



Förbättrad riskbedömning av båtbottenfärger

Erik Ytreberg
Maria Lagerström
Ann-Kristin E Wiklund

Institutionen för miljövetenskap
Institutionen för mekanik och
maritima vetenskaper





Innehåll

1. Inledning	2
2. Bakgrund	3
2.1. Miljöriskbedömning	3
2.2. Läckagehastighetsmetoder	5
Beräkningsmetoden	5
Roterande cylindermetoden	5
DOME-metoden	5
XRF-metoden	5
Möjlighet till korrigering av läckagehastigheter inom riskbedömning	6
3. Material och metoder	8
3.1. Övergripande förfarande	8
3.2. Delmomentens utförande	9
Del 1: Vidareutveckling av XRF-metoden	9
Del 2: Läckagehastigheter	10
Del 3: Riskbedömning	10
Del 4: Belastning av koppar från båtbottnfärger till svenska kustvatten	10
Del 5: Miljöstatusen av koppar i kustnära områden	11
4. Resultat och diskussion	12
Del 1: Vidareutveckling av XRF-metoden	12
Del 2: Läckagehastigheter	13
Del 3: Riskbedömning	15
Del 4: Belastning av koppar från båtbottnfärger till svenska kustvatten	15
Del 5: Miljöstatusen av koppar i kustnära områden	18
5. Slutsatser samt förslag på åtgärdsprogram för minskad kopparbelastning	19
Referenser	20

1. Inledning

Ett obehandlat båtskrov riskerar att snabbt bli beväxt av tusentals olika växt- och djurarter. Detta så kallade påväxttryck varierar stort mellan olika vattenområden och är t.ex. lägre i Östersjön än vad det är i Kattegatt. Påväxten ökar friktionen mellan skrov och vatten vilket gör att båten går långsammare. För att bibehålla samma fart krävs en högre bränsleförbrukning vilket leder till ökade luftutsläpp. För att förhindra påväxt målas oftast fritidsbåtsskrov med giftig, biocidinnehållande båtbottnfärg, även kallade antifoulingfärg. Dessa färger är designade att läcka biocider till det omgivande vattnet och skapar därigenom en hög koncentration av biociden vid gränsskiktet mellan skrov och vatten vilket förhindrar att påväxtorganismer kan fästa till båtskrovet. Färger som innehåller och läcker biocider måste tillståndsprövas innan de får lanseras på marknaden inom Europeiska Unionen (EU). I denna tillståndsprövning måste färgtillverkaren genomföra en miljöriskbedömning av färgen för att visa att läckaget av biocider inte ger oacceptabla risker för miljön.

Vid miljöriskbedömningen är läckagehastigheten av biocider från färg till vatten den viktigaste parametern, vilken styr om produkten kommer få ett godkännande för användning eller ej. I dagsläget används två olika standardiserade tekniker för att bestämma läckagehastigheter, en laborativ och en matematisk. Vid en jämförelse med andra fältmetoder har dock dessa metoder visat sig ha begränsad förmåga att prediktera läckagehastigheter. Med en ny metod, baserad på röntgenfluorescens (XRF), kan läckagehastigheter från olika färger bestämmas på ett snabbt och enkelt sätt. Genom att måla paneler med färger innehållande olika koncentrationer av koppar och zink kan metoden först användas för att mäta mängd metaller som finns i det målade färgskiktet. Därefter kan panelen antingen sänkas ned i olika hamnar eller fästas på skrov och efter en viss tid i vatten åter analyseras med XRF. Genom att mäta med XRF-metoden före nedsänkandet och sedan efter en viss tid i vatten, får man information om hur mycket koppar och zink som läckt ut från färgen till havsmiljön.

Syftet med den här studien var att utvärdera EU:s riskbedömningsförfarande av båtbottnfärger och den resulterande belastningen av koppar till svenska kustvatten utefter olika scenarios. De specifika delmålen var att:

1. Vidareutveckla XRF-metoden för läckagehastighetsmätningar av koppar och zink från båtbottnfärger i syfte att ta fram en manual
2. Analysera hur färgmarknaden skulle förändras, samt hur mycket kopparbelastningen till svenska kustvatten skulle minska, om läckage framtagna med XRF-tekniken används vid riskbedömningsförfarandet
3. Utvärdera miljöstatusen av koppar i kustnära områden

Det slutgiltiga syftet med projektet var att utifrån detta ta fram förslag på åtgärder under ÅPH och BSAP för att minska kopparbelastningen med hjälp av en förbättrad riskbedömning.

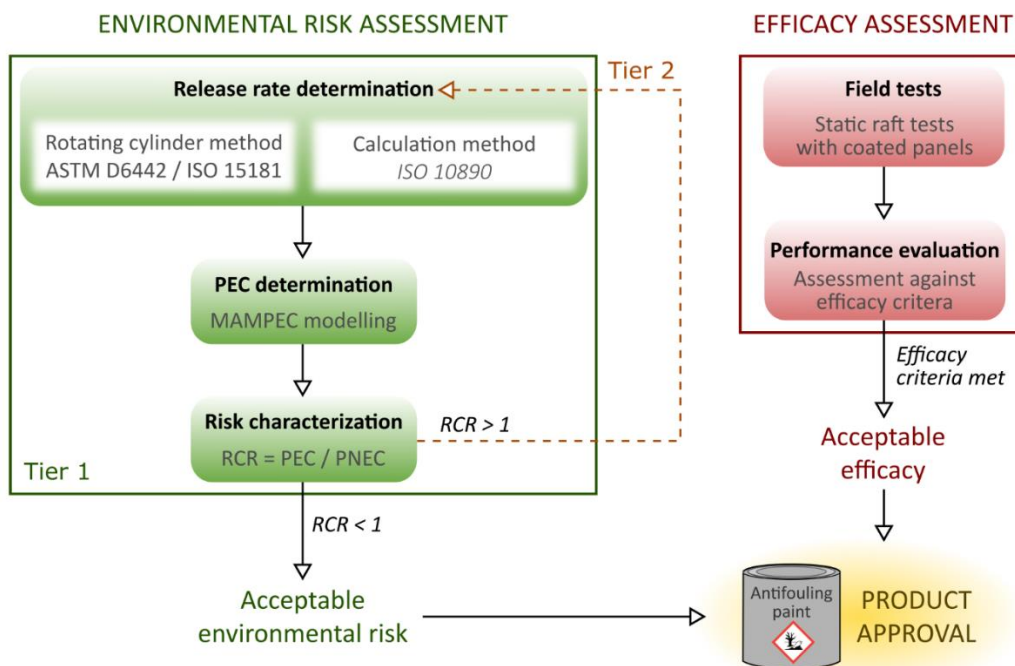
2. Bakgrund

2.1. Miljöriskbedömning

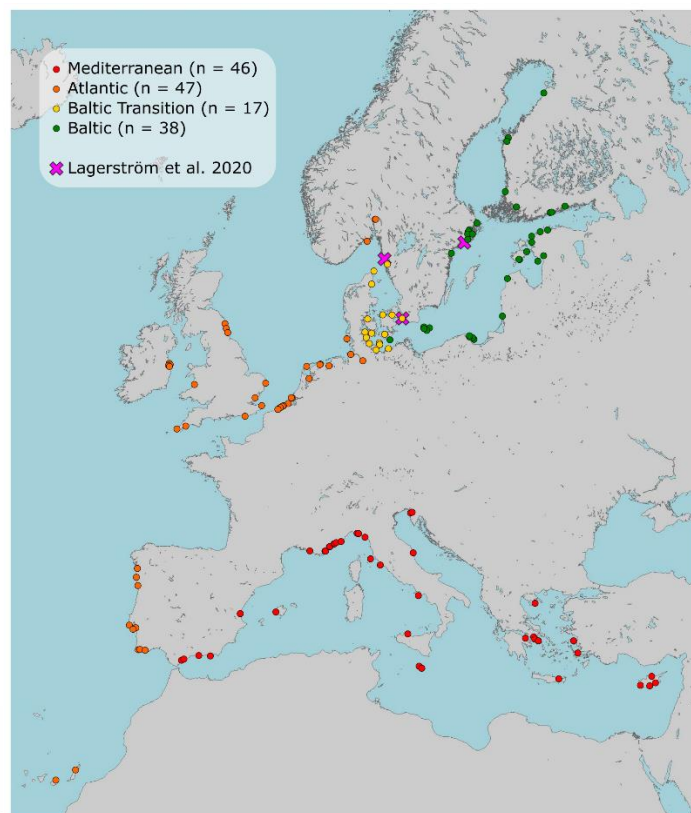
Inom Europeiska Unionen (EU) kräver biocidförordningen (BPR, förordning (EU) 528/2012) att biocider och biocidprodukter ska genomgå olika riskbedömningar (inklusive en miljöriskbedömning) innan de får sättas ut på marknaden. För närvarande är följande biocider godkända för användning i båtbottnfärger inom EU: tolylfluorid, diklofluorid, koppartiocyanat, zineb, kopparspyrit, DCOIT, tralopyril, medetomidin, kopparoxid och kopparflingor. Även zinkoxid ingår i många båtbottnfärger och även om zinkoxid inte är klassats som en biocid så inkluderas ämnet i miljöriskbedömningen om andra biocider finns i färgen.

