

Miljögifter i vatten - klassificering av ytvattenstatus

Vägledning för tillämpning av HVMFS 2013:19



Havs- och vattenmyndigheten
Datum: åååå-mm-dd

Ansvarig utgivare: Ingemar Berglund
Omslagsfoto: Fotografens namn
ISBN XXXX-XXXX
Tryck: Eventuellt tryckeri

Havs- och vattenmyndigheten
Box 11 930, 404 39 Göteborg
www.havochvatten.se

Miljögifter i vatten - klassificering av ytvattenstatus

Vägledning för tillämpning av HVMFS 2013:19

Havs- och vattenmyndighetens rapport 2016:XX

REMISSVERSION

Förord

Klassificering av ekologisk status och kemisk ytvattenstatus är en utgångspunkt för sättande av miljö kvalitetsnormer, enligt 4 kap. förordningen (2004:660) om förvaltning av kvaliteten på vattenmiljön, vattenförvaltningsförordningen eller VFF. Denna vägledning syftar till att underlätta vattenmyndigheternas klassificering med avseende på miljögifter, vid både ekologisk och kemisk ytvattenstatus. Vägledningen förtydligar de föreskrifter som tagits fram på detta område, se Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten, reviderade genom 2015:4.

Ort Datum Undertecknande chef

REMISSVERSION

INLEDNING	9
Syfte och målgrupp.....	9
Bakgrund	10
Avgränsningar	11
Läsanvisning.....	12
Definitioner	12
Förkortningar	14
DEL 1. ÖVERGRIPANDE	15
BEDÖMNINGSGRUNDER VID KLASSIFICERING AV YTVATTENSTATUS	16
Bedömningsgrunder för ekologisk status	17
Särskilda Förorenande Ämnen (SFÄ) – fysikalisk- kemisk kvalitetsfaktor som avser miljögifter	18
Gränsvärden för kemisk ytvattenstatus.....	21
Trenden för ackumulerande ämnen behöver också bedömas	23
BEDÖMNING AV RIMLIGHET OCH OSÄKERHET	24
Kemiska analyser	25
Representativitet – i rum och tid.....	26
Osäkerheter hos gränsvärden och bedömningsgrunder.....	28
EXPERTBEDÖMNING	30
DEL 2. STATUSKLASSIFICERING – TEKNISK FÖRDJUPNING	31
UTVÄRDERING AV HALTER I VATTEN	31
Kroniska respektive akuta effekter bedöms.....	31
Maximal tillåten koncentration för att bedöma akut exponering.....	32
Årsmedelvärden för att bedöma kronisk exponering	32
Modellering av halter efter spädning.....	35
Passiv provtagning.....	35
Särskilda aspekter vid utvärdering av metallhalter i vatten	37
Total, dekanterad eller löst (filtrerad) metallhalt?	40
Hur utvärdera dekanterade, surgjorda metallhalter?.....	41
Beräkning av metallers biotillgänglighet i vatten	44
Om vattenkemin inte ligger inom valideringsgränserna?	51
Hänsyn till naturlig bakgrundshalt i vatten.....	62
Osäkerheter vid utvärdering av vattendata	64
UTVÄRDERING AV HALTER I SEDIMENT.....	67
Representativitet	67

Bedömning av biotillgänglighet i sediment	68
Hänsyn till naturlig bakgrundshalt i sediment.....	70
UTVÄRDERING AV HALTER I BIOTA.....	71
Omräkning mellan vävnader	72
Andra omräkningar	75
Tidsperiod.....	75
Statistisk analys	76
EXPERTBEDÖMNING AV STATUS UTIFRÅN DATA FÖR ANDRA MATRISER	77
REFERENSER	79
BILAGA 1.....	81
T-test för att bedöma osäkerhet hos medelvärde	81
BILAGA 2.....	83
Bedömning av trend	83
BILAGA 3.....	85
BILAGA 4.....	86

Inledning

Arbetet med vattenförvaltningen följer en planeringscykel som löper på 6 år, den så kallade vattenförvaltningscykeln¹. Detta dokument beskriver lämpligt tillvägagångssätt vid vattenmyndigheternas klassificering av ytvattenstatus med avseende på miljögifter. Begreppet ”miljögifter” används egentligen inte i föreskrifter, förordning eller direktiv men är ett vedertaget samlingsnamn för de ämnen som bedöms vid kemisk statusklassificering samt de särskilda förorenande ämnen som bedöms vid ekologisk statusklassificering. Begreppet används med denna betydelse i databasen VISS.

Typning², påverkansanalys³ och riskbedömning⁴ är moment i vattenförvaltningscykeln som föregår klassificeringen. Klassificeringen bygger i huvudsak på de data som genereras inom ramen för de övervakningsprogram som ska etableras. Statusklassificering och riskbedömning är sedan en grund för fastställandet av miljökvalitetsnormer, bedömning av åtgärdsbehov och vad som behöver övervakas.

Syfte och målgrupp

Vägledningen riktar sig främst till vattenmyndigheter och länsstyrelser i deras arbete med att bedöma ekologisk och kemisk ytvattenstatus med avseende på miljögifter i landets ytvattenförekomster.

Den syftar till att underlätta vid vattenmyndigheternas statusklassificering med avseende på miljögifter. Vägledningen förklarar hur Havs- och vattenmyndigheten bedömer att de föreskrifter som tagits fram på detta område bör tillämpas, se Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvatten.⁵

¹ Se även <https://www.havochvatten.se/hav/vagledning--lagar/vagledning/vattenforvaltning/om-vattenforvaltning.html>

² en indelning av vattenförekomster som liknar varandra utifrån naturgeografiska förhållanden

³ en beskrivning och analys av den betydande påverkan som ytvattenförekomsterna kan komma att utsättas för. Betydande påverkan tolkas av Havs- och vattenmyndigheten i detta sammanhang som sådan mänsklig påverkan som ensam eller i kombination med annan påverkan bedöms kunna förhindra att miljökvalitetsnormerna uppnås.

⁴ en bedömning av för vilka vattenförekomster det föreligger en risk för att normerna inte kommer att kunna uppnås; se NFS 2006:1

⁵ HVMFS 2013:19 har reviderats genom Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2015:4) om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvatten

Denna vägledning är inriktad på utvärdering av resultat i samband med statusklassificering av vattenförekomster, och en utgångspunkt är att undersökningarna redan från början lagts upp på ett sådant sätt att det t ex är känt vad proverna representerar och nödvändiga stödparametrar har analyserats parallellt så att en säker utvärdering kan göras. Detta är dock inte alltid fallet i praktiken, och vägledningen går därför även in på hur man kan hantera några sådana situationer. Dokumentet omfattar också viss vägledning kring den bedömning av rimlighet som behöver göras i samband med klassificeringen (i enlighet med 2kap 9 § HVMFS 2013:19).

Vissa delar i denna vägledning kan även tjäna som stöd i andra sammanhang. Vid exempelvis provning och tillsyn av miljöfarlig verksamhet kan verksamhetsutövaren behöva kunna visa hur verksamheten eller åtgärden påverkar uppfyllande av en miljökvalitetsnorm. Det är dock viktigt att vara medveten om att de anvisningar som ges i denna vägledning avser bedömningar i recipienten (vattenförekomsten). Avsnitten som gäller t ex bedömning av biotillgänglighet hos metaller i vatten avser således lämpligt förfarande för att bedöma biotillgänglig metallfraktion i prover tagna i ett recipientvatten, inte i ett utsläpp.

Bakgrund

Vattendirektivet⁶ och dess två dotterdirektiv; grundvattendirektivet⁷ och direktivet om prioriterade ämnen⁸; har implementerats i svensk rätt främst genom ändringar i miljöbalken⁹ (MB), vattenförvaltningsförordningen¹⁰ (VFF), länsstyrelseinstruktionen¹¹ (LstI) och myndighetsföreskrifter meddelade av Havs- och vattenmyndigheten, Sveriges geologiska undersökningar och länsstyrelser (vattenmyndigheterna). När det gäller miljögifter i ytvatten så

⁶ EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV 2000/60/EG av den 23 oktober 2000 om upprättande av en ram för gemenskapens åtgärder på vattenpolitikens område

⁷ Europaparlamentets och rådets direktiv 2006/118/EG av den 12 december 2006 om skydd för grundvatten mot föroreningar och försämring

⁸ EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV 2008/105/EG av den 16 december 2008 om miljökvalitetsnormer inom vattenpolitikens område och ändring och senare upphävande av rådets direktiv 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG och 86/280/EEG, samt om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG, reviderat genom Europaparlamentets och rådets direktiv 2013/39/EU av den 12 augusti 2013 om ändring av direktiven 2000/60/EG och 2008/105/EG vad gäller prioriterade ämnen på vattenpolitikens område

⁹ Se t ex specialbestämmelser i MB (1998:808) i 5 kap ang miljökvalitetsnormer för vattenmiljön

¹⁰ Förordning (2004:660) om förvaltning av kvaliteten på vattenmiljön

¹¹ Förordning (2007:825) med länsstyrelseinstruktion

meddelar Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter, HVMFS 2013:19 bl a vilka gränsvärden och bedömningsgrunder som ska tillämpas vid ekologisk och kemisk statusklassificering av ytvatten.

För att ensa arbetet internationellt har ett antal vägledningar¹² och tekniska rapporter¹³ tagits fram inom det så kallade CIS arbetet (CIS: Common Implementation Strategy). De flesta av dessa dokument hittas via webbplatsen CIRCABC¹⁴. Det finns även ett stort antal underlagsdokument om prioriterade ämnen (såsom ämnesrapporter/dossiers med information om hur gränsvärdena i direktivet tagits fram, rapporter om källor för respektive ämne osv). I denna vägledning har Havs- och vattenmyndigheten beaktat de europeiska vägledningarna och rapporter som är framtagna utifrån de nationella förutsättningarna och hur direktiven har införts i Sverige.

Avgränsningar

Dokumentet omfattar inte vägledning kring hur tillräcklig tillförlitlighet uppnås hos ett övervakningsprogram, t ex hur man avgör lämplig övervakningsfrekvens eller hur man väljer representativa övervakningsstationer. Vägledning kring naturlig bakgrundshalt hos metaller avgränsar sig dessutom till hur bakgrundshalten bör beaktas i samband med klassificeringen men inte på vilka nivåer dessa bakgrundshalter ligger för olika ämnen eller områden i Sverige eller hur man tar fram sådan information. Eftersom modellerade halter framför allt är lämpliga att använda vid riskbedömningar snarare än klassificering omfattar den här vägledningen inte någon närmre beskrivning av den typen av verktyg. Detta dokument ger inte heller någon vägledning kring hur man väljer ut ämnen för vilka vattenmyndigheten bör rapportera ett behov av bedömningsgrunder (i enlighet med bilaga 2 och 5 till HVMFS 2013:19).

¹² När det gäller vägledning relaterad till miljögifter kan särskilt följande CIS dokument nämnas: nr 19 (EC, 2009 kemisk övervakning av ytvatten), nr 25 (EC 2010, övervakning av sediment och biota), nr 27 (EC 2011; hur bedömningsgrunder och gränsvärden för miljögifter bör tas fram), nr 28 (register för utsläpp och spill), nr 32 (implementering av biotavärden), nr 33 (EU 2014a; kemisk analys av biota). Även följande CIS vägledningar har avsnitt som är av relevans: nr 3 (EC 2003, påverkansanalys), nr 13 (EC 2005, hur ekologisk status/potential klassificeras), nr 21 (EC 2009, rapportering). Dessutom kommer en reviderad vägledning för rapportering att färdigställas.

¹³ Se t ex "Case studies on statistical methods for assessing compliance" (2012), "Technical guidelines for the identification of mixing zones" (2010), "Technical report on aquatic effect based monitoring tools" (EU 2014b), "CEN methods for monitoring" (2008), "Technical guidance to implement bioavailability-based environmental quality standards for metals" (2014).

¹⁴ <https://circabc.europa.eu>

För ytterligare vägledning inom vattenförvaltningen såsom framtagande av övervakningsprogram, bedömning av åtgärdsbehov, påverkansanalys och riskbedömning samt bedömning av undantag i samband med normsättning hänvisas till andra föreskrifter och vägledningsdokument¹⁵. Se även de europeiska vägledningarna och rapporter som nämns ovan.

Läsanvisning

Vägledningen är uppdelad i två huvudsakliga delar. I den första delen beskrivs arbetsgång och de olika delmomenten i klassificeringen och vissa begrepp på en övergripande nivå. Den andra delen av vägledningen beskriver sedan vissa av de metoder och bedömningar som kan behöva göras på en mer teknisk nivå och i huvudsak indelat utifrån vilken matris som ska bedömas.

Det är HVMFS 2013:19 som avses, när en hänvisning görs till "föreskrifterna". I de fall några andra föreskrifter avses, skrivs referens till dessa ut tydligt. I de flesta fall inleds varje kapitel eller avsnitt med en faktaruta av juridisk karaktär, där de för avsnittet mest relevanta delarna i förordning, föreskrifter eller direktiv återges. Dessa inleds med paragraftecken. Vägledningen har också med faktarutor som förtydligar vissa begrepp (inleds med frågetecknet) och rutor för att göra läsaren extra uppmärksam på viss text (inleds med utropstecken).

Definitioner

Nedan förklaras några begrepp utifrån deras betydelse i denna vägledning. För vissa definitioner, som hämtats från juridiska dokument såsom HVMFS 2013:19 och VVF, har ytterligare förklaring lagts till¹⁶.

Begrepp	Definition/ Förklaring
Biota	Vattenlevande organismer som t ex fisk, kräddjur och blötdjur (1 kap 3 § HVMFS 2013:19).
BLM	Biotic Ligand Model. Modellverktyg som används för att beräkna metallers biotillgänglighet utifrån rådande vattenkemi, såsom pH, kalciumhalt och löst organiskt kol.
Ekologisk status	Kvaliteten på strukturen och funktionen hos akvatiska ekosystem som är förbundna med ytvatten, klassificerad i enlighet med bilaga V i direktiv 2000/60/EG och uttryckt såsom "hög", "god", "måttlig", "otillfredsställande" eller "dålig" (1 kap.4 § VVF).
	<i>Ekologisk status klassificeras i enlighet med bedömningsgrunderna i bilaga</i>

¹⁵ Se Havs- och vattenmyndighetens hemsida; <https://www.havochvatten.se/hav/vagledning-lagar/vagledningar/vattenforvaltning/nationell-vagledning-och-foreskrifter-for-vattenforvaltning.html>

¹⁶ I dessa fall anges först referens inom parentes, och därefter ges ytterligare förklaring i kursiv stil.

