

SWECO Environment Screening Report
2009:1

Screening i Norra Östersjöns
vattendistrikt av
vattendirektivets 33
prioriterade ämnen

På uppdrag av

Vattenmyndigheten i Norra Östersjöns
vattendistrikt, Länsstyrelsen i Västmanlands län

Innehåll

Innehåll	3
Sammanfattning	4
Summary	6
1 Introduktion	8
1.1 Bakgrund	8
1.2 Syfte	8
2 Vattendirektivet och dess prioriterade ämnen	9
3 Metoder	11
3.1 Provtagningspunkter	11
3.2 Provtagningsmetoder	13
3.3 Analysmetoder	14
3.3.1 Extraktion och analys	14
3.3.2 Kvalitetssäkringsrutiner för analys	16
4 Resultat	17
4.1 Statistisk sammanställning	17
4.2 Geografisk fördelning	21
5 Diskussion	26
5.1 Påträffade prioriterade ämnen	26
5.2 Nivåer av prioriterade ämnen	29
5.3 Geografisk fördelning	32
6 Rekommendationer	33
7 Referenser	34

Bilagor

Bilaga 1 Översiktskarta provtagningslokaler
Bilaga 2 Uppmätta halter metaller
Bilaga 3 Uppmätta halter mono-, di- och tributyltenn
Bilaga 4 Ämnen påvisade i enstaka prover
Bilaga 5 Kartor redovisande kvoten mellan uppmätta halter och MAC-EQS för metaller
Bilaga 6 Kartor redovisande kvoten mellan uppmätta halter och AA-EQS för metaller
Bilaga 7 Kartor redovisande kvoten mellan uppmätta halter och MAC-EQS samt AA-EQS för tributyltenn
Bilaga 8 Kartor redovisande kvoten mellan uppmätta halter och PNEC för mono- och dibutyltenn

Sammanfattning

SWECO Environment har fått i uppdrag av Vattenmyndigheten i Norra Östersjöns vattendistrikt, Länsstyrelsen i Västmanlands län att genomföra en screeningundersökning av vattendirektivets prioriterade. Syftena med projektet var att:

- konstatera om och i vilken omfattning vattendirektivets prioriterade ämnen förekommer i limniska ytvatten i Norra Östersjöns vattendistrikt
- utvärdera om några prioriterade ämnen förekommer i halter som överstiger miljö kvalitetsnormer
- utvärdera om det finns geografiska skillnader i Norra Östersjöns vattendistrikt med avseende på uppmätta halter av de prioriterade ämnena.

Undersökningen omfattade provtagning vid 50 limniska lokaler som representerade regionala bakgrundsområden samt områden som var påverkade av industri och/eller tätorter. Provtagningen genomfördes i mitten av oktober och följde en i förväg fastställd provtagningsplan där även rutiner för kvalitetssäkring ingick.

Alla 33 prioriterade ämnen ingick i undersökningen samt monobutyltenn och dibutyltenn.

Resultat

Trots de låga rapporteringsgränserna (alltid < AA-EQS förutom TBT) påträffades många ämnen inte i något prov:

- Bromerade difenyletrar
- Nonylfenoler
- Klorerade organiska ämnen (kloralkaner, hexaklorbensen, hexaklorbutadien, hexaklorcyklohexan, pentaklorbensen, pentaklorfenol, triklorbensener)
- Flyktiga organiska ämnen (bensen, 1,2-dikloretan)
- Vissa polyaromatiska kolväten
- Pesticider (alaklor, atrazin, klorfenvinfos, klorpyrifos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazin, trifluralin)

De ämnen som påträffades i enstaka prov var:

- Triklormetan
- DEHP
- Benso(b)fluoranten och indeno(1,2,3-cd)pyren)
- Diuron

Tributyltenn förekom i vatten från fem provtagningspunkter. Dock bör det noteras att rapporteringsgränsen för tributyltenn ligger över MAC-EQS och långt över AA-EQS. De ämnen som ofta förekom över rapporteringsgränsen var:

- Metaller (bly, nickel, kadmium och kvicksilver)
- monobutyltenn och dibutyltenn

Följande rangordning kan göras vad gäller de ämnen som är mest förhöjda i förhållande till miljökvalitetsnormerna (AA-EQS och MAC-EQS) i Norra Östersjöns vattendistrikt:

- 1) TBT
- 2) Kadmium
- 3) Nickel
- 4) PAH
- 5) DEHP

Nonylfenol påträffades inte i förekommande screening vilket skiljer sig mot tidigare screeningar där nonylfenol varit det största problemämnet. En screening av vattendirektivsämnen som genomfördes parallellt med denna visade att båda nonylfenol och TBT nästan inte påträffas över LOQ i svenska ytvatten efter september/oktober. Troligtvis hade både nonylfenol och TBT påträffats i högre grad i denna studie om mätningarna hade genomförts tidigare under året.

För de flesta ämnen fanns ingen tydlig geografisk trend. De påtagligaste undantagen var kadmium som förekom i förhöjda halter i den västra delen av Norra östersjöns vattendistrikt samt Nickel som förekom i något förhöjda halter i den östra delen kring Mälaren. För kadmium kan detta *möjligtvis* förklaras av deposition och utlakning från skogsjordar medan förklaringen för Nickel kan vara att dagvatten är en viktig källa till ytvatten.

Summary

SWECO Environment has had the assignment from the Northern Baltic river basin district administration, regional county board of Västmanland to measure the occurrence of Water Framework Directive Priority Substances in limnic surface waters in the Northern Baltic river basin district. The main objective was to assess which of the priority substances that is of the highest concern in the Northern Baltic river basin district and whether there are regional differences in the levels of these substances within the river basin district.

The screening involved sampling at 50 sampling points all over the river basin district. The sampling points were situated in relatively unaffected areas, as well as close to point sources and in the vicinity of urban areas. Sampling was done in the middle of October following a pre-defined detailed sampling and sample handling procedure.

All 33 priority substances were analysed as well as monobutyltin and dibutyltin.

Results

Despite low LOQs (below AA-EQS for all substances except TBT), many priority substances always occurred below the limit of quantification (LOQ):

- PBDE
- Nonylphenol
- Non volatile chlorinated organic substances (chloroalkanes, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, hexachlorocyclohexane, pentachlorobenzene, pentachlorophenol and trichlorobenzene).
- Volatile organic substances (benzene, 1,2-dichloroethane)
- Some PAHs
- Most pesticides (alachlor, atrazine, chlorfenvinfos, chlorpyrifos, diuron, endosulfane, isoproturon, simazine, trifluralin)

Some substances occurred intermittently above LOQ:

- Trichloromethane
- DEHP
- Benzo(b)fluorantene and indeno(1,2,3-cd)pyrene
- Diuron

TBT occurred above LOQ at 5 sampling locations while all metals (lead, nickel, cadmium and mercury) occurred very frequently. Monobutyltin and dibutyltin were also common in many water samples.

AA-EQS values were exceeded at 7 of 50 sampling points for the following substances:

- 1) TBT (5 sampling points)
- 2) cadmium (1 sampling point)
- 3) DEHP (1 sampling point)
- 4) Indeno(1,2,3-cd)pyrene (1 sampling point)

Nonylphenol was never encountered in this study which separates it from earlier national screening studies of priority substances where nonylphenol has been found to be the most problematic substance. A screening study of priority substances that occurred in parallel to the present one, demonstrated that both TBT and nonylphenol were mainly below LOQ after September/October all over Sweden. Nonylphenol and TBT would probably have been found much more frequently if the sampling had been done earlier in the year.

There was no clear geographical pattern in the occurrence of most priority substances. The exception was mainly cadmium that occurred at elevated levels only in the western part of the river basin district and possibly Nickel which only occurred at elevated levels in the eastern part. These patterns *may* be explained by deposition and leaching from forest soil for cadmium and urban storm water being an important source of Nickel.

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

Huvudmålsättningen i svensk vattenförvaltning är att samtliga vattenförekomster skall uppnå god vattenstatus senast år 2015, vilket styrs av vattenförvaltningsförordningen. Inriktningen på det svenska vattenarbetet bestäms också av det arbete som pågått i Sverige sedan 1999 genom de svenska miljökvalitetsmålen, där en långsiktig bärkraftig vattenförvaltning ingår.

I begreppet god status ingår att vattenförekomster skall uppnå en viss kemisk status vilket bl.a. definieras av att ett antal ämnen (prioriterade och särskilt förorenande) inte skall överskrida i förväg definierade miljökvalitetsnormer.

En viktig del av arbetet med att klassificera den (kemiska) vattenstatusen är miljöövervakningen som syftar till att beskriva tillståndet i ytvatten, följa tillståndet samt kontrollera åtgärdseffekter. Som ett led i arbetet med att klassificera vattenstatusen för ytvatten har Norra Östersjöns vattendistrikt¹ beslutat att genomföra en screeningundersökning inom miljöövervakningen av vattendirektivets 33 prioriterade ämnen i 50 provpunkter i sjöar och vattendrag. SWECO Environment har fått i uppdrag att genomföra screeningen

1.2 Syfte

För att underlätta och fokusera utvärderingen fastställdes några tydliga mål:

- Att konstatera om och i vilken omfattning vattendirektivets prioriterade ämnen förekommer i limniska ytvatten i Norra Östersjöns vattendistrikt
- Att utvärdera om några prioriterade ämnen förekommer i sådana halter att det kan utgöra ett problem i Norra Östersjöns vattendistrikt (definierat som att miljökvalitetsnormer överstigs)
- Att utvärdera om det finns geografiska skillnader i Norra Östersjöns vattendistrikt med avseende på uppmätta halter av de prioriterade ämnena.

