

**Koppar i Stockholms vattenområden –**  
Rapport till Miljöförvaltningen i Stockholms stad

Hans Borg  
Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM)  
Stockholms universitet  
106 91 Stockholm

Innehåll	sid
1. Uppdatering av kunskapsläget – en litteraturöversikt .....	2
2. Kommentarer på IVL report B2013, Anders Jönsson .....	19
3. Kommentarer på inlagor från SCDA till miljöförvaltningen i Stockholm .....	22

# 1. Uppdatering av kunskapsläget – en litteraturöversikt

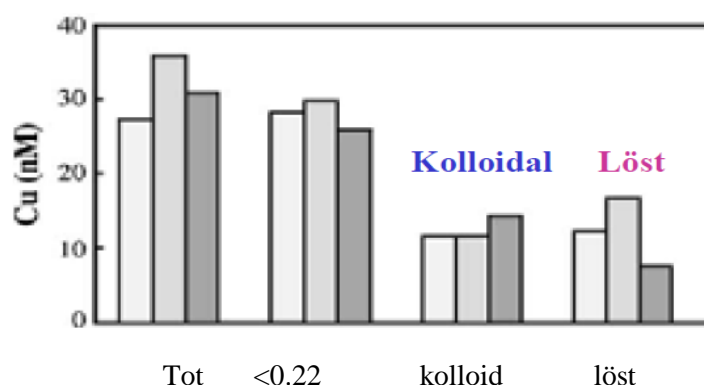
## 1.1. Förekomst av koppar i vatten

### Östersjöns utsjöområden

Ytvattnets totala halt av koppar (Cu) varierar i utsjöområden omvänt mot salthalten, dvs halten ökar från Västerhavet till egentliga Östersjön och vidare till Bottniska Viken. Typiska halter för egentliga Östersjöns utsjöområden är 0,6 µg/l, att jämföra med drygt 1 µg/l i tillrinnande svenska vattendrag (Naturvårdsverket 1999) och mindre än 0,1 µg/l i Nordatlanten. Totalhalten kan approximativt likställas med halten av ”löst” koppar, eftersom partikelbunden koppar utgör en mindre del av totalhalten (se t.ex. Dippner & Pohl 2004). Löst koppar brukar operationellt definieras som den fraktion som passerar genom 0,4 µm filter. ”Löst” fraktion brukar användas i kemiska jämviktsmodeller (WHAM, SHM) där syftet är att beräkna halten av fria kopparjoner (Cu<sup>2+</sup>) och andra biologiskt aktiva former. Dessa ligger i sin tur till grund för biotisk ligand modellering (BLM) som utgör ett verktyg i riskbedömningen av koppar.

Genom stegvis fraktionering med filtrering och efterföljande ultrafiltrering kan man mäta mängden kolloidalt (finpartikulärt) bunden koppar och mängden koppar i äkta lösning (med molekylvikt <1 kD). I Stora Värtan i Stockholm uppmättes totalhalter av koppar runt 2 µg/l under våren 2000, varav endast 10 % förelåg som partikelbundet, medan resten av kopparn fördelade sig lika på kolloidal fraktion (0,1 µm – 1 kD) och äkta löst fraktion (<1 kD) (Fig. 1). Den kolloidala fraktionen saknar inte ekologiskt intresse eftersom humusbunden koppar av delvis kolloidal natur har visat sig vara biologiskt tillgänglig för musslor (se vidare 1.4).

Speciering med ultrafiltrering och membranteknik med DGT visade att ca 75% av ultrafiltrerad löst koppar inte passerar DGT-membranet, sannolikt beroende på förekomst av organiska komplex, en fraktion som ökar utåt från kusten vilket tyder på att den bildas ute till havs (Österlund et al., 2012).



Figur 1. Kopparhalter (nanomol per liter) i **kustnära** vatten under våren 2000 i Stora Värtan. Från vänster till höger total halt, ”löst” fraktion (<0,22 µm), kolloidal fraktion, och löst koppar (Mv<1 kD) (Ingri et al. 2004).

### *Kustzonen*

Kopparhalten är i Stora Värtans vatten förhöjd ungefär tre gånger jämfört med Östersjöns utsjöområden, delvis som resultat av kustrelaterade föroreningar, delvis som resultat av import av koppar från sötvatten, såsom Mälaren. Liknande kopparhalter som i Stora Värtan uppmättes 2001 i Saltsjön (2,2-2,3 µg/l) i höjd med Djurgården (Lithner et al. 2003). Föroreningarnas geografiska utbredning i Skärgårdshavet har undersökts med hjälp av sedimentterande partiklar i ett 8 mil långt snitt från Slussen till Sandhamn (Broman et al. 1994). Resultaten visade en påfallande brant koppargradient ut till 14 km (300 - 60 µg Cu/g TS) som sedan flackade av ut till 25 km (60-40 µg Cu/g TS). Därefter var kopparhalten nära nog konstant ända ut till havsbandet (ca 40 µg/g TS), vilket ligger nära de halter som uppmättes i sedimentterande material i andra kustområden (Lithner et al. 1996). Halterna ligger också nära uppmätta halter i ytsediment från Östersjöns utsjöområden (Borg & Jonsson 1996).

År 1993 uppmättes 1,5-3 µg Cu/l i vatten i Bullandö marina efter sjösättningen. På referenslokalen i Kanholmsfjärden uppmättes i medeltal 0,9 µg/l (0,8-1,2 µg/l) (Öhrn 1995). År 2004 uppmättes i marinan 2-7 µg Cu/l och på referenslokalen norr om Kanholmsfjärden var halten i medeltal 1,1 µg/l (0,65-1,74 µg/l) (Kylín 2006). Skillnaderna i bakgrundshalter mellan provtagningstillfällena kan bero på att olika analysmetoder använts. I Stockholms *södra* skärgård uppmättes 0,60 µg Cu/l 2007 i vatten utanför Askö, av ITM. Härvid användes ASV som är en mycket känslig och pålitlig analysmetod. Resultaten överensstämmer påfallande väl med publicerade resultat från Östersjöns utsjöområden (Ndungu 2012).

### *Omsättning och rörlighet i Östersjön*

Den teoretiska uppehållstiden för koppar i Östersjöns vatten har beräknats till ca 5 år genom att jämföra nettotillförsel med depån av koppar i Östersjöns vatten. Vid jämförelse med andra metaller framstår koppar som förhållandevis lätttrörlig och överträffas härvidlag bara av arsenik. Bly har 10-20 gånger kortare omloppstid än koppar till följd av blyets starka benägenhet att bindas till sedimentterande partiklar (Brüggmann & Hennings 1984, Naturvårdsverket 1991). Omsättningen av koppar studerades mellan Gotland och Baltikum där man mätte horisontell transport och sedimentation av koppar i de översta 60 m vid fem olika tillfällen 1999 - 2001 (Pohl et al. 2006). Totalhalten av koppar i detta vattenskikt var nästan konstant 0,60 µg/l, varav 1-2 % utgjordes av partiklar större än 0,4 µm. Den teoretiska uppehållstiden för koppar i nämnda vattenskikt var så hög som 42-89 år. Detta styrker att koppar måste betraktas som en mycket lätttrörlig metall. En orsak till detta kan vara att koppar till stor del föreligger bunden till små lösta organiska komplex.

Man har i ett flertal undersökningar funnit att kopparhalten minskar kraftigt i Östersjöns djupare vattenmassor, där svavelväte gynnar utfällning av svårslöslig kopparsulfid, vilket medför låga kopparhalter i bottennära vatten, ända ner till 0,01 µg Cu/l (Kremling 1983, Kremling et al. 1987). I samband med episodiska inflöden av saltvatten genom Öresund och Bälten sjunker det tunga syrerika saltvatten till Östersjöns botten där det ersätter syrefattigt bottenvatten. Före saltvatteninflödet 1993/1994 uppmättes halten av ”löst” koppar i Gotlandsdjupet till 0,1 µg/l medan vattnet var syrefritt. Efter syresättning ökade halten under haloklinen till 0,4 - 0,6 µg/l, vilket tolkades som att koppar åter frigjordes från sedimenten (Pohl & Hennings 1999). Frigöring av koppar från sedimenten kan ske genom sulfidoxidation och genom effektivare nedbrytning av organiskt material.

### *Trender i Östersjön*

Tillförlitliga mätningar av spårmetaller i Östersjöns vatten började komma i slutet av 1970-talet (Danielsson et al. 1978). Resultaten av en första trendanalys för 1980-93 indikerade att koncentrationen av koppar i egentliga Östersjön (10-50 m) årligen minskade i genomsnitt med 5 %, medan halten av kadmium under samma period beräknades minska med 7 %. (HELCOM 1996). Trenden verifierades av mätningar som 1995 utfördes i ett snitt från Kiel till Ålands hav som en upprepning av en tidigare undersökning och med användande av samma analysmetodik (Kremling & Streu 2000). 1995 uppmättes 66 % lägre halter av kadmium jämfört med 1982, medan halterna av zink, koppar och nickel var 18-23 % lägre. Haltminskningarna ansågs bero på minskad tillförsel av metaller till Östersjön, men orsaken härtill diskuterades ej. Helsingforskommissionen har senare återkommit med en ny trendanalys som inkluderade hela perioden 1978-1998. Man konstaterar där att den minskande trenden hos koppar och kadmium efter 1993 bromsats upp och att kopparhalten mellan 1993-1998 stabiliserat sig runt 9 nM (0,60 µg/l). Man betonar nu svårigheten att koppla koncentrationstrender till förändringar av tillförseln, eftersom tillförseldata än så länge är mycket osäkra. Sålunda är tillförseln från älvvatten före 1990 dåligt dokumenterad. Vad gäller atmosfärisk deposition så påverkas modellberäkningar av osäkerheter i emissionssiffror medan regelrätta mätningar av deposition lider av att långa mätserier bara finns från ett fåtal mätstationer (HELCOM 2002). Efter detta har ytterligare en utvärdering av data utförts för att säkerställa eventuella trender under perioden 1993-2000 med hjälp av multivariat analys. Halten av löst koppar visar enligt dessa beräkningar en högggradigt signifikant ökande trend i ytvatten (Dippner & Pohl 2003). Den årliga haltökningen var ca 4 %, eller 30 % under hela den aktuella perioden. Uppgången började strax efter saltvatteninflödet 1993/1994, som utgjorde inledningen på en ny stagnationsperiod.