Begrepp	Definition/ Förklaring
	<i>1-5 till HVMFS 2013:19. Motsvarande tillstånd för en kraftigt modifierad eller konstgjord ytvattenförekomst benämns ekologisk potential. Klassificering med avseende på kvalitetsfaktorn SFÅ skiljer sig dock inte åt mellan dessa.</i>
Expertbedömning	En bedömning av status enligt 2 kap 13 § HVMFS 2013:19 gjord utifrån bästa tillgängliga kunskap i de fall bedömningsgrunder eller gränsvärden inte kan tillämpas, antingen för att det saknas underlagsdata eller för att det inte är möjligt att modellera biotillgänglighet.
Gränsvärde	För ämnen som bedöms vid klassificering av kemisk statusklassificering är bedömningsgrunderna uttryckta som gränsvärden, och anges i bilaga 6 till HVMFS 2013:19
Kemisk status	Den kemiska kvaliteten hos en ytvattenförekomst, klassificerad i enlighet med bilaga V i direktiv 2000/60/EG och artikel 3, 4 och 6 samt bilaga I i direktiv 2008/105/EG och uttryckt såsom "god" eller "uppnår ej god", (1 kap. 4 § VFF). <i>Kemisk status klassificeras i enlighet med bilaga 6 till HVMFS 2013:19.</i>
Klassificering	Parametrar och kvalitetsfaktorer bedöms för att sedan vägas samman till ekologisk status eller potential samt kemisk ytvattenstatus. (1 kap 3 § HVMFS 2013:19). <i>För naturliga ytvattenförekomster är det en bedömning av ekologisk status och kemisk ytvattenstatus. För konstgjorda och kraftigt modifierade ytvattenförekomster är det en bedömning av ekologisk potential och kemisk ytvattenstatus.</i>
Kvalitetsfaktor	Biologisk, fysikalisk-kemisk eller hydromorfologisk faktor. En kvalitetsfaktor består av en eller flera parametrar. (1 kap 3 § HVMFS 2013:19). <i>Kvalitetsfaktorerna anges i bilagorna 1-5 till HVMFS 2013:19. Exempelvis är särskilda förorenande ämnen (SFÅ) en av de fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorerna.</i>
Matris	En del av vattenmiljön (vatten, sediment eller biota). (1 kap 3 § HVMFS 2013:19).
Parameter	Del av en biologisk, fysikalisk-kemisk eller hydromorfologisk kvalitetsfaktor för ekologiska bedömningsgrunder eller ett ämne eller en ämnesgrupp för kemiska bedömningsgrunder. (1 kap 3 § HVMFS 2013:19). <i>Exempelvis är kopparhalt en parameter som bedöms inom kvalitetsfaktorn särskilda förorenande ämnen (SFÅ).</i>
Prioriterade ämnen	Ämnen som fastställts enligt artikel 16.2 och som förtecknas i bilaga X. Bland dessa ämnen finns "prioriterade farliga ämnen" med vilket menas ämnen som fastställts i enlighet med artikel 16.3 och 16.6 och för vilka åtgärder måste vidtas i enlighet med artikel 16.1 och 16.8. (Vattendirektivet art 2; hänvisningarna avser artiklar i samma direktiv).
Särskilda Förorenande Ämnen (SFÅ)	En kvalitetsfaktor som omfattar de förorenande ämnen för vilka det finns bedömningsgrunder i bilaga 2 och 5 till HVMFS 2013:19 och som släpps ut i betydande mängd i ytvattenförekomsten, eller i betydande mängd tillförs på annat sätt. Med "betydande mängd" menas här sådana koncentrationer att god ekologisk status/potential inte nås.
Ytvattenförekomst	En avgränsad och betydande förekomst av ytvatten såsom t.ex. en sjö, en å, älv eller kanal, ett vatten i övergångszon eller ett kustvattenområde. (1 kap 3 § VFF).

Begrepp	Definition/ Förklaring
	<i>Benämningen "ytvattenförekomst" är, enligt VFF, korrekt men för att förenkla läsandet används i denna vägledning ofta benämningen "vattenförekomst".</i>
Övervakningsstation	Ett geografiskt läge som är representativt för en ytvattenförekomst. Information från en övervakningsstation kan bestå av data från en enskild provtagningsplats eller flera provtagningsplatser. (1 kap 3 § HVMFS 2013:19).

Förkortningar

Förkortningar som används i denna vägledning:

BLM – Biotic Ligand Model

CIS – Common Implementation Strategy

DOC – Löst organiskt kol (Dissolved Organic Carbon)

PBT – Persistenta¹⁷, bioackumulerbara och toxiska ämnen

SFÄ – Särskilda Förorenande Ämnen

TOC – Totalt organisk kol (Total Organic Carbon)

VISS – VattenInformationsSystemSverige

¹⁷ långlivade

DEL 1. ÖVERGRIPANDE

Denna del av vägledningen beskriver övergripande de delmoment samt den terminologi som direkt berör statusklassificering med avseende på miljögifter.

Huvudsaklig reglering vid klassificering av ekologisk respektive kemisk ytvattenstatus med avseende på miljögifter



2 kap

1 § Vattenmyndigheten ska klassificera ekologisk status eller potential och kemisk ytvattenstatus för ytvattenförekomster i syfte att avgöra vilka miljökvalitetsnormer som ska fastställas.

Ekologisk status

2 § Vid klassificering av ekologisk status ska de biologiska kvalitetsfaktorerna vägas samman för ytvattenförekomsten. Klassificeringen kan baseras på underlagsdata från grupp av ytvattenförekomster. I de fall de biologiska kvalitetsfaktorerna ger resultatet god eller hög status ska därutöver de fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorerna vägas samman. I de fall de biologiska och fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorerna ger resultatet hög status ska därutöver de hydromorfologiska kvalitetsfaktorerna vägas samman. Vid sammanvägning av kvalitetsfaktorer är den kvalitetsfaktor utslagsgivande som klassificerats till sämst status. De fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorerna kan försämra den ekologiska statusen endast från hög till god eller från god till måttlig. De hydromorfologiska kvalitetsfaktorerna kan försämra den ekologiska statusen endast från hög till god.

3 § Vid klassificering av ekologisk status ska bedömningsgrunderna i bilaga 1–5 tillämpas, om inte annat medges i 9-13 §§ i detta kapitel.

6 § Vid klassificering av ekologisk status eller potential ska kvalitetsfaktorn särskilda förorenande ämnen klassificeras enligt förfarandet i bilaga 2 avsnitt 7 eller bilaga 5 avsnitt 4, om inte annat medges i 9 § eller 13 § i detta kapitel.

Kemisk status

7 § Klassificering av kemisk ytvattenstatus ska ske för de ämnen och ämnesgrupper som är upptagna i bilaga 6 och släpps ut i ytvattenförekomsten eller tillförs på annat sätt.

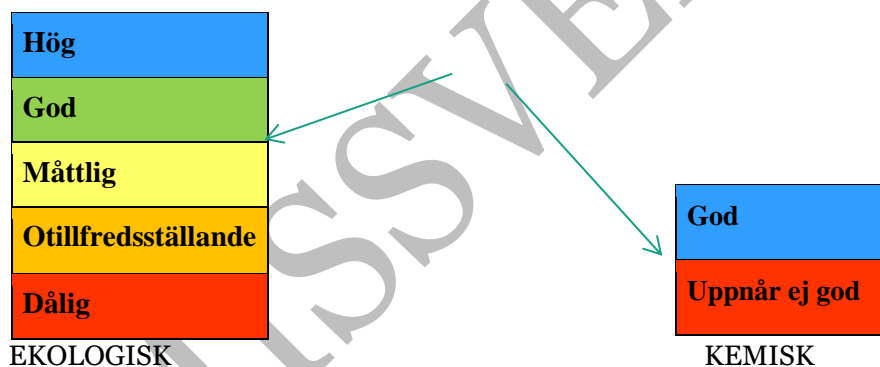
8 § Vid klassificering ska de gränsvärden som anges i tabell 1 bilaga 6 tillämpas för ytvattenförekomsten, med beaktande av 8 a §, om inte annat medges i 9 § eller 14 § i detta kapitel. Klassificeringen kan baseras på underlagsdata från en grupp av ytvattenförekomster när det gäller ämnena nr 5, 21, 28, 30, 35, 37, 43 och 44. En ytvattenförekomst ska klassificeras med god kemisk ytvattenstatus om övervakningsresultat visar att gränsvärdena för tillämpbara matriser inte överskrids vid någon övervakningsstation i ytvattenförekomsten och med uppnår ej god kemisk ytvattenstatus om tillämpligt gränsvärde för minst ett av ämnena överskrids för någon övervakningsstation. Klassificering för ämnena nr 34-45 ska ske första gången senast den 22 december 2018.

8 a § I de fall det förekommer gränsvärden för biota i tabell 1 i bilaga 6 ska endast dessa användas vid klassificering enligt 8 §.

Bedömningsgrunder vid klassificering av ytvattenstatus

Vattenmyndigheterna ska klassificera samtliga ytvattenförekomster med avseende på ekologisk och kemisk status. Dessa klassificeringar ligger till grund för de miljö kvalitetsnormer som de ska fastställa.

För ytvatten anges bedömningsgrunder, det vill säga naturvetenskapliga kriterier till stöd för att klassificera ekologisk och kemisk ytvattenstatus, i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten¹⁸. Bedömningsgrunderna är av biologisk, fysikalisk-kemisk eller hydromorfologisk karaktär. Ytvattenförekomstens status anges som ekologisk status och kemisk ytvattenstatus. För ekologisk status finns fem statusklasser, se figur 1. Bedömningsgrunderna framgår av bilaga 2-5 HVMFS 2013:19. För kemisk ytvattenstatus finns två klasser, se figur 1. Bedömningsgrunderna framgår av bilaga 6 HVMFS 2013:19.



Figur 1. För ekologisk status finns fem klasser, för kemisk två. Pilarna anger mellan vilka klasser bedömningsgrunder för miljögifter finns i föreskrifterna.

De kemiska bedömningsgrunderna för miljögifter tas i huvudsak fram utifrån europeiskt framtagen vägledning (EC 2011)¹⁹, oavsett om de beaktas vid kemisk

¹⁸ Dessa föreskrifter reviderades genom 2015:4 med anledning av bland annat revidering av direktivet om prioriterade ämnen (2008/105/EG genom 2013/39/EU).

¹⁹ För de ämnen som beaktas vid kemisk statusklassificering kallas dessa värden egentligen för "gränsvärden" i föreskriften. I direktivet om prioriterade ämnen kallas värdena på engelska för "EQS", Environmental Quality Standards, och detta har på svenska översatts till "MKN", miljö kvalitetsnormer. Begreppet miljö kvalitetsnormer i svensk rätt har dock en delvis utvidgad betydelse jämfört med begreppet miljö kvalitetsnorm i direktivet och omfattar de kvalitetskrav som vattenmyndigheterna fastställer för respektive vattenförekomst, och som t ex uttrycks som "god kemisk ytvattenstatus". I denna vägledning används fortsättningsvis "bedömningsgrunder" för ämnen som regleras inom ekologisk statusklassificering och gränsvärden för ämnen som regleras vid kemisk statusklassificering, i enlighet med den terminologi som används i föreskriften.

eller ekologisk klassificering. Värdena kan skilja sig mellan inlandsvatten (sjöar, vattendrag) och marin miljö. För koppar och zink har dessutom olika värden för Västerhavet respektive Östersjön införts i föreskrifterna. Ett och samma ämne kan även ha gränsvärden för olika matriser (sediment, vatten, biota) eller biotataxon (det vill säga till exempel kräftdjur och fisk). För vattenfasen finns gränsvärden uttryckta som årsmedelvärden²⁰ och i vissa fall maximal tillåten halt. Vissa gränsvärden är uttryckta för t ex löst eller biotillgänglig vattenfraktion, och biotavärdena uttrycks för ett visst biotataxon (t ex fisk). I del 2 av denna vägledning finns ytterligare beskrivningar av lämpligt tillvägagångssätt för att underlätta utvärdering av uppmätta halter mot de bedömningsgrunder som ska tillämpas.

Om det finns flera övervakningsstationer, får uppmätta halter inte överskrida de värden som anges i föreskrifterna vid någon av dessa övervakningsstationer (2 kap 8§ samt bilaga 2 p 7.1. och bilaga 5 p 4.1 HVMFS 2013:19). När det gäller klassificering av ekologisk och kemisk status med avseende på miljögifter räknar man således t ex inte ut ett medelvärde för uppmätta halter vid samtliga övervakningsstationer, utan det är ”sämst som styr”. Samma princip gäller vid prover tagna t ex ovan och under språngskikt (t ex termoklin och haloklin). Ytliga respektive djupare provtagningspunkter kan då båda sägas representera förhållandena i vattenförekomsten och data från respektive punkt bör därför inte slås ihop vid framräkning av medelvärden. Annars finns en risk för att t ex låga halter ovanför skiktet ”spår ut” högre halter under skiktet.

Bedömningsgrunder för ekologisk status

För de biologiska kvalitetsfaktorerna²¹ uttrycks bedömningsgrunderna för fem olika klasser. För att klassificera en vattenförekomst till god status behöver även fysikalisk- kemiska kvalitetsfaktorer uppvisa minst samma status. Vid klassificering till hög status behöver både fysikalisk-kemiska och hydromorfologiska kvalitetsfaktorer uppvisa hög status²². Fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorer kan däremot bara sänka ner till måttlig status, medan biologiska kvalitetsfaktorer även kan motivera att status sätts till otillfredsställande eller dålig.

Det finns ännu inte några biologiska bedömningsgrunder som är

²⁰ Se även del 2 i vägledningen ang bedömning av årsmedelvärden vid utsläpp som sker under en begränsad del av året, såsom växtskyddsmedel.

²¹ Exempelvis indexet BQI, benthic quality index

²² Om orsaken till att god ekologisk status inte nås kan kopplas till påverkan på hydromorfologiska förhållanden kan det bli aktuellt att utreda ifall vattenförekomsten kan vara ett KMV (Kraftigt Modifierat Vatten). I dessa fall pratar man inte längre om ”status” utan ”potential” när det gäller ekologisk status. Klassificeringen med avseende på SFÅ påverkas dock inte utan det är samma värden som gäller. KMV är inte heller av relevans vid kemisk statusklassning

utvecklade för att svara på effekter av miljögifter, fastställda för användning inom vattenförvaltningens statusklassificering. De flesta biologiska bedömningsgrunder som är med i HVMFS 2013:19 är istället utvecklade för att t ex bedöma effekter som uppstår till följd av övergödning²³.

I huvudsak baseras bedömning av ekologisk status med avseende på miljögifter idag därför på uppmätta halter av enskilda ämnen, så kallade särskilda förorenande ämnen, SFÄ.

Särskilda Förorenande Ämnen (SFÄ) – fysikalisk-kemisk kvalitetsfaktor som avser miljögifter

Vid klassificering av ekologisk status ska vattenmyndigheterna bedöma fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorer. För att status för en vattenförekomst ska kunna klassificeras som god eller hög behöver även fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorer uppvisa minst samma status.

Kvalitetsfaktorn ”Särskilda förorenande ämnen” (SFÄ) är en fysikalisk-kemisk kvalitetsfaktor och omfattar andra miljögifter än de prioriterade²⁴, och för vilka det har visats att de släpps ut eller tillförs på annat sätt i betydande mängder i vattenförekomsten (bilaga 2 p 7.1 och bilaga 5 p 4.1 till HVMFS 2013:19). Vid statusklassificering tillämpas de bedömningsgrunder som finns i bilaga 2 (inlandsvatten) och 5 (andra ytvatten) till HVMFS 2013:19. Om SFÄ tillförs i betydande mängd måste kvalitetsfaktorn SFÄ bedömas, oavsett vad biologin visar.

²³ Vissa parametrar inom de befintliga biologiska kvalitetsfaktorerna skulle möjligen kunna ”svara” även på en betydande miljögiftsstress

²⁴ Enligt bilaga V i vattendirektivet ska även prioriterade ämnen beaktas inom ramen för ekologisk statusklassificering. 2008 antogs dock EU gemensamma kriterier för prioriterade ämnen genom dotterdirektivet om prioriterade ämnen (2008/105/EG, reviderat genom 2013/39/EU). Av EC (2005) framgår att dessa ämnen då inte längre ska beaktas vid ekologisk statusklassificering: *”once environmental standards have been adopted at Community level for the priority substances listed in Annex X, these substances should only be taken into account in the classification of surface water chemical status and should not be used as supporting elements for the classification of ecological status”*.