¹ Norra Östersjöns vattendistrikt omfattar hela eller delar av Stockholms, Uppsala, Södermanlands, Örebro, Västmanlands, Östergötlands och Dalarnas län. Mer i *detalj* så omfattar Norra Östersjöns vattendistrikt huvudavrinningsområdena från och med Tämnrån till och med Kilaån, mellanliggande kustområden, samt områden mellan Bottenhavets och Norra Östersjöns vattendistrikt som dränerar direkt till Lövstabukten eller Karlsholmsfjärden, liksom områden mellan Norra Östersjöns och Södra Östersjöns vattendistrikt som dränerar direkt till Stadsfjärden, Mellanfjärden, Sjösafjärden, Örsbaken, Aspafjärden, Ålöfjärden eller Furöområdet.

2 Vattendirektivet och dess prioriterade ämnen

Ramdirektivet för vatten är ett EU-direktiv som förbinder medlemsstaterna att senast 2015 se till att alla vattenförekomster (ytvatten, vatten i övergångszon, kustvatten och grundvatten) är av god kvalitativ och kvantitativ status.

God status för ytvatten är indelat i två delar, god ekologisk status och god kemisk status. God kemisk status innebär att en vattenförekomst inte får ha högre halter av vissa farliga ämnen än vad som gäller enligt vattendirektivet. Syftet är att länderna skall vidta åtgärder för att förhindra att vatten blir förorenade med enskilda eller grupper av förorenande ämnen som innebär en miljö- och/eller hälsorisk i vattenmiljön.

En förteckning över 33 prioriterade ämnen eller ämnesgrupper, varav 11 identifierats som prioriterade farliga ämnen, blev klar i november 2001 efter gemensamt beslut av länderna. Förteckningen skall ses över vart fjärde år. För de prioriterade ämnena på listan är målet att utsläppen skall minska och för de prioriterade farliga ämnena att de efter hand skall fasas ut och tillförseln till vattenmiljön helt upphöra, dock inom loppet av högst 20 år.

Miljökvalitetsnormer (eng. Environmental Quality Standards, EQS) har fastställts för alla de prioriterade ämnena (Direktiv 2008/105/EG). Miljökvalitetsnormen är en koncentration av ett ämne (eller grupp av ämnen) som för att skydda människors hälsa och miljön, inte bör överskridas. Miljökvalitetsnormerna skiljer sig åt för inlandsvatten och andra vatten. Det finns dessutom två *typer* av miljökvalitetsnormer för de prioriterade ämnena:

1. AA-EQS – den genomsnittliga koncentrationen av det aktuella ämnet beräknat under ett år. Syftet med denna typ av miljökvalitetsnorm är att säkerställa den långsiktiga kvaliteten i den akvatiska miljön
2. MAC-EQS – den högsta tillåtna koncentrationen av det aktuella ämnet. Syftet med denna miljökvalitetsnorm är att begränsa utsläppstoppar av prioriterade ämnen.

Medlemsländerna måste säkerställa miljökvalitetsnormerna följs. De måste också kontrollera och övervaka så att halterna i sediment och i vattenlevande organismer inte ökar.

De prioriterade ämnen presenteras översiktligt i tabell 2.1 nedan. Informationen baseras på Loh and Ovuka (2005) sam Økland et al. (2005).

Tabell 2.1 Kortfattad fysiokemisk och administrativ information om prioriterade ämnen.

CAS-nr	Namn	Användningsområde eller föroreningskällor	Nationell föreskrift	Log Kow	Vattenlöslighet (mg/l)
15972-60-8	Alaklor	Pesticid	Ingen tillåten användning sedan 1978	3.7	18.07 (25° C)
120-12-7	Antracen	Ofullständig förbränning		4.20 - 4.63	0.032 - 0.085 (20° C)
1912-24-9	Atrazin	Pesticid	Förbjuden sedan 1989	2.2 - 2.5	33 - 70
71-43-2	Bensen	Förbränning; och petroleum produkter	Restriktioner för användning	2.13	1800 (25° C)
32534-81-9	PentaBDE	Flamskyddsmedel	Utfasas, förbjuden sedan augusti 2004	5.03 - 8.09	< 0,01 (20C)
7440-43-9	Kadmium, Cd	Mångtaltig	Restriktioner för användning	-	Olöslig (vissa föreningar är lösliga)
85535-84-8	C10-13-kloralkaner	smörjmedel; skärvätska	Utfasas	4.39 - 8.69	Olöslig i praktiken
470-90-6	Klorfeninfos	Pesticid	Ingen tillåten användning sedan 2001	4.15	3.022 (25° C)
2921-88-2	Klorpyrifos	Pesticid	Restriktioner för användning	4.66	0.357 (25° C)
107-06-2	1,2-Diklorethan	Lösningsmedel	Restriktioner för användning	1.48	8690
1975-09-02	Diklormetan	Lösningsmedel i medicinska industrier	Förbjuden	1.3 (beräknat)	13700 (20° C)
117-81-7	Di(2-etylhexyl)ftalat	Mjukgöringsmedel	1999: ej tillåten i barnleksaker	4.88 - 7.6	0.3 - 0.4, lägre i saltvatten. DEHP adsorberar till partiklar i vatten
330-54-1	Diuron	Pesticid	Förbjuden sedan 1993	2.67	36.4 (25° C)
115-29-7, 959-98-8	Endosulfan	Pesticid	Förbjuden sedan 1996	3.5	0.32 - 0.52
206-44-0	Fluoranten	Ofullständig förbränning		4.7	0.265 (20° C)
118-74-1	Hexaklorbensen, HCB	Biocid; unintended formation	Ingen medveten användning sedan 1980	3.03 - 6.92	0.005 - 0.006
87-68-3	Hexaklorbutadien, HCBd	Kemikalie i industri	Inga restriktioner	3.74 - 4.78	2 - 4
608-73-1	Hexaklorcyklohexan, HCHs	Pesticid	Förbjuden	3.8 / 3.78 / 4.14*	2 (28° C) / 0.2 (25° C) / 31.4 (25° C)*
34123-59-6	Isoproturon	Pesticid	Restriktioner för användning	2.84	143.8
7439-92-1	Bly, Pb	Mångtaltig	Utfasas	-	Olöslig (vissa föreningar kan vara lösliga)
7439-97-6	Kvicksilver, Hg	Mångtaltig	Utfasas	-	Olöslig till 0,0639
91-20-3	Naftalen	Ofullständig förbränning		3.01 - 3.7	30 (20° C)
7440-02-0	Nickel, Ni	Mångtaltig		-	Olöslig (vissa föreningar kan vara lösliga)
25154-52-3, 104-40-5	Nonylfenol, 4-n-nonylfenol	Kemikalie i industri	Utfasas	4.2 - 4.7	3 - 11(pH beroende)
1806-26-4, 140-66-9	Oktylfenol, 4-tert-oktylfenol	Kemikalie i industri	Ingen restriktion	5.28 (4-tert)	5 (25° C)
608-93-5	Pentaklorbensen	Okänt användningsområde		4.8 - 5.18	0.56 (20° C)
87-86-5	Pentaklorfenol, PCP	Pesticid	Förbjuden sedan 1978	3.32	14
50-32-8	Benso(a)pyren	Ofullständig förbränning			0.0016 - 0.0038 (25° C)
205-99-2	Benso(b)fluoranten, Benso(k)fluoranten	Ofullständig förbränning			
191-24-2	Benso(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	Ofullständig förbränning			
122-34-9	Simazin	Pesticid	Förbjuden sedan 1995	2.4	5 - 6.2
688-73-3	Tributylenn, TBT	Båtfärg	1993: alla fartyg under 25 m; ingen användning sedan 2003	3.19 - 3.84	0.1%
12002-48-1	Triklorbensen	Kemikalie i industri	Ingen medveten användning sedan 1998	3.93 - 4.2	48 - 100
67-66-3	Triklormetan (kloroform)	Lösningsmedel	Restriktioner för användning	1.97	7500 - 9300
1582-09-8	Trifluralin	Pesticid	Förbjuden sedan 1990	5.31	<1 till 0.184 (20° C)

3 Metoder

3.1 Provtagningspunkter

Den genomförda screeningundersökningen omfattar provtagning vid 50 (limniska) lokaler i Norra Östersjöns vattendistrikt. Lokalerna representerar olika typer av miljöer från bakgrundslokaler till lokaler påverkade av industri eller tätorter. Provpunkternas läge visas i bilaga 1.

Bilder från några av provtagningspunkterna visas i figur 3.1.



Figur 3.1 Bilder från provtagningen. Överst till vänster: Sagån (78), överst till höger: Hjälmarren-Skävesundet (50), mitten till vänster: Valdemaren (38), mitten till höger: Mälaren-Björkfjärden (44), nederst: Gimodamm (26)

3.2 Provtagningsmetoder

Provtagningen genomfördes mellan den 8 och 22 oktober 2008. Provtagningen följde i en i förväg fastställda provtagningsplan där även rutiner för kvalitetssäkring ingick:

1. Före provtagning togs färdigmärkta etiketter tas fram enligt en gemensam mall för hela uppdraget. Etiketterna gjordes i duplikat varav den ena kopian fästes på provtagningsprotokollet som upprättades för varje provpunkt. Den andra etiketten fästes på flaskan.
2. Vid provtagning iaktogs stor noggrannhet vad gäller minimering av kontaminering, vilket innefattar att utrustningen för vattenprovtagning sköljdes minst 3 gånger före provtagning för att undvika korskontaminering samt att utrustningen förvarades i behållare mellan provtagningarna.
3. Vattenproverna har tagits i ytligt vatten ca 1 m under vattenytan. I en del fall har proverna tagits närmare vattenytan för att undvika bottenpåverkan på de platser där det varit grunt.
4. Från varje provtagningspunkt har 7 l vatten samlats in i 1 l glasflaskor samt 125 ml vatten för analys av metaller i syradiskad plastflaska.
5. Allt provtaget vatten hölls kallt med hjälp av kylklampar under transport fram till laboratoriet. På labbet hölls proverna kylda (ca 5-8 °C) tills de analyserades.
6. Vattenprover skickades till laboratoriet samma dag som provtagning skett eller inom 12 – 14 timmar efter provtagning för att minimera abiotiska och biotiska förluster i provflaskorna.
7. För varje provtagningspunkt upprättades ett fältprotokoll som innehöll information om:
 - a) Position för provtagning, GPS koordinater och/eller skiss och en textbeskrivning.
 - b) Vattentemperatur.
 - c) Provtagningsdjup.
 - d) Bedömt bottendjup.
 - e) Bedömda vattenförhållanden t.ex. klart, grumligt, humöst m.m.
 - f) Bedömda vind- och (eventuellt) strömförhållanden.
 - g) Eventuell förekomst av båttrafik nära provtagningspunkten
 - h) Bedömd bottentyp om det var möjligt.
 - i) Andra iakttagelser, t.ex. förekomst av algblomning.
 - j) Inverkan från land

- k) Eventuella avvikelser under provtagningen, exempelvis vind- och väderförhållanden som kan indikera en större påverkan från sediment på ytvatten, avvikelser i provtagningsproceduren samt avvikelser i transport- eller förvaringsprocedurer

8. Fältprotokoll kopierades och duplikatet förvarades separat.

När resultat rapporterades använde analyslaboratorium samma provmärkning för rapportering som den som använts vid provtagningsmärkning.