### *Sötvatten*

Kopparhalten i svenska sjöar utan lokal påverkan ligger mestadels under 0,6 µg/l. I figur 2 visas medianhalter från 1997 och framåt i ”intensivsjöar” ingående i nationella programmet för miljöövervakning i sötvatten (<http://webstar.vatten.slu.se/db.html>). Avvikande högre halter återfinns i ett par sjöar som är sura och relativt humusrika, samt speciellt i Övre

Skärsjön, som är påverkad av gruvavfall från den månghundraåriga gruvdriften i trakten av Riddarhyttan (median 8 µg/l).

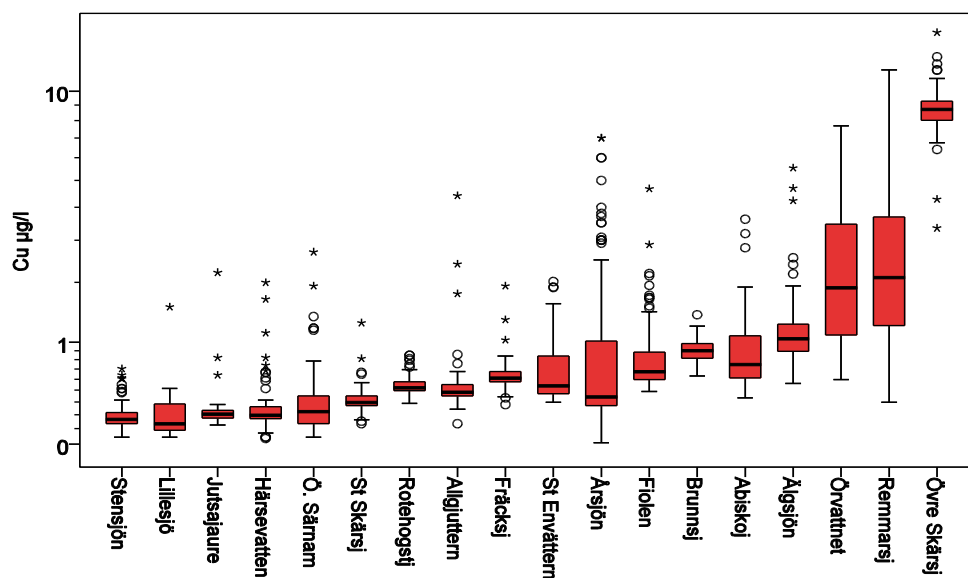


Fig. 2. Kopparhalter i sjöar från nationell miljöövervakning. Median, 5-, 25-, 75- och 95- percentiler.

Medianvärden av kopparhalten i större vattendrag uppvisar en spridning mellan 0,5 och 4 µg/l, med det stora flertalet under 1 µg/l. Mälarens utlopp utgör här ett markant undantag med de högsta halterna i hela datamaterialet från nationella miljöövervakningen (medianvärde ca 4 µg/l). I fig. 3 presenteras data från vattendragens mynningsområden, 1999 och framåt. I figuren har utelämnats ett antal mindre vattendrag för tydlighetens skull. Mälarens utlopp uppvisar dock de högsta halterna även inräknat dessa (<http://webstar.vatten.slu.se/db.html>). Orsaken till de höga halterna i Mälarens utlopp hänger troligen delvis samman med föroreningar dels i tillrinningsområdet, från metallurgisk industri och gruvavfall, och dels i närområdet i Stockholm och östra Mälaren. Geologiska orsaker bidrar troligen också, såsom förekomst av postglaciala leror i Mälarens tillrinningsområden.

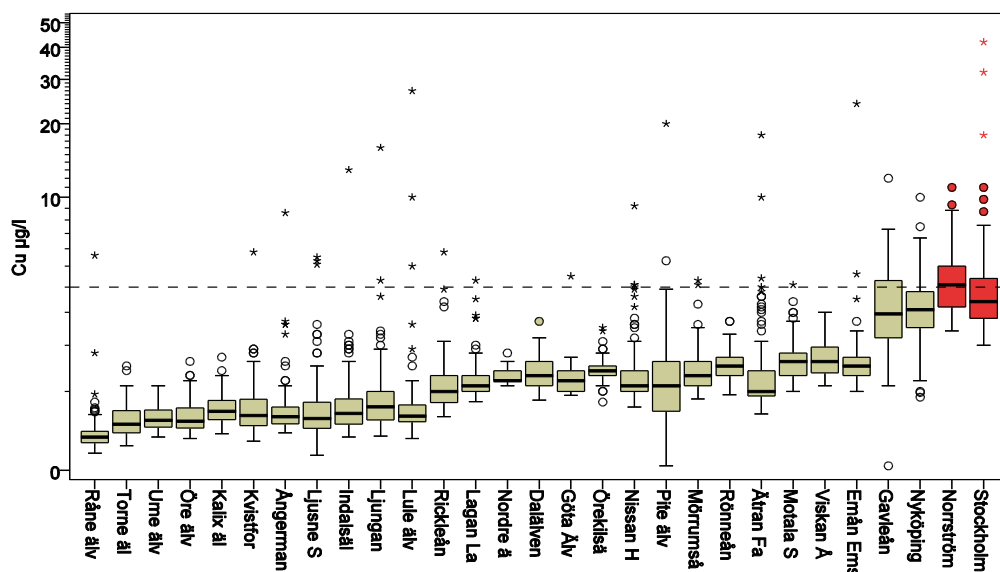


Fig. 3. Kopparhalter i flodmynningar från nationella miljöövervakningsprogrammet. Median, 5-, 25-, 75- och 95- percentiler.

Ovan redovisade kopparhalter representerar ”total” halter, dvs den del av provet som löser sig efter surgörning med salpetersyra och som bestämts med ICP-masspektometri. Jämförelser mellan halten av koppar före och efter filtrering av provet genom ”standard” porstorlek 0,4 µm, har visat att koppar till över 80-90 % av totalhalten passerar filtret. För att analysera den reellt lösta fraktionen krävs separering medelst ultrafiltrering eller dialys (Köhler 2010, Borg 1986). Liksom i brackvatten föreligger alltså koppar i sötvatten till övervägande delen i löst form (jmf sid. 1-2). Koppar i vattnet som passerar genom Stockholm förelåg med i genomsnitt 71 % (58-92) i löst form och uppvisade en ökande gradient genom Stockholm, från östra Mälaren till Riddarfjärden. Den lösta formen separerades här med *in-situ* dialys (avskiljningsgrad 10 kD) vilket innebär att alla partiklar och merparten av kolloider avskiljs (Lithner et al., 2003).

Vattenkemin i sjöar och vattendrag varierar under året i takt med avrinning och temperatur och variationen är störst i vattendrag som inte har sjöbassänger som buffrar flödena. I fig. 4 jämförs Stockholms ström med den oreglerade Kalixälven, för parametrarna Fe, TOC (totalt organiskt kol) och Cu. Som förväntat är variationen av Fe och TOC störst i Kalixälven och pga komplexbindning av Fe till TOC finns en relativt hög samvariation mellan dessa båda ( $r^2=0,50$ ). Koncentrationen av TOC och fr a Fe är också högre i Kalixälven jämfört med Stockholms ström, vilket bl a beror det stora sedimentationsbäcken som Mälaren utgör, samt på olika karaktär på tillrinningsområdena. En liknande fördelning skulle vara att förvänta även för Cu, med högre temporalvariation och högre koncentration i Kalixälven som inte har några större sedimentationsbäcken i flodsystemet. Av fig.4 framgår dock att förhållandet är det rakt motsatta, med högre genomsnittlig koncentration och större slumpmässig temporalvariation i Stockholms ström.

Den högre Cu-halten här kan delvis bero på geologin i Mälarens tillrinningsområden, men den betydligt större och mer oregelbundna årstidsvariationen jämfört med i Kalixälven pekar alltså på bidrag från andra icke naturliga källor.

Någon långsiktig ökande eller minskande trend för Cu kan inte urskiljas i det använda datamaterialet, vilket också konstaterades i länsstyrelsens genomgång av vattenkemin, bl a Cu i Norrström under åren 1996-2012 (Länsstyrelsen, 2013).