Kvalitetsfaktorn SFÄ



Bilaga 2.7.1. respektive 5.4.1

Klassificering av särskilda förorenande ämnen ska göras för de ämnen angivna i tabell 1 och 2 som släpps ut i betydande mängd i ytvattenförekomsten, eller i betydande mängd tillförs på annat sätt.

Vid klassificering ska de värden för respektive ämne användas som anges i samma tabeller.

Kvalitetsfaktorn särskilda förorenande ämnen ska klassificeras som god status om övervakningsresultat visar att värdet angivet i tabell 1 eller 2 för det aktuella ämnet inte överskrids vid någon övervakningsstation och med måttlig status om värdet överskrids.

För det fall vattenmyndigheten identifierar ytterligare ämnen som släpps ut i betydande mängd i en ytvattenförekomst, eller tillförs i betydande mängd på annat sätt, ska detta rapporteras till Havs- och vattenmyndigheten för ställningstagande till om dessa ska föras in i tabell 1.

Bedömningsgrunderna tas fram på nationell nivå, för ”tänkbara SFÄ”²⁵. De ämnen som i slutänden betraktas som SFÄ kommer sedan att variera mellan olika vattenförekomster, eftersom klassificering bara behöver göras för de ämnen som ingår i bilagorna och som dessutom släpps ut eller på annat sätt tillförs i betydande mängd.

Med betydande mängd menas här till sådana koncentrationer att det kan hindra att den ekologiska statusen eller potentialen bedöms som god. Att en substans släpps ut i ”betydande mängd” ska således sättas i relation till bedömningsgrunderna som går att tillämpa. När det gäller vilka ämnen vattenmyndigheterna behöver bedöma för respektive vattenförekomst finns därför en stark koppling till den påverkansanalys och riskbedömning som ska föregå klassificeringen²⁶.

Vattenmyndigheterna behöver, precis som för övriga fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorer, ta hänsyn till SFÄ även om vattenförekomsten bedöms ha god eller hög status med avseende på biologin.

²⁵ Notera att värdena tas fram enligt europeisk vägledning för detta ändamål. De kan därför avvika från värden som tagits fram i andra sammanhang, såsom växtskyddsmedelslagstiftningen.

²⁶ Se NFS 2006:1



Behöver biologiska effekter kunna påvisas för att SFÅ ska behöva beaktas vid klassificeringen?

Det finns, i enlighet med försiktighetsprincipen, inget krav på att man ska kunna observera effekter på biologin för att kunna ta hänsyn till några fysikalisk- kemiska kvalitetsfaktorer, inklusive SFÅ. Om SFÅ tillförs i betydande mängd måste kvalitetsfaktorn SFÅ bedömas. Detta gäller således oavsett vad biologin visar.

Några biologiska kvalitetsfaktorer för att bedöma effekter av miljögifter har ännu inte kunnat fastställas för användning inom vattenförvaltningen. Man kan därför inte heller förvänta sig någon koppling mellan en klassificering baserad på SFÅ och en klassificering baserad på biologiska kvalitetsfaktorer.

Vissa typer av effekter av miljögifter upptäcks dessutom svårligen genom undersökningar av biologiska effekter i den specifika vattenförekomsten, då det snarare handlar om ämnen som utgör störst risk för människor (via intag av fisk och skaldjur) eller t ex fiskätande fåglar och däggdjur (högt upp i näringskedjan). För SFÅ finns dock i dagsläget bara en substansgrupp som har bedömningsgrunder uttryckta för biota (ej dioxinlika PCB).

Precis som för övriga fysikalisk-kemiska kvalitetsfaktorer, så kan SFÅ bara motivera en sänkning ner till måttlig status. Det räcker dock med att ett ämne förekommer i halter som överstiger de värden som anges i föreskrifterna för att status ska bedömas som måttlig.

Enligt vattendirektivets bilaga V ska vattenförekomster där SFÅ detekteras eller förekommer i halter över naturlig bakgrund (gäller metaller) klassificeras som högst god. Havs- och vattenmyndigheten har dock i dagsläget inte etablerat några sådana "kvalitativa" bedömningsgrunder, då t ex detektionsgränserna i hög grad beror på analystekniska förutsättningar och provmängder. Bedömningsgrunder för att sänka från hög till god status finns därför inte i dagsläget.

Gränsvärden för kemisk ytvattenstatus

Gränsvärden vid klassificering av kemisk ytvattenstatus



4 kap VFF Miljökvalitetsnormer

4 § Kvalitetskraven för ytvatten ska

1. fastställas så att ytvattenförekomsterna senast den 22 december 2015 uppnår en sådan god ytvattenstatus som enligt bilaga V till direktiv 2000/60/EG samt artiklarna 3, 4 och 6 i och bilaga I till direktiv 2008/105/EG ska ha nåtts vid den tidpunkten,
2. senast den 22 december 2015 fastställas så att ytvattenförekomsterna i fråga om ämnena 2, 5, 15, 20, 22, 23 och 28 i del A i bilaga I till direktiv 2008/105/EG senast den 22 december 2021 uppnår en sådan god kemisk ytvattenstatus som enligt direktivet ska ha nåtts vid den tidpunkten, och
3. senast den 22 december 2018 fastställas så att ytvattenförekomsterna i fråga om ämnena 34–45 i del A i bilaga I till direktiv 2008/105/EG senast den 22 december 2027 uppnår en sådan god kemisk ytvattenstatus som enligt direktivet ska ha nåtts vid den tidpunkten.

Första stycket 1 gäller inte ytvattenförekomster som har förklarats som konstgjorda eller kraftigt modifierade. Förordning (2015:516).

Bilaga 6 till HVMFS 2013:19

1. Gränsvärden för kemisk ytvattenstatus

Gränsvärdena som anges för vatten i tabell 1 uttrycks som totala koncentrationer i hela vattenprovet, med undantag av metallerna kadmium, bly, kvicksilver och nickel.

Gränsvärdena för metaller avser upplöst koncentration, det vill säga den upplösta fasen i ett vattenprov som erhållits genom filtrering genom ett 0,45 µm-filter eller motsvarande förbehandling. För metallerna nickel och bly avses biotillgänglig koncentration när det gäller årsmedelvärden för inlandsvatten. Gränsvärden för biota avser fisk om inget annat anges. Gränsvärden för sediment avser, med undantag för ämnena 6 och 20, sediment med 5 % organiskt kol.

2 Tillämpning av de gränsvärden som anges i tabell 1

1. Vattenmyndigheten får vid utvärdering av övervakningsresultaten i jämförelse med gränsvärdena ta hänsyn till

- a) den naturliga bakgrundskoncentrationen för metaller och deras föreningar i vatten och sediment, om den hindrar efterlevnad av gränsvärdena, och
- b) vattnets hårdhet, dess pH-värde, löst organiskt kol eller andra parametrar för vattenkvalitet som påverkar metallers biotillgänglighet i vatten; de biotillgängliga koncentrationerna ska i så fall fastställas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet, och
- c) ämnenas biotillgänglighet i sediment.

2. Ämnena som anges i tabell 1 ska ha analyserats enligt det förfarande inkluderat beräkning av medelvärde som anges i Naturvårdsverkets föreskrifter (2006:11) om övervakning av ytvatten enligt förordningen (2004:660) om förvaltning av kvaliteten på vattenmiljön, ändrad genom NFS 2008:10 och 2011:4. I de fall det beräknade medelvärdet underskrider kvantifieringsgränsen, och denna är högre än gränsvärdet, ska resultatet för det uppmätta ämnet inte beaktas vid bedömning av övergripande kemisk status för den aktuella vattenförekomsten.

För kemisk statusklassificering av ytvatten finns bara två klasser, god respektive uppnår ej god. Vid kemisk statusklassificering utgår man ifrån de ämnen som ingår i bilaga 6 HVMFS 2013:19. Det rör sig i dagsläget om totalt 52 ämnen och ämnesgrupper, varav 45 betecknas som prioriterade ämnen eller

prioriterade farliga ämnen enligt dotterdirektivet om prioriterade ämnen (2008/105/EG reviderat genom 2013/39/EU)²⁷.

Samtliga dessa ämnen, med på EU nivå etablerade gränsvärden, har förts in i bilaga 6 till HVMFS 2013:19. Därutöver har ytterligare några gränsvärden för matriserna biota och sediment införts på nationell nivå för några av de ämnen som är med i direktivet om prioriterade ämnen. Några av ämnena i bilaga 6 till föreskrifterna ska beaktas först vid 2018 års klassificering (4 kap 4§ VFF)²⁸.

När det gäller biota och vattenvärden för samma ämne så är gränsvärdena att anse som "likvärdiga", dvs är framtagna för att ge samma skyddsnivåer. I praktiken kan det dock förekomma situationer där ett värde överskrids men inte det andra. Detta har att göra med t ex osäkerheter som kan uppstå när man räknar fram värden för vatten utifrån värden för biota, men också den naturliga variationen i miljön. I detta fall ska man utgå ifrån biotavärdet.

Gränsvärden för sediment är framtagna för några av de substanser som kan ackumuleras i sediment eller biota (men inte främst fisk utan snarare till exempel kräftdjur och blötdjur). De är framtagna för att skydda bottenlevande organismer, men de som ingår i föreskrifterna bedöms också ge minst eller ungefär samma skyddsnivå som motsvarande vattenvärden. Vattenvärdena anses i sin tur också vara tillräckligt skyddande för risker via näringskedjan (exponering via biota), i den mån ämnet ackumuleras i biota. Därför räcker det med att antingen värdet för sediment eller vatten överskrids för att motivera en sänkning till uppnår ej god status. För fluoranten finns värden för vatten, sediment och biota. Här har biotavärdet företräde över både sediment och vatten, dvs statusen klassificeras t ex som god om halter i biota inte överskrider gränsvärdet, även om gränsvärdet för vatten eller sediment överskrids.

Vattenmyndigheterna behöver för kemisk ytvattenstatus i sina förvaltningsplaner redovisa om man har utgått från andra gränsvärden än de som framgår av direktivet. Havs- och vattenmyndigheten har i HVMFS 2013:19 lagt till gränsvärden för sediment på nationell nivå, för följande ämnen: kadmium, bly, antracen, fluoranten och TBT. För biota har värden för pentaklorbensen, DEHP och C10-13 kloralkaner lagts till. I de fall vattenmyndigheten har baserat sina klassificeringar på dessa värden behöver detta således framgå av förvaltningsplanen, liksom övrig information som efterfrågas med anledning av detta, se VFF bilaga 1.p 14b.

²⁷ Övriga ämnen i bilaga 6 (dvs de ämnen som betecknas med a eller b, såsom 29a tetrakloretylen och 29b trikloretylen) brukar ibland kallas för just "övriga" ämnen för vilka det finns EU gemensamma gränsvärden, men som rent formellt inte utgör "prioriterade ämnen". Värt att notera är att begreppet "prioriterade ämnen" emellertid inte används eller är definierat i föreskrifterna.

²⁸ Det handlar här om de nya prioriterade ämnen som infördes genom 2013/39/EU i samband med revidering av det ursprungliga direktivet om prioriterade ämnen (2008/105EG). Ämnena har samma nummer i HVMFS 2013:19 som i direktivet: dikofol (34), PFOS (35), kinoxifen (36), dioxiner och dioxinlika föreningar (37), aklonifen (38), bifenoxy (39), cybutryn (=irgarol; 40), cypermetrin (41), diklorvos (42), HBCDD (43), heptaklor och heptaklorepoxyd (44) samt terbutryn (45).

Trenden för ackumulerande ämnen behöver också bedömas

Trenden för vissa ackumulerande ämnen i sediment eller biota ska bedömas. Resultaten påverkar inte statusklassificeringen²⁹, men en ökande trend indikerar en risk för att statusen försämras, vilket behöver beaktas i riskbedömning och åtgärdsprogram. Trenden behöver också rapporteras och kan underlätta bedömningar av om utsläppen av prioriterade ämnen minskar.

I bilaga 2 till denna vägledning finns en beskrivning av hur man kan gå tillväga för att bedöma om en trend ökar signifikant. Vilken förändring man kan upptäcka är i hög grad beroende av hur många mätdata man har (övervakningsfrekvens). Det är också ämnesberoende, eftersom den faktiska förändringen (haltökning t ex) varierar mellan ämnen. För sediment kan även analyser i djupled vara lämpliga för att kunna bedöma trender.

²⁹ Se §15 i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om övervakning av ytvatten enligt förordningen (2004:660) om förvaltning av kvaliteten på vattenmiljön, HVMFS 2015:26.

Bedömning av rimlighet och osäkerhet

Rimlighet, osäkerhet, tillförlitlighet och representativitet



1 kap 2 § HVMFS 2013:19 Definitioner

Övervakningsstation: ett geografiskt läge som är representativt för en ytvattenförekomst. Information från en övervakningsstation kan bestå av data från en enskild provtagningsplats eller flera provtagningsplatser.

2 kap HVMFS 2013:19

Bedömning av rimlighet och osäkerhet vid klassificeringen

9 § *Bedömning av rimlighet och osäkerhet vid klassificeringen ska genomföras.*

Tillförlitligheten ska beskrivas. Bedömningen ska genomföras på de data som finns från ytvattenförekomsten eller från grupp av ytvattenförekomster.

Om resultatet av bedömningen enligt första stycket ger anledning att anta att klassificeringen för en parameter inte är rimlig eller har stor osäkerhet ska orsakerna till detta utredas. Om utredningen bekräftar att resultatet inte är rimligt eller har stor osäkerhet får vattenmyndigheten bortse från resultatet av klassificeringen för berörd parameter.

Genomförandet och resultatet av utredningen ska dokumenteras.

Vattenmyndigheterna behöver bedöma rimlighet och osäkerhet samt beskriva tillförlitligheten hos sina klassificeringar (2 kap 9§ HVMFS 2013:19). Här finns därför en koppling till de bedömningar av konfidens- och noggrannhetsnivå som behöver göras för de resultat som erhålls genom övervakningsprogrammen, se 5§ i HVMFS 2015:26. Påverkansanalys och riskbedömningar för vattenförekomsten utgör viktigt stöd när en statusklassificering behöver styrkas.

Kemiska analyser och provtagningar är alltid förknippade med ett visst mått av osäkerhet. Av försiktighetsskäl är det oftast rimligt att hellre fälla än fria, då uppmätta halter överskrider bedömningsgrunderna eller gränsvärdena, även i osäkra situationer, t ex då uppmätta halter ligger nära ett gränsvärde. Tillförlitligheten hos klassificeringen behöver dock framgå³⁰.

³⁰ Detta innebär inte automatiskt att fysiska åtgärder som vilar på osäkra grunder ska vidtas. I de fall då statusen bedöms som "uppnår ej god" men med låg tillförlitlighet pga t ex bristfälligt underlag, är ett rimligt första steg att först göra de undersökningar som är nödvändiga.

Det är tillförlitligheten hos klassificeringen som slutligen ska bedömas. För situationer där det visserligen förekommer en del osäkerheter i det underliggande materialet men där man samtidigt så långt det är möjligt har utgått från konservativa men samtidigt realistiska antaganden i de uppskattningar som gjorts på vägen och ändå ligger på den ”säkra sidan” kan statusen ändå bedömas som god, utan att tillförlitligheten är sämre.