3.3 Analyismetoder

3.3.1 Extraktion och analys

ALS Scandinavia AB har ansvarat för allt analysarbete. Extraktions- och analyismetoder för samtliga ämnen framgår av tabell 3.1.

Tabell 3.1 Metoder för extraktion och analys.

Ämne	Extraktion	Derivatise ring	Upprening	Metod	Instrument
Alaklor	n-hexan			Intern	GC-MS
Antracen	cyklohexan			Intern	GC-MS
Atrazin	metanol/etylacetat		SPE	Intern	GC-MS
Bensen	n/a			DIN 38407-F9	HS-GC-MS
pBDE	Toluen		Kiselgel och aluminiumoxid	Intern	GC-MS
Klorparaffiner	Toluen		Kiselgel och aluminiumoxid	Intern	GC-MS
Klorfenivos	n-hexan			Intern	GC-MS
Klorpyrifos	n-hexan			Intern	GC-MS
1,2-dikloreten	n/a			DIN EN ISO 10301 F4	HS-GC-MS
Diklormetan	n/a			DIN EN ISO 10301 F4	HS-GC-MS
DEHP	n-hexan			Intern	GC-MS
Diuron	Acetonitrile		SPE	Intern	HPLC-DAD
Endosulfan	n-hexan			DIN 38407 F2	GC-MS
Fluoranten	cyklohexan			Intern	GC-MS
Hexaklorbensen	cyklohexan			DIN EN ISO 6468 F1	GC-MS
Hexaklorbutadiene	n/a			Intern	HS-GC-MS
Hexaklorcyklohexan	n-hexan			DIN 38407 F2	GC-MS
Isoproturon	Acetonitrile		SPE	Intern	HPLC-DAD
Naphtalene	cyklohexan			Intern	GC-MS
4-n-nonylfenol	n-hexan, pH>10	MSTFA		Intern	GC-MS
4-nonylfenol	n-hexan, pH>10	MSTFA		Intern	GC-MS
4-n-oktylfenol	n-hexan, pH>10	MSTFA		Intern	GC-MS
4-t-oktylfenol	n-hexan, pH>10	MSTFA		Intern	GC-MS
Pentaklorbensen	cyklohexan			DIN EN ISO 6468 F1	GC-MS
Pentaklorfenol	tetrahydrofurane, pH=2	MSTFA	SPE	Macherey-Nagel 1993-11	GC-MS
PAH	cyklohexan			Intern	GC-MS
Simazin	metanol/etylacetat		SPE	Intern	GC-MS
Tributyltenn	EtOH / Na-DDTC, hexan	NaBEt4	aluminiumoxid	Intern	GC-AED
Triklorbensener	cyklohexan			DIN EN ISO 6468 F1	GC-MS
Triklormetan	n/a			DIN EN ISO 10301 F4	HS-GC-MS
Trifluralin	n-hexan				GC-MS
Metaller	HNO3			EPA 200.7 + 200.8	ICP-SFMS
PCB	cyklohexan			EN ISO 6468 F1	GC-MS

3.3.2 Kvalitetssäkringsrutiner för analys

ALS Analytica uppfyller i sin ackrediterade verksamhet kraven i SS-EN ISO/IEC 17025. Kvalitetssystemet är godkänt av SWEDAC och laboratorerna deltar kontinuerligt i provningsjämförelser, bland annat för ITM (Institutet för tillämpad miljöforskning) och DHI (Danmarks hydrologiska institut, Danmark). ALS Analytica använder ackrediterade Europeiska underleverantörer för organiska analyser. Dessa underleverantörers ackreditering accepteras av SWEDAC som likvärdig den Svenska enligt avtal inom det Europeiska samarbetsorganet EA. ALS Analytica har även ett eget kvalitetskontrollsystem för organiska analyser. Kontrollen baseras på certifierade referensmaterial som fortlöpande tillsänds underleverantören som okända prover. En gång per år utför ALS Analytica en audit på plats hos underleverantören. Leverantörens kvalitetssystem och kvalitetssäkringsrutiner kontrolleras och en besöksrapport skrivs.

För varje prov som analyserades gällde följande kvalitetsåtgärder:

- Ett blankprov följde varje mätserie för att kontrollera eventuell kontaminering
- En internstandard tillsattes till varje prov för att mäta extraktionsutbyte
- Certifierade referensmaterial användes för varje analys om dessa var kommersiellt tillgängliga. Om inte användes syntetiska referensmaterial
- I varje provserie analyserades ett villkorligt prov som duplikat för att säkra och mäta repeterbarhet.
- Överföring av data från instrument till laboratoriets datasystem skedde automatiskt. Om manuell behandling krävdes kontrollerade 2 personer att överföringen var korrekt.
- Projektledaren på ALS bedömde samtliga resultat med avseende på rimlighet.
- Om det förekommit fel eller avvikelser hade dessa dokumenterats enligt de krav som finns i Swedacs ackreditering.

De preliminära och slutliga analysresultaten granskades också av SWECO. Granskningen innefattade *bland annat*:

- Statistiskt definierade outliers.
- Förekomst av olika prov med samma låga halter vilket kan innebära att ”mindre än”-tecken har underlåtit att ta med i prov där halterna är under rapporteringsgränsen.
- Ologiska värden, t.ex. höga halter i vad som kan förväntas vara opåverkade ytvattenförekomster.
- Oförklarliga mönster, t.ex. konstant höga eller låga halter i prover som skickats för analys samtidigt.

4 Resultat

4.1 Statistisk sammanställning

I

tabell 4.1 presenteras sammanfattande statistik över nivåerna av vattendirektivets prioriterade ämnen. Av tabellen framgår även rapporteringsgränser för ämnena samt antal prov där ämnena förekommer över rapporteringsgränserna.

Rapporteringsgränserna var alltid under AA-EQS halten för varje ämne (förutom TBT). Trots de låga rapporteringsgränserna har många ämnen inte påträffas i något prov, detta gäller

- Bromerade difenyletrar
- Nonylfenoler
- Klorerade organiska ämnen (kloralkaner, hexaklorbensen, hexaklorbutadien, hexaklorcyklohexan, pentaklorbensen, pentaklorfenol, triklorbensener)
- Flyktiga organiska ämnen (bensen, 1,2-dikloretan)
- Vissa polyaromatiska kolväten
- Pesticider (alaklor, atrazin, klorfenvinfos, klorpyrifos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazin, trifluralin)

I tabell 4.2 och tabell 4.3 visas antalet förekomster över MAC-EQS/AA-EQS samt antalet förekomster över 10 och 50 % av MAC-EQS/AA-EQS för de ämnen som förekommer över rapporteringsgränsen i minst ett prov. Det bör noteras att rapporteringsgränsen för tributyltenn ligger nära MAC-EQS och över AA-EQS. De ämnen som påträffas i enstaka prover är:

- Organiska tennföreningar (tributyltenn)
- Triklormetan
- DEHP
- Polyaromatiska kolväten (benso(b)fluoranten och indeno(1,2,3-cd)pyren)
- Pesticider (diuron)

För de ämnen som ofta påträffas över rapporteringsgränsen (i fler än 10 % av proverna) redovisas fördelningen av uppmätta halter i figur 4.2 och figur 4.3. En förklaring till dessa figurer ges i figur 4.1. De ämnen som ofta förekommer över rapporteringsgränsen är:

- Metaller (bly, nickel, kadmium och kvicksilver)
- Organiska tennföreningar (monobutyltenn och dibutyltenn)

Tabell 4.1 Sammanfattande statistik över halter av prioriterade ämnen i Norra Östersjöns vattendistrikt

