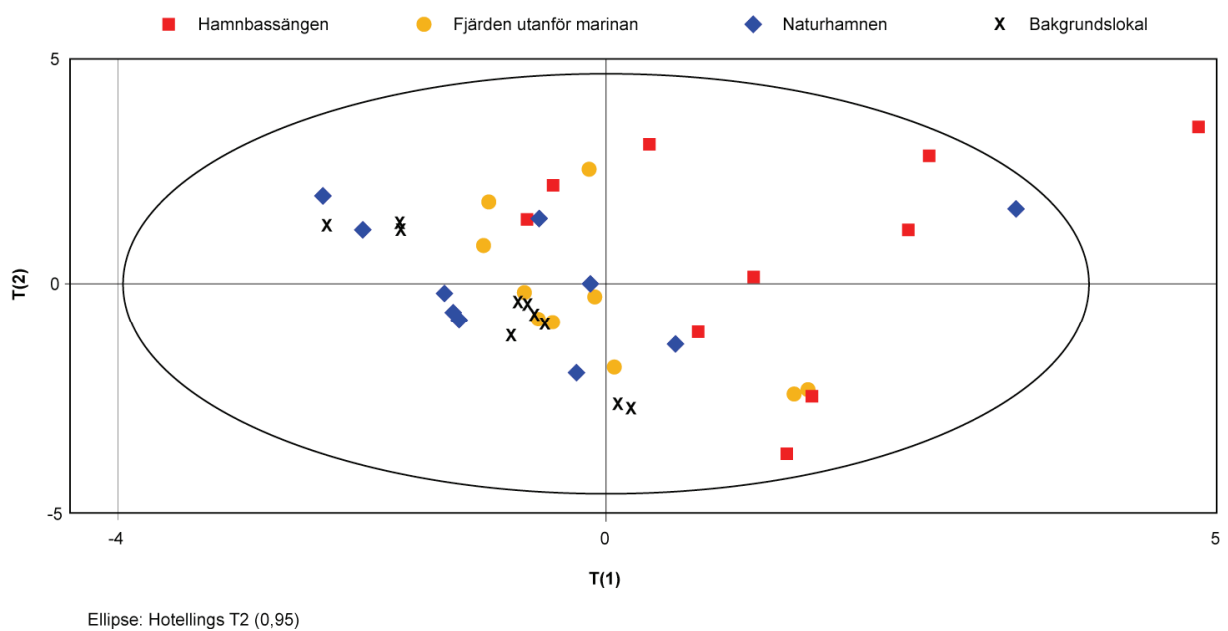
Figur 4. Koncentrationen irgarol i vatten från de olika provtagningsstationerna under säsongen. För att kunna konstruera diagrammet sattes halter som rapporterats som ”spår” till dubbla detektionsgränsen, medan ”ej påvisat” sattes till 0.



Figur 5. Partial Least Squares (PLS) undersökning av ifall några mätvariabler i vattenproverna samvarierar. I detta fall samvarierar koppar, zink och irgarol mer med varandra än med övriga mätvariabler. Det måste därför vara något annat än den allmänna vattenkemin som styr halterna av dessa föroreningar, t.ex. båtaktiviteterna. I det här exemplet har irgarol använts som responsvariabel för att spåra samband med övriga parametrar som används som förklarande variabler. Motsvarande bild fås om man använder koppar eller zink som responsvariabel.



Figur 6. Jämförelse av de fyra provtagningsstationerna med avseende på den vattenkemiska sammansättningen enligt Figur 5.