Underliggande osäkerheter kan bero på flera faktorer, såsom osäkerhet i den kemiska analysen och den naturliga variationen i miljön. Nedan beskrivs några generella aspekter relaterade till analysosäkerhet, övervakningsstationernas representativitet och bedömningsgrunderna. I den andra delen av denna vägledning ges ytterligare vägledning vid bedömning av tillförlitlighet hos klassificeringar vid utvärdering av uppmätta halter i respektive matriser.

Kemiska analyser

Begreppen mätosäkerhet³¹, konfidensnivå³² och noggrannhetsnivå³³ definieras i HVMFS 2015:26. För kemiska ämnen och fysikalisk-kemiska parametrar, dvs även miljögifter, ställs bland annat krav på att analysosäkerheten högst får vara 50% vid nivån för gällande kvalitetskrav (26 § i HVMFS 2015:26).

Kvantifieringsgränsen för kemiska analyser behöver också vara lika med eller under ett värde som är 30 % av nivån för kvalitetskraven. Därutöver ska analysmetoderna ha validerats och det ställs även krav på de laboratorier som utför analyserna (se 27 § i HVMFS 2015:26).

I de fall det t ex inte finns någon analysmetod som uppfyller kraven som ställs, ska övervakningen utföras med bästa tillgängliga teknik som inte medför orimliga kostnader. Detta innebär att vattenmyndigheten kan behöva bedöma status utifrån parametervärden som bygger på analyser med högre mätosäkerhet eller högre kvantifieringsgränser. Klassificeringarna kan i dessa fall därför vara förknippade med lägre tillförlitlighet.

Vad gäller krav på kvantifieringsgränser behöver dock tillförlitligheten hos klassificeringen inte nödvändigtvis påverkas, så länge ämnena ändå kan kvantifieras (är högre än kvantifieringsgränsen). För PBDE uppfyller t ex kvantifieringsgränsen hos analysen inte nödvändigtvis det krav som ställs men eftersom uppmätta halter ofta är så pass höga i förhållande till gränsvärdet kan man i dessa fall ändå utgå ifrån att tillförlitligheten hos klassificeringen är tillräcklig.

³¹ ”en parameter som är förbunden med mätresultatet och som kännetecknar spridningen av värden som kan tillskrivas mätstorheten”

³² ”sannolikheten uttryckt i procent att det sanna värdet för en viss parameter ligger inom de beräknade gränser (konfidensintervall) som fås för det värde som beräknas fram”

³³ ”ett mått på den statistiska osäkerheten lika med halva bredden av konfidensintervallet. Vid all typ av övervakning är det uppskattade felet skillnaden mellan det beräknade värdet och det sanna värdet. Noggrannhetsnivån är då storleken på det uppskattade felet som uppnås vid en specifik andel av tillfällena (konfidensnivån).”

I de fall det förekommer flera mätvärden under kvantifieringsgränsen, blir medelvärdesberäkningen inte lika säker. Om medelvärdet för uppmätta halter hamnar under kvantifieringsgränsen och kvantifieringsgränsen samtidigt är högre än gränsvärdet ska resultaten inte beaktas vid bedömning av status (bilaga 6 p 2.2 HVMFS 2013:19).

Representativitet – i rum och tid

Vid klassificering av en vattenförekomsts ytvattenstatus är det viktigt att få en bild av tillståndet i den aktuella vattenförekomsten som helhet och under innevarande förvaltningscykel. En utgångspunkt i denna vägledning är att den information som finns som underlag vid klassificering, i första hand har tagits fram inom ramen för kontrollerande och operativ övervakning och vid övervakningsstationer som representerar den aktuella vattenförekomsten (i enlighet med definitionen av övervakningsstation (se 1 kap 2§ HVMFS 2013:19). Övervakningens geografiska (spatiella/rumsliga) täckning och representativitet för vattenförekomsten är ett exempel på en aspekt som därför bör ha beaktats redan i samband med att övervakningsprogrammet etablerats.

Representativiteten hos provtagningslokalerna kan dock också behöva bedömas i efterhand, i de fall klassificeringen behöver baseras på data som tagits fram för andra syften eller vid tidigare tidpunkter. Bedömningen av provtagningslokalernas representativitet, i tid och rum, bör dock i detta fall följa samma principer som vid etablerandet av övervakningsprogram. Det är viktigt att man utifrån de aktuella data kan bedöma om de akvatiska populationerna i vattenförekomsten riskerar att påverkas negativt, på kort eller lång sikt till följd av de koncentrationer som har uppmätts³⁴. Och för ämnen vars gränsvärden eller bedömningsgrunder uttrycks för biota, är det snarare risk för de organismer som lever av dessa som behöver bedömas, dvs vilken risk halterna i dessa organismer utgör för t ex fiskätande fåglar via näringskedjan eller för människor vid human konsumtion.

Det är viktigt att, då proverna tagits för andra syften än vattenförvaltningens övervakning, beakta även den tidsmässiga representativiteten i samband med att tillförlitligheten bedöms. Generellt gäller att den tidsperiod för vilken man ska uppskatta status är innevarande förvaltningscykel. Därför bör man i första hand utgå från mätdata från denna period. Detta är särskilt viktigt i de fall då det är troligt att dagens halter avviker signifikant från tidigare uppmätta halter och här kan påverkansanalys och riskbedömning ge viktig information. Vilken tidsperiod prover tagna vid en viss tidpunkt representerar varierar dock också i hög grad beroende på vilken matris som analyseras och hur provet har tagits. Stickprover på vatten ger en ögonblicksbild av situationen medan prover på

³⁴ Även ett förhållandevis avgränsat område kan riskera att påverka förhållandena i vattenförekomsten i stort om det t ex här förekommer ett yngelområde av betydelse.

sediment ger en betydligt mer tidsintegrerad bild (se även del 2 för vägledning relaterad till respektive matris).

Gruppering

Det behöver inte alltid finnas övervakningsdata för just den aktuella vattenförekomsten. För ämnen som specificeras i 8 § HVMFS 2013:19, så kallade allmänt förekommande PBT ämnen, får man basera klassificeringen på underlagsdata från en eller flera förekomster med liknande vattenkemiska förhållanden, påverkanstryck och påverkansgrad (2 kap 8§ HVMFS 2013:19).

SFÄ identifieras för en viss vattenförekomst, så där faller det sig mer naturligt att det också finns mätdata för den aktuella vattenförekomsten. För SFÄ är gruppering i samband med klassificering därför troligen mindre motiverad. Men i vissa fall kan man ändå utgå ifrån att påverkanstryck och typ av vatten motiverar en sänkning till måttlig status även för ytterligare vattenförekomster än de för vilka det finns övervakningsdata.

Det är viktigt att underlaget är tillräckligt omfattande för att man ska kunna bedöma omfattningen och konsekvenserna av all relevant betydande påverkan på vattenförekomsten, och det aktuella tillståndet. Ytvattenförekomsterna bör, då det är relevant, ha grupperats redan i samband med att övervakningsprogrammen togs fram. Detta underlättar vid klassificering av vattenförekomster utifrån uppmätta halter i andra vattenförekomster.

Saknas mätdata helt (även möjligheten att gruppera utifrån mätdata från andra vattenförekomster eller att räkna om från data uppmätta på punkter som inte är representativa) men vattenmyndigheten har identifierat en risk för att statusen inte är god utifrån påverkansanalysen och data i övrigt är det oftast rimligt att klassificera som god status. Samtidigt behöver man då tydligt redogöra för bristen på data och identifierade risker. Den lägre tillförlitligheten hos en sådan klassificering indikerar ett behov av undersökande övervakning, för att ta reda på vilken status som råder.

Faktaruta 6

**Varför särbehandlas vissa ämnen i samband med gruppering?**

Klassificeringen ska i normalfallet baseras på halter uppmätta i aktuell förekomst. I föreskrifterna anges dock bl a att vattenmyndigheterna för ämnena eller ämnesgrupperna bromerade difenyletrar, kvicksilver, PAH, TBT, PFOS, HBCDD och heptaklorepoxid får gruppera data vid klassificeringen (se faktaruta 1). Detta beror på att dessa ämnen troligen tillförs till alla eller väldigt många vattenförekomster i landet och internationellt. Flera av de aktuella ämnena kan spridas globalt via bl a luften och ansamlas i högre halter på högre nivåer i näringskedjan. Utöver dessa kan andra ämnen såsom TBT också förekomma på många platser, till följd av ämnets omfattande historiska användning i bland annat båtbottnfärg och ämnets relativt långa nedbrytningstid i syrefattig miljö (såsom anoxiska sediment).

För dessa ämnen är det tillåtet att gruppera data utifrån påverkanstryck och typ av vattenförekomst för att kunna klassificera fler vattenförekomster än de för vilka det finns data. För några ämnen, såsom kvicksilver och PBDE är det extra angeläget att gruppera vattenförekomsterna vid klassificeringen. Skulle man klassificera status som "ej god" enbart i de vattenförekomster där det finns data, blir statuskartan väldigt missvisande och illustrerar istället var den här typen av ämnen övervakas. Även för TBT är det motiverat att utgå från grupperade vattenförekomster i samband med klassificering. Gränsvärdet för TBT i sediment beräknas överskridas på ett stort antal vattenförekomster i Sverige, i synnerhet i områden som är påverkade av hamnverksamhet.

Notera också att det i det här fallet inte handlar om någon expertbedömning, utan just gruppering utifrån halter uppmätta i andra vattenförekomster men på miljöövervakningsstationer som kan sägas representera förhållandena i de vattenförekomster för vilka det saknas data.

Ur preambel 21 till 2013/39/EU:

Långlivade, bioackumulerande och toxiska ämnen (nedan kallade PBT-ämnena) och andra ämnen som uppträder som PBT-ämnena kan i årtionden finnas kvar i vattenmiljön i halter som medför en betydande risk, även om omfattande åtgärder för att minska eller eliminera utsläpp av sådana ämnen redan har vidtagits. Vissa kan också spridas långt och är till stor del allmänt förekommande i miljön.

Osäkerheter hos gränsvärden och bedömningsgrunder*Osäkerheter inbyggda i värdena behöver normalt inte beaktas*

Det finns osäkerheter i de bedömningsgrunder och gränsvärden som anges i föreskrifterna. Detta eftersom värdena i de flesta fall baseras på

laboratorieförsök på ett begränsat antal arter och typer av tester. Förhållandena i miljön skiljer sig från de som råder i laboratoriet, t ex när det gäller klimat och exponeringstider. Dessutom finns skillnader i artkänslighet. I värdena ingår därför säkerhetsmarginaler³⁵, som ofta varierar mellan en faktor 2 och 100, men i vissa fall är ännu högre.

Utöver osäkerheter när man beräknar hur giftig en viss substans är tillkommer en risk för att olika ämnen kan samverka och ge upphov till additiva, synergistiska eller antagonistiska effekter när organismer exponeras för flera ämnen samtidigt (vilket är fallet i den akvatiska miljön). I dagsläget finns dock inte utrymme för att ta hänsyn till samverkans effekter mellan ämnen vid klassificering av ytvattenstatus, så länge inte sådana kriterier har etablerats. För dioxiner och dioxinlika ämnen och nonylfenoletoxilater har dock gränsvärdet respektive bedömningsgrunden tagits fram baserat på en bedömning av additiva effekter av ämnen inom dessa respektive ämnesgrupper³⁶.

Det är tillförlitligheten hos klassificeringen som vattenmyndigheterna ska bedöma. Den här typen av osäkerheter behöver därför inte beaktas vid bedömning av tillförlitlighet hos klassificeringen, så länge värdena ingår i HVMFS 2013:19 och man utgår från den matris som ska användas i första hand.

Vissa värden är dock mer osäkra att utgå ifrån

Vissa vattenvärden i föreskrifterna baseras på omräkningar från värden framtagna för biota. Dessa omräkningar kan medföra ytterligare, relativt stora osäkerheter, och därför föreskrivs att vattenmyndigheterna i sådana fall i första hand ska utgå ifrån biota vid klassificeringen. Saknar man däremot data för biota får man utgå från vattenvärdena (och för fluoranten sediment). I de fall vattenmyndigheterna ändå utgår ifrån årsmedelvärden för vatten, när det även finns biotavärden kan tillförlitligheten hos den slutliga klassificeringen bli lägre, vilket bör beskrivas³⁷.

³⁵ Ofta kallade "assessment factors", AF. Om det saknas data från kroniska tester eller bara finns data för några enstaka organismer och trofinivåer kan dessa bli höga, upp till en faktor 1000. Om det saknas data för marina organismer tillkommer ofta en faktor 10 för de värden som anges för marin miljö. Ju högre AF, desto osäkrare värde. Dessa framgår av underlagsmaterialet för respektive ämne.

³⁶ Här skulle biologiska bedömningsgrunder kunna användas för att bedöma sammanlagda effekter, men såsom framgår av tidigare avsnitt finns ännu inte några biologiska bedömningsgrunder framtagna för miljögifter etablerade i föreskrift.

³⁷ För t ex PFOS kan man förvänta sig att en statusklassificering utifrån årsmedelvärden för vatten blir mer konservativ än då man utgår ifrån data för fisk. Detta eftersom värdet för fisk är behäftat med lägre osäkerheter än värdet uttryckt för vatten, då det senare baseras på en omräkning från biota till vatten.

Expertbedömning

Expertbedömning



2 kap. HVMFS 2013:19 Klassificering

13 § Om det vid klassificering av ekologisk status eller potential inte är möjligt att tillämpa en eller flera bedömningsgrunder enligt bilaga 1-5 på grund av att underlagsdata som krävs enligt bedömningsgrunden saknas för ytvattenförekomsten, eller om det inte är möjligt att modellera biotillgänglighet avseende särskilda förorenande ämnen, ska vattenmyndigheten göra en expertbedömning av ytvattenförekomstens status eller potential. Även för enskilda kvalitetsfaktorer kan expertbedömning av status eller potential göras.

14 § Om det vid klassificering av kemisk ytvattenstatus inte är möjligt att tillämpa de gränsvärden som anges i tabell 1 i bilaga 6, med beaktande av 8 a §, på grund av att underlagsdata saknas för den matris som gränsvärdet som ska tillämpas avser, eller om det inte är möjligt att modellera biotillgänglighet, ska vattenmyndigheten göra en expertbedömning av ytvattenförekomstens status. Expertbedömningen ska göras utifrån i tabell 1 i bilaga 6 angivna gränsvärden för alternativa matriser, då sådana finns, och i övrigt utifrån bästa tillgängliga kunskap om tillstånd och påverkan.

Klassificeringen ska i huvudsak baseras på övervakningsdata som tagits fram inom ramen för operativa och kontrollerande övervakningsprogram (se HVMFS 2015:26) samt de bedömningsgrunder som anges i bilagor till HVMFS 2013:19.

Ibland är det dock inte möjligt att tillämpa bedömningsgrunderna. I dessa fall ska vattenmyndigheterna göra en expertbedömning av status (2 kap 13§ och 14§ HVMFS 2013:19).