Miljöriskbedömningen av båtbottnfärger består av fyra steg: 1) *Faroidentifiering* 2) *Dos-responsbedömning* 3) *Exponeringsanalys* 4) *Risikkaraktärisering*. *Faroidentifiering* är dokumentationen för en kemikalies inneboende kapacitet att orsaka negativa effekter. Under detta skede samlas data in för att utvärdera effekterna en kemikalien kan ha på olika arter. I *dos-responsbedömningen* uppskattas förhållandet mellan dosen eller exponeringsnivån och förekomsten av negativa effekter på organismer. Syftet med *faroidentifieringen* och *dos-responsbedömningen* är att bestämma den koncentration av en kemikalie under vilken skadliga effekter i miljön inte väntas uppstå. Denna koncentration kallas för PNEC (predicted no-effect concentration). *Exponeringsanalysen* utförs för att uppskatta koncentrationer av biocider i miljön när en viss båtbottnfärg används på fritidsbåtar eller fartyg. Genom att koppla biocidens läckagehastighet, från färg till vatten, till ett lämpligt utsläppsscenario, kan man modellera vilka koncentrationer av biocider man kan förvänta sig i t.ex. fritidsbåtshamnar till följd av användandet av färgen. Den modellerade koncentration kallas för PEC (predicted environmental concentration). I det sista steget, *risikkaraktäriseringen*, bestäms förhållandet mellan PEC/PNEC. Om denna riskkvot är lika med eller mindre än 1, anses användandet av produkten ge acceptabla risker för miljön och produkten bör godkännas för användande. Om däremot riskkvoten är större än 1 anses produkten ge oacceptabla risker för miljön och den bör därför inte godkännas. För att båtbottnfärgen ska bli godkänd krävs även dokumentation på att den ger ett fullgott skydd mot påväxt, som enligt ECHA definieras som <25 % ytbetäckning av makropåväxt (Figur 1).

I Sverige och inom EU används modellen MAMPEC (Marine Antifoulant Model to Predict Environmental Concentrations) vid exponeringsanalysen för att ta fram PEC-värden. I modellen finns olika scenarier inlagda som representerar hamnar, fritidsbåtshamnar och farleder. Eftersom scenarierna var anpassade för tidvattensmiljöer, har flera nordiska länder, där ibland Sverige och Finland, skapat egna scenarier baserat på faktiska hamnar och fritidsbåtshamnar. Vid riskbedömning av fritidsbåtsfärger för användande på den svenska marknaden har t.ex. Kemikalieinspektionen skapat två stycken egna scenarier - ett för ostkusten och ett för västkusten vilka använts för produktgodkännande av båtbottnfärger för användning i Östersjön respektive på den svenska västkusten (Ambrosson 2008). I ett led att harmonisera miljöriskbedömningen av båtbottnfärger inom EU har EU:s Kemikalieinspektion (ECHA) skapa ett nytt miljöriskbedömningsverktyg. I verktyget, som finns att laddas ner på ECHAs websida, finns fem olika regioner som riskbedömningen ska utföras i, nämligen Östersjön, Baltic Transition, Atlanten, Medelhavet och Sötvatten. Inom varje region återfinns ett antal fritidsbåtshamnar där PEC-värden tas fram (Figur 2). Baserat på regionens samtliga modellerade PEC-värden används sedan 90e percentilens PEC-värde för vidare risikkaraktärisering, där 90e percentilens PEC delas på PNEC. I de fall både koppar och zink förekommer i färgen ska först riskkvoten (PEC/PNEC) för de individuella ämnena bestämmas och sedan summeras riskkvoterna. Överskrider de summerade riskkvoterna 1 anses risken för miljön vara oacceptabel och produkten bör ej godkännas.



Figur 1. Produktgodkännande av båtbottnfärger inom EU enligt Biocidal Products Regulation (BPR, Regulation (EU) 528/2012).



Figur 2. Utbredning av fritidsbåtshamnar som används i ECHAs nya riskbedömningsverktyg samt de tre lokaler som läckagehastigheter av koppar och zink bestämdes med XRF metoden.

2.2. Läckagehastighetsmetoder

Två standardiserade läckagehastighetsmetoder är för närvarande godkända för att användas inom miljöriskbedömningen av båtbottnfärger inom EU. Den första är en beräkningsmetod och den andra är en laborativ metod. Det har även utvecklats två andra metoder för att mäta läckagehastigheter vid fältexponering. Dessa går under benämningen "Dome-metoden" vilken är utvecklad av den amerikanska marinen (Valkirs et al. 2003, Finnie 2006) samt "XRF-metoden" vilken utvecklades först av Ytreberg et al. (2017) och som sedan modifieras av Lagerström et al. (2018) samt i Manuskript 1. Figur 3 visar de olika metoderna.

Beräkningsmetoden

Den europeiska färgindustrin har tagit fram en massbalansmodell för att beräkna en genomsnittlig läckagehastighet under en färgs livslängd (ISO 2010). Metoden är en empirisk modell för läckagebestämning som baseras på antagandet att den totala mängden biocid som frigörs från en färg inte kan överstiga den mängd biocid som ursprungligen fanns när färgen tillverkades och applicerades. De viktigaste ingående parametrar i modellen är; procentuella mängden biocid i färgen, färgens densitet, färgens livslängd och den applicerade färgens tjocklek under färgens livslängd.

Roterande cylindermetoden

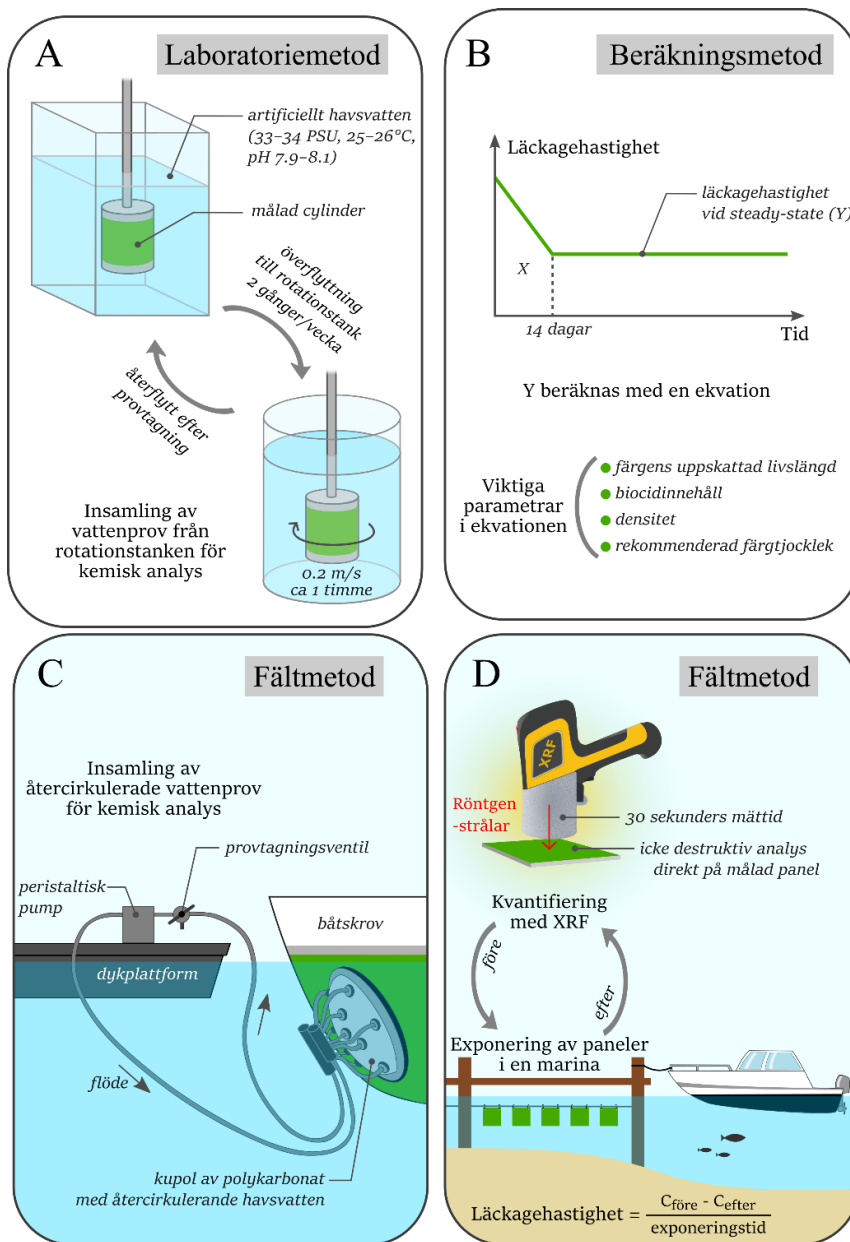
Den vanligaste laborativa metoden för att bestämma läckagehastigheter är den så kallade "roterande cylindermetoden". Metoden har använts sedan 90-talet för att bestämma läckage av tennorganiska föreningar och andra biocider. I metoden används en roterande cylinder som målas med den aktuella färgen. Cylindern sänks ned i en i en behållare som innehåller artificiellt havsvatten (salthalt, 33 - 34 ‰; pH, 7,9 - 8,1; temperatur $25^{\circ}\text{C} \pm 1$) och vid specifika tidsintervall (två gånger i veckan under en minst 45-dagarsperiod) överförs cylindern till en cylindrisk testtank som innehåller 1,5 l artificiellt havsvatten. Där roteras cylindern med en hastighet av $0,2\text{ m s}^{-1}$ i upp till 1 timme. Cylindern överförs sedan tillbaka till behållaren och biocidkoncentrationen i den cylindriska testtanken mäts för att uppskatta läckagehastigheten. Den genomsnittliga dagliga läckagehastigheten kvantifieras därefter baserat på frisättningen mellan dag 21 till dag 45.