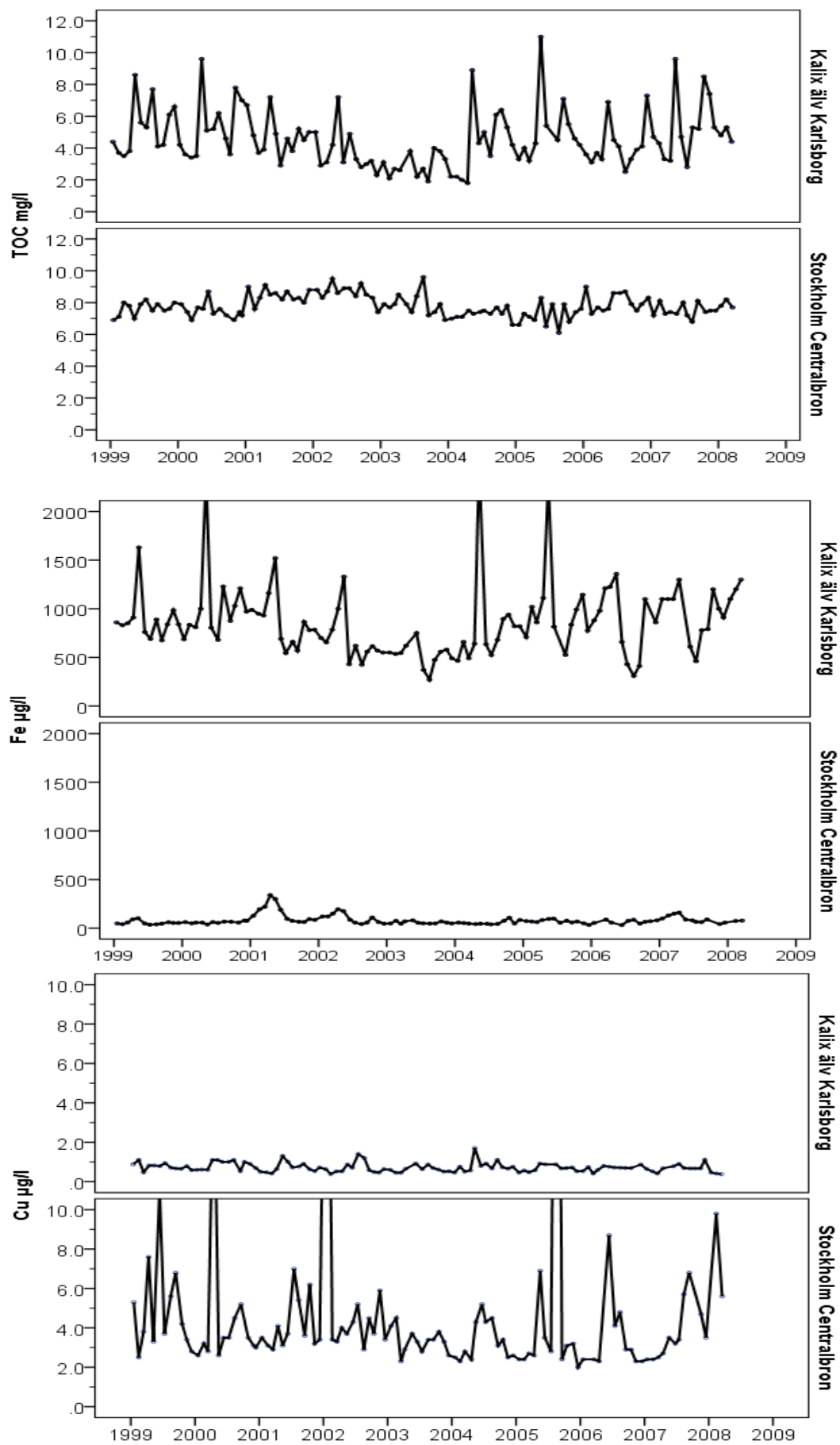


Fig. 4. Temporalvariation av Fe, TOC och Cu i Stockholms ström och Kalixälven

Koppar i naturvatten har en benägenhet att bilda komplex, vilket gör att andelen fria kopparjoner ( $\text{Cu}^{2+}$ ) är oftast är liten, bara någon procent av totalhalten. Förekomstformer av koppar i sötvatten regleras i hög grad av förekomst av organiska ämnen (ligander) som har förmåga att binda koppar i organiska komplex. Humusämnen (humus- och fulvosyror) med ursprung i marken i tillrinningsområdet, är viktiga sådana, samt även ämnen som produceras av växtplankton och cyanobakterier (algexudat). Även oorganiska komplex förekommer, t ex med  $\text{OH}^-$  - och  $\text{CO}_3^-$ -joner, samt fr a i havsvatten även  $\text{Cl}^-$ -joner. Eftersom koncentrationen av dessa joner är betydligt lägre i sötvatten än i havsvatten, spelar den organiska komplexbildningen en dominerande roll. Löst organiskt material (DOC) i vattnet innehåller ligander med en stor spridning i bindningskonstanter, med en låg koncentration av starka ligander och en betydligt högre koncentration av ligander med svagare bindningsförmåga (ex Ndungu 2012). Eftersom överskottet av starka ligander i vattnet jämfört med kopparhalten inte är så stort, kan dessa mättas med koppar vid en ökad belastning. Denna ligandmättnad har visat sig medföra att den fria kopparhalten ökar väsentligt vid förhöjda totala kopparhalter såsom i marinor och hamnar (ex Ndungu 2012, Moffett et al., 1997).

## 1.2. Förekomst i sediment

Koppar förekommer till stor del i löst form i vattenfasen, i kolloidala fraktioner och i lågmolekylära komplex. Detta gör att uppehållstiden i t ex Östersjön är relativt lång (se ovan). Efter hand fastläggs dock även Cu i sedimenten och en viktig styrande faktor är här halten organiskt material, vilket bidrar till att binda Cu. Ett relativt starkt samband med organiskt material i sedimenten konstaterades i t ex Östersjöns utsjöområden; korrelationskoefficient ( $r^2$ ) 0.42. En annan viktig faktor är redoxförhållanden, vilka indirekt påverkar fastläggningen genom bindning som sulfider vid låga syrgashalter, såsom i Östersjöns djupare delar, där Cu-halten var högre än i mer syresatta bassänger, såsom Ålands hav och Bottenhavet. En medelhalt på 63 mg/kg torrsvikt uppmättes i ytsediment i Östersjön och en preindustriell bakgrundshalt på 45 mg/kg (Borg & Jonsson 1996).

I Stockholms vattenområden är Cu-halten betydligt högre även i äldre sedimentlager. En medianhalt på 240 mg/kg uppmättes i 0-4 cm:s skiktet och 220 i 4-18 cm, men spridningen mellan olika lokaler var mycket stor, fr ca 30 – 17 000 mg/kg (Östlund et al.,1998). Spridningen i de ytligaste proverna var något mindre än djupare ner, vilket tolkades som att de diffusa källorna har ökat i betydelse. Den antropogena tillförseln av koppar till sedimenten beräknades till 2,4 ton/år och belastningen var som störst under 1970-talet och har minskat något sedan dess, åtminstone på vissa lokaler (Sternbeck & Östlund 2001). Belastningen på centrala Stockholm var betydligt högre än på omgivande småsjöar och uppströms lokaler, vilket pekar på en i första hand vattenburen förorening. Data från 2001 visade en spridning i ytsedimentet (0-1 cm) på 150 – 1300 mg/kg för Cu i Stockholms innerstad; Mälaren och Saltsjön (Lithner et al., 2003). Föroreningsgraden (anrikningsfaktorn) för sediment i Stockholms centrala delar beräknades här genom att jämföra med perifert belägna områden västerut (t ex Hässelby, Stäket), vilket visade en genomsnittlig föroreningsgrad för Cu på 11 gånger. Detta är sannolikt en underskattning av påverkan eftersom även jämförvärdena i Mälaren är påverkade av föroreningar.



Regionala sedimentundersökningar 2007 innefattande Mälaren, centrala Stockholm samt skärgården har visat ökande gradienter av koppar österut i Mälaren med maxvärden i centrala Stockholm och minskande ut mot skärgården. Koppar i ytsediment varierade mellan 29 och 242 mg/kg. Jämfört med motsvarande kartering 1997-2001 konstaterades en generell ökning av kopparhalterna, som hade ökat med ca 100 % i Stockholmsgradienten. De kan dock inte uteslutas att en så stor ökning kan bero på metodskillnader. Flertalet lokaler faller inom klass 3-5 dvs medelhöga till mycket höga halter enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (1999, 2005). (Cato & Apler, 2011).

Från undersökningar 2010 rapporterades Cu-halter i ytsediment (0-2 cm) mellan 150 och 350 mg/kg i Mälaren och Saltsjön i Stockholm (Jönsson 2011) och en tendens till minskande halter mot sedimentytan konstaterades, dock med relativt stora lokalavariationer.

Ytligare sedimentskikt är inte någon slutgiltig sänka för metaller utan kan även utgöra en källa till belastningen på fr a bottenfaunan. Resuspension pga hydrologiska orsaker samt sedimentlevande organisms grävande aktiviteter - bioturbation - kan bidra till mobilisering av sedimentbundna metaller. Detta kan också orsakas av muddringsarbeten, intensiv båttrafik och på sikt också av förbättrade syreförhållanden i bottenvattnet som bidrar frigörelse av tidigare sulfidbundna metaller.

### 1.3 Slutsatser - Förekomst av koppar i vatten och sediment

Kopparhalten i svenska opåverkade sjöar är som regel under 0,6 µg/l, i större vattendrag oftast under 1 µg/l. Stockholms ström uppvisar avvikande höga halter, ca 3-8 µg/l.

