



Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Institutionen för vatten och miljö

Metallanalys i vatten från Bottenhavet och Bottenviken

Karin Wallman, Anders Düker, Ingrid Nygren, Mirsada
Kulenović

SLU, Vatten och miljö: Rapport 2020:1



NATIONELL
MILJÖÖVERVAKNING
PÅ UPPDRAG AV
NATURVÅRDSVERKET

Referera gärna till rapporten på följande sätt:

Wallman, K. Düker, A. Nygren, I. Kulenović, M. (2020) Metallanalys i vatten från Bottenhavet och Bottenviken. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö; Rapport 2020:1

Tryck: endast digital upplaga

Tryckår: 2020

Kontakt

Karin.Wallman@slu.se

<http://www.slu.se/vatten-miljo>

Metallanalys vatten Bottenhavet och Bottenviken

<p>Rapportförfattare Karin Wallman</p>	<p>Utgivare Institutionen för vatten och miljö, SLU</p> <p>Postadress Box 7050, 750 07 Uppsala</p>
<p>Rapporttitel och undertitel Metallanalys vatten Bottenhavet och Bottenviken</p>	<p>Beställare Naturvårdsverket 106 48 Stockholm</p> <p>Finansiering Nationell miljöövervakning</p>
<p>Nyckelord för plats Bottenviken, Bottenhavet</p>	
<p>Nyckelord för ämne metaller, bly, kadmium, kobolt, zink, nickel, koppar, arsenik, vanadin, krom, bakgrundshalter, kemisk status</p>	
<p>Tidpunkt för insamling av underlagsdata 20180925-20191113</p>	
<p>Sammanfattning På uppdrag av Naturvårdsverket har vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU tagit fram en metod för analys av metaller i brackvatten och analyserat prover från Bottenhavet och Bottenviken.</p> <p>Halterna av arsenik, kobolt och nickel ökade i sydlig riktning, liksom för vanadin och zink ehuru trenden var mindre tydlig för dem. För bly, kadmium och krom kunde inga spatiala skillnader ses eftersom analysresultaten låg under rapporteringsgränsen. För koppar var halterna vid de nordligaste stationerna RA1 och RA2 lite lägre än vid övriga stationer men längre söderut syntes ingen skillnad.</p> <p>För kadmium, krom, koppar, nickel och bly var medelhalterna vid respektive station i denna studie lägre än gränsvärdena i Havs- och Vattenmyndighetens föreskrifter HVMFS 2019:25. Enligt dessa föreskrifter ska hänsyn tas till den naturliga bakgrunden vid jämförelse med gränsvärden för arsenik och zink, men dessa bakgrundshalter är inte kända i Bottenviken och Bottenhavet. Om den regionala bakgrundshalten som Herbert et.al. tog fram för zink i Östersjön används istället så låg medelhalterna vid alla provpunkter i Bottenhavet utom utsjöstationen C3 över gränsvärdet. Vid stationerna i Bottenviken och C3 i Bottenhavet låg medelhalterna under gränsvärdet men det kan inte uteslutas att anledningen till detta kan vara att halterna på dessa stationer korrigerats för mycket genom att den regionala bakgrundshalten använts istället för den naturliga bakgrundshalten. För arsenik låg medelhalterna i de nordligaste stationerna RA1, RA2 och A5 under gränsvärdet även utan att värdena korrigerats för bakgrundshalterna. För övriga stationer låg medelhalterna över gränsvärdet för arsenik men i och med att ingen korrigerig av bakgrundshalt hade gjorts kan ingen slutsats dras av detta.</p>	

Innehåll

Sammanfattning	1
Summary	2
1 Inledning	3
1.1 Analys av metaller vid vattenkemiska laboratoriet	4
2 Verifieringen av metoden spårämnesmetaller i brackvatten	5
2.1 Rapporteringsgränser	5
2.2 Kvalitetskontroll	6
2.3 Mätosäkerhet	7
3 Provtagning	8
4 Resultat och diskussion	10
4.1 Analysresultat	10
4.2 Bakgrundshalter	12
4.3 Jämförelse med gränsvärden	13
Referenser	14

Sammanfattning

Vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU, har på Naturvårdsverkets uppdrag framtagit en metod för metallanalys i brackvatten samt analyserat prover från Bottenhavet och Bottenviken.

Halterna av arsenik, kobolt och nickel ökade i sydlig riktning, liksom för vanadin och zink ehuru trenden var mindre tydlig för dem. För bly, kadmium och krom kunde inga spatiala skillnader ses eftersom analysresultaten låg under rapporteringsgränsen. För koppar var halterna vid de nordligaste stationerna RA1 och RA2 lite lägre än vid övriga stationer men längre söderut syntes ingen skillnad.

Bakgrundshalterna, definierade som medianvärdet för regionen, var i Bottenviken lägre jämfört med i Bottenhavet för alla metaller utom för krom, koppar och bly. Resultaten låg dock under rapporteringsgränserna för krom och bly. Jämfört med resultaten i Herbert et.al. (2009) blev bakgrundshalterna här högre för kobolt, lägre för bly, för zink var halterna lägre för Bottenhavet men högre än i Östersjön, och för kadmium, krom, koppar och nickel var bakgrundshalterna i samma storleksordning.

För kadmium, krom, koppar, nickel och bly var medelhalterna vid respektive station i denna studie lägre än gränsvärdena i Havs- och Vattenmyndighetens föreskrifter HVMFS 2019:25. Enligt dessa föreskrifter ska hänsyn tas till den naturliga bakgrunden vid jämförelse med gränsvärden för arsenik och zink, men dessa bakgrundshalter är inte kända i Bottenviken och Bottenhavet. Om den regionala bakgrundshalten som Herbert et.al. tog fram för zink i Östersjön används istället så låg medelhalterna vid alla provpunkter i Bottenhavet utom utsjöstationen C3 över gränsvärdet. Vid stationerna i Bottenviken och C3 i Bottenhavet låg medelhalterna under gränsvärdet men det kan inte uteslutas att anledningen till detta kan vara att halterna på dessa stationer korrigerats för mycket genom att den regionala bakgrundshalten använts istället för den naturliga bakgrundshalten. För arsenik låg medelhalterna i de nordligaste stationerna RA1, RA2 och A5 under gränsvärdet även utan att värdena korrigerats för bakgrundshalterna. För övriga stationer låg medelhalterna över gränsvärdet för arsenik men i och med att ingen korrigering av bakgrundshalt hade gjorts kan ingen slutsats dras av detta.

Summary

On behalf of the Swedish Environmental Protection Agency, the water chemistry laboratory at the Institute of Water and Environment, SLU has analyzed samples from the Bothnian Sea and the Bothnian Bay.