Ämne	Min	25:e percen- tilen	Median	75:e percen- tilen	Max	Enhet	Bestämnings- gräns	Antal över bestämnings- gräns
Alaklor	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Antracen	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Atrazin	-	-	-	-	-	µg/l	0,05	0
Bensen	-	-	-	-	-	µg/l	0,2	0
PentaBDE	-	-	-	-	-	µg/l	0,0008	0
Kadmium	0,0021	0,0039	0,0069	0,0175	0,0994	µg/l	0,002	27
C10-13-kloralkaner	-	-	-	-	-	µg/l	0,2	0
Klorfenvinfos	-	-	-	-	-	µg/l	0,02	0
Klorpyrifos	-	-	-	-	-	µg/l	0,02	0
1,2-Diklorethan	-	-	-	-	-	µg/l	1	0
Diklormetan	-	-	-	-	-	µg/l	0,5	0
Di(2-etylhexyl)ftalat	1,4	-	-	-	1,4	µg/l	1	1
Diuron	0,1	-	-	-	0,1	µg/l	0,05	1
Endosulfan	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Fluoranten	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Hexaklorbensen	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Hexaklorbutadien	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Hexaklorcyklohexan	-	-	-	-	-	µg/l	0,006	0
Isoproturon	-	-	-	-	-	µg/l	0,05	0
Bly	0,0106	0,030125	0,117	0,275	1,34	µg/l	0,01	44
Kvicksilver	0,0027	0,00295	0,0034	0,00405	0,0053	µg/l	0,002	10
Nickel	0,264	1,1525	1,95	2,47	16,2	µg/l		50
Nonylfenol	-	-	-	-	-	ng/l	110	0
Oktylfenol	13	-	-	-	13	ng/l	10 ¹⁾	1
Pentaklorbensen	-	-	-	-	-	µg/l	0,007	0
Pentaklorfenol	-	-	-	-	-	µg/l	0,02	0
Benso(a)pyren	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Benso(b)fluoranten	0,011	-	-	-	-	µg/l	0,01	1
Benso(k)fluoranten	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Benso(g,h,i)perylene	-	-	-	-	-	µg/l	0,01	0
Indeno(1,2,3-cd)perylene	0,012	-	-	-	0,012	µg/l	0,01	1
Simazin	-	-	-	-	-	µg/l	0,05	0
Tributyltenn	1	2	3	5	6	ng/l	1	5
Dibutyltenn	2	3	3	4,5	7	ng/l	1	23

Ämne	Min	25:e percen- tilen	Median	75:e percen- tilen	Max	Enhet	Bestämnings- gräns	Antal över bestämnings- gräns
Monobutyltenn	2	5	8	11,5	28	ng/l	1	31
Triklorbensen	-	-	-	-	-	µg/l	0,02	0
Triklormetan	0,22	-	-	-	0,24	µg/l	0,1	2
Trifluralin	-	-	-	-	-	µg/l	0,1	0

¹⁾ Två olika oktylfenol-föreningar, 4-n-oktylfenol och 4-tert-oktylfenol, har analyserats. Rapporteringsgränsen har varit 10 ng/l för vardera föreningen.

Tabell 4.2 Uppmätta halter i förhållande till MAC-EQS. För de ämnen där MAC-EQS ej är tillämpligt har AA-EQS använts.

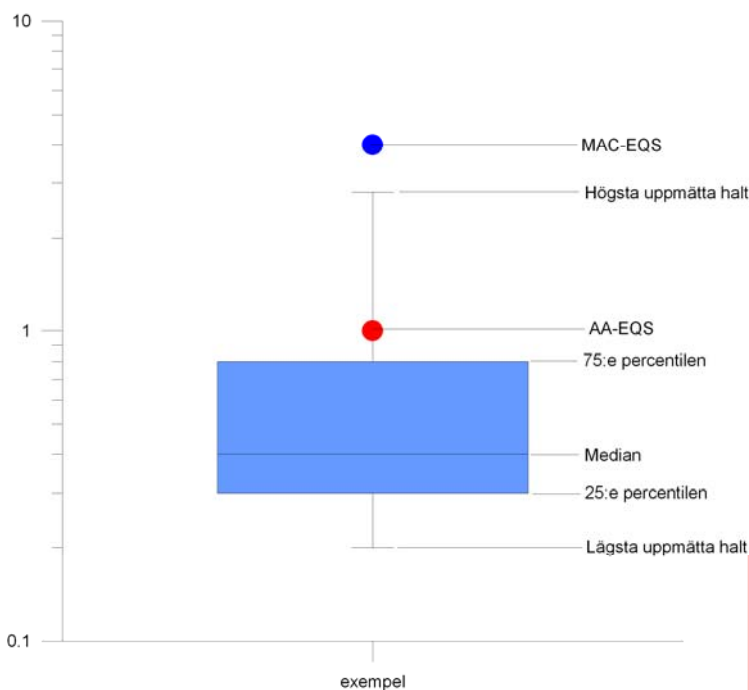
Ämne	MAC-EQS µg/l	Antal över MAC-EQS	Antal över 0,5*MAC-EQS	Antal över 0,1*MAC-EQS
Kadmium	0,45	0	0	1
Di(2-etylhexyl)ftalat	n/a	1	-	-
Diuron	1,8	0	0	0
Bly	n/a	0	0	2
Kvicksilver	0,07	0	0	0
Nickel	n/a	0	2	23
Oktylfenol	n/a	0	0	1
Benso(b)fluoranten	n/a	0	0	1
Indeno(1,2,3-cd)perylene	n/a	1	-	-
Tributyltenn	0,0015	4	1	-
Triklormetan	n/a	0	0	0

Tabell 4.3 Uppmätta halter i förhållande till AA-EQS

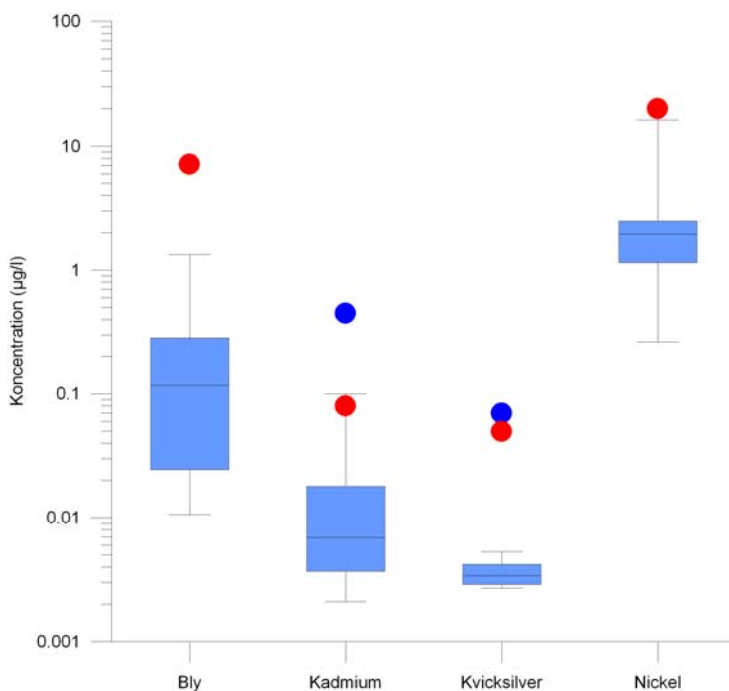
Ämne	AA-EQS µg/l	Antal över AA-EQS	Antal över 0,5*AA-EQS	Antal över 0,1*AA-EQS
Kadmium	0,08	1	1	10
Di(2-etylhexyl)ftalat	1,3	1	-	-
Diuron	0,2	0	0	1
Bly	7,2	0	0	2
Kvicksilver	0,05	0	0	1
Nickel	20,0	0	2	21
Oktylfenol	0,1	0	0	1
Benso(b)fluoranten	0,03 ¹⁾	0	0	1
Indeno(1,2,3-cd)perylene	0,002 ²⁾	1	-	-
Tributyltenn	0,0002	5	-	-
Triklormetan	2,5	0	0	0

¹⁾ AA-EQS gäller summan av benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten

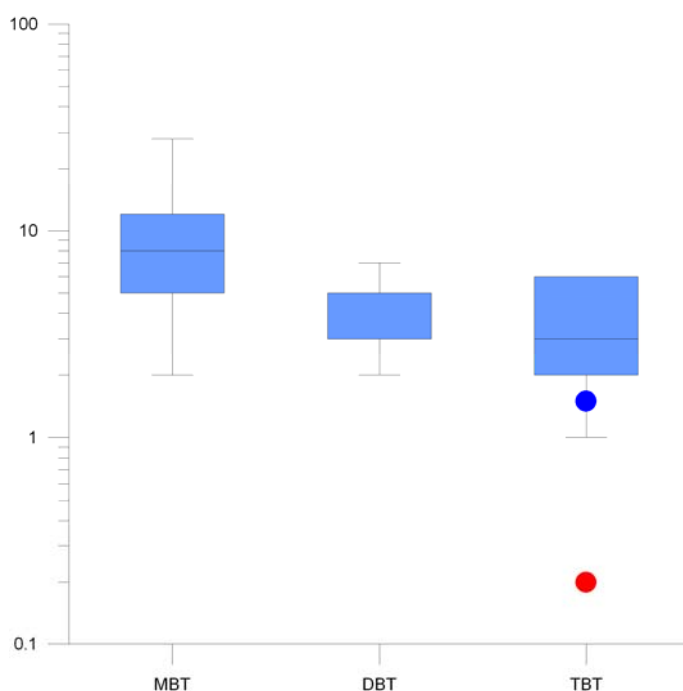
²⁾ AA-EQS gäller summan av benso(g,h,i)perylene och indeno(1,2,3-cd)perylene



Figur 4.1 Anvisning till figur 4.2 och figur 4.3



Figur 4.2 Fördelning av uppmätta halter av metaller. Endast data över rapporteringsgränsen har använts. För bly har 44 värden använts, för kadmium 27, för kvicksilver 10 och för nickel 50 värden. Notera den logaritmiska skalan.