Koppar föreligger i huvudsak i löst form i vatten, bundet till oorganiska och organiska komplex, (humus- och fulvosyror, algexudat) vilket medför hög rörlighet och lång uppehållstid i Östersjöns vatten.

Fastläggning i sediment styrs delvis av organiskt material, men redoxförhållanden spelar stor roll. I Östersjöns syrefria bassänger sker en ökad fastläggning av koppar såsom svårslösliga sulfider.

Sedimenten i Stockholm är mycket hårt belastade av koppar även i djupare sedimentlager, med stor spridning mellan olika områden. Kontamineringsfaktorn jämfört med östra Mälaren är ca 11 gånger.

Sedimenten utgör inte någon slutgiltig sänka för metaller utan kan även utgöra en källa till metallbelastningen på fr a bottenfaunan. Resuspension, bioturbation, muddringsarbeten och förbättrade syreförhållanden i bottenvattnet kan bidra till frigörelse av tidigare bundna metaller.

## 1.4 Biologiska effekter av koppar i vattenmiljön

### Allmänt

Koppar är ett höggradigt essentiellt ämne samtidigt som det potentiellt är mycket giftigt för vattenlevande organismer och tillhör de jämförelsevis mest giftiga metallerna (tabell 1). Toxiciteten är till stor del knuten till kopparjonen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) som är extremt toxisk men normalt bara utgör en bråkdel av totalhalten. Även  $\text{CuOH}^+$  och  $\text{CuCO}_3^0$  bidrar signifikant till koppars giftighet vid höga pH-värden.

Tabell 1. Exempel på gradering av giftighet hos metaller efter totalhalter i vatten

Storspigg <sup>1</sup>	avjoniserat vatten	Ag>Hg> <b>Cu</b> >Pb>Cd>Zn>Ni>Cr>Fe
Växtplankton <sup>2</sup>	havsvatten	Hg>> <b>Cu</b> >Pb>Zn, As>Cd>Sb>Se,Ni,Cr
Vattenloppa <sup>3</sup>	mjukt vatten	Cd>Hg>Co>Pt, <b>Cu</b> >Pb>Ni>Zn>Cr, Sn>As

<sup>1</sup> Erichsen Jones 1939, <sup>2</sup> Hollibaugh et al. 1980, <sup>3</sup> Biesinger and Christensen 1972

Den relativt höga toxiciteten hos koppar har varit känd sedan länge, se t ex Erichsen Jones 1939 och Biesinger & Christensen 1972 ( i tab.1 ovan). Steeman-Nielsen & Kamp-Nielsen (1970) fann att så låga kopparhalter som 1  $\mu\text{g/l}$  hämmar tillväxten av växtplankton om Fe-halten samtidigt är under 6  $\mu\text{g/l}$ . Den höga känsligheten hos växtplankton och särskilt cyanobakterier har bekräftats av senare års forskning. Man har visat att negativa effekter av kopparjoner uppträder hos känsliga marina arter, t ex vissa cyanobakterier, vid halter ner till 1 nanogram per liter ( $10^{-11}$  M) (Moffett et al., 1997; Moffett & Brand 1996, Croot et al., 2003). Zeng et al. (2010) rapporterade extremt hög känslighet för koppar hos cyanobakterien *Microcystis aeruginosa*, och toxiciteten var fr a kopplad till intracellulär kopparhalt. En kopparkoncentration på 1 ng/l är alltså mindre än 1 % av totalhalten, vilket gör koppar till en permanent potentiell riskfaktor för växtplankton om inte  $\text{Cu}^{2+}$  till största delen föreligger bunden till organiskt material.

Andra känsliga organismer i havet är t ex dinoflagellater, ciliater och juvenila former av hoppkräftor (*Acartia tonsa*) och blåmusslor (*Mytilus edulis*). Med ett värde på 10  $\mu\text{g/l}$  för akut giftverkan hos embryonala stadier betraktas *Mytilus edulis* som den kopparkänsligaste marina arten som hittills observerats, och den art som ligger till grund för marina vattenkvalitetskriterier (USEPA 2000). Från Norge rapporteras att koppar i naturligt salt havsvatten efter 10 dygn ger påtagliga negativa effekter på tillväxt och överlevnad hos larver av blåmussla som i semistatiska försök exponerats för 5-6  $\mu\text{g/l}$  ( $\text{EC}_{50}$ ). Man fann också att samma halter gav upphov till minskad lekfrekvens hos vuxna köns mogna blåmusslor efter en månads exponering (Strømgen & Nielsen 1991). Studier av koppars effekter på blåmussla i naturligt bräckt vatten har genomförts vid ITM. Resultaten visade att upptaget av koppar i mjukdelar ökade påtagligt vid 10  $\mu\text{g Cu/l}$  i vattnet. Samtidigt minskade draghållfastheten mot underlaget, vilket indikerar att bildningen av byssustrådar var hämmad (Lithner & Karlsson 2007).

### *Påverkan av salthalten*

Östersjön skiljer sig från andra europeiska havsområden genom sitt bräckta vatten, långsam vattenomsättning, syrefria bottenar och stora temperaturmässiga variationer i tid och rum. Till följd av dessa speciella hydrografiska och klimatiska förhållanden är antalet arter mycket lägre i Östersjön än det är exempelvis i Nordsjön eftersom många marina arter ej tolererar salthalter under 1,2 %, vilket ej på långt när kompenseras av tillkommande limniska arter i norra Östersjön. För att förstå effekterna av koppar måste hänsyn tas till de speciella förhållanden som råder i Östersjön, särskilt den låga salthalten. Många salthaltsrelaterade undersökningar har visat att den akuta giftigheten hos koppar ökar när salthalten minskar, givet att övriga faktorer hålls konstanta (Hall & Anderson 1995). Även bioackumuleringen av koppar styrs av salthalten; störst upptag av koppar uppmättes vid låga salthalter upp till 0,5%, i lever och gälar i fisk (*Fundulus heteroclitus*), medan upptaget i tarmkanalen ökade vid högre salthalt. Upptaget styrdes mest av  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{CuOH}^+$  och  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , medan fri  $\text{Cu}^{2+}$  inte påverkade ackumuleringen (Blanchard & Grosell, 2005). Liknande resultat rapporterades för blåmusslor exponerade för låga kopparhalter (5, 9 och 16  $\mu\text{g/l}$ ), vid 1,2 respektive 2 % salthalt. Musslorna ackumulerade märkbart mer koppar vid den lägre salthalten, samtidigt som deras immunförsvarssystem påverkades mer av koppar vid den låga salthalten (Höher et al., 2013).

Akuttoxiciteten hos koppar ( $\text{EC}_{50}$ , tillväxthämning) för rödalgen *Ceramium tenuicorne* ökade från 1,9-3,8  $\mu\text{g/l}$  vid salinitet 0,5% till 7,9-13  $\mu\text{g/l}$  vid 2% i vatten utan organiskt kol (TOC) (Eklund, 2005; Ytreberg et al., 2011). Effekten av minskande salinitet utjämnades dock om TOC-halten i vattnet ökades, till 4 mg/l. Dessa kopparkoncentrationer är i nivå med vad som konstaterats ge negativa effekter hos andra makroalger och kräftdjur (Ytreberg, et al., 2011). Fysiologiska faktorer hos djuren har sannolikt stor betydelse för giftverkan av koppar, med en högre känslighet hos arter som lever i miljöer med flera fysiologiska stressfaktorer såsom varierande salthalt (Blanchard & Grosell, 2005; Lee, et al., 2010, Ytreberg et al., 2011).

### *Biotillgänglighet*

Kopparjonen anses utgöra en kritisk faktor vid bedömning av koppars giftighet i vattenmiljön. Enligt Free Ion Activity model (FIAM) och det koncept som utvecklades från denna, Biotic Ligand Model (BLM), påverkas biotillgängligheten av koppar i sötvatten i första hand av fria kopparjoner ( $\text{Cu}^{2+}$ ) och i andra hand av  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ . Kopparjonen anses också spela en framträdande roll för koppars giftighet i marina och bräckta vatten (se t.ex. Moffett et al., 1997). Det är dock inte bara fria joner och oorganiska komplex som är biotillgängliga. Koppar har även förmågan att tillsammans med små organiska molekyler (t.ex. cystein, methionin) bilda komplex som är fettlösliga och därför lätt passerar lipidskiktet i biologiska membraner. Detta gör att det finns en rad undantag från FIAM med ackumulering av komplexbunden koppar i vattenlevande organismer redovisade i litteraturen (review i Campbell 1995). Undantagen består dels av lågmolekylära hydrofila komplex och dels av lipofila som har visat sig kunna tas upp i plankton, kräftdjur och fisk

och leda till toxiska effekter. Välkända exempel på lipofila komplex är ditiokarbamater som används i bekämpningsmed och de liknande xantaterna som används som flotationskemikalier inom gruvindustrin. Metallkomplex med dessa föreningar har visat en förstärkt bioackumulation och toxicitet av metaller (se ref i Campbell 1995). Det är alltså inte enbart fria  $\text{Cu}^{2+}$ -joner enligt FIAM och BLM konceptet som förklarar bioackumulation av koppar i vattenorganismer utan det finns en rad undantag från denna mekanism. Till detta kommer också exponering via födan (se nedan).