DOME-metoden

Den amerikanska flottan har utvecklat en metod för att i fält mäta läckagehastigheter av biocider genom att använda ett slutet cirkulationssystem (Valkirs et al. 2003). I metoden används en kupol med en diameter på 30,5 cm, vilken fylls med omgivande havsvatten (ungefär 3 L) och ansluts med två teflonrör till en peristaltisk pump med en ansluten provtagningsventil. Kupolen fästs sedan mot ett fartygsskrov, fritidsbåtsskrov eller annan målad nedsänkt yta varefter vatten återcirkuleras genom ett slutet system med en flödeshastighet som ska motsvara typiska strömhastigheter i en hamn. Delprover tas sedan var femtonde minut under en timmes tid och delproverna analyseras sedan för att bestämma läckagehastigheten av biocider under den aktuella tidsperioden. Användningen av DOME-metoden har dock praktiska begränsningar då den är dyr, involverar dykare och har hittills endast använts av den amerikanska flottan. Den har således begränsningar när det gäller att bli en standardiserad metod.

XRF-metoden

XRF-metoden har utvecklats för att mäta läckagehastigheter av metalliska biocider från färger som exponerats i fält (Ytreberg et al. 2017, Lagerström et al. 2018). Metoden som är helt icke-förstörande använder en empiriskt kalibrerad röntgenfluorescens-spektrometer (XRF) för att mäta areakoncentration ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) av metaller i båtbottnfärger. Först målas tunna färgskikt ($<40\text{ }\mu\text{m DFT}$, vilket motsvarar ca "ett lager" färg) på paneler av plast eller stål.



© 2020 Lagerström

Figur 3. Metoder för bestämning av läckagehastigheter av biocider från båtbottnfärger.

Areakoncentrationen av metaller bestäms sedan i utsedda mätpunkter som har en diameter på 10mm. Panelerna exponeras därefter i fält, t.ex. i fritidsbåthamnar, hamnar eller fastsatta på båtar. Efter en exponeringstid på veckor till månader, analyseras mätpunkterna på respektive panel återigen och förlusten i koncentration representerar den frigjorda mängden metall som läckt från färgen till havsmiljön.

Möjlighet till korrigering av läckagehastigheter inom riskbedömning

Beräkningsmetoden och den roterande cylindermetoden är för närvarande de enda metoder som godkänts i EU för att bestämma biociders läckagehastigheter. Om färgerna inte klarar riskbedömningen finns möjlighet att korrigera läckagehastigheterna i en så kallad Tier 2 bedömning.

I detta skede tillåts att man använder korrigeringsfaktorer på 2,9 (beräkningsmetod) och 5.4 (roterande cylindermetod), dvs. man dividerar det beräknade läckaget med 2,9 (EU 2006). Korrigeringsfaktorerna baseras på en studie som jämfört läckagehastigheter av koppar från en fartygsfärg bestämda med olika metoder (Finnie 2006). Resultatet visade att beräkningsmetoden samt roterande cylindermetoden överskattar läckaget i jämförelse med DOME-metoden. Dock har korrigeringsfaktorn ifrågasatts i senare studier (Lagerström et al. 2018) och det pågår diskussion inom ECHA huruvida den ska användas eller ej vid riskbedömning av fritidsbåtsfärger.

3. Material och metoder

3.1. Övergripande förfarande

I denna rapport härstammar de huvudsakliga resultaten från tre vetenskapliga manuskript där manuskript 1 och 3 är finansierade inom det nuvarande projektet. Manuskripten kommer att skickas in till vetenskapliga tidskrifter under 2020 för publicering men är tills dess tillgängliga för läsning på följande länkar:

Manuskript 1

Lagerström & Ytreberg, *Quantification of Cu and Zn in antifouling paint films by XRF*, DOI: [10.13140/RG.2.2.21160.72962/1](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.21160.72962/1).

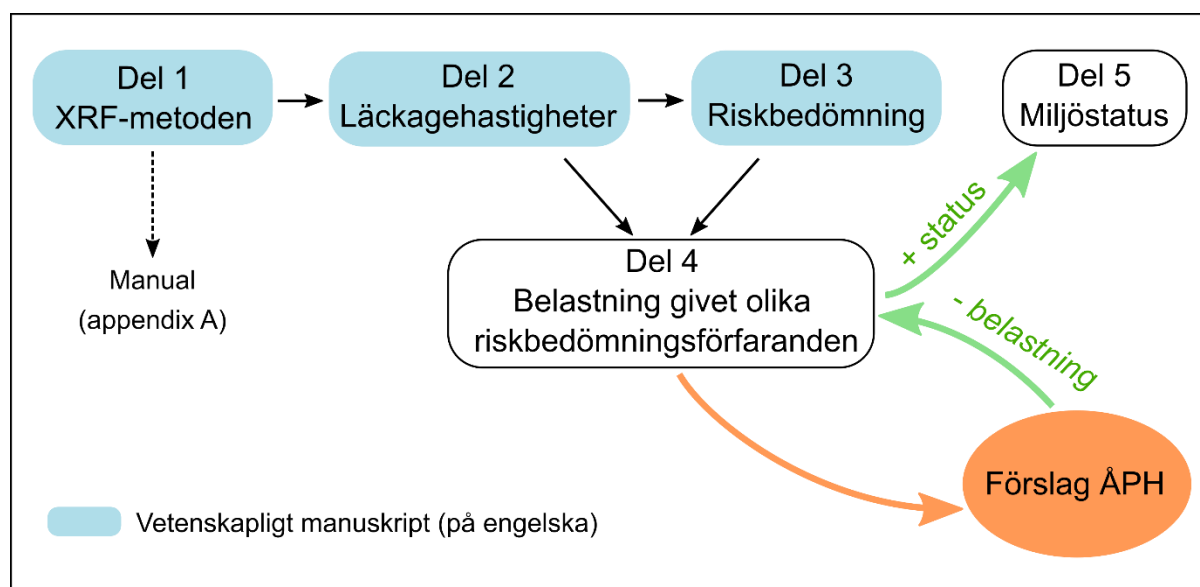
Manuskript 2

Lagerström, Ytreberg, Wiklund & Granhag, *Antifouling paints leach copper in excess – a study of metal release rates and efficacy along a salinity gradient*, DOI: [10.13140/RG.2.2.32904.78085](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.32904.78085).

Manuskript 3

Ytreberg, Lagerström, Nöu & Wiklund, *Environmental risk assessment of antifouling paint for pleasure crafts in EU waters*, DOI: [10.13140/RG.2.2.35001.93285](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35001.93285).

Arbetet som utförts till denna rapport presenterat som fem delmoment (Figur 4). I det första delmomentet beskrivs vidareutvecklingen av XRF-metoden där arbetet mynnat ut i en manual bifogad med denna rapport (Appendix A). I delmoment 2 har XRF-metoden använts för att ta fram läckagehastigheter för 8 båtbottnfärger på olika lokaler i svenska vatten. Dessa har legat till grund för riskbedömning av dessa produkter genom olika förfaranden i delmoment 3 och även använts i delmoment 4 för att beräkna belastningen till svenska kustvatten. I delmoment 5 har miljöstatusen i svenska kustvatten utretts. Slutligen har förslag på åtgärder under ÅPH och BSAP för att minska kopparbelastningen tagits fram i syfte att förbättra miljöstatusen för svenska kustvatten.



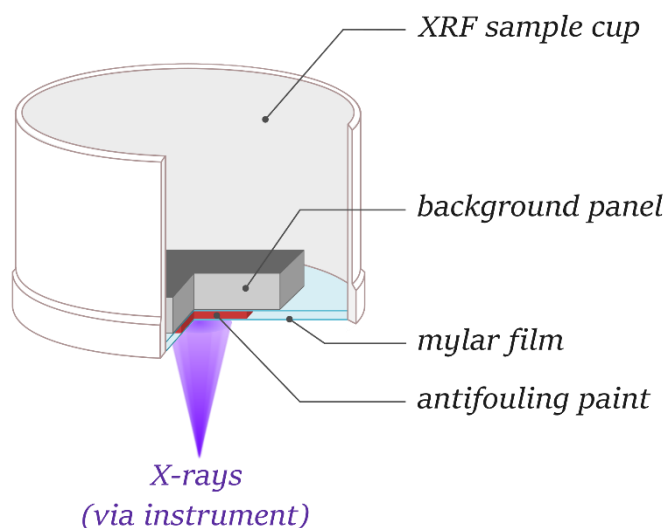
Figur 4. Projektets arbetsförfarande och delmoment

3.2. Delmomentens utförande

För delmoment 1 - 3 finns vetenskapliga manuskript tillgängliga som ingående beskriver metoderna och det utförda arbetet. Metodbeskrivningen nedan för dessa är därför mer övergripande. För detaljerade beskrivningar hänvisas läsaren till manuskripten.