Expertbedömning kan, för miljögifter, till exempel vara aktuellt, när man har uppmätta halter för vattenförekomsten i fråga men inte för den eller de matriser som ingår i föreskrifterna eller som primärt ska tillämpas (biota i de fall sådana värden förekommer). Eller då man bara har data för en vävnad eller trofnivå men gränsvärdet avser en annan. I dessa fall kan statusen uppskattas utifrån en omräkning av uppmätta halter från en matris till en annan, se även del 2.

Vid beräkning av biotillgänglighet hos vissa metaller är beräkningsverktyget som bör användas ofta inte validerat för den vattenkemi som råder i svenska vatten. För att kunna beräkna biotillgängligheten krävs också tillgång till viss vattenkemisk data. I del 2 ges ytterligare vägledning kring expertbedömning av biotillgänglighet av metaller.

DEL 2. STATUSKLASSIFICERING – TEKNISK FÖRDJUPNING

Denna del av vägledningen tar upp några delmoment inom klassificering av miljögifter på en mer detaljerad och teknisk nivå och är indelad utifrån vilken matris (vatten, sediment eller biota) som utvärderas.

Utvärdering av halter i vatten

Kroniska respektive akuta effekter bedöms

Maximal tillåten koncentration

§

HVMFS 2013:19

Bilaga 6, tabell 1, fotnot 4: "Denna parameter är ett gränsvärde uttryckt som maximal tillåten koncentration, uppmätt vid ett enskilt mätillfälle. Vattenmyndigheten får, i enlighet med förfarande uttryckt i bilaga I del B punkt 2 stycke 2 i direktiv 2008/105/EG, dock tillämpa statistiska metoder för bedömning av efterlevnaden av dessa värden. Där gränsvärdet anges som "ej tillämpligt" anses gränsvärdena på årsnivå utgöra skydd mot kortvariga föroreningstoppar vid kontinuerliga utsläpp eftersom de är avsevärt lägre än de värden som härletts utifrån akut toxicitet."

Utsläpp och tillförsel av miljögifter till den akvatiska miljön, och därmed också halterna i vattnet, kan variera över tiden. Även t ex varierande flöden kan ge upphov till sådan variation. Vid tillräckligt höga koncentrationstoppar kan akuta effekter³⁸, såsom dödlighet, uppstå hos vattenlevande organismer.

Exponeringen kan också pågå en längre tid, i förhållande till de vattenlevande organismernas livscykel, även kallat kronisk exponering. Sådan ihållande exponering för relativt låga halter kan istället för t ex dödlighet ge upphov till kroniska effekter, såsom nedsatt reproduktion och tillväxt, vilket

³⁸ Begreppet akut exponering definieras i övervakningsföreskriften 3§ HVMFS 2015:26; Akut exponering: situation där en ytvattenförekomst under en kortare tid har exponerats för förhöjd påverkan t.ex. av ett kemiskt ämne.

kan påverka en populations fortlevnad. Vilken faktisk tid som avses när man använder begreppet kronisk exponering varierar, eftersom det är tid i jämförelse med organismernas livscykel som avses³⁹. Vid statusklassificering med avseende på miljögifter bedöms risk för både akuta och kroniska effekter.

Maximal tillåten koncentration för att bedöma akut exponering

Om det föreligger risk för att akuta effekter kan uppstå behöver man kunna bedöma detta, genom jämförelser mot ”maximal tillåten koncentration” (Bilaga 6 tabell 1 HVMFS 2013:19). Detta gäller även då man normalt annars utgår ifrån halter i andra matriser såsom sediment eller biota.

Sådana värden anges för flera av de ämnen som regleras vid kemisk klassificering av ytvattenstatus men även i några fall för ämnen som regleras vid ekologisk⁴⁰ statusklassificering.

Såsom framgår av föreskrifterna är det för vattenmyndigheten tillåtet att tillämpa statistiska metoder för att bedöma efterlevnaden av dessa värden. Statistiska metoder underlättar vid bedömning av klassificeringens konfidensnivå och noggrannhet. Om flera replikat finns kan ett t-test användas för att bedöma om maximal tillåten koncentration överskrids. Detta gäller dock under förutsättning att replikaten är tagna under en relevant tidsperiod t ex då ett växtskyddsmedel nyligen har applicerats.

En rapport framtagen av representanter för Storbritannien och Tyskland (Batty et al 2012) inom CIS processen kan också ge visst stöd vid den här typen av utvärderingar.

Årsmedelvärden för att bedöma kronisk exponering

Hur många prover måste medelvärdet baseras på?

I de flesta fall kommer mätresultat för vatten att vara baserade på stickprover, dvs de ger en ögonblicksbild av förhållandena i vattenförekomsten. För att bedöma effekter av kronisk exponering ingår för de allra flesta ämnen gränsvärden eller bedömningsgrunder uttryckta som årsmedelvärden för vattenfas. Eftersom någon exakt mätfrekvens för övervakningen normalt inte föreskrivs⁴¹, anges här inte heller någon miniminivå när det gäller antalet mätvärden som ska ligga till grund för klassificeringen utifrån sådana

³⁹ Kroniska laborietester för fisk kan t ex fortgå under flera månader eller i vissa fall år, medan kroniska tester på kräftdjur ofta pågår någon eller några veckor.

⁴⁰ Ammoniak, arsenik och uran samt för inlandsvatten bentazon, bisfenol A

⁴¹ Undantag gäller för skyddade områden som avser dricksvatten, se 24§ HVMFS 2015:26,

årsmedelvärden. Exakt hur många prover som är tillräckliga att utgå ifrån vid klassificeringen beror på variationen på platsen, såsom flöden, men även hos utsläppet samt hur långt ifrån uppmätta halter aktuell bedömningsgrund eller gränsvärde ligger. Detta behöver därför bedömas från fall till fall och helst i samband med att övervakningsprogrammen etableras (se HVMFS 2015:26).

Även glesare frekvens än den som anges som vägledande i vattendirektivet⁴² kan ofta räcka för att kunna räkna ut ett tillräckligt tillförlitligt medelvärde för att kunna fastställa status. I synnerhet då uppmätta halter genererar medelvärden som ligger antingen långt över eller långt under de gränsvärden som anges för ämnena.

Att bara basera en klassificering baserad på enstaka värden (stickprover) är dock inte rimligt (möjligen med undantag för att utvärdera maximal tillåten halt i de fall detta enstaka uppmätta värde överskrider gränsvärdet). Om det bara finns enstaka mätvärden är det istället oftast lämpligare att använda dessa som grund för riskbedömning istället för klassificering.

Behöver proverna vara tagna jämnt fördelade över året?

Det är inte nödvändigt att mätvärdena är utspridda jämnt under året. Vid utvärderingen av uppmätta halter behöver förändringar som beror på mänsklig påverkan fångas upp. I vissa fall kan det därför vara motiverat att räkna ut medelvärden baserade på perioder som är kortare än ett år.

⁴² Se tabell i vattendirektivets bilaga V, 1.3.4.



Behöver årsmedelvärden baseras på mätningar under hela året?

I HVMFS 2013:19 uttrycks värdena som årsmedelvärden. I de flesta fall är det också lämpligt att beräkna medelvärden för uppmätta data baserat på prover tagna under hela året. Syftet med att ha med årsmedelvärden i föreskrifterna är dock att kunna bedöma risk för kroniska effekter (se t ex EC (2011) och vattendirektivet bil V1.2.6.). Så länge de organismer som exponeras kan förväntas påverkas under en förhållandevis lång tid under sin livscykel, kan det även vara motiverat att räkna ut medelvärden baserade på perioder som är kortare än ett år. Av EC (2011, fotnot 6 sid 30 i det dokumentet) framgår också att när exponeringsmönstret för en substans är känt för att vara episodiskt såsom för många bekämpningsmedel, är det lämpligt att räkna ut medelvärden baserade på perioder kortare än ett år. I dessa fall kan ett medelvärde baserat även på mätningar utförda då substansen t ex inte kan detekteras leda till att de kroniska effekterna underskattas.

Ett motsvarande förhållningssätt som vid bedömning av rumslig representativitet (i djupled) används således vid beräkning av årsmedelvärden för vatten, i de fall då ämnet främst förekommer eller släpps ut under en viss tid av året. Ovanstående avser situationer då ämnet förekommer ihållande under en förhållandevis lång period i jämförelse med förväntad livscykel hos de organismer som finns på platsen, men endast en viss säsong eller årstid. Enskilda toppar utvärderas istället hellre mot maximal tillåten koncentration för respektive ämne.

Kan man beräkna osäkerheten hos medelvärden?

Om det beräknade medelvärdet överskrider gränsvärdet är sannolikheten att det verkligen överträds över 50% (se bilaga 1 till detta dokument). I de fall medelvärdet inte överskrider gränsvärdet eller bedömningsgrunden kan osäkerheten relaterad till t ex provtagningen och den naturliga variationen uppskattas genom statistisk analys (t-test). Detta kräver dock tillgång till replikat⁴³ tagna vid samma provtagningstillfälle, vilket sällan är fallet.

Många värden rapporteras som ”under kvantifieringsgränsen”. Så länge kvantifieringsgränsen är betydligt lägre än det gränsvärde eller den bedömningsgrund som ska utvärderas ställer detta sällan till några problem vid statusklassificeringen.

Värden under kvantifieringsgränserna halveras vid medelvärdesberäkningen, med undantag för sådana gränsvärden som bygger på summan av flera kongener⁴⁴ (dvs man utgår ifrån att ämnena i en grupp samverkar additivt). I

⁴³ Dessa replikat måste vara oberoende och representativa för vattenförekomsten. Med oberoende menas bland annat att de inte skall vara påverkade av samma möjliga felkälla, t.ex om två analyser görs på vatten som förvarats i samma flaska. Med representativa menas att provtagningslokalerna inte är valda på ett sätt så att de kan förväntas påverka resultatet i en viss riktning

⁴⁴ Gäller t ex dioxiner och dioxinlika PCB

det senare fallet ansätter man värdet noll för de enskilda kongener som inte kan kvantifieras (se HVMFS 2015:26).

Vid många mätvärden under kvantifieringsgränsen kan medelvärdesberäkningar baserade på halva kvantifieringsgränsen dock ge missvisande resultat. Det finns särskilda statistiska metoder för att beräkna medelvärden i sådana situationer (se t ex Helsel, 2005). Sådana metoder kan vara användbara vid bedömning av rimlighet och tillförlitlighet hos klassificeringen.

Modellering av halter efter spädning

Som huvudregel gäller att en klassificering bör baseras på i vattenförekomsten uppmätta halter. För vissa ämnen är det dock tillåtet att gruppera, dvs basera klassificeringen av vattenförekomst X på data uppmätta i vattenförekomst Y, så länge de senare värdena kan anses representera även förhållandena i den förra (se även del 1).

Det finns också situationer där det visserligen finns övervakningsdata från vattenförekomsten men proverna är inte tagna på punkter som kan anses vara representativa för vattenförekomsten, utan t ex i direkt anslutning till ett punktutsläpp. I vissa fall kanske det bara finns data för själva utsläppet. En möjlighet är då att beräkna vilka halter som kan tänkas uppstå i recipienten, utifrån spädberäkningar. Generellt kan sägas att sådana beräknade halter kan vara förknippade med stora osäkerheter, eftersom det är så många olika tänkbara faktorer som kan komma att avgöra vilka halter av en viss substans som uppkommer i en recipient till följd av ett utsläpp. Den här typen av data bör därför i första hand användas för att identifiera vattenförekomster där det kan finnas en risk för att status inte är god. I vissa fall kan det dock vara motiverat att, inom ramen för en expertbedömning, även använda beräknade halter på för vattenförekomsten representativa platser vid klassificering. För vissa substanser är t ex kvantifieringsgränserna så pass höga i jämförelse med bedömningsgrunderna att det är lättare att analysera sådana ämnen på ett utsläpp. En sådan expertbedömning behöver dokumenteras och motiveras väl, i synnerhet om vattenförekomsten därmed inte bedöms uppnå god status (se även 2 kap 13-15 § HVMFS 2013:19).

Passiv provtagning

Passiv provtagning är en provtagningsteknik för att bland annat undersöka förekomst och halter av miljögifter i vatten. Provtagningstekniken möjliggör att tidsintegrerade prover tas och omnämns i EC (2009) som en komplementär metod vid statusklassificering; se även t ex Booij et al (2016). Om enbart sådana data finns att tillgå i samband med klassificering bör denna göras med försiktighet. En passiv provtagare tar bara upp löst fas, vilket gör att den främst lämpar sig för sådana ämnen där bedömningsgrunder och gränsvärden uttrycks för löst halt, dvs metaller. För andra ämnen kan resultaten främst

användas för att ”fälla” i de fall uppmätta halter överskrider värdena i föreskrifterna. Eftersom det är tidsintegrerade prover kan underlaget också bara användas för att ”fälla men inte fria” vid utvärdering av uppmätta halter mot maximal tillåten halt. Därutöver finns en del tekniska aspekter som behöver beaktas, såsom om provtagaren har validerats för den aktuella substansen så att tillräckligt hög säkerhet nås i den kemiska analysen.

REMISSVERSION

Särskilda aspekter vid utvärdering av metallhalter i vatten

Metaller är grundämnen och förekommer således även naturligt i den akvatiska miljön. Beroende på olika omgivningsfaktorer kan metaller dessutom förekomma i olika former i miljön, och deras förekomstform styr i sin tur hur lätt organismer kan ta upp metaller från vattnet.

Vissa metaller är livsnödvändiga (essentiella), dvs behöver av många organismer tas upp i små mängder. Hit hör t ex Cr, Cu, Ni och Zn. Till skillnad från många andra ämnen är det därmed inte automatiskt så att ju lägre halt desto bättre. Istället uppstår bristsymtom vid för låga halter, men vid högre halter kan de ackumuleras och till slut ge toxiska effekter.

Eftersom de naturliga metallkoncentrationerna varierar har många organismer utvecklat upptagsmekanismer, och kan även lagra och utsöndra metaller igen, så att en optimal intern koncentration kan hållas. För några metaller (såsom As, Cd, Hg och Pb) har man inte kunnat konstatera att det föreligger något behov av att de tas upp av levande organismer. De upptagsmekanismer som finns för essentiella metaller kan dock ibland medföra upptag även av dessa.

Organismer kan i olika hög grad anpassa sig till förhöjda halter av metaller. Vid subletala koncentrationer kan därför känsliga arter försvinna, medan toleranta arter dominerar. Även om de flesta akvatiska organismer kan avgifta eller eliminera metaller, krävs dock energi för sådana processer. Detta kan leda till att andra processer som kräver energi (såsom rörlighet, tillväxt, reproduktion) drabbas, vilket i sin tur kan leda till minskad överlevnad på lång sikt.

Metaller kan förekomma i olika förekomstformer i vatten, beroende på olika omgivningsfaktorer (vattenkemin). Förekomstformen (jonform, komplexform eller bundet till partiklar) påverkar bland annat hur metallen sprids. Metaller bundna till partiklar kommer t ex att kunna sedimentera lättare. Förekomstformen påverkar också hur lätt metallen kan tas upp och om det uppstår några effekter inne i en organism.

Det är således många faktorer som kan påverka vilka effekter som uppstår vid exponering för metaller. Det faktum att metaller är grundämnen och således även förekommer naturligt och också sprids från icke antropogena källor (skogsbränder, vulkanutbrott mm) påverkar också vad som är rimliga mål för åtgärdsarbetet.