För att klarlägga dos-respons samband för metaller i biota är det nödvändigt att analysera metallhalter i djuren såväl som deras omgivande vattenmiljö i fält. Vi dylika undersökningar i Stockholms huvudvattenflöde och i småsjöar konstaterades starka positiva samband (förklaringsgrad  $r^2$  0,92) mellan kopparhalten i vattnet och i vandrarmusslor och kräftdjur (vattengråsugga, *Asellus aquaticus*). En ökad dos orsakar alltså ett ökat upptag i organismerna. För mygglarver (*Chironomus plumosus*) som lever i rör i sedimentet var i stället sambandet starkast med kopparhalten i sedimentet ( $r^2$  0,90) (Lithner et al. 2003). Vandrarmusslan har liksom fisk viss förmåga att reglera kopparhalten och haltökningen i musslor är måttlig, som mest 60%, från en basnivå i Mälaren på 10  $\mu\text{g/g}$  ts, vid 2,2  $\mu\text{g/l}$  i vattnet. Hos vattengråsuggan är däremot haltökningen direkt proportionell mot i vattnet vilket tyder på att dessa inte kan reglera kopparhalten. Samma fenomen har observerats i sjöar belastade med utsläpp från Rönnskärsverken (Lithner et al. 1995). Gråsuggorna hade en relativt hög kopparhalt på referenslokalerna (50  $\mu\text{g/g}$  ts) vilket troligen beror på att denna art liksom andra amphipoder använder ett kopparhaltigt blodpigment (hämocyanin) i stället för hemoglobin.

Kopparhalten i utsatta vandrarmusslor i Stockholm ligger i samma intervall som frilevande musslor i starkt industrialiserade delar av Lake Ontario, Canada och i norra Italien, medan vattengråsuggor har kopparhalter i samma nivå som i förorenade sjöar inom 70 km från Rönnskärsverken (Lithner et al., 2003).

En jämförelse med trolig effektkoncentration (TEK) i sediment visar att flertalet metaller i Stockholm överstiger TEK nivåerna med råge. Kopparhalten i sedimenten är t ex 200 – 400  $\text{mg/kg}$  ts eller högre på vissa lokaler och TEK värdet är beräknat till 150. TEK är dock härlett ur komplext förorenade områden och kan inte användas för att bedöma enskilda ämnen. Studier av andra områden där koppar uppträder ensamt eller i kombination med Zn visar dock att ca 200  $\text{mg/kg}$  ts kan orsaka skador på bottenfaunan (Millward & Grant, 2000).

Detta är alltså exempel på att även halterna av essentiella metaller kan öka kraftigt vid ökad exponering hos arter som saknar förmåga att reglera den interna halten i kroppen. Detta kan dels medföra negativa effekter på organismerna själva och dels på nästa högre trofinivå eftersom exponering via födan ökar.

### *Alternativa exponeringsvägar*

Hos naturligt levande organismer sker exponering inte bara via vatten utan också via födan. Man har funnit att upptaget av koppar via mikroalger mestadels är ganska högt hos kräftdjur och musslor. Exempelvis fann man att 40 % av den i cellvätskan lösta kopparhalten i alger togs upp av det planktiska kräftdjuret *Acartia tonsa*. Man har i laboratorieförsök kunnat påvisa gifteffekter vid exponering för koppar via föda som innehöll 22 µg Cu/g TS. Födan utgjordes av encelliga alger som under ett dygn exponerats för koppar i vattnet (Bielmeyer et al. 2006). Vid in-situ experiment med kräftdjur (*Hyalomma azteca*) i två vattendrag konstaterades ett signifikant ökat upptag av Cu (Cd, Se) via födan jämfört med via vattnet. Andelen koppar som togs upp via födan var 10-20 % respektive 20-85% av totalt upptag, i de båda vattendragen (Borgmann et al., 2007). Ökat upptag av koppar via födan (påväxtalger) och en försämrad tillväxt vid låga kopparhalter (5µg/l) rapporterades för *Hyalomma azteca* och tillväxtförsämringen var större vid näringsrikare förhållanden - högre fosforhalter - i vattnet (Li et al., 2012).

Undersökningar av metaller i sediment och porvatten i sötvatten och brackvatten i Stockholm visade att metallhalterna i ytsedimentet (0-0,5 cm) men inte metaller i porvattnet var styrande för metallupptaget i kräftdjuret (*Monoporeia affinis*), vilket indikerade att födan är huvudkällan för metallupptag i *M. affinis* ((Eriksson Wiklund & Sundelin, 2002).

Det är väl känt att tillsatser av oorganiska kopparsalter till pelletbaserad föda kan ge upphov till toxiska effekter hos odlad fisk. I vissa fall (hos regnbåge) påverkas tillväxten av <500 µg Cu/g TS. Observeras bör att assimilationen av koppar i dessa fall är mycket mindre (1-2 %) än i det ovan nämnda fallet med kräftdjur, vilket bör tas hänsyn till vid jämförelse av effektdrivande halter. Man har även funnit att kopparhalter på samma nivåer som i Stockholmsområdet kan vara giftiga för laxungar som exponeras via födan (Berntssen et al., 1999).

Det totala upptaget av koppar i musslor, däribland blåmusslor, följer inte fria jonaktivitetsmodellen i närvaro av humusämnen och åtföljande kolloider. Slutsatserna av dessa försök är att humusämnen inte har någon skyddande effekt på kopparupptaget på helkropps nivå, medan upptaget av koppar via gälarna reduceras i närvaro av humus. Man tror att detta beror på humuskomplexens kolloidala natur vilket gör att de kan aggregeras och tas upp i matsmältningsapparaten (Lorenzo et al. 2005).

## 1.5 Slutsatser - biologiska effekter

Koppar är en essentiell metall, men är trots det giftig för fr a växtplankton, kräftdjur, musslor och fisk, särskilt embryonala stadier. Växtplankton, såsom cyanobakterier är extremt känsliga för koppar och tillväxthämning har uppmätts vid så låga koncentrationer som 0,001 µg/l fria kopparjoner. Giftverkan är fr a kopplad till fria kopparjoner ( $\text{Cu}^{2+}$ ) men även till hydroxid och karbonatkomplex.

Salthalten har betydelse för effekterna av koppar. Ackumulation och toxicitet av koppar ökar vid lägre salthalt, såsom i Östersjön. Detta har visats för t ex makroalger och blåmusslor.

Biotillgänglighet och giftverkan av metaller styrs till stor del av upptag av metalljoner via gälarna. Denna mekanism har formulerats i Free Ion Activity Model (FIAM) och konceptet som bygger på denna; Biotic Ligand Model (BLM).

Det finns dock en rad undantag från FIAM redovisade i litteraturen. Det är inte bara fria metalljoner som är biotillgängliga utan också lågmolekylära komplex, t ex fettlösliga sådana som kan tas upp genom cellmembranen. Finpartikulära (kolloidala) former av koppar är biotillgängliga för musslor och koppar som tillförs via födan har visats öka upptaget av koppar och försämra tillväxten hos kräftdjur. Man har även funnit att koppar kan vara giftigt för laxungar som exponeras via födan. Sedimentlevande djur exponeras för partikelbunden koppar som blir biotillgänglig pga den sura miljön i matsmältningskanalen.

I Stockholms huvudvattenflöde konstaterades starka positiva samband mellan kopparhalten i vattnet och i vandrarmusslor och kräftdjur. För mygglarver som lever i sedimentet var i stället sambandet starkast med kopparhalten i sedimentet. Kopparhalten i utsatta vandrarmusslor i Stockholm ligger i samma intervall som frilevande musslor i starkt industrialiserade områden i Canada och Italien och vattengråsuggor har kopparhalter i samma nivå som i förorenade sjöar inom vid Rönnskärsverken. Kopparföroreningarna i Stockholm är alltså biotillgängliga.

## 1.6. Föroreningskällor i Stockholm

En stadsmiljö som Stockholm är givetvis utsatt för föroreningar från allehanda källor. En kvantifiering av källor till metallföroreningar i Stockholmsområdets sjöar gjordes av Uppsala universitet 1999 och där konstaterades att koppar var den metall som uppvisade störst andel av belastningen relaterad till urban markanvändning, följd av krom och bly. Vidare konstaterades att kopparhalter i abborrlever var starkt korrelerade med trafikfaktorer (bromsbelägg, etc) och att koppar i sjösedimenten var starkt korrelerade med andelen koppartak i området (Lindström & Håkanson 1999).

Dominerande källor för koppar till vattenrecipienten och avloppsreningsverken är kranvatten pga kopparledning, ca 4000 kg/år, fordonstrafik, fr a partiklar från bromsbelägg, ca 4000 kg/år. Byggnader med kopparplåt bidrar med ca 1200 kg/år. Dagvattnet är alltså en stor källa till kopparbelastning, dels till recipienter och dels till

reningsverken. Ungefär 50% av totala utsläppen hamnar i rötslammet och ca 25% når markerna i Stockholm (Bergbäck et al., 2001). Spridningen från trafiken sker till viss del också via luften vilket bidrar till belastningen på mark. En undersökning av dagvattnet på ett stort antal punkter under en 10-årsperiod i Stockholm visade att de högsta kopparkoncentrationerna uppmättes i dagvatten från bostadsområden med koppartak, medelvärden 187- 609 (50-1300) µg/l, medan dagvatten från större trafikleder innehöll lägre halter; mv 99-220 (242-800) µg/l. Till skillnad från trafikrelaterad koppar var koppar i dagvatten inte partikelbunden utan förekom till största delen i löst form (Ekvall & Strand, 2001).