There is a clear difference in the metal concentrations between the stations for arsenic, cobalt and nickel with increasing concentrations southwards. Vanadium and zinc show a similar pattern, but it is not as clear as for arsenic, cobalt and nickel. For lead, cadmium and chromium, the analysis results are below the reporting limit and no conclusions can be made between the different stations. For copper, the concentrations at the northernmost stations RA1 and RA2 are slightly lower than the other stations, but further south there is no difference.

The background levels in the Gulf of Bothnia are lower compared to the Bothnian Sea for all metals except for chromium, copper and lead. For chromium and lead, it is important to point out that the results are below the reporting limit.

Compared to the results of a previous study (Herbert et al.), the background levels in this study were higher for cobalt. The background levels for zinc was lower than the previously calculated background levels in the Bothnian Sea but higher than in the Baltic Sea. For lead, the background levels were lower. For cadmium, chromium, copper and nickel, the background levels were of the same order of magnitude.

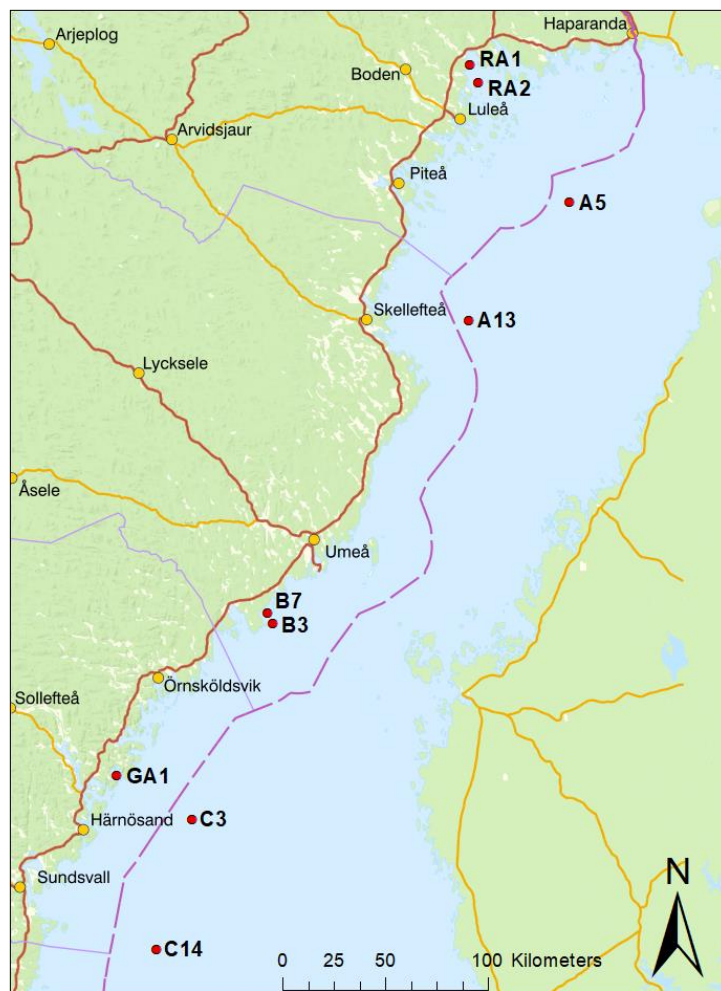
The Marine and Water Authority's regulation HVMFS 2019: 25 on environmental quality standards contains limit values for all metals analyzed in this project, except vanadium and cobalt. For cadmium, chromium, copper, nickel and lead, the levels in this study are below the limit values in HVMFS 2019: 25.

For arsenic and zinc, the natural background must be taken into account (HVMFS 2019: 25) when comparing the concentrations against the limit values. The natural background is unknown in the Bothnian Bay and the Bothnian Sea. If the regional background level that Herbert et.al. calculated for zinc in the Baltic Sea is used instead all stations in the Bothnia Bay are below the limit value and all stations except C3 are above the limit value in the Bothnian Sea. Herbert et.al. did not calculate background levels for arsenic. For arsenic, all except RA1 and RA2 are above the limit value if no correction is made against the background levels. If the background content of this report were used instead for the correction of arsenic the stations in the south in each region would, of course, fall above the limit values since the concentrations increase further south.

1 Inledning

Inom den nationella miljöövervakningen saknas det mätningar av halter av metaller i vattenfas inom Programområde Kust och hav. På uppdrag av Naturvårdsverket har vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU analyserat prover från Bottenhavet och Bottenviken. Syftet med undersökningen var att få en bild över vilka halter som förekommer och få ett underlag för bedömning av kemisk status utifrån vattenförvaltningens miljökvalitetsnormer, samt underlag för bedömning av bakgrundshalter (dock ej naturliga).

Prover har under ett år samlats in av Umeå marina forskningscentrum i samband med den ordinarie nationella miljöövervakningen vid nio provlokaler i Bottenviken och Bottenhavet (Figur 1).



Figur 1: Provpunkter för metallanalys vatten i Bottenviken och Bottenhavet.

1.1 Analys av metaller vid vattenkemiska laboratoriet

Det vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU arbetar vanligtvis med analys av sötvatten. Laboratoriet är sedan 1992 ackrediterat av SWEDAC för ett 40-tal olika analysparametrar, samt provtagningar (ack.nr. 1208). Totalt drygt 15 000 ackrediterade och kvalitetssäkrade prov analyseras varje år åt bland annat Havs- och vattenmyndigheten, Naturvårdsverket, SGU, samt olika länsstyrelser, vattenvårdsförbund och kommuner.

Laboratoriet har god kunskap om analys av spårämnesmetaller i sötvatten med lågupplösande ICP-MS. Det instrument som används är Agilent Technologies 7900 ICP-MS. ICP-MS är en teknik för analys av ett stort antal element i varierande matriser. Systemet består av två huvuddelar: ett induktivt kopplat plasma, där provet förångas och analyterna joniseras, och en masspektrometer för detektering av jonerna.

Uppdraget att analysera metaller i brackvatten har inneburit en anpassning av laboratoriets nuvarande metod för provtypen brackvatten. De metaller som analyserats inom detta projekt är ^{51}V , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{111}Cd och ^{208}Pb .

Närvaro av andra joner som ger signal vid samma masstal som analyten kan ge störningar i analysen. Störningarna kan minskas genom att en isotop med ett annat masstal väljs, en korrektionsekvation användas alternativt att en reaktions- eller kollisionsgas används för att minska interferensen.

2 Verifieringen av metoden spårämnesmetaller i brackvatten

Analys av metaller med ICP-MS är mer komplicerat än analys i sötvatten.