Del 1: Vidareutveckling av XRF-metoden

För vidareutvecklingen av XRF-metoden (Manuskript 1) var arbetets främsta syfte att ta fram en universell kalibreringskurva för båtbottnfärger som kunde anpassas efter materialet på färgens underlag (trä, stål, plast). Detta var särskilt viktigt eftersom variation i underlaget har visat sig påverka XRF-signalen. Nya standarder från 10 olika båtbottnfärger togs fram genom målning av tunna färgskikt med en automatisk färgapplikator. Bitar med känd area av färgfilmerna producerades med hjälp av en stans och dessa monterades i s k XRF-koppar (Figur 5). Monteringen på detta vis möjliggör för kalibrering av XRF-instrumentet med valbar bakgrundpanel.



Figur 5. Schematisk bild av de nya standarderna.

Delprover av färgerna analyserades kemiskt för att beräkna standarderna koncentrationer. Kortast mättid med högst precision för det använda XRF-instrumentet utvärderades och standarderna (totalt 129 stycken) mättes därefter med XRF med en mättid på 20 sekunder. Kalibreringskurvor mellan standardernas koncentrationer i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (beräknat utifrån den kemiska analysen) och de uppmätta toppareorna på XRF upprättades således för plastbakgrund (3 mm tjock PVC). Valideringsprover från 4 olika bottenfärger analyserades för att testa kalibreringens tillförlitlighet. Dessutom analyserades ett 20-tal standarder på ett XRF-instrument av ett annat märke (Niton) för att utvärdera metodens överförbarhet mellan instrument.

Del 2: Läckagehastigheter

Läckagehastigheten bestämdes med XRF för åtta färger under sommarsäsongen 2018 (Manuskript 2). Fyra var så kallade hårda färger och fyra var polerande. Färgerna valdes ut för att täcka ett brett spann i kopparinnehåll (6,2 – 29,4 %, våtvikt). Målade paneler exponerades på tre olika lokaler längs med den svenska kusten: Nynäshamn (Östersjön), Malmö (Öresund) och Kristineberg (Kattegatt). Den nya XRF kalibreringen framtagen i Del 1 användes för att bestämma koncentrationerna och läckagehastigheter mellan dag 14 och dag 56 beräknades. Färgernas effektivitet bedömdes även genom exponering av ytterligare ett set av paneler under 5 månaders tid. Läckagehastigheter av koppar och zink bestämda med massbalansmodellen och roterandecylindermetoden (Tier 1 och Tier 2) som användes vid de åtta produkternas godkännanden för den svenska marknaden inhämtades från kemikalieinspektionen.

Del 3: Riskbedömning

De åtta färgernas läckagehastigheter, vilka användes vid produktutvärderingen (Tier 1 och Tier 2) samt de platsspecifika läckagehastigheterna bestämda med XRF användes i den nya MAMPEC-modellen för att riskbedöma färganvändandet i Östersjön och Baltic Transition (Manuskript 3). För Östersjön användes läckagedata från Nynäshamn. För Baltic Transition användes läckagehastigheter uppmätta i både Malmö och Kristineberg. För samtliga produkter utvärderades därefter huruvida färgerna skulle klarat det nya riskbedömningsförfarandet givet läckaget från de olika metoderna.

En analys av högst tillåtet koppar- och zinkläckage enligt både det gamla sättet att riskbedöma i Sverige (scenarier för Öst- och västkustmarina i MAMPEC) samt det nya, på EU-nivå föreslagna sättet (Excelverktyget) utfördes. Detta för att utvärdera vilka skillnader i skyddsnivå som förekommer mellan dessa två förfaranden, speciellt med hänsyn att olika PNEC-värden används i de olika riskbedömningsverktygen (Tabell 1).

Tabell 1. Predicted No Effect Concentrations (PNEC) för koppar (Cu) och zink (Zn) samt bakgrundskoncentrationer som skall användas i nuvarande riskbedömning (av KemI) samt i framtida riskbedömning (inom EU).

Region	PNEC Cu (µg/L)	PNEC Zn (µg/L)	Bakgrund Cu (µg/L)	Bakgrund Zn (µg/L)
Östersjön (KemI)	1,45	2,6	0,69	0
Västkusten (KemI)	2,6	7,8	0,51	0
Östersjön (EU)	2,6	3,4	1,1	0
Baltic Transition (EU)	2,6	3,4	1,1	0

Del 4: Belastning av koppar från båtbottnfärger till svenska kustvatten

En kartering av bryggor i småbåtshamnar utfördes utifrån ortofoton från Lantmäteriet (RGB, 0,5m upplösning, daterade 2010 – 2013) för att uppskatta antalet båtar med huvudsaklig förtöjning på ost- och västkust där användningen av båtbottnfärger är tillåten idag (från Örskär till norska gränsen). Bryggor med minst tio båtplatser karterades, samt även mindre bryggor om de ansågs ligga inom området för en småbåtshamn. För varje brygga ritades en linje i ArcGIS för att uppskatta dess längd. Enkla streck ritades om båtar endast låg förtöjda på ena sidan av bryggorna medan dubbla streck ritades ut för bryggor där båtar låg förtöjda utefter två sidor. Förhållandet mellan bryggans längd (i meter) och antal förtöjda båtar togs sedan fram utifrån data från 93 småbåtshamnar där antal båtplatser var känt. Baserat på dessa uppskattades ett genomsnittligt samband på 0.33 förtöjda båtar per meter brygga. Det totala antalet båtar förtöjda i småbåtshamnar på ost- och västkusten kunde således uppskattas. För att även skatta antalet båtar förtöjda vid enskilda bryggor, användes kartlagret för enskilda bryggor från brygginventeringen 2008 (från

Naturvårdverkets miljödataportal). En enskild brygga uppskattades utgöra en fritidsbåt. Beräkning av belastningen på ost- och västkust gjordes därefter utifrån en genomsnittlig skrovyta på 14 m² (baserat på statistik från Båtlivsundersökningen (2015) och omräkningsfaktorer från båtlängd (m) till skrovyta (m²)) och en båtsäsong på 150 dagar.

Med de läckagehastigheterna framtagna med XRF från Delmoment 2 (Tabell 2) beräknades den årliga belastningen av koppar till svenska kustvatten i antingen ost- eller västkust (geografisk avgränsning vid Trelleborg). För beräkningarna antogs endast att färger med godkänt användningsområde i Östersjön användes på ostkusten. På västkusten antogs att färger enbart med godkännande på västkusten (s k "västkustfärger") användes. Samtliga antaganden för beräkningen finns att hitta i Tabell 2. Belastningen beräknades både utifrån ost- och västkust, samt för svenska kusten som helhet. Då belastningen beror på vilken färg som används presenteras resultatet för den svenska kusten som ett spann (best till worst-case). De beräknade belastningarna jämfördes även med de högst tillåtna enligt både det nuvarande (svenska) riskbedömningsförfarandet samt EU:s nya riskbedömningsförfarande som är tänkt ska användas framöver.

Tabell 2. Antaganden för beräkning av belastning utifrån läckagehastigheterna uppmätta med XRF i delmoment 2. Se tabell 4 för information kring färgerna samt läckagehastigheter.

Kust	Geografisk avgränsning	Bottenfärger	Läckagehastighet
Ostkust (Örskär – Trelleborg)	Örskär – Trelleborg	A, B, C	XRF (Nynäshamn)
Västkust (Trelleborg – norska gränsen)	Trelleborg – Mölle	D, E, F, G, H	XRF (Malmö)
	Mölle – norska gränsen	D, E, F, G, H	XRF (Kristineberg)

Del 5: Miljöstatusen av koppar i kustnära områden

Data över miljöstatus består av miljöövervakningsdata för sediment (SGU 2019) och data för ytvatten från ett tidigare projekt (CHANGE), vilka tidigare inte har analyserats. Proverna från CHANGE insamlades vid fyra tillfällen från juli i tre hamnar med tillhörande referens under 2015 i Stockholms skärgård och har förvarats konserverade sedan dess. Proverna har analyserats med certifierade metoder. Metallhalterna i proverna från CHANGE bestämdes genom analys på ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo). Yttrium tillsattes on-line som internstandard för att korrigera för drift. Kvalitetssäkring av halterna gjordes genom mätningar av det certifierade referensmaterialet NIST1640a. De uppmätta koncentrationerna i miljön jämfördes sedan med miljökvalitetsnormen för koppar i sediment och vatten (Tabell 3).