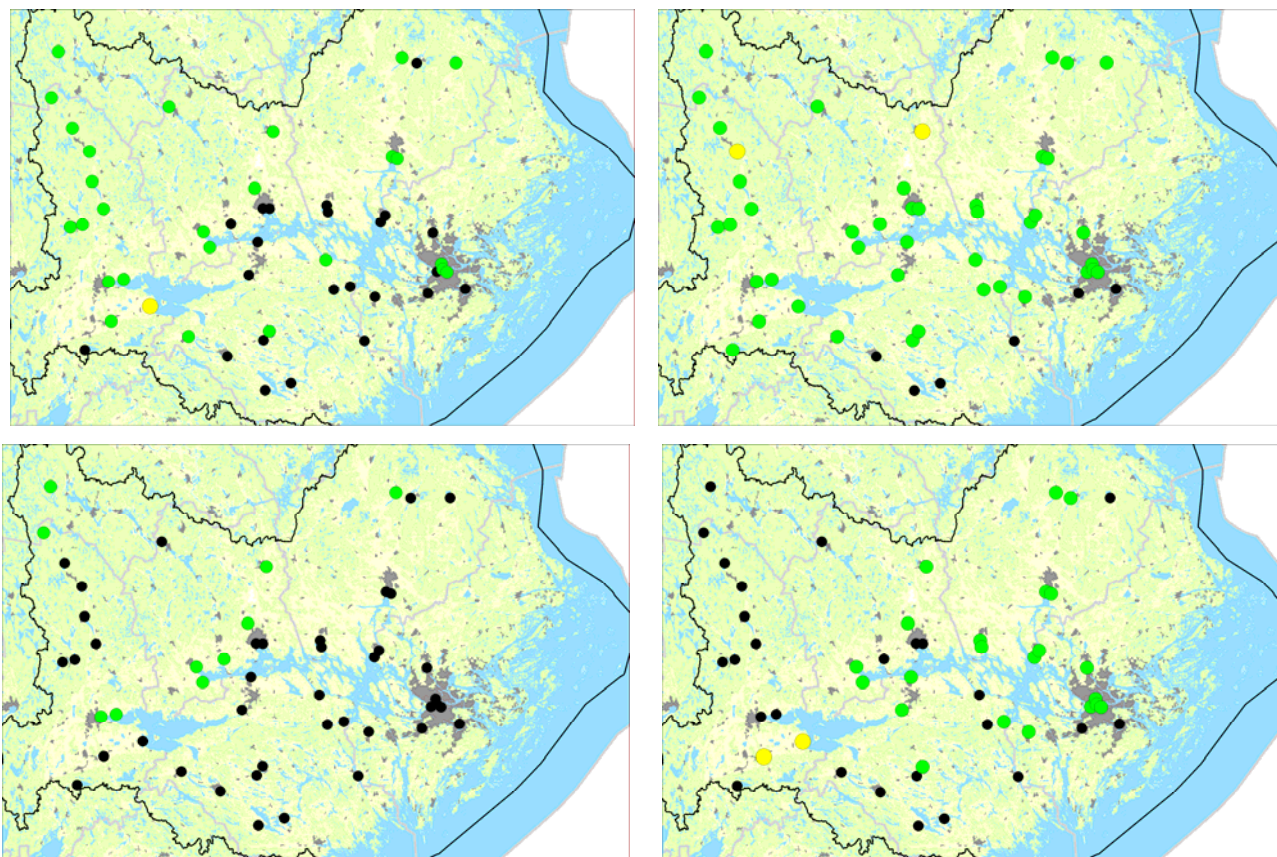
Figur 4.3 Fördelning av uppmätta halter av mono-, di- och tributyltenn. Endast data över rapporteringsgränsen har använts. För MBT har 31 värden använts, för DBT 23 och för TBT 5 värden. Notera den logaritmiska skalan.

4.2 Geografisk fördelning

Metallerna är de prioriterade ämnen som förekommit över rapporteringsgränsen vid flest provtagningspunkter. Den geografiska fördelningen av uppmätta halter redovisas på kartor i bilaga 2 och 3. I bilaga 5 – 8 redovisas kvoten mellan uppmätta halter och miljö kvalitetsnormer (EQS). Metallerna förekommer oftast i halter långt under MAC-EQS (figur 4.4). Om jämförelsen istället görs med AA-EQS (figur 4.5) tycks metallhalterna vara mer förhöjda.

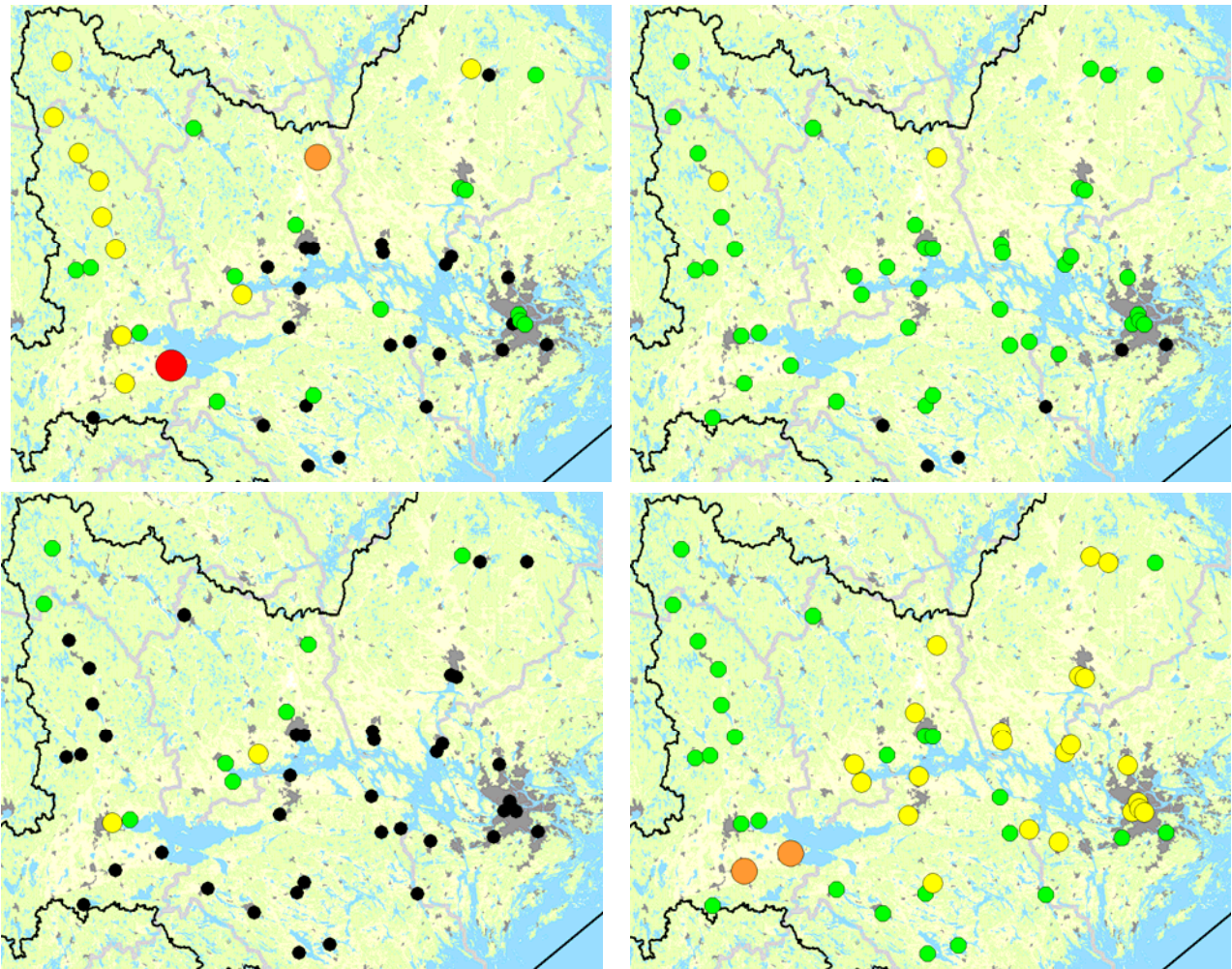
Tributyltenn har påträffats över rapporteringsgränsen endast i ett fåtal punkter, men då rapporteringsgränsen ligger nära MAC-EQS har miljö kvalitetsnormen samtidigt överskridits. Kvoten mellan uppmätta halter och MAC-EQS samt AA-EQS för TBT redovisas i figur 4.6 samt i bilaga 7. Då det inte finns några miljö kvalitetsnormer för mono- och dibutyltenn (MBT, DBT), eftersom dessa inte tillhör vattendirektivets prioriterade ämnen, har istället kvotkartorna baserats på PNEC (Predicted No-Effect Concentration) framtagna av WHO (WHO 2006). Dessa PNEC kan jämföras med AA-EQS värden eftersom de är framtagna för att skydda miljön långsiktigt. Kartor som redovisar kvoten mellan uppmätta halter och PNEC för MBT och DBT finns i figur 4.7 samt i bilaga 8. Den geografiska fördelningen av uppmätta halter av mono-, di- och tributyltenn redovisas i bilaga 3.

Som nämndes i avsnitt 4.1 så har triklorometan, DEHP, benso(b) fluoranten, indeno(1,2,3-cd)pyren, diuron samt oktylfenol påträffats över rapporteringsgränsen i enstaka punkter. Bilaga 4 och figur 4.8 redovisar på karta vid vilka lokaler respektive ämne har påträffats.