Utmaningarna är:

- Halterna av spårmetaller är i allmänhet lägre i brackvatten än i sötvatten, vilket ger ett sämre utgångsläge, i synnerhet eftersom matrisen är svårare att mäta i.
- Störningar från salthalten fås inte bort helt, vilket gör att signalen blir lite instabil. Det handlar mest om fysikaliska interferenser som att droppbildningen i provintroduktionen påverkas av variationen i salthalt, att saltbeläggning i instrumentet gör att dess förmåga att fånga upp och separera joner påverkas, och s.k. *space-charge*-effekt där elektrisk repulsion mellan jonerna i plasmat gör att de trycks bort från jonstrålens centrum. Internstandarderna kompenserar dock tillräckligt väl för detta.
- Interferenser från molekyljoner som bildas ur matrisens saltkomponenter och som har samma masstal som någon analyt. Besvärliga sådana är $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ som har samma masstal som ^{51}V , $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$ som stör ^{60}Ni och $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, som stör ^{75}As .

För att minska på störningarna från saltet kan provet spädas genom att provflödet minskas och gasflödet ökas (utspädning med gas). Laboratoriet valde spädfaktorn $\times 10$ för analysen av brackvattenproverna. För låg spädning gav för svåra störningar, för hög spädning gav att signalen blev för låg.

För att minska på de interfererande signalerna från molekyljoner kan s.k. kollisionsgas, oftast helium, användas, som dämpar signalerna från molekyljoner mycket mer än analytsignalerna. Även signalerna från analyterna minskar dock avsevärt, och för analyter i låga halter så gör gasutspädningen + kollisionsgasen att signalen lätt hamnar under vad som kan mätas. Analyter som saknar nämnvärda interferenser från molekyljoner kan i stället mätas utan kollisionsgas, vilket ger en mycket starkare analytsignal. I den aktuella metoden analyseras V, Cr, Cu och As med He-gas, medan Co, Ni, Zn, Cd och Pb analyseras utan kollisionsgas.

2.1 Rapporteringsgränser

Analys är behäftade med osäkerheter, speciellt när halterna är låga. Eftersom det inte är önskvärt att registrera positiva värden som skulle kunna härröra från brus så rapporteras normalt aldrig värden under detektionsgränsen (LOD). För att undvika alltför osäkra mätvärden så rapporterar ackrediterade laboratorier vanligtvis resultat ned till rapporteringsgränsen (LOQ) som är ungefär 3 gånger LOD. I denna rapport använder vi oss av alla mätvärden, även under LOD, vid beräkningar. Alla resultat under LOQ är dock osäkra, och under LOD är mycket osäkra.

Till följd av att brackvattenprover behöver spädas vid analys av metaller med ICP-MS har metoden högre rapporteringsgränser jämfört med då sötvatten analyseras. En tiofaldig ökning var förväntad och för samtliga parametrar erhöles en acceptabel rapporteringsgräns jämfört med de rapporteringsgränser som laboratoriet har för sötvatten (Tabell 1).

Tabell 1: Detektionsgräns, och rapporteringsgränser brackvatten jämfört med sötvatten vid vattenkemiska laboratoriet, SLU.

Parameter	Detektionsgräns brackvatten (µg/l)	Rapporteringsgräns brackvatten (µg/l)	Rapporteringsgräns sötvatten (µg/l)
V	0,013	0,04	0,02
Cr	0,093	0,3	0,03
Co	0,012	0,03	0,008
Ni	0,015	0,05	0,02
Cu	0,018	0,1	0,01
Zn	0,13	0,4	0,4
As	0,033	0,1	0,02
Cd	0,009	0,03	0,004
Pb	0,007	0,02	0,01

2.2 Kvalitetskontroll

Vid verifiering av brackvattenmetoden har flera kvalitetskontroller gjorts i enlighet med laboratoriets uppsatta rutiner. Följande kontroller har gjorts:

- Ett provvatten från en provningsjämförelse (Quasimeme AQ3 2018-2) har köpts in och analyserats. Samtliga resultat var godkända (bilaga 1). Provets salthalt var 23 psu. Detta vatten har även använts som ett referensmaterial i verifieringsarbetet samt som kontrollprov vid varje analystillfälle.
- Ett brackvattenprov från Stockholms skärgård samlades in. Provets salthalt var 6,4 psu. Provvattnet har tillsammans med provningsjämförelsevattnet använts för repeterbarhetstester. Resultaten av dessa tester uppfyllde laboratoriets uppsatta krav. Provet har även skickats iväg till ALS för analys. Alla resultat utom V, Co, Cu och Pb överensstämde väl mellan de bägge laboratorierna (bilaga 1).
- De certifierade referensmaterialen (CRM) som analyseras tillsammans med sötvattenproverna har även analyserats tillsammans med brackvattenproverna, dels som kontroll av att körningarna är godkända, dels som underlag för uppskattning av metodens mätosäkerhet.

En sammanställning av verifieringsarbetet kommer under våren 2020 läggas ut på SLU's hemsida:

(<https://www.slu.se/institutioner/vatten-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/detaljerade-metodbeskrivningar/metaller-med-icp-ms/>).

2.3 Mätosäkerhet

Mätosäkerheten för respektive metall uppskattades utifrån resultaten från Quasimeme och CRM (Tabell 2). För alla metaller utom Zn, Cd och Pb är mätosäkerheten större än för sötvatten.

Tabell 2: Uppskattad mätosäkerhet för brackvatten jämfört med beräknad mätosäkerhet för sötvatten vid vattenkemiska laboratoriet, SLU.

Parameter	Halter sötvatten	Mätosäkerhet sötvatten	Halter brackvatten	Mätosäkerhet brackvatten
V	<1 µg/l	24%	<1 µg/l	48%
Cr		25%		40%
Co	<0,2 µg/l	20%	<0,2 µg/l	25%
Ni	<1µg/l	35%	<1,2µg/l	40%
	>1µg/l	12%		
Cu		15%		25%
Zn	<2µg/l	25%	<4µg/l	25%
	>2µg/l	17%		
As	<0,1 µg/l	18%	<0,1 µg/l	20%
Cd	<1 µg/l	41%	<1 µg/l	41%
Pb	<1 µg/l	25%	<1 µg/l	25%

3 Provtagning

86 prover samlades in under perioden 20180925-20191113 (Tabell 3). Proverna togs med en metallfri Ruttnerhämtare från 7 meters djup med undantag för RA1 där provet togs på 5 meters djup. Anledningen till att proverna togs vid 5-7 meters djup istället för vid ytan var för att undvika kontamination från fartyget.

Tabell 3: Antal planerade och genomförda provtagningar i Bottenviken och Bottenhavet under perioden 20180925-20191113.