Det har hävdats att koppar fastläggs, i exempelvis betong, på vägen från avrinningen från taket till avloppssystemet eller recipienten. I en undersökning av kopparflöden från tak inom Henriksdals reningsverks upptagningsområde (med 90% av koppartaken i Stockholm), kunde dock inte några vetenskapliga bevis för detta påvisas, vilket tolkades som att ingen koppar (eller försumbara mängder) fastnade på vägen till reningsverket (Sörme & Lagerkvist 2002).

Antifoulingfärger på båtar mm beräknades tillföra 700 kg/år, 1995 när den totala kopparemissionen beräknades till 11-12 ton/år (Bergbäck et al., 2001).

Såväl sedimenten som marken i Stockholm och rötslammet i reningsverken belastas alltså med stora mängder koppar. En stor del av källorna är svåra att göra så mycket åt, t ex vattenledningarna av koppar som belastar reningsverken och rötslammet. Med tanke på att rötslammets kopparhalter ligger nära Naturvårdsverkets gränsvärden för användning på jordbruksmark och inte förefaller att minska med tiden som en del andra metaller, utan snarare ökar under 2000-talet, bör myndigheterna se restriktivt på att använda koppar i ledningsnätet.

Bromsbeläggen på fordon ger ungefär samma belastning som rörledningar (4000 kg/år), med spridning både till vatten, luft och mark. Det är dock en källa som går att minska. Två delstater i USA, Kalifornien och Washington, har nyligen lagstiftat om en succesiv begränsning av kopparinnehållet i bromsbelägg ner till nivån 5 % 2021 och 0,5 % 2025 (<http://www.suscon.org/bpp/index.php>; <http://www.ecy.wa.gov/programs/hwtr/betterbrakes.html>).

Ett bra exempel som är väl värt att följa efter för Sverige och Europa.

En annan stor källa till kopparförorening som både belastar påverkade vatten- och markområden och rötslammet, beroende på dagvattenanslutningen till reningsverken, är kopparplåtar på byggnader. Det är ytterligare en kopparkälla som är möjlig att begränsa. Här bör ansvariga myndigheter överväga på vilka byggnader det skall vara tillåtet att använda koppar. Det bör lämpligen begränsas till de kulturbyggnader där det redan finns kopparplåtar, när dessa eventuellt behöver ersättas. Det finns däremot knappast någon anledning att tillåta koppar på nybyggen. På detta sätt skulle man kunna reducera de 1200 kg/år som läcker från byggnader.

## 1.7. Referenser

- Berntssen M.H.G., Hylland K., Bonga S.E.W., Maage A., 1999. Toxic levels of dietary copper in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) parr. *Aquat. Toxicol.*, 46, 87-99.
- Bielmeyer, G. K., Grosell, M., Brix K.V., 2006. Toxicity of silver, zinc, copper and nickel to the copepod *Acartia tonsa* exposed via a phytoplankton diet. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2063-2068.
- Biesinger K. E., Christensen G. M. 1972. Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. *J. Fish. Res. Board of Canada* 29:1691-1700.
- Blanchard J., Grosell M., 2005. Effects of salinity on copper accumulation in the Common Killifish (*Fundulus heteroclitus*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 24, 403-413.
- Borg H. 1986. Metaller förekomstformer i sjövatten i Rönnskärsområdet. Naturvårdsverket, rapport 3124.
- Borg, H., Jonsson P. 1996. Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. *Marine Pollut. Bull.* 32(1), 8-21.
- Borgmann U., Couillard Y., Grapentine, L.C., 2007. Relative contribution of food and water to 27 metals and metalloids accumulated by caged *Hyaella azteca* in two rivers affected by metal mining. *Environ. Pollut.* 145, 753-765.
- Broman, D., Lundbergh, I., Näf, C. 1994. Spatial and temporal variation of major and trace elements in settling particulate matter in an estuarine-like archipelago area in the northern Baltic Proper. *Environ. Pollut.* 85, 243-257.
- Campbell, P. G. C. 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. In: Tessier A., Turner D.R., (eds): *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, p.45-102, IUPAC, J Wiley & Sons Ltd.
- Croot P.L., Moffett J.W., Brand L.E., 2000. Production of extracellular Cu complexing ligands by eucaryotic phytoplankton in response to Cu stress. *Limnol. Oceanogr.*, 45(3) 619-627.
- Danielsson, L. G., Magnusson, B., Westerlund S., 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea-water by atomic absorption spectrophotometric with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta* 98, 47-57.
- Dippner, J. W., Pohl, C., 2004. Trends in heavy metal concentrations in the western and central Baltic Sea waters detected by using empirical orthogonal functions analysis. *J. Marine Systems* 46, 69-83.
- Eklund, B., 2005. Development of growth inhibition test with the marine and brackish water red alga *Ceramium tenuicorne*. *Mar.Pollut.Bull.*50, 921-930.
- Ekvall J., Strand M., 2001. Dagvattenundersökningar i Stockholm, 1992-2000. Stockholm Vatten, rapport 3/2001.
- Erichsen Jones, J.R. 1939. The relation between the electrolytic solution pressures of the metals and their toxicity to the stickleback (*Gasterosteus aculeatus* L.). *J.of Exp.Biol.* 16:425-437.
- Hall, L. W., Anderson R.D., 1995. The influence of salinity on the toxicity of various classes of chemicals to aquatic biota. *Crit. Rev. Toxicol.* , 25 (4), 281-346.
- HELCOM, 2002. Environment of the Baltic Sea area 1994-1998. Fourth periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1994-98. *Baltic Sea Environment Proceedings No. 82B*.
- Höher, N., Regoli F., Dissanayke A., Nagel M., Kriews M., Köhler A., Broeg K., 2013. Immunomodulating effects of environmentally realistic copper concentrations in *Mytilus edulis* adapted to naturally low salinities. *Aquatic Toxicology*, 140-141, 185-195.



- Ingri, J., Nordling, S., Larsson, J., Rönnegård, J., Nilsson, N., Rodushkin, I., Dahlgqvist, R., Andersson, P., Gustafsson, Ö., 2004. Size distribution of colloidal trace metals and organic carbon during a coastal bloom in the Baltic Sea. *Marine Chemistry* 91,117– 130.
- Jönsson, A. 2011. Ni, Cu, Sn, Cd, and Pb in sediments in the city-centre of Stockholm, Sweden – Origins, deposition rates and bio-availability. IVL report B2013.
- Kremling, K., Brüggemann, L., Jensen A., 1987. Trace metals in the Baltic. First periodic assessment of the marine environment of the Baltic Sea Area, 1980-1985; Background document Baltic Sea Environment Proceedings, No 17 B.
- Kremling, K., Streu P., 2000. Further evidence for a drastic decline of potentially hazardous trace metals in Baltic Sea surface waters. *Marine Pollut. Bull.* 40(8), 674-679.
- Kylin, H. 2006. Kemiska ämnen i båtbottnfärger- en undersökning av koppar, zink och Irgarol 1051 runt Bullandö marina 2004. Kemikalieinspektionen rapport nr 2/60.
- Köhler, S.J. 2010. Comparing filtered and unfiltered metal concentrations in some Swedish surface waters. Institutionen för vatten och miljö, SLU, rapport 2010:04
- Lee, J.A., Marsden, I.D, Glover, C.N., 2010. The influence of salinity on copper accumulation and its toxic effects in estuarine animals with differing osmoregulatory strategies. *Aquatic Toxicology* 99, 65–72.
- Li M.L., Costello D.M., Burton G.A., 2012. Interactive effects of phosphorus and copper on *Hyalella azteca* via periphyton in aquatic ecosystems. *Ecotoxicology and environmental safety*, 83, 41-46.
- Lindström M., Håkanson L., 1999. Tungmetaller i tio av Stockholms småsjöar – kvantifiering av flöden och påverkan av markanvändning. Uppsala universitet, Miljöförvaltningen, Stockholm.
- Lithner G., Holm K., Borg H., 1995. Bioconcentration factor for metals in humic waters with different pH in the Rönnskär area (N. Sweden). *Water, Air & Soil Pollut.*, 85, 785-790.
- Lithner, G., Broman, D., Näf, C., Johansson, A-M., Kärrhage, P., Larsson, M.B. 1996. Metals in settling particles and surficial sediments of the Baltic coast 1988-89. In: (Ed. Munawar M., Dave G.) *Development and progress in sediment quality assessment: rationale, challenges, techniques and strategies*. SPB Academic Publishing, Amsterdam.
- Lithner, G., Holm, K., Ekström, C. 2003. Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001. ITM rapport 108, ISBN 91-631-3758-5.
- Lithner G., Karlsson J. 2007. Implementering av blåmussla som försöksorganism vid ITM och inledande försök med vattenburen koppar och dess effekter på byssusbildning och kopparupptag i mjukdelar. Riskbedömning av koppar i Östersjön, Dnr 805-6477-05Nv, Delrapport 1b. Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM), Stockholms universitet, 2007 01 24.
- Lithner, G. 2007. Koppar i Östersjön – litteraturstudie. ITM-rapport 159, Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM) Stockholms universitet, ISSN 1103-341, ISRN SU-ITM-R-159-SE.
- Lorenzo J. I., Beiras R., Mubina V. K., Blust R., 2005. Copper uptake by *Mytilus edulis* in the presence of humic acids. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(4), 973-980.
- Länsstyrelsen 2013. Vattenkvaliteten i Norrström, 1965–2012. Länsstyrelsen Stockholm, Fakta 2013:15.
- Millward R.N., Grant A., 2000. Pollution induced tolerance to copper of nematode communities in the severely contaminated Restronguet Creek and adjacent estuaries, Cornwall, United Kingdom. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19, 454-461.
- Moffett J.W., Brand L.E., 1996. Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress. *Limnol. Oceanogr.*, 41(3), 388-395.
- Moffett J.W., Brand L.E., Croot P.L., Barbeau K.A., 1997. Cu speciation and cyanobacterial distribution in harbors subject to anthropogenic Cu inputs *Limnol. Oceanogr.*, 42(5) 789-799.