Tabell 3. Bedömningsgrunder för särskilda förorenande ämnen i kustvatten och vatten i övergångszon. För vatten (årsmedelvärden) avses enheten µg/l, för sediment enheten mg/kg torrsvikt och för biota enheten µg/kg våtvtikt (HVMFS 2013:19). Värdet för sediment avser sediment med 5 % organiskt kol.

Matris	God status	
	Östersjön	Västerhavet
Vatten (µg/L)	1,45*	4,3*
Sediment (mg/kg)	52 [#]	52 [#]

*avser filtrerad koncentration om platsspecifik data för DOC saknas.

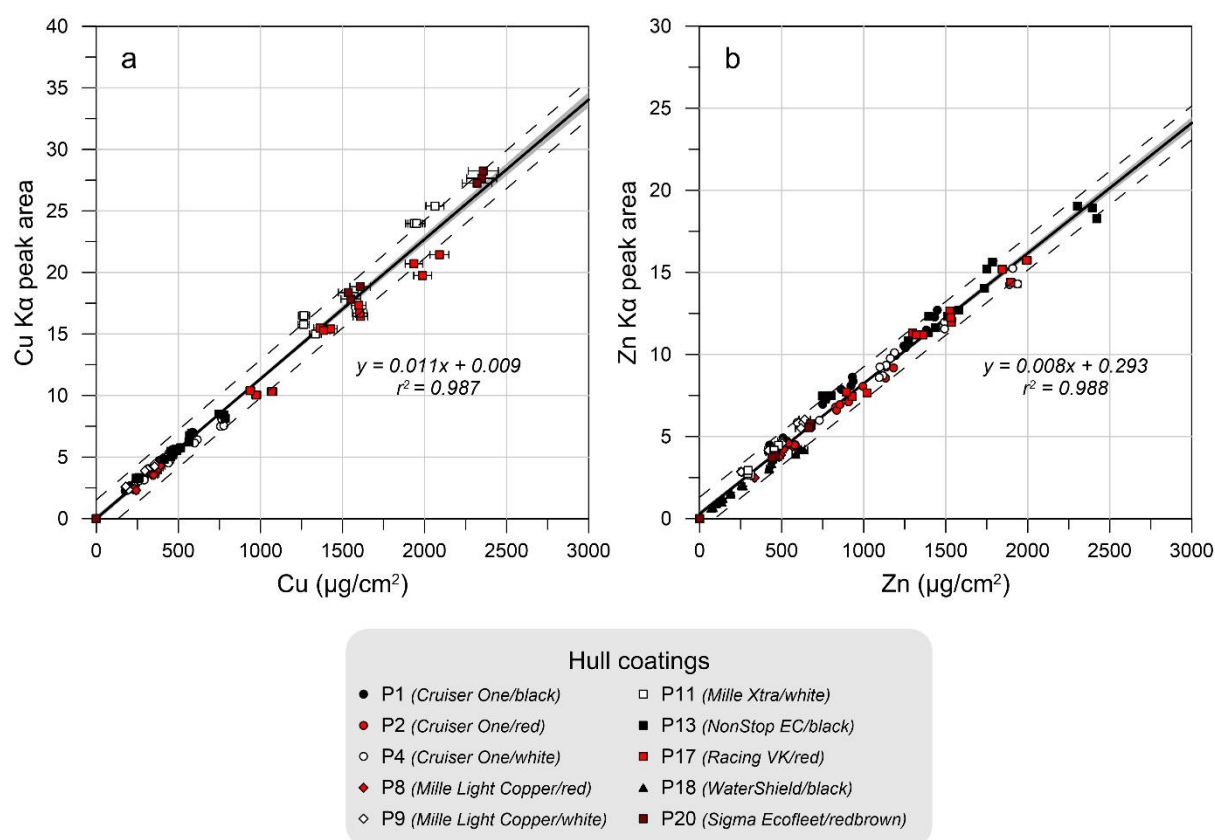
[#]Vid tillämpning av värdet ska hänsyn tas till naturlig bakgrund. Naturlig bakgrundskoncentration subtraheras från uppmätt koncentration före jämförelsen mot värdet i tabellen.

4. Resultat och diskussion

Del 1: Vidareutveckling av XRF-metoden

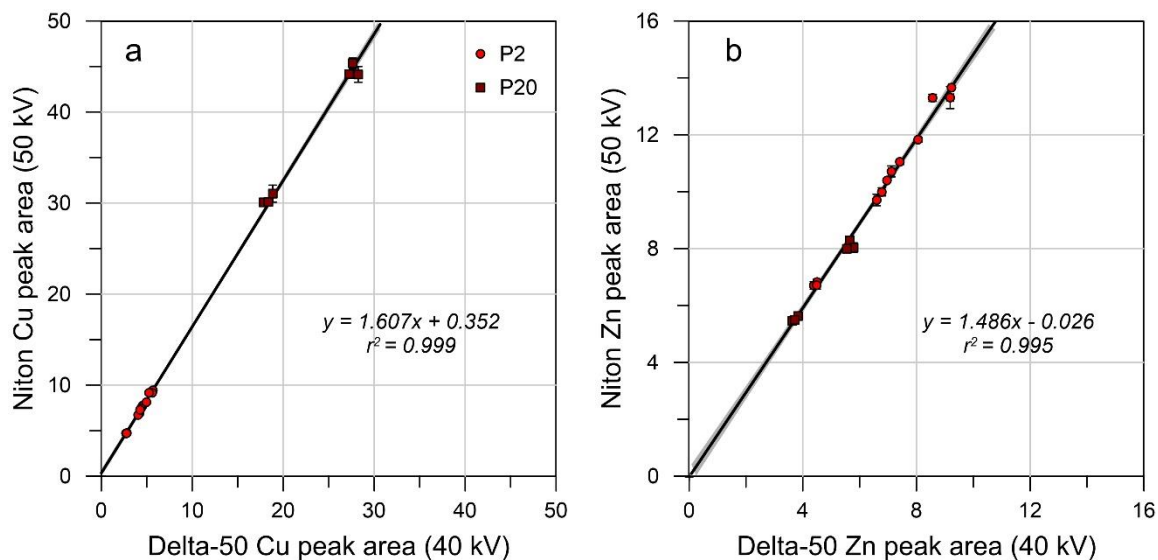
Linjära kalibreringskurvor för koppar och zink mellan areakoncentration (i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) och XRF-uppmätt topparea upprättades baserat på standarderna tillverkade från de 10 olika bottenfärgerna (

Figur 6). Osäkerheten (95-procentiga prediktionsintervall) för kurvorna utvärderades till ± 135 och $\pm 128 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ för respektive koppar och zink. Kalibreringskurvorna användes för att kvantifiera koppar och zink i valideringsprover av 4 olika bottenfärger. Resultaten visade på god överensstämming (se figur 7 i Manuskript 1) och kalibreringen kan således betraktas som tillförlitlig.



Figur 6. Linjära regressionskurvor mellan topparea och areakoncentrationer baserade på tio båtbottnfärger för koppar (a) och zink (b). Vertikala felstaplar visar standardavvikelsen för XRF-mätningar ($n = 3$). Horisontella felstaplar visar osäkerheten av den kemiska analysen. Det grå området på vardera sidan av den linjära regressionen (hel linje) visar det 95-procentiga konfidensintervallet. De streckade linjerna visar det 95-procentiga prediktionsintervallet.

Metodens överförbarhet mellan instrument utvärderades genom mätning av ett 20-tal standarder på ett instrument av ett annat märke (Niton). Dessa mätningar jämfördes sedan mot de utförda på det ursprungliga instrumentet (Delta-50). Ett starkt signifikant samband i signal (mätt som topparea) mellan de två instrumenten kunde observeras för både koppar och zink (Figur 7). Dessa resultat indikerar att det finns goda förutsättningar för likvärdig kvantifiering mellan olika instrument, givet att instrumenten kalibreras på samma sätt.



Figur 7. Toppareor erhållna på de två instrumenten för Cu (a) och Zn (b). Vertikala och horisontella felstaplar visar standardavvikelsen för triplikatmätningar som utfördes på de två instrumenten.

Del 2: Läckagehastigheter

Läckagehastigheter av koppar och zink bestämda med XRF-metoden, beräkningsmetoden och roterande cylindermetoden är sammanfattade i Tabell 4. Det XRF-uppmätta läckaget av koppar för de enskilda färgerna är relativt likvärdigt i Nynäshamn och Malmö medan Kristineberg uppvisade signifikant högre läckage. Detta kan förklaras av den högre salthalten (27 PSU) i Kristineberg i förhållande till Malmö (7,5 PSU) och Nynäshamn (6,4 PSU). Ett flertal studier i fält (Ytreberg et al. 2017, Lagerström et al. 2018) samt laborativa (Ferry and Carritt 1946, Adeleye et al. 2016) har även påvisat att en ökad salthalt ökar läckaget av koppar från båtbottnfärger, varvid salthalt är en viktig parameter att beakta.