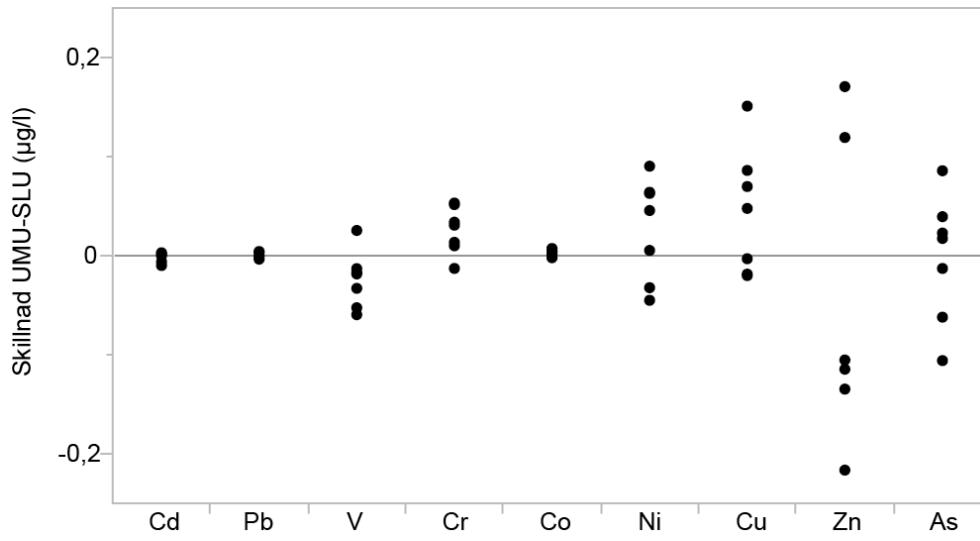
Provlokale	Antal planerade provtagningar	Antal genomförda provtagningar	Månad
RA1 (kuststation Råneå)	6	6	10,3,5,8,9,11
RA2 (kuststation Råneå)	10	10	10,12,3,4,5,6,7,8,9,11
A5 (utsjöstation i Bottenviken)	10	9	10,12,4,5,6,7,8,9,11
A13 (utsjöstation i Bottenviken)	10	9	10,12,4,5,6,7,8,9,11
B7 (kuststation Örefjärden)	10	10 ¹	10,12,2,4,6,8,9,11
B3 (kuststation Örefjärden)	10	11	9,11,2,3,4,5,6,7,8,9,10
GA1 Gaviksfjärden (kuststation)	10	10	10,12,2,4,5,6,7,8,9,11
C3 (utsjöstation i Bottenhavet)	10	10	10,12,2,4,5,6,7,8,9,11
C14 (utsjöstation i Bottenhavet)	10	10	10,12,2,4,5,6,7,8,9,11
Totalt antal	86	85²	

¹ Ett av dessa prover missades att filtreras vid ankomst till laboratoriet och analyserades därför inte.

² Vid provtagningen i juni 2019 missades att fylla en flaska till metallanalys vid RA1. Istället provtogs en annan station (C24). Analysresultaten från det provet har inte inkluderats i denna rapport men rapporteras däremot till datavärden SGU.

Analyserna gjordes på filtrerade prover. I början av projektet utfördes ett test för att utvärdera eventuella skillnader mellan prover filtrerade i fält respektive vid ankomst till laboratoriet. Resultaten visade att det inte fanns någon systematisk skillnad mellan de båda filtreringstillfällena (Figur 2). För krom, bly och kadmium var samtliga resultat under rapporteringsgränsen varför en tolkning av testet är mycket osäker för dessa metaller.

Eftersom det inte syntes någon avgörande skillnad mellan resultaten beslutades det, med hänsyn till logistiken, att proverna i fortsättningen skulle filtreras vid ankomst till laboratoriet.



Figur 2: Haltskillnader för prover filtrerade i fält (UMU) jämfört med prover filtrerade i laboratoriet (SLU. Resultaten för Cd, Cr och Pb ligger under metodernas rapporteringsgräns.

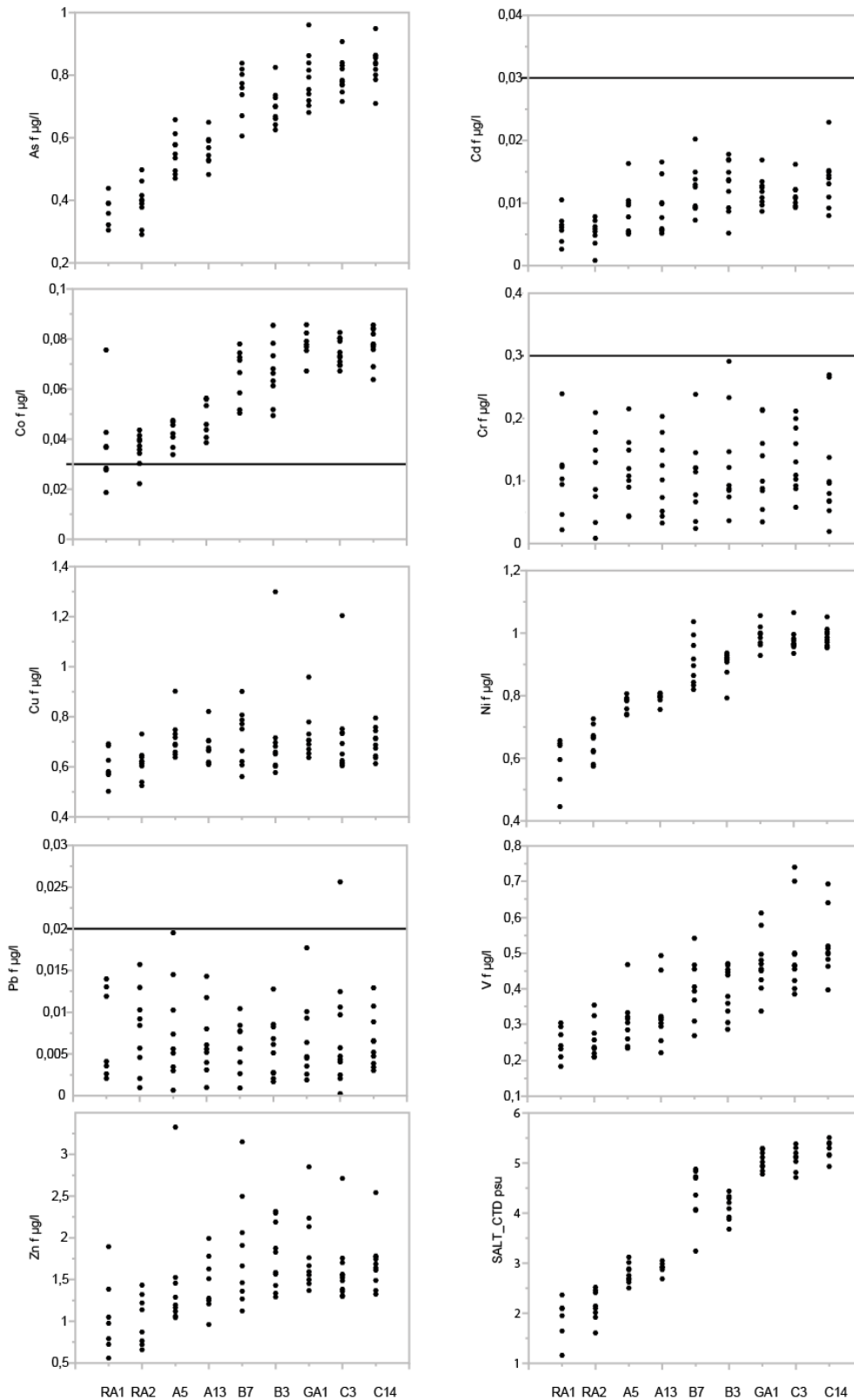
4 Resultat och diskussion

4.1 Analysresultat

En sammanställning av analysresultaten från provtagningen redovisas i bilaga 2. Data levereras till datavärden SGU och kommer att finnas tillgängliga på deras hemsida.