Naturvårdsverket 1991. Metaller i svenska havsområden. Underlagsrapport till Hav-90. Naturvårdsverket Rapport 3696. ISBN 91-620-3696-3.

Ndungu, K. 2012. Model predictions of copper speciation in coastal water compared to measurements by analytical voltammetry. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 7644-7652.

Pohl, C., Hennings, U., 1999. The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. *Marine Chemistry* 65, 41-53.

Pohl, C., Löffler, A., Schmidt, M., Seifert T., 2006. A trace metal (Pb, Cd, Zn, Cu) balance for surface waters in the eastern Gotland basin, Baltic Sea. *J. Marine Systems* 60, 381-395.

Steeman Nielsen E., Kamp-Nielsen, L. 1970. Influence of Deleterious Concentrations of Copper on the Growth of *Chlorella pyrenoidosa*. *Physiologia Plantarum*, 23., 828-840.

Strømgen, T., Nielsen M.V., 1991. Spawning frequency, growth and mortality of *Mytilus edulis*, exposed to copper and diesel oil. *Aquat. Toxicol.* 21, 171-180.

USEPA, 2000. Ambient water quality criteria – saltwater copper addendum. USEPA, office of science and technology, Washington.

Ytreberg E, Karlsson J., Ndungu K., Hasselöv M., Breitbarth E., Eklund B., 2011. Influence of salinity and organic matter on the toxicity of Cu to a brackish water and marine clone of the red macroalga *Ceramium tenuicorne*. *Ecotox. and Environ. Safety*, 74, 636–642.

Zeng J., Yang L., Wang W.X., 2010. High sensitivity of cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* to copper and the prediction of copper toxicity. *Environ. Tox.Chem*, 29, 2260–2268.

Öhrn, T., 1995. Båtbottenfärger och kopparhalten i miljön. Undersökningar vid en småbåtshamn i Mälaren och en i Stockholms skärgård. KEMI Nr 8(95).

Österlund H., Gelting J., Nordblad J., Baxter D.C., Ingri, J., 2012. Copper and nickel in ultrafiltered brackish water: Labile or non-labile? *Marine Chemistry* 132–133, 34–43.

Östlund, P., Sternbeck, J., Brorström-Lundén, E., 1998. Metaller, PAH, PCB och totalkolväten i sediment runt Stockholm – flöden och halter. IVL rapport B1297.

## 2. Kommentarer på IVL report B2013, Anders Jönsson: Ni, Cu, Sn, Cd, and Pb in sediments in the city-centre of Stockholm, Sweden – Origins, deposition rates and bio-availability.

WSP har genomfört en granskning av rapporten. Jag ansluter mig till deras kommentarer och upprepar därför inte dessa här. Jag vill dock understryka en del ytterligare punkter enligt följande:

### *Datering av sedimenten med $^{137}\text{Cs}$*

Datering med radiocesium grundar sig på det nedfall vi fick från Chernobyl-olyckan 1986. Det blir alltså en enpunktskalibrering. Det är ofta mycket svårt att extrapolera denna till äldre sedimentlager, under maxvärdet för  $^{137}\text{Cs}$ , motsvarande 1986. Detta förutsätter oförändrad sedimentationshastighet genom sedimentproppen, något som man inte kan förvänta sig i Stockholms vatten. Det är troligen stor variation mellan lokalerna också; år 1986 återfinns på 10 cm ner till mer än 30 cm:s sedimentdjup i olika proppar (tab.3). Det blir ofrånkomligen en mycket osäker datering av sedimentpropparna. Cs-kurvorna i sedimentpropparna redovisas inte i rapporten. Det hade möjligen varit säkrare att komplettera med  $^{210}\text{Pb}$  för dateringen, men även detta kan vara svårt i dylika turbulenta områden.

### *Användning och tolkning av SEM/AVS i sediment.*

Jag anser inte att man kan dra slutsatsen att ” The sediments ..... are far from toxic with regards to pore water concentrations .... ” som görs i rapporten. Detta för att porvatten bara förklarar en mindre del av bioackumulering och giftverkan av metaller i sediment. Se vidare nedan.

Vid experiment med fyra olika evertebrater visades att födobeteende och upptag via dieten kontrollerar bioackumulering av metaller. Metallhalter i vävnader var korrelerade med metaller i sedimentet, men inte i porvattnet, över ett intervall av reaktiva sulfider, ett resultat som motsäger att biotillgänglighet av metaller i sediment kontrolleras av jämvikt mellan porvattnet och reaktiva sulfider (SEM/AVS), vilket föreslagits som bas för att ta fram ekologiska kriterier för metallbelastning i sediment (Lee et al., 2000).

Metalexponering kontrolleras inte bara av metaller i porvattnet. Exponering av de flesta organismer torde ske genom förtäring av sedimentpartiklar. Metallerna i dessa blir biotillgängliga pga mag-tarm kanalens låga pH, vilket även gäller metallsulfider. Bentska samhällen är heterogena och fysiologi, levnadssätt och födovänor har stor betydelse för hur organismer interagerar med geokemiska karakteristika hos sedimentet. Biotillgängligheten hos sedimentbundna metaller är fr a beroende av matsmältningssystemet hos bottenfaunan, vilket motsäger SEM/AVS-konceptet (Chapman & Wang, 2001).

Metaller i ytsedimentet (0-0,5 cm) men inte i porvattnet var mest styrande för kroppsbelastningen i amfipoder (*Monoporeia affinis*) i Stockholm. Därmed är sannolikt födan den dominerande källan till metaller i *M. affinis*. SEM/AVS kvoten hade ingen betydelse för biotillgängligheten av Cu, Pb och Zn (Eriksson-Wiklund & Sundelin, 2002).

Den gängse proceduren för att extrahera metaller och sulfider ur sediment i syfte att beräkna t ex SEM/AVS kvoter är att använda HCl och sedan bestämma ett antal metaller i detta

extrakt. Det har dock visats att detta ger ett dåligt utbyte av metallerna Cu, Ni, och Hg, pga att dessa sulfidföreningar inte löser sig tillräckligt bra i HCl. Detta visar att användningen av HCl-baserade extraktionsscheman för att undersöka metallförorening i sediment kan underskatta den potentiella biotillgängligheten av flera element bl a koppar i reducerade sediment (Cooper & Morse, 1998).

I sedimentet förekommer en brant minskande gradient i syrehalter från ytan och neråt. Det oxiderade skiktet är ibland bara några millimeter tjockt. Provtagning av ett flera centimeter tjockt sedimentskikt (i IVL rapporten 8-10 cm tjockt) som sträcker sig ner i det reducerade skiktet medför oundvikligen en överskattning av betydelsen av AVS för det oxiderade ytskiktet, pga att finstrukturen av redoxpotentialen förstörs vid omblandningen.

I rapporten dras slutsatsen att metallerna inte är biotillgängliga. Tidigare studier innefattande en lång rad metaller och organiska miljögifter har tvärtom visat en genomgående hög biotillgänglighet för föroreningarna i Stockholm, bl a koppar (Lithner et al., 2003).

Tillståndet i sediment är inte statiskt utan tvärtom mycket dynamiskt, speciellt i områden såsom Stockholm med stor vattengenomströmning, båttrafik mm. Det behövs således betydligt fler provtagningar under olika årstider för att få en rättvisande bild av metallers biotillgänglighet för bottenfaunan. I det avseendet är de mest anoxiska djuphålorna, med störst andel sulfider, tämligen ointressanta. Alla djur behöver syre, varför de mer oxiderade bottenarna i littoralzonerna är de viktigaste ur ekologisk synvinkel. Där har SEM/AVS knappast någon betydelse. Det finns alltså fortfarande stora osäkerheter i tillämpningen av AVS-konceptet vid fältstudier, som regleringsverktyg för metallhalter sediment (Lee et al., 2000).

Sammanfattningsvis anser jag att man inte kan använda rapportens resultat avseende SEM/AVS för att dra slutsatsen att sedimenten i Stockholm är helt ofgiftiga och att metallerna inte är biotillgängliga.

### *Kopparhalter i vatten*

I rapporten konkluderas att kopparhalterna i Mälaren och Saltsjön inte utgör någon risk för biota. Detta baseras på PNEC beräknat med BLM (för sötvatten). Måste dock tilläggas de kopparhalter som redovisas i denna rapport liksom flera andra datamaterial ligger i nivå med eller över det gränsvärde på 4 µg/l som föreslagits av Naturvårdsverket (rapport 5799). Detta kommer från BLM ”worst scenarios” från industrins riskbedömning, försett med en säkerhetsfaktor 2, vilket inte industrin använde. För kustvatten föreslås värdet 1,3 µg/l vilket baseras på samma dataunderlag som det förslag som UK har tagit fram (<http://www.wfduk.org/resources%20/proposed-eqs-water-framework-directive-annex-viii-substances-copper-saltwater>). Data utgörs av de som ingår i VRA samt några nyare studier. I UKs rapport föreslås ett generiskt PNEC på 2,64 µg/l och en normalisering för DOC. UK liksom industrin anser att det inte behövs någon säkerhetsfaktor till detta värde som är framtaget med en artkänslighetskurva. Naturvårdsverket och Kemikalienspektionen är dock av åsikten att det alltid finns stor osäkerhet vid användandet av denna metodik och att man därför minst ska ha en säkerhetsfaktor på 2, därav värdet 1,3 µg/l.