Figur 4.4 Kartor som redovisar kvoten $MEC^2/MAC-EQS$ för kadmium (överst till vänster), bly (överst till höger), kvicksilver (nederst till vänster) och nickel (nederst till höger). Förklaring av symbolerna redovisas till höger. © Bakgrundskartor Lantmäteriet, dnr 106-2004/188

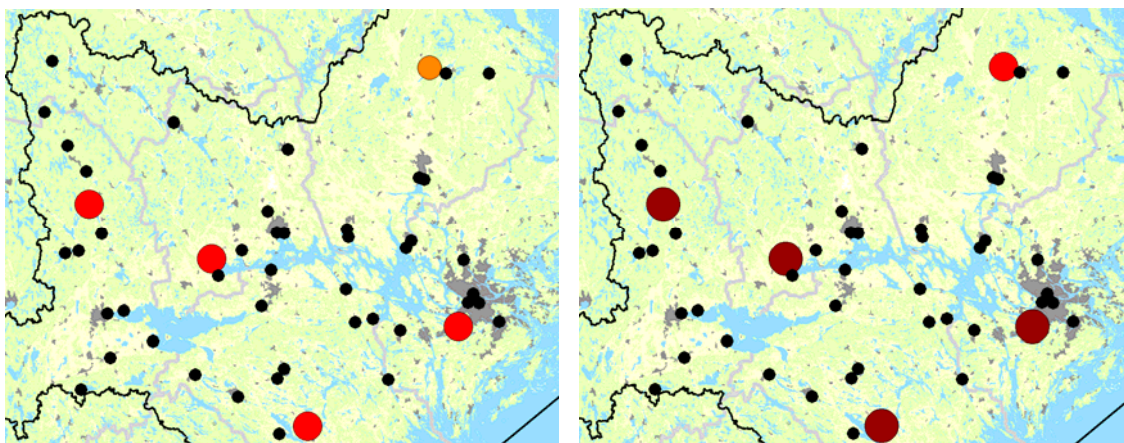
² Measured Environmental Concentration



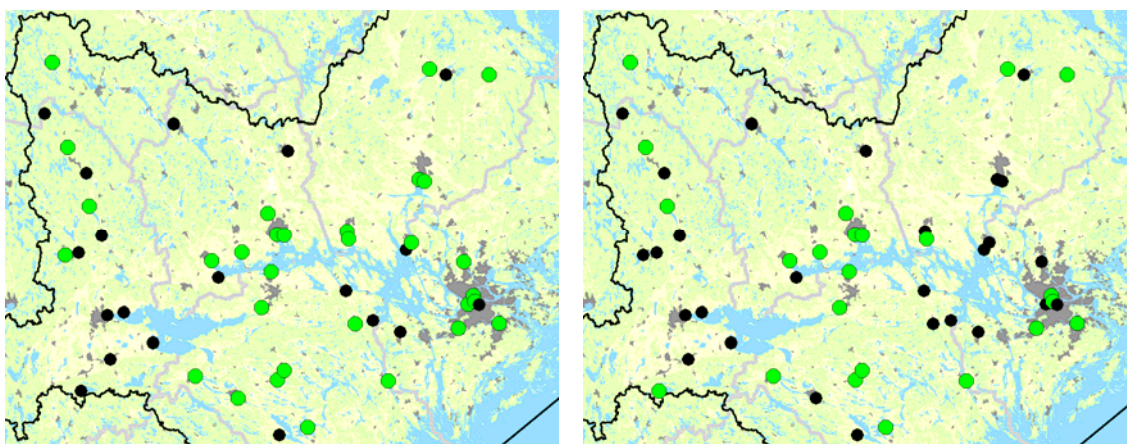
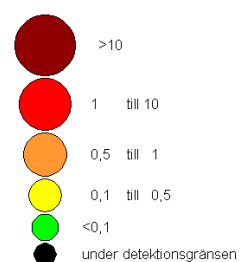
Figur 4.5 Kartor som redovisar kvoten $MEC^3/AA-EQS$ för kadmium (överst till vänster), bly (överst till höger), kvicksilver (nederst till vänster) och nickel (nederst till höger). Förklaring av symbolerna redovisas till höger. © Bakgrundskartor Lantmäteriet, dnr 106-2004/188



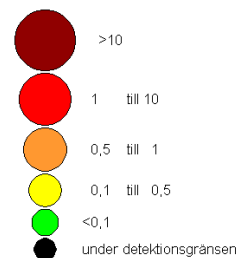
³ Measured Environmental Concentration



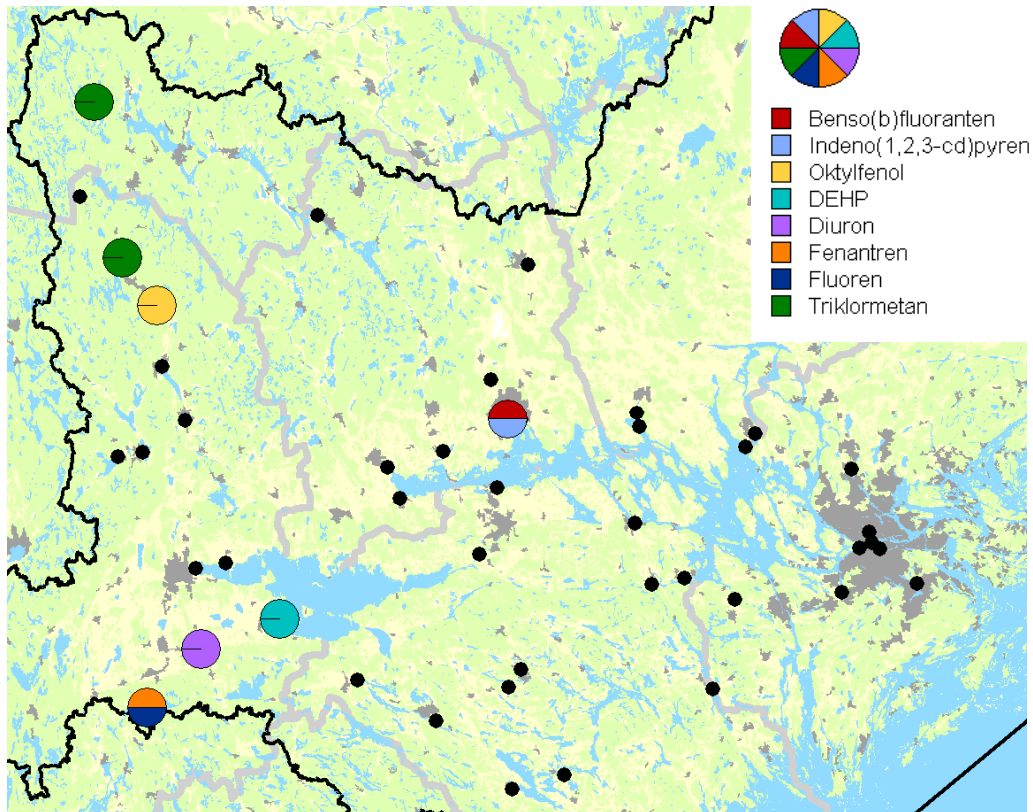
Figur 4.6 Kartor som redovisar kvoten $MEC^4/MAC-EQS$ (till vänster) och kvoten $MEC/AA-EQS$ (till höger) för tributyltenn. © Bakgrundskartor Lantmäteriet, dnr 106-2004/188.



Figur 4.7 Kartor som redovisar kvoten $MEC^4/PNEC^5$ för monobutyltenn (överst till vänster) och dibutyltenn (överst till höger). © Bakgrundskartor Lantmäteriet, dnr 106-2004/188.



⁴ Measured Environmental Concentration



Figur 4.8 Förekomst av triklormetan, DEHP, benso(b)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)perylene, oktylfenol, diuron, triklormetan, fenantren och fluoren. © Bakgrundskartor Lantmäteriet, dnr 106-2004/188.

⁵ Predicted No-Effect Concentration

5 Diskussion

5.1 Påträffade prioriterade ämnen

I tabell 5.1 redovisas vilka prioriterade ämnen som påträffat i vattenfasen i denna screeningsundersökning samt vid två tidigare screeningundersökningar:

Screening 2006 omfattade screening av prioriterade ämnen i 96 punkter över hela landet och i tre olika matriser:

- Filtreerat vatten
- Ofiltreerat vatten samt
- Den lösta fraktionen provtaget med passiva provtagare

Screening 2007 – 2008 omfattade vattenprovtagning i 8 limniska och 7 marina punkter över hela landet en gång i månaden under ett år.

Sammantaget står det klart att det oftast är samma ämnen som påträffas i de olika screeningsundersökningarna av prioriterade ämnen. De skillnader som finns kan troligtvis förklaras av:

Tabell 5.1 Ämnen som påvisats över rapporteringsgränsen vid olika screeningundersökningar

Ämne	Norra Östersjöns vattendistrikt, oktober 2008	Naturvårdsverket, november 2007 - december 2008	Naturvårdsverket, hösten 2006
PentaBDE			x
Kadmium	x	x	x
C10-13-kloralkaner			x
Di(2-etylhexyl)ftalat	x	x	x
Diuron	x		
Fluoranten		x	
Hexaklorbutadien			x
Bly	x	x	x
Kvicksilver	x	x	x
Nickel	x	x	x
Nonylfenol		x	x
Oktylfenol	x	x	x
Benso(b)fluoranten	x		
Indeno(1,2,3-cd)perylene	x		
Tributyltenn	x	x	x
Triklormetan	x	x	x

Omfattning

Screeningundersökningarna omfattar olika antal provtagningspunkter eller provtagningsstillfällen vilket innebär att sannolikheten att påträffa prioriterade ämnen varierar. Detta kan vara orsaken till att det vid screeningen 2006, som omfattade 96 provtagningspunkter, påträffades fler prioriterade ämnen.