9. Bilagor

Analysprotokoll från MeAna

Uppdragsgivare: Inst för miljöanalys SLU		Rapportmottagare: Christian Demandt	
Utskriftsdatum: 051006	Analysdatum: 051005-06	Ankomstdatum: 051004	
Provets art:	Vatten		
Provet taget f.o.m:	Ingen uppgift	t.o.m:	Av: Ingen uppgift
Provtagningsplats:	Ingen uppgift		
Analysmetod:	GFAAS instrument Perkin-Elmer 4100 ZL. Multipelinjektion 3 x 30µl.		
Prov Nr	Cu µg/l	Prov Nr	Cu µg/l
Kemi 1	1.52	Kemi 27	1.95
Kemi 2	1.51	Kemi 28	5,75+-0,07
Kemi 3	1.08	Kemi 29	1.74
Kemi 4	1.33	Kemi 30	1.89
Kemi 5	1.76	Kemi 31	2,06+-0,06
Kemi 6	1.94	Kemi 32	1.57
Kemi 7	1.75	Kemi 33	0.95
Kemi 8	2.35	Kemi 34	1.72
Kemi 9	1.13	Kemi 35	1.30
Kemi 10	1.71	Kemi 36	0.78
Kemi 11	1.41	Kemi 37	0.65
Kemi 12	0.85	Kemi 38	1.82
Kemi 13	0,95+-0,02	Kemi 39	1.40
Kemi 14	2.30	Kemi 40	0.83
Kemi 15	1,15+-0,02	Kemi 41	0.90
Kemi 16	0.86		
Kemi 17	1.17	SLRS-4	1,78+-0,04 n=5
Kemi 18	3.49		
Kemi 19	1.39		
Kemi 24	1.84		
Kemi 25	1.26		
Kemi 26	6,62+-0,01		
Kommentarer/Upplýsingar: SLRS-4 certifierad halt Cu=1,81+-0,08 µg/l Stand add +1 ppb Cu till prov nr 3 gav 2,02 µg/l provet spätt 1,9-2,0 med standard. Korrekt värde borde då vara 1+1,03=2,03 µg/l n=antal analyser			
Mätosäkerhet: Angiven osäkerhet baseras på dubbelanalys, från två olika provkoppar.			
Roland Uhrberg , Analysansvarig			

Uppdragsgivare Inst för miljöanalys SLU		Rapportmottagare: Christian Demandt	
Rapportdatum 051010	Analysdatum: 051006; 10	Ankomstdatum: 051004	
Provets art:	Vatten		
Provet taget f.o.m:	Ingen uppgift	t.o.m:	Av: Ingen uppgift
Provtagningsplats:	Ingen uppgift		
Analysmetod:	GFAAS instrument Perkin-Elmer 4100 ZL.		
Prov Nr	Zn µg/l	Prov Nr	Zn µg/l
Kemi 1	2.73	Kemi 27	3,32+-0,10
Kemi 2	4,37+-0,20	Kemi 28	11,8+-0,2
Kemi 3	1.18	Kemi 29	2.19
Kemi 4	2.01	Kemi 30	12,4+-0,05
Kemi 5	3.48	Kemi 31	7.26
Kemi 6	3.72	Kemi 32	4,10+-0,03
Kemi 7	4,70+-0,01	Kemi 33	1.05
Kemi 8	2.38	Kemi 34	4,50+-0,03
Kemi 9	0.90	Kemi 35	2.54
Kemi 10	4,07+-0,12	Kemi 36	1.01
Kemi 11	1.09	Kemi 37	0,84+-0,06
Kemi 12	0,81+-0,03	Kemi 38	6,97+-0,20
Kemi 13	0.64	Kemi 39	5,77+-0,27
Kemi 14	6,97+-0,20	Kemi 40	1.68
Kemi 15	1.45	Kemi 41	1.59
Kemi 16	0,65+-0,02		
Kemi 17	1.12	SLRS-4	0,93+-0,07 n=10
Kemi 18	14,6+-0,2		
Kemi 19	1.94		
Kemi 24	3.27		
Kemi 25	1.82		
Kemi 26	20,0+-0,5		
Kommentarer/Upplysningar:	SLRS-4 certifierad halt Zn=0,93+-0,10 µg/l n=antal analyser		
Mätosäkerhet	Angiven osäkerhet baseras på dubbelanalys, från två olika provkoppar.		
Roland Uhrberg , Analysansvarig			



KEMIKALIEINSPEKTIONEN • Box 2 • 172 13 SUNDBYBERG
TEL 08 519 41 100 • FAX 08 735 76 98 • www.kemi.se • e-post kemi@kemi.se