Man kan alltså inte heller utgående från kopparhalter i vattnet dra slutsatsen att situationen är helt riskfri för biota, speciellt inte utifrån en dylik engångsprovtagning.

## Risk för biota

Det hävdas också att det inte finns några belägg för att koppar är biotillgängligt ”at toxic levels”, hur man nu kan veta vilka nivåer av kroppsbelastning som är ”toxic levels” för förekommande arter i Stockholms vatten. Det refereras till Lithner et al. (2003) och påstås att koppar i vandarmusslor inte uppvisar någon haltförhöjning jämfört med referensområden enligt denna undersökning. Det är inte sant, utan resultaten från den underökningen visade att koppar i musslorna ökade med upp till 60% vid en fördubbling av kopparhalten i vattnet. Studien visade dessutom, vilket inte kommenteras i IVL-rapporten, att kopparhalten i vattengråsugga (*Asellus aquaticus*) var direkt proportionell mot halten i vattnet och att fjädermygglarver uppvisade en kraftig ökning av koppar vid ökande halter i sedimentet (och i viss mån i vattnet). Detta visar att kopparföroreningen i Stockholm definitivt är biotillgänglig.

Kopparhalten i vattnet i Mälaren och Saltsjön jämförs med PNEC-värden beräknade enligt en BLM version för kronisk toxicitet, varvid konstateras att halterna i vattnet ligger under PNEC. Utan att gå in i för mycket detaljer om detta kan dock konstateras att (liksom tidigare framförts från ITM och Kemikalieinspektionen vid produktion av Cu-VRA dokumenten 2005 och MERAG - Metal risk assessment guides -, 2007):

- PNEC i BLM bygger på statistisk sammanvägning av NOEC för ett antal arter (experimentella data), som inte nödvändigtvis är relevanta för det aktuella området.
- Extrapolering av effektnivån mellan olika arter kan vara tveksam eftersom jämviktskonstanten för koppar och gälmembran kan vara olika för olika arter.
- BLM tar inte hänsyn till exponering och toxiska effekter av metaller som tas upp via födan, vilket är en dominerande exponeringsväg för metaller.
- Det är inte övertygande visat att flaskhalsen för överlevnaden av fisk och evertebrater i förorenade områden är osmoregulatoriska processer på gälmembranen.
- På grund av kvarstående osäkerheter vid tillämpning av BLM vid fältstudier i naturliga förhållanden bör säkerhetsfaktorer användas (se avsnittet ovan).
- En jämförelse som görs mellan kopparhalterna i Mälaren-Saltsjön och ett PNEC på 0,23 mg/l framstår som helt irrelevant i sammanhanget, eftersom detta PNEC gäller mikroorganismer i rötslam.

## Referenser

- Chapman PM, Wang F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environ Toxicol Chem* 20:3–22.
- Eriksson Wiklund A.K. och Sundelin B. (2002) Bioavailability of metals to the amphipod *Monoporeia affinis*: interactions with authigenic sulfides in urban brackish-water and freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 1219-1228.
- Cooper DC, Morse JW. 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ Sci Technol* 32:1076–1078.
- Lee BG, Griscom SB, Lee JS, Chou HJ, Koh CH, Luoma SN, Fisher NS. 2000. Influences of dietary uptake and relative sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. *Science* 287: 282–284.
- Lithner, G., Holm, K., Ekström, C. 2003. Metaller och organiska miljögifter i vattenlevande organismer och deras miljö i Stockholm 2001. ITM rapport 108, ISBN 91-631-3758-5.

### **3. Kommentarer på inlagor från SCDA till miljöförvaltningen i Stockholm**

#### *Angående industrins riskbedömning, VRAR*

SCDA påstår: ”Kopparindustrin har också samtidigt utvecklat riskbedömningsmetodologier i samarbete med myndigheter. Inom riskbedömningen har man särskilt studerat förhållanden i Sverige. Studierna och resultaten har ingående diskuterats med svenska myndigheter.”

Om man utgår från VRA finns i varje fall ingen speciell inriktning på svenska förhållanden, där var tyngdpunkten i databasen för t ex vatten och sediment snarare Central- och Västeuropa. Den bristfälliga användningen av data från Skandinavien, som fanns lättåtkomliga i stor mängd, var just en av de punkter vi kritiserade i VRA.

#### *Kopparrör*

SCDA påstår: ”Därmed finns inga risker med att använda rötslam som innehåller spår av koppar till åkermark och koppar hindrar inte användningen av Stockholms avloppsslam på åkrar.”

Kopparhalterna i reningsverken i Stockholm har ökat något under 2000-talet år. Detta är inte bra om rötslammet långsiktigt skall kunna användas för fosforåterföring till åkermark. Kopparhalterna i mark får inte öka eftersom nyttiga mikroorganismer då kan vara i farozonen.

#### *Koppar i båtfärger*

SCDA påstår: ’Till exempel har Stockholms Universitet ändrat sin bedömning om båtbottenfärg och nuförtiden tillåter Kemikalieinspektionen kopparfärger igen – alternativen är mer miljöskadliga. Kopparfärger förbjöds i Östersjön på basis av försiktighetsprincipen, men efter att det forskats mer om koppar och alternativa färger ändrades beslutet.’

Jag känner inte till bakgrunden till påståendet att Stockholms universitet har ”ändrat sin bedömning om båtbottenfärg”. Det gör heller inte mina kollegor på ITM. Detta påstående måste vara helt gripet ur luften.

Varje produkt godkänns för sig och att andra färger kan vara mer miljöskadliga fritar inte kopparhaltiga färger på något sätt. De nya kopparfärger som godkänts har ett acceptabelt lågt kopparläckage för att godkännas för användning i Östersjön.

### *Koppar som tak- och fasadmaterial*

SCDA påstår: ”Dessutom binds koppar snabbt upp i svårösliga föreningar som inte kan skada miljön när regnvattnet kommer i kontakt med mark eller fasta strukturer runt byggnaden t.ex. betong.”

Och vidare: ”Det är viktigt att notera att bara för att koppar frigörs från tak och fasad skadar detta inte naturen. Kopparjoner som löser från metallytan på ett tak eller fasad blir snabbt bundna till partiklar, ytor, andra ämnen i dagvatten t.ex. organisk material samt omvandlas i olika former av kopparmineraler. När koppar binds, är den inte biotillgänglig för organismer och kan därför inte skada naturen. Den absoluta merparten av frigjorda kopparjoner når därmed aldrig recipienten utan koppar fastnar nämligen snabbt till exempel på järn eller betong i dagvattenledningar eller rännor där koppar formar stabila mineraler, samma som förekommer i naturen.”

Avser alltså den koppar som avrinner vid korrosion av kopparplåt. Påståendet att koppar i hög grad skulle fastläggas i dagvatten och inte nå recipienter eller reningsverk saknar dock vetenskapliga bevis, såväl enligt de båda undersökningar i Farsta som ofta citeras och i tidigare studier inom projektområdet Metaller i stad och land, samt i industrins egen riskbedömning i VRAR.

### *Sediment*

SCDA påstår: ”Resultaten bekräftar att kopparhalter i vatten och sediment i både Mälaren och Saltsjön i Stockholms centrum är långt ifrån toxiska nivåer och kan således inte skada varken vattenlevande organismer eller sedimentorganismer”

De kraftigt förhöjda halterna av koppar i Stockholms sediment och den dokumenterade biotillgängligheten av koppar ger inte anledning till dylika tvärsäkra slutsatser (se vidare ovan sid.19 om SEM/AVS).

### *Vattendrag*

De av IVL uppmätta kopparhalterna i vatten i Stockholm är från en engångsundersökning. Data från det sedan många år pågående övervakningsprogrammet visar att betydligt högre halter förekommer och att det inte är ovanligt med halter över föreslaget gränsvärde på 4 µg/l (se vidare s.5-6 ovan). Frågan är inte vad det betyder ”för den känsligaste testorganismen daphnia” utan vad det betyder för fauna som lever i Stockholms vatten.

SCDA: ”Mälarens utlopp medför ungefär 18 ton koppar per år (variation mellan 9 och 35 ton) från naturliga ursprung.”

Det är viktigt att komma ihåg att tillförseln från Mälaren inte enbart är av naturliga ursprung. Mätstationen i miljöövervakningen, på Centralbron, medför att även koppar av antropogent ursprung inkluderas i proverna, dels från närområdet men även från Mälarens tillrinningsområden. Koppar är en metall som föreligger till stor del i löst form och får därmed lång uppehållstid i vattenfasen (se vidare sid. 2, 5, 6, 7).

## Giftfri miljö

SCDA påstår: ”Regeringens mål i Giftfri Miljö är att halter av naturligt förekommande ämnen ska vara nära bakgrundshalter. Så är redan fallet för koppar. Kopparhalter i alla Sveriges sjöar och vattendrag ligger under föreslagna gränsvärden.”

Detta stämmer inte. Det framgår inte vilket gränsvärde som åsyftas, men alla vatten i Sverige ligger i varje fall inte under föreslaget gränsvärde på 4 µg/l (se fig. nedan, data från nationella miljöövervakningsprogrammet; <http://webstar.vatten.slu.se/db.html>).