I en studie av Lagerström et al. (2020) togs vattenprover i Bullandö marina (samma marina som ingår i Keml:s MAMPEC scenario för ostkusten) under ett helt år vilka analyserades med avseende på koppar. Med hjälp av läckagedata av koppar från båtbottnfärger bestämda med XRF-metoden samt beräkningsmetoden Tier 2 (som användes vid riskbedömningen) modellerades vilka koncentrationer man kan förvänta sig i marinan under sommaren. Dessa PEC-värden jämfördes sedan med de uppmätta koncentrationerna (MEC) i marinan under sommaren. Resultaten visade på en god överenskommelse mellan MEC och PEC då XRF-läckagedata användes, medan beräkningsmetodens (Tier 2) PEC var signifikant lägre än de uppmätta halterna. Även här visar resultaten att de korrigerade (Tier 2) läckagen är betydligt lägre än de uppmätta med XRF, vilket tyder på att applicering av korrektionsfaktorerna inte är lämplig. Jämförelse med okorrigerade läckagehastigheter (Tier 1) visar att dessa kan både över- eller underskatta läckaget i fält, beroende på färg och lokal.

Utvärderingen av färgernas effektivitet (Manuskript 2) visade att samtliga produkter var lika bra på att motverka påväxt. En stor andel av färgerna läcker därmed mycket mer koppar än vad som är nödvändigt. Det finns således utrymme att minska färgernas läckage, för vissa på uppemot 80%, utan försämrade prestanda.

Tabell 4. Läckagehastigheter av koppar (Cu) och zink (Zn) som användes vid miljöriskbedömning och produktgodkännande av Kemikalieinspektionen (Tier 1 och Tier 2) samt områdesbestämda läckagehastigheter bestämda med XRF-metoden enligt Manuskript 2.

Färg	Användnings- område	Produkt	Tillverkare	Cu ₂ O (wt %, ww)	ZnO (wt %, ww)	Östersjön, µg/cm ² /d						Baltic Transition, µg/cm ² /d							
						Tier 1		Tier 2		XRF-metod, Nynäshamn		Tier 1		Tier 2		XRF-metod, Öresund		XRF-metod, Kattegatt	
						Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
A	Östersjön	Lefant Nautica Copper ^(C)	Lefant	7.0	20 – 100	3.0 ^C	-	1.03 ^C	-	1.9	8.2	3.0 ^C	-	1.03 ^C	-	1.9	7.7	5.4	16.5
B	Östersjön	Mille Light Copper ^(C)	International	17.96 ^b	10 – 25	3.0 ^C	4.0	0.97 ^C	1.32 ^C	2.2	5.8	3.0 ^C	4.0 ^C	0.97 ^C	1.32 ^C	3.9	5.4	7.1	6.3
C	Östersjön	Cruiser One ^(C)	Jotun	22.02	2.5 – 25	2.5 ^C	5.8 ^C	0.9 ^C	2.0 ^C	4.4	6.4	2.5 ^C	5.8 ^C	0.9 ^C	2.0 ^C	3.6	5.9	4.4	10.1
D	Västkusten	VC17m ^(C)	Hempel	33.1	-	N/A	N/A	N/A	N/A	8.0	0	15.11 _c	-	5.21 ^C	-	7.9	0	13.3	0
E	Västkusten	Racing VK ^(C)	Hempel	6.1	10 – 25	N/A	N/A	N/A	N/A	7.0	9.4	13.0 ^C	-	4.48 ^C	-	7.2	6.7	18.9	10.3
F	Västkusten	Hard Racing Xtra ^(R)	International	8.5	10 – 25	N/A	N/A	N/A	N/A	8.1	6.2	32.0 ^R	-	6.2 ^R	-	6.9	4.4	16.7	4.2
G	Västkusten	Biltema Antifouling ^(R)	Biltema	13	20 – 25	N/A	N/A	N/A	N/A	5.0	7.7	12.8 ^R	-	2.37 ^R	-	6.3	5.5	12.1	9.7
H	Västkusten	Micron Superior ^(C)	International	31.93	2.5 – 25	N/A	N/A	N/A	N/A	7.8	2.7	12.44 _c	3.66 ^C	4.29 ^C	1.26 ^C	12.0	2.9	27.5	4.1

^C läckagehastigheter bestämda med beräkningsmetoden.

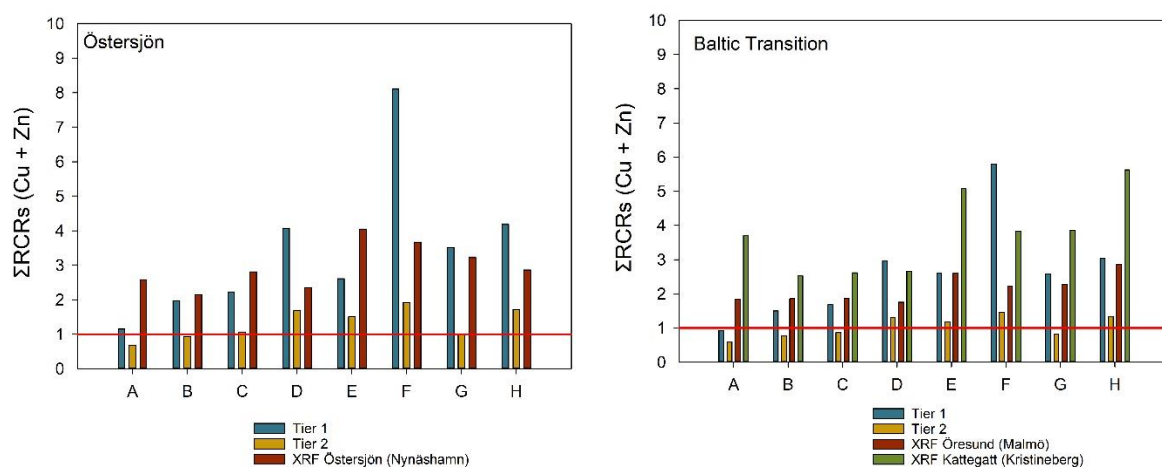
^R läckagehastigheter bestämda med roterande cylindermetoden.

^b kopparpulver

Del 3: Riskbedömning

Färgernas riskkvot (ΣRCR), dvs summerade PEC/PNEC-kvoter av koppar och zink, användes för att bedöma hur de idag godkända färgerna skulle klara det nya riskbedömningsverktyget beroende på vilken läckagehastighetsmetod som används. De tre färgerna som är godkända för användande i Östersjön (Färg A, B och C) skulle inte klara riskbedömningen i det nya verktyget om Tier 1 läckage används, $\Sigma RCR > 1$ (Figur 8). Däremot klarar Färg A och B riskbedömningen om Tier 2 läckage används medan Färg C uppnår en riskkvot som knappt överskrider 1 ($\Sigma RCR = 1.05$). Även om Färg D-H inte är godkända för Östersjön är det värt att nämna att inte heller dessa färger skulle klara en miljöriskbedömning i Östersjön med Tier 1 läckage och att endast färg G skulle klara riskbedömningen när Tier 2 läckage används. När XRF-läckage uppmätt i Nynäshamn används uppvisade samtliga färger en $\Sigma RCR > 2$, dvs. ingen klarar riskbedömningen med bred marginal.

I Baltic Transition, där svenska västkusten ingår, klarar endast Färg A riskbedömningen om Tier 1 läckage används. Om Tier 2 används klarar Färg A, B, C och G riskbedömningen. Om däremot XRF-uppmätt läckage används kommer ingen färg att klara riskbedömningen oavsett om läckagehastigheter från Malmö eller Kristineberg används. Riskkvoterna blev betydligt högre när läckagehastigheter från Kristineberg ($\Sigma RCR = 2,5 - 5,6$) används i jämförelse med Malmö ($\Sigma RCR = 1,8 - 2,9$) där färgerna läcker mindre p g a den lägre salthalten.