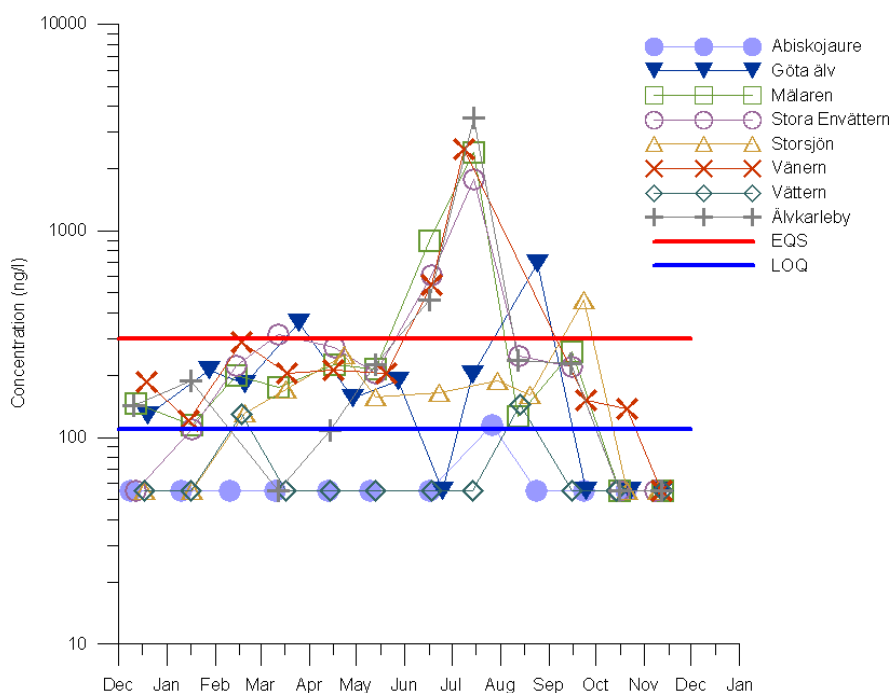
Val av provtagningspunkter

Valet av provtagningspunkter, dvs. vilken typ av påverkan som finns på dem, påverkar också vilka prioriterade ämnen som kan förväntas påträffas. Vid screeningen 2007 – 2008 var exempelvis de flesta punkter inte direkt påverkade av punktkällor eller större urbana områden vilket kan förklara varför färre ämnen påträffades i denna screening.

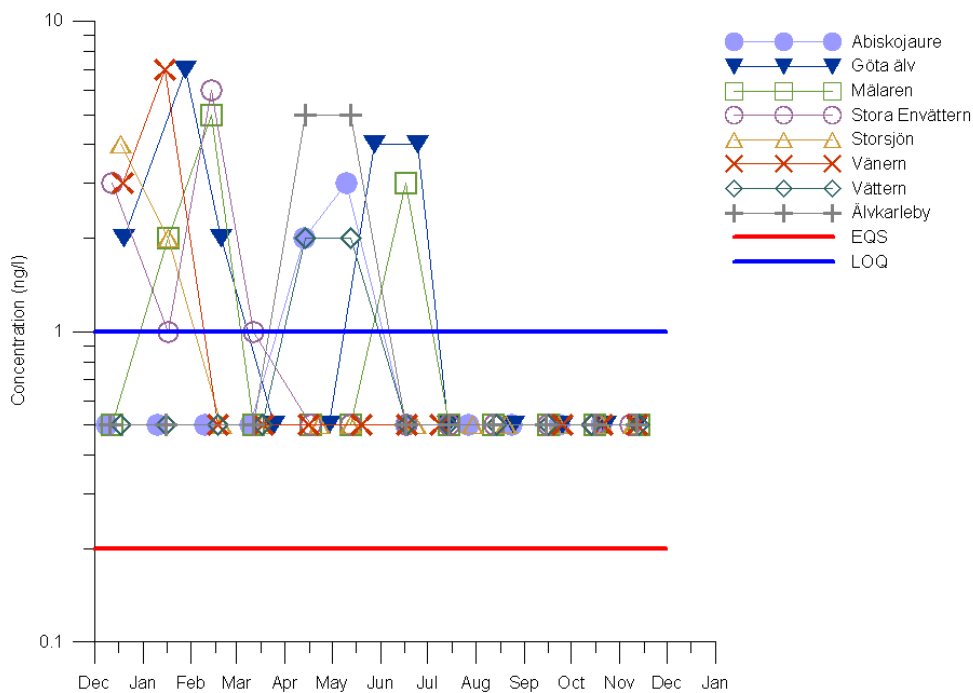
Tidpunkt för provtagning

Nonylfenol påträffades inte i förekommande screening vilket skiljer sig mot de tidigare där nonylfenol varit det största problemämnet. Den screeningundersökning som genomfördes 2007 – 2008 visade att halter av främst nonylfenol och TBT varierade kraftigt över året (se figur 5.1 och figur 5.2). Speciellt för nonylfenol fanns en tydlig trend med ökande halter från maj - juni/juli. Halterna minskade sedan för att i de flesta fall vara under rapporteringsgränsen från och med oktober. Vad gäller TBT så påträffades ämnet inte vid någon limnisk provtagningspunkt efter juli månad i screening 2007 - 2008. För båda ämnena användes dessutom samma laboratorium och analysmetoder som i denna screening. Troligtvis hade alltså både nonylfenol och TBT påträffats i högre grad i denna studie om mätningarna hade genomförts tidigare under året. I denna screening påträffades TBT i ett antal punkter trots att provtagningen genomfördes under oktober månad. Att TBT ändå påträffades beror sannolikt på att i denna undersökning har provtagning skett på 50 lokaler i regionen medan Naturvårdsverkets undersökning inbegrep åtta lokaler i regionen.

Det är alltså möjligt att man måste komplettera denna undersökning med en begränsad screening av TBT och nonylfenol tidigare på året. Ett stort problem i sammanhanget är att rapporteringsgräsen för TBT ligger över EQS-värdena. Analyslaboratorierna har försäkrat att en analysteknik som klarar EQS-värdena för TBT finns och att standardiseringsarbetet är genomfört. Förhoppningen verkar vara att denna metod skall finnas tillgänglig våren 2009. Ett annat alternativ är att använda passiva provtagare för TBT och nonylfenol. För närvarande pågår ett aktivt utvecklingsarbete vad gäller passiva provtagare för dessa ämnen (Arditsogloua and Voutsas 2007, Aguilar-Martínez 2008) och förhoppningsvis kommer sådana metoder att finnas tillgängliga, även om det är svårt att säga när.



Figur 5.1 Koncentrationer av nonylfenol över tid i limniska provpunkter från screening 2007 – 2008. Notera den logaritmiska skalan.



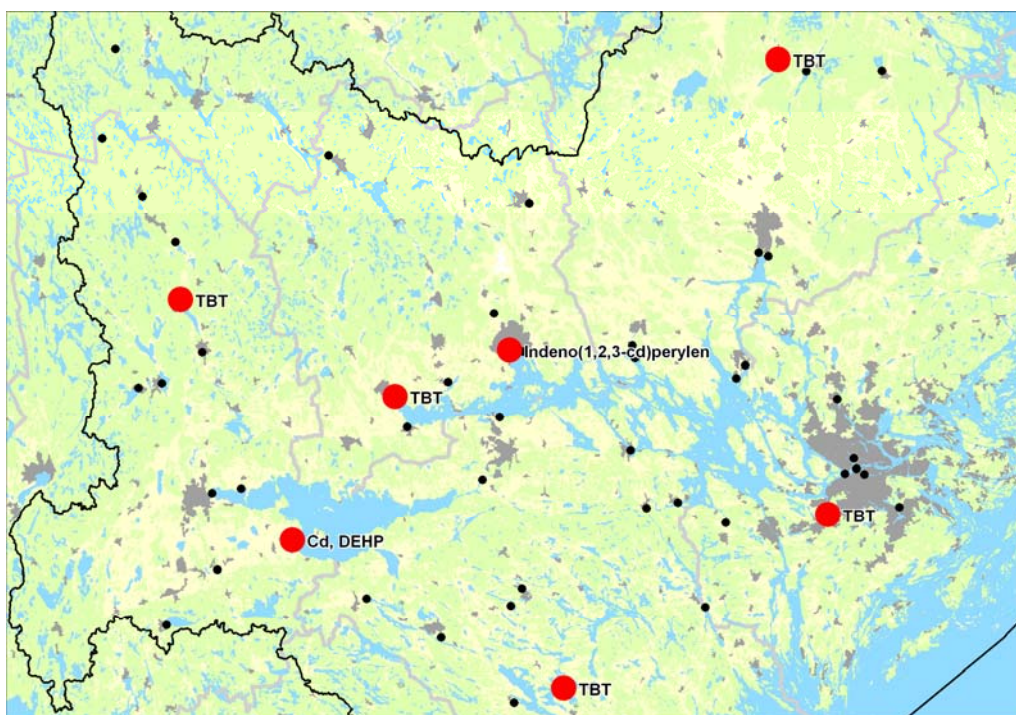
Figur 5.2 Koncentrationer av TBT över tid i limniska provpunkter från screening 2007 – 2008. Notera den logaritmiska skalan.

5.2 Nivåer av prioriterade ämnen

Miljö kvalitetsnormerna (AA-EQS samt i vissa punkter även MAC-EQS) överskreds i 7 av 50 provtagningspunkter (14%) för minst ett av följande ämnen:

- 5) TBT (5 punkter)
- 6) Kadmium (1 punkt)
- 7) DEHP (1 punkt)
- 8) Indeno(1,2,3-cd)pyren (1 punkt)

De aktuella punkterna samt för vilket ämne AA-EQS överskreds redovisas i figur 5.3



Figur 5.3 Punkter där AA-EQS samt i vissa fall även MAC-EQS överskridits för angivna ämnen. © Bakgrundskartor Lantmäteriet, dnr 106-2004/188.

Givet att screeningen utgjordes av en enskild vattenprovtagning vid ett tillfälle kan det misstänkas att EQS värdena kunde ha överskridits i fler vattenförekomster om provtagningen hade upprepats vid fler tillfällen. Exempelvis är det sannolikt att nonylfenol hade påträffats i förhöjda halter om provtagningen genomförts tidigare. Om analysförfarandet för TBT hade klarat av EQS halterna är det också troligt att EQS hade överstigits i fler provtagningspunkter.