En tydlig skillnad i metallhalterna syntes mellan stationerna för arsenik, kobolt och nickel med ökande halter söderut (Figur 3). Även för vanadin och zink syntes en ökning i halterna söderut men den var mindre tydlig än för arsenik, kobolt och nickel. För bly, kadmium och krom låg analysresultaten under rapporteringsgränsen och inga slutsatser kan därmed dras i skillnad mellan de olika stationerna. För koppar var halterna vid de nordligaste stationerna RA1 och RA2 lite lägre men längre söderut syntes ingen skillnad.

Salthalten i proverna som analyserades inom detta projekt var 0,5–5,5 psu. För framförallt nickel och arsenik var korrelationen mellan metallhalt och salthalt mycket tydlig men även för kobolt, zink, vanadin och kadmium syntes en ökning i halterna med ökande salthalt (bilaga 3). Denna korrelation kan bero på ökande halter söderut men kan även indikera att interferenser från salt inte eliminerades i tillräckligt hög grad. Den metall som laboratoriet upplevde som känsligast för interferenser var vanadin. Mätosäkerheten för vanadin i brackvatten var dubbelt så stor som i sötvatten (Tabell 2).



Figur 3: Halterna av metaller i filtrerat prov samt salthalten vid respektive provpunkt från provtagning under perioden 20180925–20191113. Provpunkterna är sorterade i ordningen från norr till söder. Den horisontella linjen visar rapporteringsgränsen för metallen.

I en rapport 2009 gjordes vid institutionen ett försök att beräkna de regionala bakgrundshalterna i bl.a. Bottenhavet och Östersjön (Herbert et.al., 2009). Dataunderlaget var dock mycket litet och skillnaden i provhanteringen stor (vissa prover var ofiltrerade och vissa prover filtrerade). Jämfört med resultaten i Herbert et.al. (2009) blev bakgrundshalterna här högre för kobolt, lägre för bly, för zink var halterna lägre för Bottenhavet men högre än i Östersjön, och för kadmium, krom, koppar och nickel var bakgrundshalterna i samma storleksordning.

Tabell 4: Beräknade regionala bakgrundshalter för metallerna i Bottenhavet respektive Bottenviken. Bakgrundshalterna utgörs av metallernas medianhalter i filtrerat prov. Siffrorna i parantes anger antal prov som använts för beräkningen av bakgrundshalten.

	Bottenhavet (50)	Bottenviken (34)	Bottenhavet Herbert et.al	Östersjön Herbert et.al
As (µg/l)	0,777	0,483		
Cd (µg/l)	0,012	0,006	0,023 ¹ (3)	0,011 (108)
Co (µg/l)	0,074	0,041	0,013 ¹ (4)	0,004 (3)
Cr (µg/l)	0,099	0,102	0,052 ¹ (14)	
Cu (µg/l)	0,691	0,648	0,831 ¹ (9)	0,540 (109)
Ni (µg/l)	0,962	0,740	0,839 ¹ (9)	0,650 (4)
Pb (µg/l)	0,005	0,006	0,067 ¹ (4)	0,067 (4)
V (µg/l)	0,455	0,281		
Zn (µg/l)	1,60	1,20	280 ¹ (3)	0,555 (109)

4.3 Jämförelse med gränsvärden

I Havs- och vattenmyndighetens föreskrift HVMFS 2019:25 om miljökvalitetsnormer finns gränsvärden för samtliga metaller som analyserats i denna studie förutom vanadin och kobolt. För kadmium, krom, koppar, nickel och bly låg halterna i denna studie under gränsvärdena (Tabell 5).

För arsenik och zink ska hänsyn tas till den naturliga bakgrunden (HVMFS 2019:25), men den är inte känd i Bottenviken och Bottenhavet. Om den regionala bakgrundshalt som Herbert et.al. tog fram för zink i Östersjön används istället så var medelhalterna vid alla provpunkter i Bottenhavet utom utsjöstationen C3 högre än gränsvärdet för zink (Tabell 5). Vid provpunkterna i Bottenviken och C3 i Bottenhavet var halterna lägre än gränsvärdet men det kan inte uteslutas att anledningen till detta kan vara att halterna på dessa stationer korrigerats för mycket genom att den regionala bakgrundshalten användes istället för den naturliga bakgrundshalten.

För arsenik låg medelhalterna i de nordligaste provpunkterna RA1, RA2 och A5 under gränsvärdet. Övriga stationer hade medelhalter över gränsvärdet men i och med att ingen korrigering av bakgrundshalt hade gjorts kunde ingen slutsats dras av detta (Tabell 5).

Tabell 5: Medelhalterna av filtrerade metaller under perioden 20180925-20191113 och gränsvärden enligt HVMFS 2019:25. För zink har framtagna bakgrundshalter i Östersjön (Herbert et.al) subtraherats från de uppmätta halterna.

	As ³ (µg/l)	Cd (µg/l)	Cr (µg/l)	Cu ¹ (µg/l)	Ni (µg/l)	Pb (µg/l)	Zn ^{2,4} (µg/l)
Gränsvärde	0,55	0,2	3,4	0,87	34	14	1,1
Max tillåtet	1,1						
RA1	0,35	<0,03	<0,3	0,36	0,59	<0,02	0,56
RA2	0,39	<0,03	<0,3	0,37	0,65	<0,02	0,46
A5	0,55	<0,03	<0,3	0,43	0,78	<0,02	0,91
A13	0,57	<0,03	<0,3	0,42	0,79	<0,02	0,87
B7	0,76	<0,03	<0,3	0,45	0,91	<0,02	1,28
B3	0,70	<0,03	<0,3	0,41	0,90	<0,02	1,20
GA1	0,79	<0,03	<0,3	0,47	0,99	<0,02	1,26
C3	0,80	<0,03	<0,3	0,47	0,98	<0,02	1,06
C14	0,83	<0,03	<0,3	0,46	0,99	<0,02	1,15

¹Biotillgänglig koncentration av Cu beräknades genom att uppmätt koncentration dividerades med $(DOC/2)^{0,6136}$. Gränsvärde Cu Östersjön.