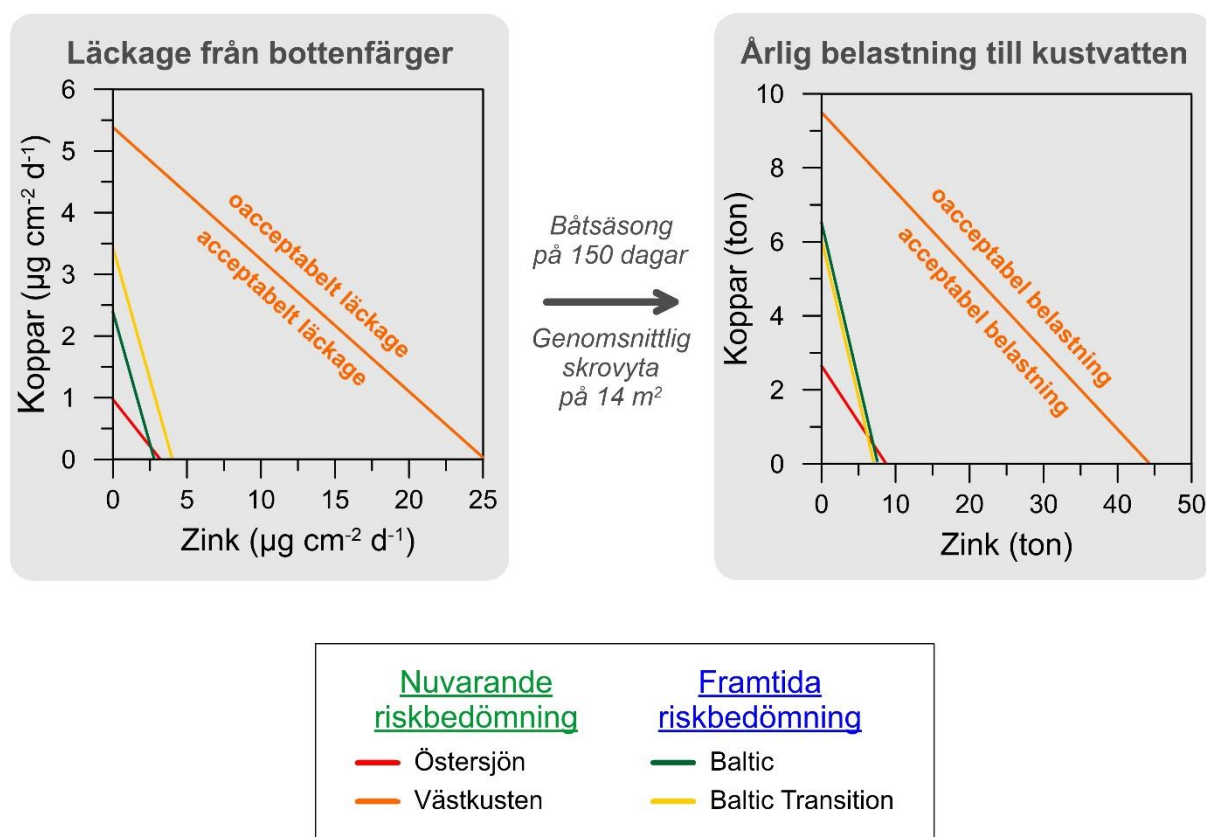
Figur 8. Riskkvoter (ΣRCR av koppar och zink) för 8 studerade färger i Östersjön (vänster) och Baltic Transition (höger) enligt EU:s nya riskbedömningsförfarande. Läckagehastigheter är bestämda med roterande cylindermetoden eller beräkningsmetoden (Tier 1 och 2) samt på relevanta fältlokaler med XRF.

Del 4: Belastning av koppar från båtbottnfärger till svenska kustvatten

Den högst tillåtna kopparbelastningen enligt både nuvarande (svensk) och framtida (EU) riskbedömningen kan beräknas utifrån vilka läckage av koppar och zink som ger en riskkvot på exakt 1. Eftersom det är den summerade riskkvoten från läckaget av både koppar och zink som används i riskbedömningen är det högsta tillåtna kopparläckaget från en färg en funktion av zinkläckaget. Ju lägre zinkläckage, desto högre får kopparläckaget vara från en färg. I Figur 9 (vänstra grafen), syns förhållandet mellan de högsta tillåtna läckagen av koppar och zink i de olika geografiska områdena,

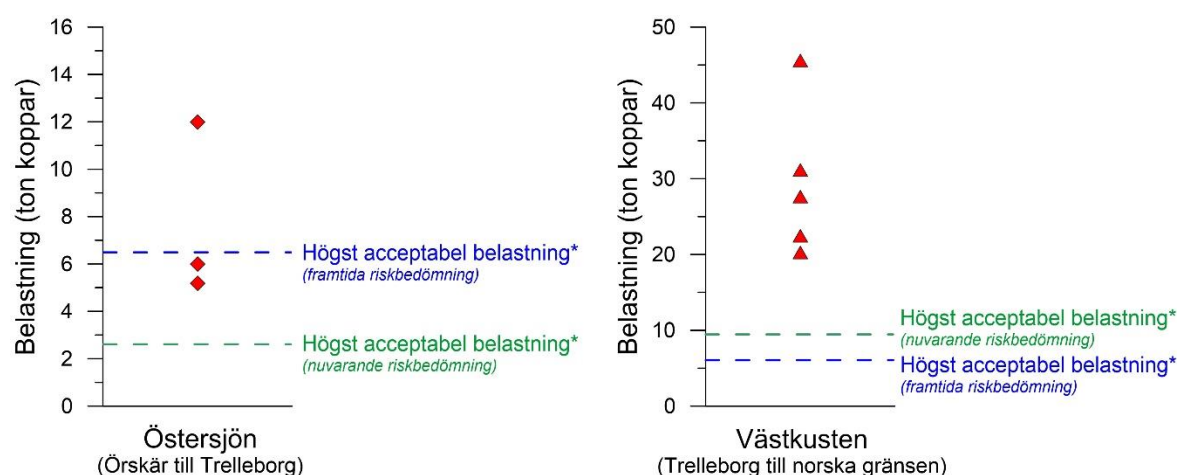
både för det nuvarande och det nya riskbedömningsförfarandet. Givet ett zinkläckage på 0, ligger det högsta tillåtna läckaget för Östersjön (Baltic) på 2,39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$ enligt det nya förfarandet. Detta kan jämföras med motsvarande siffra för den nuvarande riskbedömningen på 0,97 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$. Det framtida riskbedömningsförfarandet kommer således att innebära ett lägre skydd av Östersjön jämfört med det nuvarande. Detta beror förmodligen delvis på att ett högre PNEC-värde använts för framtagandet av riskkvoter för koppar enligt det nya förfarandet (tabell 1). Motsvarande analys av riskbedömningens känslighet för västkusten visar däremot på ett något högre skydd med det framtida förfarandet (högst tillåtet läckage på 3,44 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$) jämfört med nuvarande (5,38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$).

Från karteringen av bryggor i småbåtshamnar och inventeringen av enskilda bryggor uppskattades totalt 213 796 båtar ligga förtöjda längs med den svenska kusten mellan Örskär och norska gränsen. Av dessa låg 61 % (129 786 båtar) på ostkusten och 39 % (84 011 båtar) på västkusten. Utefter dessa siffror har den högsta acceptabla årliga belastningen av koppar och zink kunnat härledas från de tillåtna läckagehastigheterna, givet en skrovyta på 14 m^2 och en båtsäsong på 150 dagar (Figur 9, högra grafen). Beräkningarna visar att, givet en zinkbelastning på 0 från en bottenfärg, är en årlig kopparbelastning till Östersjön på högst 2,6 ton acceptabelt enligt det nuvarande förfarandet. Detta kan jämföras mot 6,5 ton/år enligt det framtida riskbedömningsförfarandet (Baltic). För västkusten ligger motsvarande tillåtna kopparbelastningar på 9,5 ton (nuvarande, västkusten) och 6,1 ton (framtida, Baltic Transition).



Figur 9. Förhållande mellan högst tillåtna läckagen av koppar och zink som ger en summerad riskkvot på 1 enligt nuvarande och framtida riskbedömningsförfarandena för ost- och västkust (vänster graf). Linjerna visar läckage som ger en riskkvot på 1. Kombinationer av koppar- och zinkläckage som hamnar ovan för linjen är således oacceptabla och klarar inte riskbedömningen. Utifrån dessa har den högsta tillåtna belastningen av koppar och zink i ton beräknats givet en genomsnittlig skrovyta på 14 m^2 och en båtsäsong på 150 dagar (högre graf).

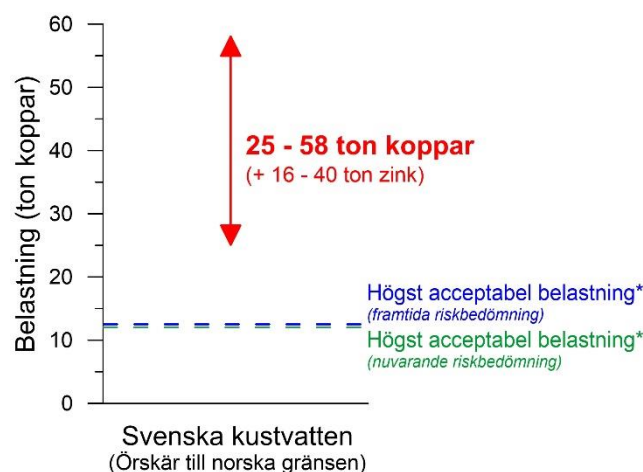
De högsta tillåtna kopparbelastningar i Östersjön och på västkusten kan nu jämföras mot de belastningar som beräknats för 8 studerade bottenfärger utifrån de XRF-uppmätta läckagen. För de 3 färgerna godkända för användning i Östersjön beräknas den årliga belastningen ligga på mellan 5 – 12 ton (Figur 10, vänster graf). Samtliga överskrider därmed den teoretiskt högst tillåtna kopparbelastningen enligt nuvarande riskbedömning, medan bara en (färg C) överskrider den för den framtida riskbedömningen. På västkusten överskrider alla färger den högsta acceptabla kopparbelastningen, oavsett riskbedömningsförfarande (Figur 10, höger graf).



Figur 10. Årlig kopparbelastning till Östersjön och västkusten för 3 ostkustfärger (vänster graf) och 5 västkustfärger (höger graf). Även de högst acceptabla belastningarna enligt nuvarande och framtida riskbedömning är utritade för jämförelse.