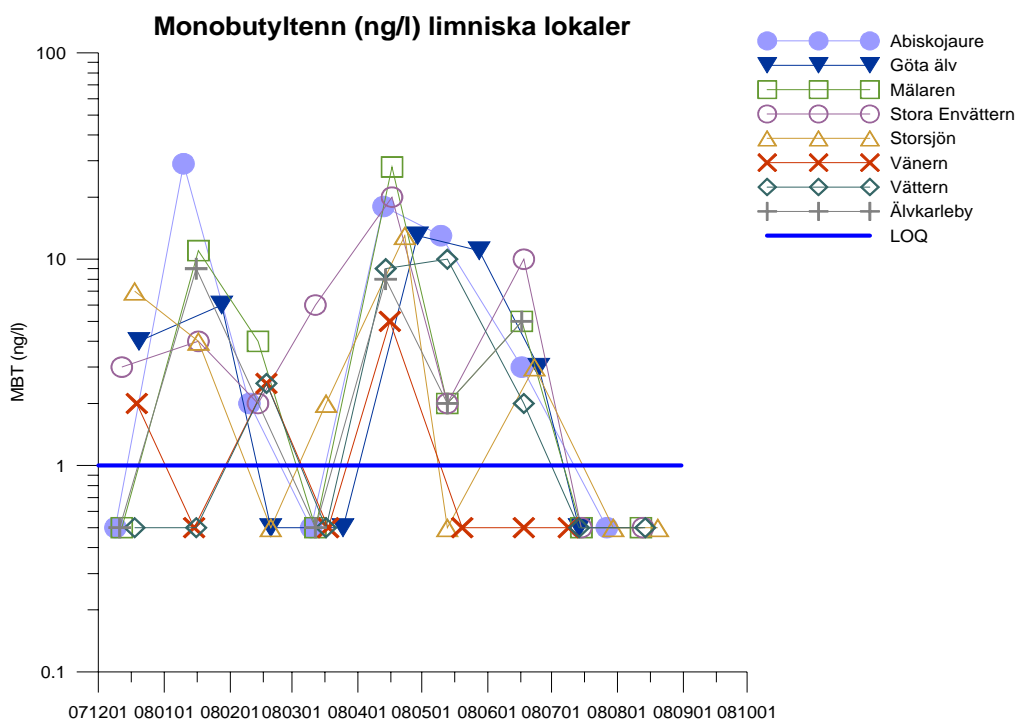
Värderingen av dessa resultat beror till viss del på den förväntade årsvariationen av dessa ämnen. Screeningen av prioriterade ämnen 2007 – 2008 visade att kadmium och kvicksilver kunde variera med en faktor 10 eller mer i samma provtagningspunkt över året medan bly och nickel varierade mindre. TBT och nonylfenol uppvisade också kraftiga haltvariationer över året i den tidigare screeningen (figur 5.2 och figur 5.3).

Det är per definition tydligt att fler punkter kan anses ha förhöjda föroreningshalter om de uppmätta halterna jämförs med AA-EQS istället för MAC-EQS (se Figur 4.4 - Figur 4.6). Egentligen skall AA-EQS värdet jämföras med det aritmetiska årsmedelvärdet av uppmätta halter så resonemanget haltar något. Samtidigt är det svårt att säga om de uppmätta halterna understiger eller överstiger ett eventuellt årsmedelvärde; Detta beror också på den förväntade årstidsvariationen.

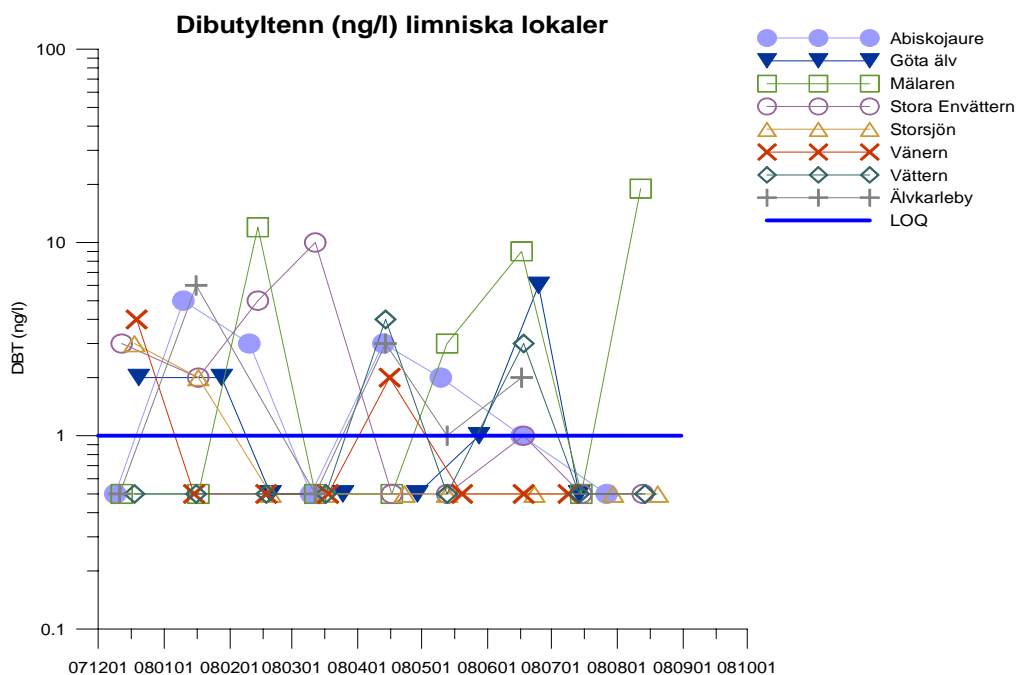
Givet dessa osäkerheter så kan ändå följande rangordning göras vad gäller de ämnen som är mest förhöjda i förhållande till miljökvalitetsnormerna (AA-EQS och MAC-EQS) i Norra Östersjöns vattendistrikt:

- 6) TBT
- 7) Kadmium
- 8) Nickel
- 9) PAH
- 10) DEHP

Vad gäller monobutyltenn (MBT) och Dibutyltenn (DBT) så förekom dessa i halter som var betydligt lägre än de riskbaserade jämförelsevärden som använts (figur 4.7). Även här finns det en betydlig årstidsvariation (figur 5.4 - figur 5.5) vilket gör det svårt att värdera dessa resultat. Det är dock troligt att MBT och DBT utgör mindre allvarliga problem för den akvatiska miljön jämfört med TBT.



Figur 5.4 Koncentrationer av MBT över tid i limniska provpunkter från screening 2007 – 2008. Notera den logaritmiska skalan.



Figur 5.5 Koncentrationer av DBT över tid i limniska provpunkter från screening 2007 – 2008. Notera den logaritmiska skalan.

5.3 Geografisk fördelning

För de flesta ämnen förekom ingen tydlig geografisk trend. De påtagligaste undantagen var kadmium som förekom i något förhöjda halter i den västra delen av Norra östersjöns vattendistrikt samt Nickel som förekom i något förhöjda halter i den östra delen kring Mälaren (figur 4.5). Viktiga källor av Kadmium till vattenmiljön är luftdeposition samt möjligtvis utlakning från försurade skogsjordar (KEMI 2004). Detta kan förklara det geografiska mönster för kadmium som ses i figur 4.5. om de västra delarna av vattendistriktet antingen har lägre pH värden i skogsjordar eller om luftdepositionen är högre. Nickel förekommer ofta i förhöjda halter i dagvatten och avrinningsvatten från urbana områden (Bruen et al. 2006, Rule et al. 2006). Källorna är dels industriella aktiviteter och dels fordonstrafik. Därför bör man förvänta sig högre halter av nickel nära urbana områden vilket också är det mönster som observeras.

6 Rekommendationer

Miljökvalitetsnormerna för de prioriterade ämnena överstegs i 14% av alla provtagningspunkter. Givet att provtagningen skedde vid ett tillfälle och troligen då halterna i ytvatten har börjat minska (vilket tidigare screeningar tyder på) så rekommenderas en begränsad uppföljande screeningsundersökning. Denna skulle exempelvis fokusera på:

- Att vid ett flertal tidpunkter mäta de ämnen som påträffats i förhöjda halter ($>0.1 \cdot \text{AA-EQS}$), *endast* i de provpunkter där dessa förhöjda halter påträffats.
- Att mäta nonylfenol vid *ett* tillfälle (juni – juli) vid ett större antal provpunkter.
- Att mäta TBT vid *ett* tillfälle (före Juli) när en tillförlitlig analysmetod för TBT finns tillgänglig, så att TBT kan bestämmas i halter som understiger AA-EQS värdet.

SWECO Environment AB
Södra regionen

Niklas Törneman

Uppdragsledare

Matilda Johansson

Handläggare

7 Referenser

Arditsoglou, A. Voutsas, D. (2007) Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Pollution*, 156 (2). 316-324.

Aguilar-Martínez, M.A. et al. (2008) Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica Chimica Acta*, 618(2). 157-167.

Bruen, M. Johnston, P. Quinn, M. K. Desta, M. Higgins, N. Bradley, C. Burns, S. (2006) Impact Assessment of Highway Drainage on Surface Water Quality. Irish Environmental protection Agency. 2000-MS-13-M2.

KEMI (2004) Strategi för arbetet med kvicksilver, cadmium och bly inom EU och internationellt.

http://www.kemi.se/upload/medier/nyhetsarkiv/aktuellt/Hg_strategi.pdf

Loh, C, Ovuka, M. A. (2005) Litteraturstudie av prioriterade ämnen; Information om prioriterade ämnen listade i bilaga 10 till ramdirektivet för vatten. *Enviroplanning*, 1003-02/10/01/rap001.

Rule, K. L. Comber, S.D.W. Ross, D. Thornton, A. Makropoulos, C. K. Rautiu, R. (2006) Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment – trace organic chemicals. *Chemosphere*, 63. 581 – 591.

WHO (2006) Concise International Chemical Assessment Document 73, Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds.

Økland, T. E. Wilhelmsen, E. Solevåg, Ø (2005) A study of the priority substances of the Water Framework Directive; Monitoring and need for screening. Norwegian Pollution Control Authority (SFT). TA-2140/2005.