²Gränsvärde Zn Östersjön

³Skulle ha korrigerats för naturlig bakgrundshalt men den naturliga bakgrundshalten är ej känd. ⁴Herbert et. al. regionala bakgrundshalt för Östersjön (0,55 µg/l) har subtraherats från medelvärdet.

Referenser

Herbert R., Björkvald L., Wällstedt T., Johansson K. (2009). Bakgrundshalter av metaller i Svenska inlands- och kustvatten. Rapport Institutionen för Vatten och Miljö, SLU 2009:12

HVMFS 2019:25. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende yt vatten. Havs- och vattenmyndigheten.

Bilaga 1:

Uppmätta halter i QTM273SW (salhalt 20 psu) jämfört mot Quasimemes beräknade halter utifrån de deltagande laboratoriernas resultat i provningsjämförelsen.

		51 V [He]	52 Cr [He]	59 Co [no gas]	60 Ni [no gas]	63 Cu [He]	66 Zn [no gas]	75 As [He]	111 Cd [no gas]	208 Pb no gas]
		Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]
Analysdatum:	20190314	5,222	3,992	1,196	1,96	7,979	52,403	6,495	0,387	1,703
		5,461	4,175	1,183	1,981	7,952	52,408	6,347	0,371	1,699
		5,468	4,125	1,205	1,97	8,063	52,54	6,054	0,382	1,695
		5,352	4,116	1,204	2,035	7,877	52,43	5,979	0,371	1,696
		5,315	4,114	1,172	1,977	7,891	52,569	6,143	0,374	1,685
		5,513	4,079	1,179	2,085	8,069	52,8	6,366	0,406	1,679
		5,326	4,045	1,197	2,037	7,902	52,974	6,67	0,394	1,674
		5,342	4,193	1,206	2,016	8,034	52,279	6,384	0,412	1,667
		5,335	4,204	1,181	2,012	8,099	52,454	6,563	0,372	1,688
		5,324	4,159	1,211	2,014	7,935	52,66	6,267	0,393	1,69
Resultat:	medel	5,366	4,120	1,193	2,009	7,980	52,552	6,327	0,386	1,688
	std.av	0,088	0,067	0,014	0,038	0,081	0,209	0,221	0,015	0,011
	RSD (%)	1,6	1,6	1,1	1,9	1,0	0,4	3,5	3,9	0,7
Provningsjämförelsens resultat:	NDA mean	6,058	4,078	1,112	1,740	8,283	57,19	6,293	0,4191	1,920
	NDA st dev	0,351	0,382	0,143	0,271	0,654	4,70	0,663	0,0411	0,208
	Total Error	1,053	0,57	0,151	0,326	1,146	7,44	1,053	0,0558	0,25
	Z-värde*	-0,66	0,07	0,54	0,82	-0,26	-0,62	0,03	-0,59	-0,93

*Ett z-värde +/- 2 är godkänt.

Analys av insamlat brackvattenprov från Stockholms skärgård (salthalt 6,4 psu) jämfört med resultat när provet analyserats hos ALS.

		51 V [He]	52 Cr [He]	59 Co [no gas]	60 Ni [no gas]	63 Cu [He]	66 Zn [no gas]	75 As [He]	111 Cd [no gas]	208 Pb [no gas]
Analysdatum:	20190305	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]
		0,698	0,197	0,125	1,071	0,872	1,873	0,917	0,015	0,066
		0,868	0,189	0,120	1,105	0,940	1,840	0,796	0,016	0,054
		0,859	0,152	0,130	1,054	0,871	1,878	0,950	0,012	0,041
		0,820	0,191	0,129	1,092	0,839	1,938	0,738	0,016	0,037
		0,813	0,180	0,126	1,077	0,831	1,843	0,943	0,020	0,040
		0,799	0,156	0,127	1,059	0,788	1,995	0,899	0,011	0,037
		0,791	0,206	0,139	1,082	0,817	1,950	0,852	0,009	0,036
		0,802	0,163	0,126	1,078	0,810	1,890	0,852	0,019	0,035
		0,794	0,151	0,131	1,123	0,834	1,955	0,848	0,014	0,038
		0,798	0,170	0,129	1,060	0,830	1,911	0,769	0,021	0,034
Resultat:	medel	0,804	0,175	0,128	1,080	0,843	1,907	0,856	<0,03	0,042
	std.av	0,046	0,020	0,005	0,022	0,042	0,051	0,073	0,004	0,010
	RSD (%)	5,7	11,3	3,9	2,0	5,0	2,7	8,5		24,8
Interkalibrering:	ALS**	0,26	0,15	0,04	1,06	1,41	2,06	0,79	<0,02	<0,01
	Kvot SLU/ALS	3,10	1,17	3,20	1,02	0,60	0,93	1,08	under LOQ	minst 4

**Obs! Endast ett prov.

Gråfärgade rutor, stor avvikelse i resultaten mellan laboratorierna.