*Notera att dessa är framtagna givet att ingen zinkläckage förekommer från färgerna.

Den totala belastningen till svenska kustvatten där användandet av bottenfärger är tillåtet kan beräknas som ett spann, utifrån vilken färg som används på ost- respektive västkusten. Resultatet visar att 25 – 58 ton koppar läcker ut på årlig basis beräknat utifrån de 8 färgerna (Figur 11). Detta är långt över den kombinerade högsta tillåtna kopparbelastningen på ca 12 ton (oavsett nuvarande eller framtida riskbedömningsförfarande) som är framtagna givet att inget läckage av zink sker. Skulle läckage av zink ha beaktats här skulle den högsta tillåtna belastningen vara betydligt lägre. Beräkningen här visar att färgerna, utöver koppar, även tillför 16 – 40 ton zink årligen till svenska kustvatten.

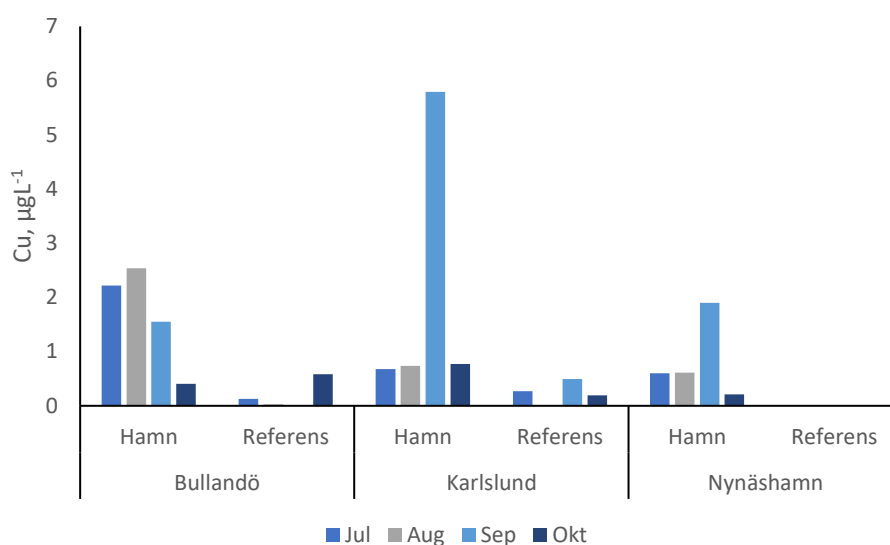


Figur 11. Uppskattning av årlig kopparbelastning till svenska kustvatten från bottenfärger, uppskattat utifrån 8 bottenfärger. Även de högst acceptabla belastningarna enligt nuvarande och framtida riskbedömning är utritade för jämförelse. *Notera att dessa är framtagna givet att ingen zinkläckage förekommer från färgerna.

Del 5: Miljöstatusen av koppar i kustnära områden

En sammanställning av sedimentdata från SGU bestående av både nationell och regional miljöövervakning visar att 50 av 171 mätpunkter (29 %) överskred miljökvalitetsnormen för koppar när en bakgrund på 15 mg/kg använts.

Resultaten från 2015 visar att miljökvalitetsnormen för koppar i ytvatten överskreds i samtliga hamnar vid något av provtagningstillfälle (Figur 12). Data visar även att koncentrationerna av Cu och Zn i hamnområden sjunker efter båtsäsongens slut. Koncentrationerna överensstämmer väl med tidigare resultat från området (Bighiu et al. 2017, Lagerström et al. 2020).



Figur 12. Koncentrationen av Cu i tre småbåtshamnar med tillhörande referenslokaler provtagna vid fyra tillfällen under 2015.

5. Slutsatser samt förslag på åtgärdsprogram för minskad kopparbelastning

Del 1

Vidareutvecklingen av XRF-metoden visar att en universell kalibreringskurva kan användas för alla typer av båtbottnfärger. Metodens tillförlitlighet har bekräftats genom mätning av valideringsprover. Arbetet i detta delmoment har också visat på att metoden kan användas av XRF-instrument av olika märken.

Del 2

Resultaten visar att det finns möjlighet att minska kopparläckaget med bibehållen effektivitet för flertalet färger på svenska marknaden idag.

Jämförelse av läckagehastigheterna framtagna med XRF med de från standardiserade metoder (roterande cylindermetoden och beräkningsmetoden) visar att dessa kan både överskatta och underskatta läckaget relativt till XRF när Tier 1 används. Samtliga läckage underskattas dock signifikant när korrektionsfaktorer tillämpas (Tier 2). Salthalt är en viktig parameter som styr läckaget av koppar och behöver därför beaktas vid riskbedömningen, särskilt på västkusten.

Del 3

När XRF-uppmätt läckage används vid miljöriskbedömning enligt det nya, föreslagna förfarandet på EU-nivå, blir ingen av de studerade färgerna godkända i vare sig Östersjön eller på västkusten. En förutsättning för att färgerna ska klara riskbedömningen enligt det nya förfarandet är att korrigerade (Tier 2) läckage tillämpas. Om inte korrektionsfaktorerna för Tier 2 godkänns framöver, kommer detta onekligen leda till stora förändringar på färgmarknaden.

Del 4

Resultaten från den här studien visar att belastningen av koppar från fritidsbåtsfärger är betydande, 25 – 58 ton årligen. Detta till trots att den maximalt tillåtna belastningen är beräknad till ca 12 ton koppar årligen (både med nuvarande och framtida riskbedömningsverktyg). Diskrepansen beror på att läckagehastigheterna som använts vid färgernas riskbedömning kraftigt underskattat det verkliga läckaget i fält.

Del 5

Svensk miljöövervakning visar att en knapp tredjedel av de undersökt lokalerna längs Sveriges kust har halter som överskrider miljökvalitetsnormen för sediment. Provtagning av ytvattnet i hamnar visar generellt på förhöjda halter av koppar.

Åtgärdsförslag

- Korrektionsfaktorerna för Tier 2 för roterande cylindermetoden och beräkningsmetoden bör ej få tillämpas vid miljöriskbedömning av båtbottnfärger.
- Båtbottnfärger med kopparläckage som vida överskrider det lägsta nödvändiga bör inte godkännas.
- XRF-metoden bör standardiseras och användas för att bestämma läckagehastigheter till miljöriskbedömning av båtbottnfärger.

Referenser

- Adeleye, A. S., E. A. Oranu, M. Tao, and A. A. Keller. 2016. Release and detection of nanosized copper from a commercial antifouling paint. *Water Research* **102**:374-382.
- Ambrosson, J. 2008. MAM-PEC-scenarier för Sveriges östkust och västkust. Produced for the Swedish Chemicals Agency. In Swedish
- Båtlivsundersökningen. 2015. Båtlivsundersökningen - En Undersökning Om Svenska Fritidsbåtar Och Hur de Används. .
- Bighiu, M. A., A.-K. Eriksson-Wiklund, and B. Eklund. 2017. Biofouling of leisure boats as a source of metal pollution. *Environmental Science and Pollution Research* **24**:997-1006.
- EU. 2006. HARMONISATION OF LEACHING RATE DETERMINATION FOR ANTIFOULING PRODUCTS UNDER THE BIOCIDAL PRODUCTS DIRECTIVE. Workshop report endorsed at the 26th meeting of representatives of Members States Competent Authorities for the implementation of Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market (11-14 September 2007). Workshop Report Ispra, Italy, 12 December 2006.
- Ferry, J. D., and D. E. Carritt. 1946. Action of Antifouling Paints. *Industrial & Engineering Chemistry* **38**:612-617.
- Finnie, A. A. 2006. Improved estimates of environmental copper release rates from antifouling products. *Biofouling* **22**:279-291.
- ISO. 2010. Paints and varnishes — Modelling of biocide release rate from antifouling paints by mass-balance calculation. International Standards ISO 10890:2010.
- Lagerström, M., J. Ferreira, E. Ytreberg, and A.-K. Eriksson Wiklund. 2020. Flawed risk assessment of antifouling paints leads to exceedance of guideline values in Baltic Sea marinas. *Environmental Science and Pollution Research*. Accepted.
- Lagerström, M., J. F. Lindgren, A. Holmqvist, M. Dahlstrom, and E. Ytreberg. 2018. In situ release rates of Cu and Zn from commercial antifouling paints at different salinities. *Marine Pollution Bulletin* **127**:289-296.
- SGU. 2019. Nationell och regional miljöövervakning. <https://www.sgu.se/produkter/geologiska-data/oppna-data/maringeologi-oppna-data/marina-data-i-atomfloden/>.
- Valkirs, A. O., P. F. Seligman, E. Haslbeck, and J. S. Caso. 2003. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Marine Pollution Bulletin* **46**:763-779.
- Ytreberg, E., M. Lagerström, A. Holmqvist, B. Eklund, H. Elwing, M. Dahlstrom, P. Dahl, and M. Dahlstrom. 2017. A novel XRF method to measure environmental release of copper and zinc from antifouling paints. *Environmental Pollution* **225**:490-496.