I nedanstående avsnitt belyses särskilt aspekter som rör biotillgänglighet och beaktande av naturliga bakgrundshalter i samband med klassificeringen. För avsnitten som berör biotillgänglighet hos metaller i vatten har ”Technical

guidance to implement bioavailability-based environmental quality standards for metals” (2014)⁴⁵ utgjort en viktig grund.

REMISSVERSION

⁴⁵ Ett dokument som tagits fram av WCA (www.wca-environment.com) på uppdrag av Eurometaux. Synpunkter och svar på frågor från bl a deltagare i CIS arbetsgruppen WG Chemicals (med representanter från bl a EUs medlemsländer och branschorganisationer) och som hanterats i samband med framtagandet, finns med i ett separat dokument: ”FINAL RCOM for bioavailability guidance for metals (November 2014)”

Biotillgänglighet

**Bilaga 2.7.2. HVMFS 2013:19****Bedömningsgrunder för särskilda förorenande ämnen i inlandsytvatten**

Värdena uttrycks i tabell 1 som totala koncentrationer i hela vattenprovet, med undantag för koppar, zink, krom, arsenik och uran; dessa avser upplöst koncentration, det vill säga den upplösta fasen i ett vattenprov som erhållits genom filtrering genom ett 0,45 µm-filter, eller motsvarande förbehandling. För metallerna koppar och zink avses biotillgänglig koncentration. Vattenmyndigheten får därför ta hänsyn till vattnets hårdhet, dess pH-värde, löst organiskt kol eller andra parametrar för vattenkvalitet som påverkar dessa ämnens biotillgänglighet i vatten. De biotillgängliga koncentrationerna ska i så fall fastställas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet. För arsenik, uran och zink är värdena framtagna för att hänsyn ska tas till naturlig bakgrund, om den naturliga bakgrunden hindrar efterlevnad av värdena i tabell 1.

Bilaga 5.4.2. HVMFS 2013:19**Bedömningsgrunder för särskilda förorenande ämnen i kustvatten och vatten i övergångszon.**

Värdena uttrycks i tabell 1 som totala koncentrationer i hela vattenprovet, med undantag för koppar, zink, krom, arsenik och uran; dessa avser upplöst koncentration, det vill säga den upplösta fasen i ett vattenprov som erhållits genom filtrering genom ett 0,45 µm-filter, eller motsvarande förbehandling. För koppar avses biotillgänglig koncentration. För arsenik, uran och zink är värdena framtagna för att hänsyn ska tas till naturlig bakgrund, om den naturliga bakgrunden hindrar efterlevnad av värdena i tabell 1. I det fall värden saknas för kustvatten och vatten i övergångszon kan värdet för inlandsytvatten i bilaga 2 tabell 1 användas även för dessa.

Bilaga 6 HVMFS 2013:19**1. Gränsvärden för kemisk ytvattenstatus**

Gränsvärdena som anges för vatten i tabell 1 uttrycks som totala koncentrationer i hela vattenprovet, med undantag av metallerna kadmium, bly, kvicksilver och nickel. Gränsvärdena för metaller avser upplöst koncentration, det vill säga den upplösta fasen i ett vattenprov som erhållits genom filtrering genom ett 0,45 µm-filter eller motsvarande förbehandling. För metallerna nickel och bly avses biotillgänglig koncentration när det gäller årsmedelvärden för inlandsvatten. Gränsvärden för biota avser fisk om inget annat anges. Gränsvärden för sediment avser, med undantag för ämnena 6 och 20, sediment med 5 % organiskt kol.

2 Tillämpning av de gränsvärden som anges i tabell 1

1. Vattenmyndigheten får vid utvärdering av övervakningsresultaten i jämförelse med gränsvärdena ta hänsyn till
 - a) den naturliga bakgrundskoncentrationen för metaller och deras föreningar i vatten och sediment, om den hindrar efterlevnad av gränsvärdena, och
 - b) vattnets hårdhet, dess pH-värde, löst organiskt kol eller andra parametrar för vattenkvalitet som påverkar metallers biotillgänglighet i vatten; de biotillgängliga koncentrationerna ska i så fall fastställas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet, och
 - c) ämnens biotillgänglighet i sediment

2 kap

13§ Om det vid klassificering av ekologisk status eller potential inte är möjligt att tillämpa en eller flera bedömningsgrunder enligt bilaga 1-5 på grund av att underlagsdata som krävs enligt bedömningsgrunden saknas för ytvattenförekomsten, eller om det inte är möjligt att modellera biotillgänglighet avseende särskilda förorenande ämnen, ska vattenmyndigheten göra en expertbedömning av ytvattenförekomstens status eller potential. Även för enskilda kvalitetsfaktorer kan expertbedömning av status eller potential göras. Expertbedömningen ska utgå från bedömningsgrunderna och göras utifrån bästa tillgängliga kunskap om tillstånd och påverkan.

14 § Om det vid klassificering av kemisk ytvattenstatus inte är möjligt att tillämpa de gränsvärden som anges i tabell 1 i bilaga 6, med beaktande av 8 a §, på grund av att underlagsdata saknas för den matris som gränsvärdet som ska tillämpas avser, eller om det inte är möjligt att modellera biotillgänglighet¹³, ska vattenmyndigheten göra en expertbedömning av ytvattenförekomstens status. Expertbedömningen ska göras utifrån i tabell 1 i bilaga 6 angivna gränsvärden för alternativa matriser, då sådana finns, och i övrigt utifrån bästa tillgängliga kunskap om tillstånd och påverkan.

Total, dekanterad eller löst (filtrerad) metallhalt?

Metaller kan förekomma i olika former i vattenmiljön: till exempel fri jonform, bundet till humusämnen, bundet till partiklar och kolloider eller mineralbundet. Metaller som är bundna eller adsorberade till partiklar och kolloider antas inte vara tillgängliga för vattenlevande (pelagiska) organismer.

Gränsvärden och bedömningsgrunder för kadmium, bly, nickel, kvicksilver, respektive arsenik, koppar, zink, krom, uran i vattenfas uttrycks i HVMFS 2013:19 därför för löst halt. Löst halt definieras i föreskrifterna som den fraktion av ett vattenprov som filtrerats genom ett 0,45 µm filter eller genomgått motsvarande förbehandling.

För metallerna bly, nickel, koppar och zink avses dessutom biotillgänglig fraktion. Vad som menas med biotillgänglig fraktion i detta sammanhang framgår av en fotnot (nr 19)⁴⁶ till HVMFS 2013:19. Här avses därför den fraktion och förekomstform som kan tas upp av en biologisk organism.

För att uppskatta belastning av olika ämnen (även metaller) från t ex olika punktkällor mäts ofta total halt på utsläpp till vatten, eftersom detta är viktigt för att kunna bedöma vilka mängder som släpps ut. Men för att bedöma vilka effekter uppmätta metallkoncentrationer kan tänkas ge på vattenlevande organismer är det således löst halt (i recipienten) som behöver ligga till grund för bedömningen.

⁴⁶ "Med biotillgänglig avses här den del av den lösta halten som beräknas tas upp av vattenlevande organismer."



Vad skiljer löst från biotillgänglig metallhalt?

Totalhalter omfattar alla förekomstformer av ett ämne, dvs både löst och partikelbunden fraktion. För andra ämnen än metaller är det just total halt som avses i föreskrifterna.

Löst halt definieras här som den fraktion av ett vattenprov som filtrerats genom ett 0,45 µm-filter, eller genomgått motsvarande förbehandling, dvs den fraktion som inte är bunden eller adsorberad till partiklar som är 0,45 µm eller större. Fria jonformer men också vissa komplex kan passera filter av denna storlek, men inte ämnen eller former av ämnen som är bundna till t ex mineralpartiklar. För metaller avses löst halt i föreskrifterna.

Biotillgänglig halt definieras här som den fraktion och förekomstform av ett ämne som kan tas upp av en biologisk organism. Vattenprovets kemiska sammansättning måste beaktas eftersom det kan påverka hur mycket av den biotillgängliga förekomstformen av ett ämne som finns. Biotillgänglig halt är således inte nödvändigtvis detsamma som löst fraktion. För metallerna koppar, zink, nickel och bly avser värdena för inlandsvatten i föreskrifterna biotillgänglig halt (och för koppar även för andra ytvatten).

Hur utvärdera dekanterade, surgjorda metallhalter?

Metaller analyseras i det svenska övervakningsprogrammet på surgjorda, ofiltrerade men dekanterade vattenprov⁴⁷, vilket innebär att en del metaller som är löst adsorberade till partiklar följer med i analysen (Wallman & Andersson 2009). I Sverige används således ibland en något annorlunda provhantering än filtrering.

Den mängd syra som används vid denna analysmetod för metaller i vatten är inte tillräckligt stor för att bryta ner mineralpartiklar i någon nämnvärd grad. Däremot löses järn, mangan och aluminiumpartiklar upp. Analysresultaten baserade på denna metod motsvarar för vissa metaller i princip filtrerade halter, medan även delar av det partikulära materialet som inte skulle passera ett 0,45 µm filter kommer med i analysen för andra (Köhler 2014). I det senare fallet kan det därför finnas behov av korrigeringar vid överskridanden av gränsvärden eller bedömningsgrunder för ämnena, eftersom metoden med surgörning och dekantering kan överskatta den lösta (filtrerade) halten.

⁴⁷ Provfaskorna förvaras under lång tid (flera veckor, ibland månader) i förvaringslådor och under denna tid bedöms allt partikulärt material hinna sedimentera. Flaskorna hanteras sedan mycket försiktigt och vattnet hålls av från övre flaskdelen till provrör. Därigenom minimeras partikulärt material som följer med delprovet. På detta sätt undviks dessutom den kontaminationsrisk som filtrering kan innebära.

I de fall gränsvärden eller bedömningsgrunder för de aktuella metallerna inte överskrids är det inga problem att dekanterade, surgjorda prover har analyserats, eftersom filtrering skulle ge samma eller lägre halter.

Vid en jämförelse mellan analyser på dekanterade surgjorda prover och filtrerade prover visade det sig att för Cu, As, Ni och Cd så kan man med rimlig säkerhet anta att dekanterade, surgjorda prover ungefär motsvarar filtrerade (Köhler 2014). För t ex koppar motsvarar dekanterade halter relativt väl halter uppmätta efter filtrering (lösta halter), i alla fall i vattendrag där halterna inte är så höga.

För t ex Zn, Pb och Cr däremot visar jämförelsen att metoden med surgörning och dekantering överskattar de lösta halterna, då även delar av den partikulära fraktionen kommer med i analysen. För till exempel bly kan skillnaderna vara stora och uppmätta dekanterade halter kan vara uppemot 4 gånger högre än de lösta (filtrerade).

Skillnaderna mellan de två metoderna varierar med pH, totalhalt av metaller, turbiditet, andel partikulärt järn och mangan och ledningsförmågan. Det är således inte bara vilket ämne som avgör jämförbarheten utan även vattenkemin i övrigt.

Faktaruta 12



Om dekanterade, surgjorda prover har analyserats:

Se upp särskilt vid klassificering av zink, bly och krom vid jämförelser mot värden som avser filtrerade prov! Även vid högt pH, höga metallhalter och områden med stor andel åkermark kan en större andel partikelbunden metall ha kommit med i analysen, dvs riskerna kan överskattas.

pH-värdet är den variabel som ensam förklarar den största andelen av variationen. I sura vatten förekommer nästan alla metaller i fri form (dvs kan passera ett 0,45 µm filter). I neutrala eller alkaliska vatten är istället en högre andel metaller bundna till anjoner (såsom hydroxid och karbonat), naturliga humusföreningar och naturliga kolloider (såsom aluminium, mangan- och järnhydroxider). Dvs det råder en förhöjd benägenhet att binda till negativt laddade partiklar vid högre pH.

Större avrinningsområden har oftast högre pH-värden eftersom bidragen av välbuffrat grundvatten är större. I större avrinningsområden och påverkade områden finns generellt därför mycket större andel metaller i partikulär form. Detta gäller också för sjöar med längre uppehållstider.

Områden med stor andel åkermark uppvisar också högre andel metaller i partikulär form, troligen till följd av mobilisering av större andel lerpartiklar. Förekomst av skog leder däremot till högre andel metaller i löst form.

Eftersom värdena för zink, bly, nickel och koppar i inlandsvatten är uttryckta för biotillgänglig halt är det ofta lämpligt att, då uppmätta dekanterade halter

överskrider gränsvärden eller bedömningsgrunder, först beakta biotillgängligheten hos ämnet innan man går vidare och försöker uppskatta löst halt (eller tar ytterligare prover).

Man kan också undersöka om överskridandet kvarstår i de fall man ännu inte beaktat naturliga bakgrundshalter (ska dock inte göras för koppar).

Skulle det fortfarande vara så att bedömningsgrunder eller gränsvärden överskrids, kan man för vattendrag uppskatta löst halt utifrån värdet på andra parametrar. Ekvationer för beräkning av andel löst form från dekanterad halt, baserade på empiriska studier i rinnande vatten för de metaller som regleras i föreskrifterna, finns i Köhler (2014). Dessa ekvationer bör dock inte användas för att beräkna löst metallfraktion för prover tagna i sjöar.

Särskilt i mer påverkade områden kan det finnas anledning att göra en stegvis undersökning av samtliga metaller, eftersom man kan misstänka att det är högre andel partikelbundna metaller. I de fall bedömningsgrunder eller gränsvärden överskrids i dessa områden, även om biotillgänglighet och bakgrund beaktas (i den mån detta är tillämpligt på ämnet i fråga) bör därför en upprepad analys göras på filtrerade prov.

Nedan summeras förslag på en stegvis hantering av de fall då gränsvärdet eller bedömningsgrunden för en metall överskrids, och dekanterade, surgjorda prover har analyserats.

Klassificering av metaller – förslag på stegvis hantering i de fall då gränsvärdet eller bedömningsgrunden överskrids och dekanterade surgjorda prover har analyserats

1. Beakta biotillgänglighet (gäller Cu, Zn, Pb, Ni)
2. Beakta naturlig bakgrundshalt (gäller i synnerhet Zn, As, U, men även för Cd, Pb och Ni kan detta bli aktuellt)
3. Uppskatta löst halt (för vattendrag: se ekvationer i Köhler, 2014)
4. Om värdena fortfarande överskrids klassificera till uppnår ej god status (för metaller i bilaga 6) eller måttlig status (för SFÅ) men beskriv dessa osäkerheter (vid bedömning av tillförlitlighet). För att öka tillförlitligheten hos klassificeringen: upprepa provtagningen och filtrera proverna före analys

Beräkning av metallers biotillgänglighet i vatten

För metallerna koppar, zink, nickel och bly i inlandsytvatten uttrycks värdena för att bedöma kroniska effekter (årsmedelvärden) i föreskrifterna som biotillgängliga koncentrationer. Vattenmyndigheterna får därför ta hänsyn till vattenkemiska parametrar som påverkar dessa ämnens biotillgänglighet i vatten. Den biotillgängliga koncentrationen ska enligt föreskrifterna i så fall fastställas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet. Även om det således inte är ett absolut krav att beakta biotillgängligheten före jämförelse mot värdena i föreskriften rekommenderar Havs- och vattenmyndigheten att detta görs.