Bilaga 2 - Analysresultat

SLU's journalnr	StNamn	Provdjup (m)	Provtaget	As f µg/l	Cd f µg/l	Co f µg/l	Cr f µg/l	Cu f µg/l	Ni f µg/l	Pb f µg/l	V f µg/l	Zn f µg/l	TEMP ^{UMU}	SALT ^{UMU} (psu)	DOC ^{UMU} (µmol/l)
2019-07485	C24	7	2019-06-10	0,77	<0,03	0,08	<0,3	0,65	1,03	<0,02	0,58	1,53	9,8	5,26	321
2018-11999	RA1	5	2018-10-10	0,36	<0,03	<0,03	<0,3	0,69	0,53	<0,02	0,21	1,05	6,0	1,65	381
2019-03596	RA1	5	2019-03-28	0,31	<0,03	0,04	<0,3	0,58	0,60	<0,02	0,18	0,98	1,5	2,37	361
2019-05889	RA1	5	2019-05-14	0,31	<0,03	0,08	<0,3	0,68	0,65	<0,02	0,23	1,38	2,0	2,09	395
2019-09111	RA1	5	2019-08-05	0,39	<0,03	0,04	<0,3	0,63	0,65	<0,02	0,27	0,79	14,3	1,95	430
2019-11189	RA1	5	2019-09-18	0,32	<0,03	<0,03	<0,3	0,50	0,45	<0,02	0,24	0,56	11,6	1,16	468
2019-15376	RA1	5	2019-11-13	0,44	<0,03	<0,03	<0,3	0,57	0,64	<0,02	0,29	1,89	0,8	2,11	396
2018-12000	RA2	7	2018-10-10	0,40	<0,03	0,03	<0,3	0,54	0,57	<0,02	0,21	0,77	7,5	2,02	350
2018-15075	RA2	7	2018-12-12	0,30	<0,03	0,03	<0,3	0,62	0,62	<0,02	0,35	1,22	0,0	2,10	345
2019-03597	RA2	7	2019-03-28	0,50	<0,03	0,04	<0,3	0,65	0,73	<0,02	0,21	1,43	0,5	2,46	367
2019-04748	RA2	7	2019-04-16	0,46	<0,03	0,04	<0,3	0,73	0,71	<0,02	0,23	1,22	0,7	2,52	354
2019-05890	RA2	7	2019-05-14	0,39	<0,03	0,04	<0,3	0,62	0,66	<0,02	0,22	1,14	2,2	2,15	373
2019-07096	RA2	7	2019-06-12	0,29	<0,03	0,04	<0,3	0,60	0,62	<0,02	0,32	0,72	12,5	1,61	450
2019-08307	RA2	7	2019-07-10	0,39	<0,03	0,04	<0,3	0,57	0,66	<0,02	0,30	0,72	12,1	2,03	428
2019-09112	RA2	7	2019-08-05	0,38	<0,03	0,04	<0,3	0,61	0,67	<0,02	0,24	1,32	13,3	2,11	443
2019-11190	RA2	7	2019-09-18	0,42	<0,03	<0,03	<0,3	0,52	0,58	<0,02	0,26	0,66	12,8	1,92	386
2019-15351	RA2	7	2019-11-13	0,40	<0,03	0,04	<0,3	0,64	0,67	<0,02	0,28	0,87	-0,1	2,41	388
2018-11994	A5	7	2018-10-10	0,55	<0,03	0,04	<0,3	0,66	0,79	<0,02	0,32	1,29	9,5	2,76	375
2018-15070	A5	7	2018-12-12	0,54	<0,03	0,04	<0,3	0,69	0,74	<0,02	0,47	1,12	3,6	2,70	361
2019-04749	A5	7	2019-04-16	0,58	<0,03	0,05	<0,3	0,72	0,78	<0,02	0,26	1,20	0,6	2,89	358
2019-05884	A5	7	2019-05-14	0,61	<0,03	0,05	<0,3	0,73	0,81	<0,02	0,24	1,46	1,6	3,02	348
2019-07091	A5	7	2019-06-12	0,49	<0,03	0,04	<0,3	0,69	0,76	<0,02	0,23	1,16	6,3	2,67	394
2019-08308	A5	7	2019-07-10	0,58	<0,03	0,05	<0,3	0,64	0,81	<0,02	0,33	1,04	11,6	2,87	374
2019-09106	A5	7	2019-08-05	0,48	<0,03	0,05	<0,3	0,75	0,79	<0,02	0,29	3,33	14,2	2,50	433
2019-11184	A5	7	2019-09-18	0,47	<0,03	0,03	<0,3	0,90	0,74	<0,02	0,31	1,06	12,6	2,62	374
2019-15346	A5	7	2019-11-13	0,66	<0,03	0,04	<0,3	0,65	0,79	<0,02	0,32	1,53	4,4	3,12	371
2018-11995	A13	7	2018-10-11	0,48	<0,03	0,04	<0,3	0,71	0,80	<0,02	0,30	1,63	8,3	2,69	369
2018-15071	A13	7	2018-12-13	0,53	<0,03	0,04	<0,3	0,67	0,80	<0,02	0,49	1,21	3,9	2,93	353

SLU's journalnr	StNamn	Provdjup (m)	Provtaget	As f µg/l	Cd f µg/l	Co f µg/l	Cr f µg/l	Cu f µg/l	Ni f µg/l	Pb f µg/l	V f µg/l	Zn f µg/l	TEMP ^{UMU}	SALT ^{UMU} (psu)	DOC ^{UMU} (µmol/l)
2019-04750	A13	7	2019-04-15	0,53	<0,03	0,05	<0,3	0,68	0,80	<0,02	0,22	1,21	0,4	2,99	357
2019-05885	A13	7	2019-05-13	0,59	<0,03	0,04	<0,3	0,66	0,81	<0,02	0,25	1,28	1,6	3,05	348
2019-07092	A13	7	2019-06-12	0,53	<0,03	0,05	<0,3	0,70	0,81	<0,02	0,45	1,51	5,7	2,92	355
2019-08309	A13	7	2019-07-10	0,57	<0,03	0,06	<0,3	0,61	0,79	<0,02	0,32	0,96	11,2	2,87	360
2019-09107	A13	7	2019-08-05	0,54	<0,03	0,06	<0,3	0,82	0,79	<0,02	0,30	1,78	14,0	2,92	373
2019-11185	A13	7	2019-09-17	0,65	<0,03	0,04	<0,3	0,62	0,79	<0,02	0,32	1,99	11,7	2,93	366
2019-15347	A13	7	2019-11-13	0,59	<0,03	0,04	<0,3	0,61	0,76	<0,02	0,31	1,25	4,2	3,05	362
2018-12001	B7	7	2018-10-08	0,80	<0,03	0,07	<0,3	0,77	0,96	<0,02	0,37	1,91	7,9	4,70	341
2018-15076	B7	7	2018-12-10	0,82	<0,03	0,07	<0,3	0,90	1,04	<0,02	0,54	3,15	3,4	4,88	338
2019-02543	B7	7	2019-02-26	0,84	<0,03	0,08	<0,3	0,81	0,99	<0,02	0,41	2,06	0,4	4,84	350
2019-03736	B7	7	2019-04-03	0,76	<0,03	0,07	<0,3	0,75	0,90	<0,02	0,31	2,50	1,1	4,73	351
2019-04893	B7	7	2019-04-29	0,61	<0,03	0,07	<0,3	0,79	0,83	<0,02	0,27	1,66	4,5	3,24	374
2019-07505	B7	7	2019-06-25	0,67	<0,03	0,07	<0,3	0,66	0,92	<0,02	0,47	1,46	10,0	4,05	368
2019-09113	B7	7	2019-08-06	0,77	<0,03	0,05	<0,3	0,56	0,82	<0,02	0,46	1,12	13,7	4,08	357
2019-10491	B7	7	2019-09-04	0,80	<0,03	0,05	<0,3	0,61	0,84	<0,02	0,47	1,27	15,5	4,06	376
2019-15352	B7	7	2019-11-11	0,74	<0,03	0,06	<0,3	0,62	0,87	<0,02	0,39	1,36	2,9	4,36	347
2018-11251	B3	7	2018-09-25	0,70	<0,03	0,06	<0,3	1,30	0,93	<0,02	0,47	2,32	12,1	4,21	
2018-12922	B3	7	2018-11-06	0,74	<0,03	0,07	<0,3	0,70	0,92	<0,02	0,38	1,87	5,9	4,34	336
2019-02126	B3	7	2019-02-15	0,67	<0,03	0,07	<0,3	0,72	0,92	<0,02	0,34	2,30	0,3	4,44	378
2019-03595	B3	7	2019-03-25	0,68	<0,03	0,08	<0,3	0,73	0,96	<0,02	0,30	1,55	0,2	4,68	341
2019-04754	B3	7	2019-04-18	0,66	<0,03	0,07	<0,3	0,68	0,91	<0,02	0,34	1,43	2,5	4,30	338
2019-05886	B3	7	2019-05-13	0,70	<0,03	0,08	<0,3	0,72	0,91	<0,02	0,31	2,19	4,2	4,09	381
2019-07097	B3	7	2019-06-11	0,63	<0,03	0,07	<0,3	0,65	0,91	<0,02	0,45	1,29	9,6	3,92	397
2019-08313	B3	7	2019-07-08	0,64	<0,03	0,09	<0,3	0,66	0,94	<0,02	0,44	1,83	10,5	4,44	354
2019-09968	B3	7	2019-08-20	0,73	<0,03	0,05	<0,3	0,61	0,79	<0,02	0,47	1,59	15,8	3,88	373
2019-11191	B3	7	2019-09-17	0,83	<0,03	0,06	<0,3	0,58	0,88	<0,02	0,45	1,34	13,4	4,34	350
2019-13345	B3	7	2019-10-22	0,73	<0,03	0,05	<0,3	0,60	0,79	<0,02	0,36	1,57	5,9	3,68	367
2018-11998	GA1	7	2018-10-09	0,75	<0,03	0,08	<0,3	0,71	1,00	<0,02	0,43	2,13	5,5	5,30	329
2018-15074	GA1	7	2018-12-10	0,84	<0,03	0,08	<0,3	0,78	1,02	<0,02	0,61	2,24	4,5	5,20	338
2019-02125	GA1	7	2019-02-12	0,79	<0,03	0,08	<0,3	0,96	1,00	<0,02	0,45	2,85	-0,2	4,95	336

SLU's journalnr	StNamn	Provdjup (m)	Provtaget	As f µg/l	Cd f µg/l	Co f µg/l	Cr f µg/l	Cu f µg/l	Ni f µg/l	Pb f µg/l	V f µg/l	Zn f µg/l	TEMP ^{UMU}	SALT ^{UMU} (psu)	DOC ^{UMU} (µmol/l)
2019-04752	GA1	7	2019-04-17	0,82	<0,03	0,09	<0,3	0,70	1,06	<0,02	0,40	1,76	1,3	5,27	318
2019-05883	GA1	7	2019-05-15	0,72	<0,03	0,08	<0,3	0,73	0,93	<0,02	0,34	1,45	5,0	4,84	333
2019-07095	GA1	7	2019-06-11	0,86	<0,03	0,08	<0,3	0,69	1,00	<0,02	0,58	1,37	6,7	5,02	333
2019-08312	GA1	7	2019-07-08	0,68	<0,03	0,09	<0,3	0,65	0,96	<0,02	0,46	1,50	11,4	4,78	345
2019-09110	GA1	7	2019-08-06	0,70	<0,03	0,09	<0,3	0,67	0,97	<0,02	0,47	1,59	14,6	4,93	352
2019-11188	GA1	7	2019-09-16	0,74	<0,03	0,07	<0,3	0,64	0,93	<0,02	0,48	1,67	12,1	5,03	340
2019-15350	GA1	7	2019-11-11	0,96	<0,03	0,07	<0,3	0,67	0,99	<0,02	0,50	1,55	5,9	5,12	331
2018-11996	C3	7	2018-10-09	0,78	<0,03	0,07	<0,3	0,74	0,97	<0,02	0,47	1,70	8,5	5,04	333
2018-15072	C3	7	2018-12-11	0,77	<0,03	0,07	<0,3	0,75	0,96	<0,02	0,74	1,52	4,8	5,03	328
2019-02123	C3	7	2019-02-11	0,84	<0,03	0,07	<0,3	1,20	1,07	0,03	0,46	2,71	0,9	5,30	330
2019-04753	C3	7	2019-04-17	0,91	<0,03	0,08	<0,3	0,69	0,98	<0,02	0,42	1,76	1,6	5,38	326
2019-05887	C3	7	2019-05-15	0,83	<0,03	0,08	<0,3	0,65	0,97	<0,02	0,39	1,56	4,3	5,14	323
2019-07093	C3	7	2019-06-11	0,72	<0,03	0,08	<0,3	0,69	1,00	<0,02	0,70	1,30	8,7	5,13	328
2019-08310	C3	7	2019-07-09	0,75	<0,03	0,07	<0,3	0,62	0,97	<0,02	0,46	1,49	11,7	4,81	340
2019-09108	C3	7	2019-08-06	0,77	<0,03	0,07	<0,3	0,62	0,98	<0,02	0,40	1,31	14,1	4,71	356
2019-11186	C3	7	2019-09-16	0,82	<0,03	0,07	<0,3	0,61	0,94	<0,02	0,50	1,36	13,3	5,11	340
2019-15348	C3	7	2019-11-12	0,78	<0,03	0,07	<0,3	0,60	0,96	<0,02	0,50	1,38	5,8	5,20	327
2018-11997	C14	7	2018-10-09	0,86	<0,03	0,08	<0,3	0,71	0,99	<0,02	0,50	1,75	8,4	5,15	331
2018-15073	C14	7	2018-12-11	0,82	<0,03	0,08	<0,3	0,74	1,00	<0,02	0,69	1,69	4,4	5,17	325
2019-02124	C14	7	2019-02-11	0,84	<0,03	0,08	<0,3	0,79	1,05	<0,02	0,48	2,54	1,5	5,41	340
2019-04751	C14	7	2019-04-17	0,86	<0,03	0,08	<0,3	0,67	1,00	<0,02	0,40	1,64	1,5	5,38	323
2019-05888	C14	7	2019-05-15	0,84	<0,03	0,08	<0,3	0,69	0,96	<0,02	0,40	1,77	3,4	5,39	324
2019-07094	C14	7	2019-06-10	0,71	<0,03	0,07	<0,3	0,71	0,96	<0,02	0,64	1,33	8,9	4,93	332
2019-08311	C14	7	2019-07-09	0,79	<0,03	0,09	<0,3	0,61	1,01	<0,02	0,46	1,37	10,7	5,30	324
2019-09109	C14	7	2019-08-07	0,80	<0,03	0,08	<0,3	0,76	0,97	<0,02	0,50	1,78	14,8	5,51	344
2019-11187	C14	7	2019-09-16	0,86	<0,03	0,06	<0,3	0,64	0,95	<0,02	0,52	1,49	12,6	5,18	334
2019-15349	C14	7	2019-11-12	0,95	<0,03	0,08	<0,3	0,64	0,98	<0,02	0,51	1,61	4,9	5,42	334

Temperatur, salthalt har uppmätts i fält av Umeå marina forskningscentrum (UMU).
DOC har analyserats av UMU.

Bilaga 3 – Metallhalterna i Bottenviken och Bottenhavet plottade mot salthalt (psu) och DOC ($\mu\text{mol/l}$)