Hur biotillgängligheten varierar beräknas utifrån lokal vattenkemi

Vilken effekt (toxicitet) man får av en viss metallkoncentration beror inte bara av förekomstformen utan även det biologiska upptaget, dvs ämnets biotillgänglighet. Med biotillgänglig koncentration avses här den koncentration som kan nå receptorer inne i organismen. Därför räcker det inte med att bara utgå ifrån löst andel metall om gränsvärdet eller bedömningsgrunden är uttryckt som "biotillgänglig koncentration" i föreskrifterna. Det är snarare vad t ex fiskgälar "upplever" som behöver uppskattas. I den mån det är möjligt, beräknas således ämnens biotillgänglighet innan jämförelse med värdena i föreskrifterna.

Hur en viss vattenkemi påverkar biotillgängligheten och toxiciteten skiljer mellan olika metaller. De viktigaste vattenkemiska parametrarna att beakta i detta sammanhang är innehållet av löst organiskt kol (DOC), vattnets pH och koncentrationen av kalcium (Ca). Hur dessa parametrar påverkar biotillgängligheten varierar för de olika metallerna och kombinationen av parametrarna. Men generellt kan sägas att särskilt DOC har stor betydelse för biotillgängligheten. Vid minskande DOC ökar biotillgängligheten hos Ni, Cu, Zn och Pb.

Fullständiga modeller ("full BLM") och användarvänliga verktyg

Föreskrifternas gränsvärden och bedömningsgrunder för metallerna koppar, zink och nickel baseras på de modeller⁴⁸ som tagits fram av metallindustrin i samband med de EU gemensamma riskbedömningarna⁴⁹.

⁴⁸ Som grund för dessa har geokemiska modeller för att undersöka speciering, såsom WHAM (Windermere Humic Aqueous Model), använts för att beräkna vilken eller vilka former som mest sannolikt ger upphov till en toxisk respons. Dessa verktyg tar hänsyn till viktiga ligander såsom DOC.

Ett stort antal vattenkemiska parametrar ingår vid beräkningarna av värdena. Vid utvärderingen av uppmätta halter i inlandsvatten är det därför allra säkrast att utgå ifrån just den modell ("Full BLM") som använts vid framtagandet av gränsvärdet eller bedömningsgrunden för respektive metall.

Full BLM är dock inte tillräckligt användarvänlig för att gå att tillämpa brett inom vattenförvaltningen. Det går t ex inte att beräkna biotillgänglighet hos flera prover samtidigt med full BLM. Men kopplat till full BLM finns också förenklade, användarvänliga beräkningsverktyg ("user friendly tools").

De användarvänliga verktygen kan hantera fler data samtidigt men det är bara de allra viktigaste stödparametrarna (kalcium, pH och DOC) som kan beaktas. Dessa verktyg passar därför bra att använda vid beräkning av biotillgängliga fraktioner för många data. I vissa enskilda fall, då t ex även andra vattenkemiska parametrar kan vara viktiga att beakta, kan det dock vara lämpligt att gå vidare även med en "full BLM".

Bio-met

Det finns idag flera användarvänliga verktyg för att beräkna biotillgängliga halter av metaller och det råder än så länge inte internationell konsensus kring vilken man bör använda. Tyvärr har en genomgång av dessa verktyg visat att de kan ge olika resultat. Havs- och vattenmyndigheten väljer dock att i huvudsak beskriva ett sådant verktyg och som bygger på de fullständiga modeller som har använts vid framtagande av de värden som ingår i föreskrifterna och som därför har visats stämma bäst överens med dessa. För att undvika divergerande bedömningar i Sverige, rekommenderar vi, tillsammans med Naturvårdsverket därför att vattenmyndigheterna, använder Bio-met⁵⁰ (se fig 2) för att beräkna biotillgänglig koncentration i de fall god status inte uppnås vid en jämförelse mellan uppmätta halter och de värden (uttryckta som biotillgängliga värden) som ingår i föreskrifterna. Utöver att Bio-met bygger på den modell och de data som ligger till grund för bedömningsgrunderna eller gränsvärdena så har verktyget använts en längre tid.

⁴⁹ För koppar baseras värdet i föreskriften på Copper VRAR 2008 <http://echa.europa.eu/copper-voluntary-risk-assessment-reports/>. För zink: UKTAG, 2012. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: zinc (For consultation). Nickel och bly: se ämnesrapport (dossier).

⁵⁰ Fritt tillgänglig via följande hemsida: bio-met.net

The screenshot shows the Bio-met software interface in Microsoft Excel. The main window is titled "Bio-met_bioavailability_tool_v3.03_04-01-2016 - Microsoft Excel". The interface includes a menu bar (File, Home, Insert, Layout, References, Tools, Window, Help), a ribbon with various tool options, and a main data entry area. The data area is organized into columns for input and results. On the left, there are buttons for "Calculate", "Clear Data", and "Back". The spreadsheet has several columns for "INPUT (MONITORING) DATA" and "RESULTS (Copper)", "RESULTS (Nickel)", and "RESULTS (Zinc)".

INPUT (MONITORING) DATA												RESULTS (Copper)				RESULTS (Nickel)				RESULTS (Zinc)				
ID	Sample Name	Sample Number	Date	Measured Copper Conc (µg/L)	Measured Nickel Conc (µg/L)	Measured Zinc Conc (µg/L)	pH	DOC (mg/L)	Ca (mg/L)	DOC-AEC Conc (µg/L)	Local EDS (µg/L)	Biof	Bioavailable Copper Conc (µg/L)	BCR	Notes	Local EDS (µg/L)	Biof	Bioavailable Nickel Conc (µg/L)	BCR	Notes	Local EDS (µg/L)	Biof	BCR	

Fig 2. Bio-met inmatningsark för version 3.3.

Ett annat verktyg, M-BAT⁵¹, har tagits fram av Storbritannien, och bygger i stort sett på samma data, men en skillnad mellan M-BAT och Bio-met är att M-BAT räknar fram resultaten (algoritmer) medan Bio-met bygger på tabelldata. En annan skillnad består dock i att Storbritannien utvecklat verktyget för att kunna automatisera sina klassificeringar och därför infört "takvärden" för DOC. Vid DOC-halter som överstiger dessa takvärden (15 mg/l) räknar M-BAT med att DOC är identiskt med detta takvärde. Därför får man vid högre DOC-halter avvikande resultat gentemot Bio-met. Är man bara medveten om och tar hänsyn till detta är det dock acceptabelt att, vid osäkerheter när Bio-met använts, även beräkna biotillgängligheten med hjälp av detta verktyg, som i övrigt är väldigt snarlikt Bio-met i sin utformning, se figur 3.

En jämförelse har gjorts mellan Bio-met och M-BAT för just svenska data och skillnaderna är små, särskilt för nickel, och för övriga metaller så länge man håller sig till vattenkemidata där biotillgängligheten är förhållandevis hög. Det är först vid lägre predikterad biotillgänglighet som skillnader uppstår mellan Bio-met och M-BAT, vilket inte är förvånande pga skillnader i hantering av DOC.

⁵¹ Fritt att ladda ner från <http://www.wfduk.org/resources/rivers-lakes-metal-bioavailability-assessment-tool-m-bat>

Eftersom effekter av kadmium är starkt relaterade till hårdhet (Carroll et al., 1979; Verbost et al., 1989), varierar gränsvärdet för kadmium i vatten beroende på vattnets hårdhet (se bilaga 6 till HVMFS 2013:19). Detta är ett relativt förenklat sätt att ta hänsyn till skillnader i vattenkemi och därför också åtminstone till viss del det biologiska upptaget av ämnet. Man beaktar dock inte metallens biotillgänglighet fullt ut och några modellverktyg för att beräkna biotillgängligheten hos kadmium i vatten har ännu inte etablerats.

För andra ytvatten (marin miljö) anges biotillgängligt värde enbart för koppar i föreskrifterna, och någon särskild modell finns inte utan ekvation för omräkning finns i en fotnot till tabellen (bilaga 5 till HVMFS 2013:19).

För Västerhavet ska man jämföra uppmätta halter mot följande värde:

$$2,6 * (\text{DOC}/2)^{0,6136}$$

där 2,6 är det värde (den bedömningsgrund) som anges i föreskriften.

För Östersjön ska man istället jämföra uppmätta halter mot:

$$0,87 * (\text{DOC}/2)^{0,6136}$$

Hur man matar in och tolkar beräknade värden i Bio-met

Bio-met är ett tekniskt lättanvänt verktyg i excelformat. De enda uppgifter som behöver matas in är uppmätt (löst) halt av ämnet, uppmätt pH, DOC och Ca. Viktigt är dock att uppmätta värden är provtagna från samma övervakningsstation (plats) och vid samma tidpunkt.



De vattenkemiska parametrarna (DOC, pH och Ca) ska ha provtagits på samma övervakningsstationer och samma tidpunkter som de metallprover som ska utvärderas. (data ska vara "parade"). Om så inte är fallet tillkommer osäkerheter i klassificeringen relaterat till detta.

Ca halter är ibland uttryckta som mekv/l. För att räkna om från mekv/l till mg/l (vilket är den enhet som används i verktyget) multiplicerar man med 20.

Eftersom de som utvecklade verktyget har utgått från Storbritanniens bedömningsgrunder, som för koppar och zink skiljer sig från de svenska med en faktor 2, behöver man se upp vid tillämpning av verktyget på svenska data.

Värdet i den första beräknade kolumnen ("Local EQS") ska därför INTE användas vid klassificeringen. Värdet i den fjärde kolumnen, RCR (=Risk Characterisation Ratio, ibland även kallad riskkvot), baseras också på de bedömningsgrunder som gäller i Storbritannien och ska således inte heller användas vid svensk tillämpning.

Vid statusklassificering behöver man utgå ifrån den beräknade biotillgängliga koncentrationen vid jämförelser mot gränsvärdet eller bedömningsgrunden i föreskriften.

För zink ska man i Bio-met ver 3.3. först ersätta siffran 1 i kolumn för "ambient background, ABC" med siffran 0. Om bakgrund behöver beaktas, ska aktuell naturlig bakgrundshalt fyllas i.

Man kan mata in data från flera övervakningsstationer samtidigt (en hel "batch"), men det är lämpligt att inte mata in mer än t ex 1000 rader i taget, eftersom programmet behöver en viss tid på sig för att utföra beräkningarna (ca 20-25 minuter för 1000 rader).

När man sedan klickar på "Calculate" (grön knapp upp till vänster; se figur 2) görs alla beräkningar automatiskt och värden på ett antal parametrar erhålls för respektive metall, se figur 5.

Värdet i den andra kolumnen, BioF, anger hur stor fraktion som är biotillgänglig. BioF kan bli som högst 1, vilket då anger att all uppmätt metall (100%) är biotillgänglig. Detta är fallet vid så kallade "känsliga förhållanden", se separat avsnitt längre fram.

Den mittersta kolumnen anger biotillgänglig koncentration (samma sak som BioF multiplicerat med uppmätt koncentration), och det är detta värde som vattenmyndigheten ska använda vid klassificeringen och jämföra mot det värde som är med för respektive substans i föreskrifterna. För t ex koppar är det resultatet i rutan "Bioavailable copper conc (ug/L)" (se pil i figur 5) som ska jämföras mot värdet för koppar (i inlandsvatten) i föreskriften.

Required				RESULTS (Copper)					RESULTS (Nickel)		
pH	DOC [mg/L]	Ca [mg/L]	Optional Zinc ABC Conc (dissolved) [µg/L]	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Copper Conc [µg/L]	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Nickel Conc [µg/L]

Fig 5. Inmatningsark och kolumner för beräknade värden i Bio-met ver 3.3. Den kompakta pilen visar var värdet "o" ska matas in när biotillgänglig zinkhalt räknas ut. Den tunna pilen illustrerar vilken kolumn, för koppar, som innehåller de värden (biotillgänglig koncentration) som ska jämföras mot värdet i föreskriften.

Den sista kolumnen är ifylld om något eller några ingående vattenkemiparametrar inte befinner sig inom valideringsintervallet. Genom att svepa med markören över dessa celler får användaren information om vilka parametrar som berörs och hur detta har hanterats.

För zink ska man även beakta naturlig bakgrund i de fall bedömningsgrunden överskrider. Detta låter sig för zink enkelt göras genom att även mata in bakgrundshalt i Bio-met. Notera att det defaultvärde som är inmatat i programmet (=1) behöver nollställas först eftersom det utgår ifrån brittiska förhållanden, och dessutom snarare utgörs av "ambient background" (ABC) (se kolumn som kompakt pil pekar på i fig 5).

Stegvis utvärdering

Om halterna är väldigt låga (under värdena som anges i föreskrifterna) behöver biotillgängligheten inte ens beräknas utan vattnets status klassificeras till god. Ett rimligt första steg är därför att göra en direkt jämförelse mellan uppmätt halt och värdet i föreskrifterna.

Bakgrund bör beaktas sist. Detta eftersom det kan vara problematiskt att identifiera vilken bakgrundshalt man ska räkna med. Men biotillgänglighet är också mer toxikologiskt relevant, i synnerhet för nickel, där gränsvärdet egentligen inte har tagits fram för att bakgrund ska beaktas. För koppar ska bakgrund inte beaktas.

Om det föreskrivna värdet överskrider även efter att biotillgänglighet beaktats tas för zink och eventuellt nickel även hänsyn till bakgrundshalt. För zink finns

en kolumn för detta, dvs lokal eller regional bakgrundshalt (löst halt) kan föras in i kolumnen för detta i Bio-met (kolumn som kompakt pil pekar på i fig 5) och beräkningarna görs om. För nickel finns ingen kolumn för detta utan lokal eller regional bakgrundshalt (löst halt) dras ifrån uppmätt halt innan beräkningarna görs igen.

Klassificeringen av metaller följer således i normalfallet (vid filtrerade halter, tillgång till parade vattenkemiparametrar och situationer då vattenkemin befinner sig innanför valideringsgränserna) lämpligen en stegvis process, vilken summeras för respektive metall i nedanstående scheman.

Klassificering av zink – förslag på stegvis hantering för att beakta biotillgänglighet respektive bakgrund

- 1 Uppmätt halt är inte högre än 5,5 µg/l – klassificera som GOD status. Annars gå till steg 2.
- 2 Beräkna biotillgänglig koncentration med hjälp av Bio-met. Men ersätt först värdet 1 i kolumnen för bakgrund med värdet 0.
- 3 Om steg 2 leder till att god status inte uppnås, **ska** aktuell naturlig bakgrundshalt för zink också beaktas. Aktuell bakgrundshalt matas in i kolumnen för bakgrund och beräkningarna görs om.

Klassificering av nickel – förslag på stegvis hantering för att beakta biotillgänglighet och eventuellt bakgrund

- 1 Uppmätt halt är inte högre än 4 µg/l – klassificera som GOD status. Annars gå till steg 2.
- 2 Beräkna biotillgänglig koncentration med hjälp av Bio-met.
- 3 Om steg 2 leder till att god status inte uppnås, **får** man ta hänsyn till aktuell naturlig bakgrundshalt för nickel. Bakgrundskoncentrationen dras ifrån den uppmätta (lösta) halten varefter beräkningarna görs om.

Klassificering av koppar – förslag på stegvis hantering för att beakta biotillgänglighet

- 1 Uppmätt halt är inte högre än 0,5 µg/l – klassificera som GOD status. Annars gå till steg 2.
- 2 Uppmätt halt över 0,5 µg/l: använd Bio-met för att kunna beräkna biotillgänglig koncentration.

Om vattenkemin inte ligger inom valideringsgränserna?

Modellerna och således även de förenklade beräkningsverktygen för att beräkna biotillgänglig halt och fraktion baseras på toxicitetstester utförda inom vissa intervall för de vattenkemiska parametrarna. Att man inte har utfört tester utanför dessa intervall har ofta att göra med att testorganismerna kan ha svårt att tolerera sådana förhållanden i sig. Vissa organismer har t ex svårt att tolerera alltför låga pH värden eller hårdhet hos vattnet. Organismer som inte tolererar sådana förhållanden kommer därför troligen inte heller att förekomma dessa platser. Bio-met, version 3.3 bygger på data inom valideringsintervallen som anges i tabell 1.

Tabell 1. Valideringsgränser för Bio-met ver 3.3. Fetmarkerade värden är för ämnet "kritiska" värden, dvs om man passerar dessa kan biotillgängligheten öka⁵⁴.

Metall	pH	Ca
Koppar	6,0-8,5	3,1-93,0 mg/l
Nickel	6,5-8,7	3,8-88 mg/l
Zink	5,5-8,5	5,0-160 mg/l

Några valideringsgränser för DOC är inte aktuella för Bio-met. Beräkningar av biotillgänglighet med avseende på DOC i "full BLM" bygger på underliggande specieringsmodell (WHAM).

Inför framtagandet av denna vägledning har en stor mängd vattenkemidata analyserats⁵⁵ och en slutsats är att både pH och Ca-halter ofta befinner sig utanför valideringsintervallen ovan. För nickel är det dock sällan vattenkemin hamnar utanför den *kritiska* valideringsgränsen. För koppar är det däremot ca 30 procent av mätvärdena för vattendrag och ca 50% för sjöar, som hamnar utanför kritiska valideringsintervall (om man även räknar övre och nedre gränserna för Ca-halt). För zink är motsvarande siffror ännu högre, ca 50% respektive 70%.

Om förhållandena på platsen avviker från valideringsintervallen i tabell 1 betyder det dock inte automatiskt att det inte går att beräkna biotillgänglig halt med Bio-met ändå, men resultaten kan bli lite mer osäkra. Detta behöver dock inte innebära att tillförlitligheten hos själva klassificeringen påverkas.

Det är först och främst bara då värdena i föreskrifterna överskrids som biotillgängliga halter i detta fall behöver uppskattas genom expertbedömning. Överskrids de inte bedöms statusen som god, med bibehållen tillförlitlighet.

⁵⁴ Betydelsen hos Ca när det gäller Cu varierar beroende på DOC och vad pH är, men tycks ha mindre enskild betydelse än pH. Båda värdena markeras här dock av försiktighetsskäl som kritiska.

⁵⁵ Samtliga inrapporterade parade vattenkemidata från åren 2000-2014 för vattendrag (n=20 482) respektive sjöar (n=9504) som ingår i den nationella övervakningen.

Om värdena överskrids används Bio-met men hur pass säker beräkningen och den slutliga klassificeringen blir beror bl a på hur kritisk en viss valideringsgräns är och vattenkemin i övrigt, samt hur nära beräknad biotillgänglig halt hamnar aktuell bedömningsgrund eller gränsvärde.

För zink ökar biotillgängligheten generellt vid minskande pH, Ca-halt respektive DOC-halt. Om pH eller Ca är högre än de övre valideringsgränserna (dessa förhållanden är dock troligen ovanliga i Sverige) kan man därför ändå använda Bio-met för att beräkna biotillgängligheten, med bibehållen tillförlitlighet, om status ändå bedöms som god. Om den bedöms som måttlig, har man möjligen överskattat risken något.

DOC har en stor inverkan på biotillgängligheten av koppar, oavsett övrig vattenkemi. Även pH påverkar biotillgängligheten, med lägst biotillgänglighet vid ungefär neutralt pH, dvs biotillgängligheten ökar både med ökande pH och minskande pH. Ca som "ensam variabel" påverkar inte lika mycket som pH, men ofta samvarierar pH och Ca-halter.

När det gäller nickel har DOC en stor inverkan på biotillgängligheten, medan kalciumhalterna knappt påverkar alls. Därför har det sällan någon större betydelse om kalciumhalterna ligger utanför någon av valideringsgränserna. Biotillgängligheten hos nickel ökar däremot vid ökande pH. Detta eftersom biota skyddas från nickeljoner vid ökande halt vätejoner. Den enda kritiska valideringsgränsen för nickel är därför det övre pH värdet (8,7). Sådana situationer är dock ovanliga i Sverige⁵⁶.

Vilka gränser som är mest kritiska, dvs innebär att biotillgängligheten (under vissa förhållanden) kan öka ytterligare om de passeras, markeras med fet stil i tabell 1.

Känsliga förhållanden beror även av DOC

Det är tydligt att vid lägre DOC blir intervallet då "känsliga förhållanden", med avseende på övrig vattenkemi råder, allt snävare.

Enligt beräkningar med Bio-met är all koppar biotillgänglig vid ca 1 mg/l DOC eller lägre halter, om både pH och Ca samtidigt är precis över lägsta valideringsgränserna.

För nickel inträffar motsvarande situation redan vid ca 5 mg/l eller lägre DOC-halter (om pH samtidigt är precis under högsta valideringsgränsen).

För zink är det först vid så pass låga DOC-halter som ca 0,2 mg/l DOC som Bio-met beräknar att all zink är biotillgänglig om både Ca och pH samtidigt befinner sig nära de lägre valideringsintervallen. Men redan vid ca 5-7 mg DOC/l beräknas hälften vara biotillgängligt, vid så pass lågt pH och låg Ca-halt.

⁵⁶ Inte ett enda mätvärde hamnade över pH 8,7 hos de över 20 000 vattenkemianalyser på vattendrag som gjorts mellan åren 2000 och 2014, och för sjöar var bara ca 10 mätvärden på över 8,7 (av totalt mer än 9000).

Eftersom Bio-met i många situationer beräknar att 100% är biotillgängligt, redan innan man passerat den kritiska valideringsgränsen för ämnet (och övrig vattenkemi), kan beräkningsverktyget ändå användas i dessa fall.

Biotillgängligheten kan ju inte öka ytterligare utan innebär i praktiken att man jämför uppmätt upplöst halt mot värdet för respektive metall i föreskrifterna.

Det är först då verktyget beräknar ett annat värde än 100% för biotillgänglig fraktion (BioF), som man behöver försöka bedöma om beräkningen är tillräckligt säker i de fall då pH eller Ca befinner sig utanför en för ämnet kritisk valideringsgräns. Detta gäller i synnerhet då beräknad biotillgänglig koncentration ligger nära aktuell bedömningsgrund eller gränsvärde.

Stöd vid expertbedömningen: percentiler för "local EQS"

Tabell 2 redovisar olika percentilvärden för hur beräknade "local EQS" värden⁵⁷ hamnar för sjöar respektive vattendrag och de tre metallerna koppar, nickel och zink, om bara data innanför de kritiska valideringsintervallen används som utgångspunkt (dvs för koppar samtliga valideringsgränser, för nickel bara $\text{pH} > 8,7$ och för zink $\text{pH} < 5,5$ och $\text{Ca} < 5,0 \text{ mg/l}$).

5 percentilvärdena indikerar således de lösta halter som kan anses skydda 95% av respektive vattenkategori (sjöar respektive vattendrag) så länge vattenkemin befinner sig innanför valideringsgränserna, medan 50 percentilerna anger nivåer som skyddar hälften. I bilaga 3 finns även motsvarande tabell då även värden utanför valideringsintervallen är med. Av den senare tabellen är det tydligt att andelen vatten där Bio-met beräknar att en högre andel är biotillgänglig ökar då vattenkemin är utanför valideringsintervallet. Detta gäller särskilt koppar.

Dessa värden kan utgöra stöd vid expertbedömningar, både när vattenkemin är okänd eller osäker (se nästa avsnitt) och när vattenkemin hamnar utanför valideringsintervallet.

⁵⁷ fast med utgångspunkt från svenska bedömningsgrunder när det gäller Cu och Zn

Tabell 2. Av Bio-met beräknad "local EQS" utifrån rådande vattenkemi på platsen för löst metallkoncentration ($\mu\text{g/l}$). Inom parentes anges procentuellt biotillgänglig fraktion ("BioF" enligt Bio-met).

Percentil	Koppar (biotillgängligt värde: 0,5 $\mu\text{g/l}$)		Nickel (biotillgängligt värde: 4 $\mu\text{g/l}$)		Zink (biotillgängligt värde: 5,5 $\mu\text{g/l}$)	
	Vattendrag (n=13 652)	Sjöar (n=4671)	Vattendrag (n=20 482)	Sjöar (n=9493)	Vattendrag (n=9 573)	Sjöar (n=2733)
5	4,1 (12 %)	5,0 (9,9%)	8,8 (45%)	9,4 (42%)	9,5 (57 %)	11 (50%)
10	6,0 (8,4 %)	7,0 (7,2%)	10 (39%)	11 (35%)	13 (41 %)	15 (36%)
25	10 (4,8 %)	11 (4,4%)	13 (31%)	15 (26%)	18 (30 %)	21 (26%)
50	16 (3,0 %)	17 (3,0%)	19 (21%)	19 (21%)	25 (21 %)	28 (19%)
75	24 (2,1 %)	25 (2,0%)	23 (17%)	24 (17%)	33 (17 %)	35 (16%)
90	34 (1,5 %)	35 (1,4%)	29 (14%)	31 (13%)	40 (14 %)	45 (12%)
95	40 (1,2 %)	45 (1,1%)	31 (13%)	37 (11%)	47 (12 %)	52 (11%)

Nedan ges förslag på hantering för zink, koppar och nickel då vattenkemin hamnar utanför valideringsintervallet, utifrån ett något konservativt men realistiskt förhållningssätt. Om statusen ändå bedöms som god behöver klassificeringen i dessa fall därför i sig inte bedömas vara förknippad med lägre tillförlitlighet. Om den istället innebär att statusen är måttlig (eller ej god), överskattas möjligen riskerna något.

Klassificering för zink – förslag på stegvis hantering om vattenkemin är utanför valideringsintervallet

Om vattenkemin hamnar utanför någon kritisk valideringsgräns och DOC-halterna dessutom är lägre än 5 mg/l, är det rimligt att ändå beräkna biotillgänglig koncentration med hjälp av Bio-met men av försiktighetsskäl klassificera som måttlig status i de fall uppmätt halt överskrider 5 percentilvärdet för local EQS i tabell 2. Detta värde beräknas vara tillräckligt skyddande för 95% av de svenska vattnen inom valideringsintervallet⁵⁸.

Vid lågt Ca men tillräckligt höga DOC-halter tycks biotillgänglighetskurvan plana ut vid minskande pH. Motsvarande gäller vid lågt pH och minskande Ca. Vid DOC > 5 mg/l och då både Ca och pH är för utanför kritiska intervallet, kan man istället beräkna biotillgänglig koncentration med Bio-met men av försiktighetsskäl klassificera som måttlig status i de fall uppmätt halt överskrider 50 percentilvärdet för local EQS. Detta värde beräknas vara tillräckligt skyddande för hälften av de svenska vattnen inom valideringsintervallet.

Tabell 3 sammanfattar förslag på hantering av situationer då vattenkemin hamnar utanför valideringsgränserna för zink. Därutöver ska naturlig bakgrundshalt beaktas, i de fall beräknad biotillgänglig halt överskrider värdet i föreskriften. Aktuell bakgrundshalt matas då som vanligt in i kolumnen för bakgrund och beräkningarna görs om⁵⁹.

⁵⁸ En jämförelse mot svenska vattendragsdata visar på att av de ca 1700 mätvärden som hamnar utanför valideringsintervallet och samtidigt har BioF på 57% eller högre (5 percentilen för vattendrag med vattenkemi innanför valideringsintervallet), så har samtliga Ca halter under lägsta valideringsintervallet men inget prov har pH utanför valideringsgränserna. Dessutom är DOC (eller egentligen TOC) som högst 4,6 mg/l. I övriga över 9000 fall där vattenkemin hamnar utanför minst en kritisk valideringsgräns, är det bara i några enstaka fall DOC halterna underskrider 5 mg/l och Bio-met beräknar i samtliga dessa att biotillgängligheten är minst ca 40%.

⁵⁹ Vid eventuell jämförelse mot värden i tabell 2, dras först uppmätt naturlig bakgrundshalt ifrån aktuellt percentilvärde för local EQS.

Tabell 3. Förslag på hantering för zink, då Ca och/eller pH hamnar under respektive nedre valideringsgräns. I övriga fall (t ex då pH>8,5) föreslås att Bio-met används för att beräkna biotillgänglig halt.

Zink	pH <5,5 eller Ca <5,0	pH >8,5 och/eller Ca >160
DOC ≤5 mg/l	Använd Bio-met men klassificera som måttlig status om 5 percentil local EQS överskrids ⁶⁰	Använd Bio-met
DOC >5 mg/l	Om båda valideringsgränserna underskrids: använd Bio-met men klassificera som måttlig status om 50 percentil local EQS överskrids. ⁶¹ Om bara en valideringsgräns underskrids: använd Bio-met	Använd Bio-met

Klassificering för koppar – förslag på stegvis hantering om vattenkemin är utanför valideringsintervallet

Om vattenkemidata hamnar utanför de kritiska valideringsgränserna kommer Bio-met i hög grad att beräkna att 100% är biotillgängligt, i synnerhet då DOC-halterna samtidigt är låga (≤1 mg/l). Vid högre DOC-halter än så är det lämpligt att, av försiktighetsskäl klassificera som måttlig status i de fall uppmätt löst halt överskrider 5 percentilvärdet för local EQS i tabell 2. Detta värde beräknas vara tillräckligt skyddande för 95% av de svenska vattnen inom valideringsintervallet.

Om bara Ca är utanför valideringsintervallet bör man av försiktighetsskäl också klassificera som måttlig status i de fall då DOC ≤1 mg/l och löst halt överskrider 5 percentil local EQS⁶². Vid högre DOC-halter än så har Ca sällan någon större inverkan på biotillgängligheten.

⁶⁰ Beakta dock då först naturlig bakgrundshalt.

⁶¹ Beakta dock då först naturlig bakgrundshalt.

⁶² Samtliga värden för svenska vattendragsdata där det bara är Ca som är utanför valideringsintervallet och DOC är 1 mg/l eller lägre har också BioF på 12% eller högre.

För koppar ska naturlig bakgrund inte beaktas. Tabell 4 sammanfattar förslag på hantering av situationer då vattenkemin hamnar utanför valideringsgränserna för koppar.

Tabell 4. Förslag på hantering för koppar, då pH eller Ca hamnar utanför någon valideringsgräns.

Koppar	pH <6,0 eller >8,5 (oavsett värde på Ca)	Ca <3,1 eller >129 mg/l men pH är inom valideringsintervallet
	Använd Bio-met men klassificera som måttlig status om 5 percentil local EQS överskrids	DOC ≤1 mg/l: Använd Bio-met men klassificera som måttlig status om 5 percentil local EQS överskrids DOC >1 mg/l: Använd Bio-met

Klassificering för nickel – förslag på stegvis hantering om vattenkemin är utanför valideringsintervallet

För nickel är den enda kritiska valideringsgränsen det högre pH värdet (8,7). Högre pH värden än så förekommer sällan i inlandsvatten. I dessa fåtal fall bedöms Bio-met kunna användas, men av försiktighetsskäl klassificeras statusen som måttlig om löst koncentration överskrider 5 percentilvärdet för local EQS (skyddar 95% av vattnen inom valideringsintervallet). Tabell 5 sammanfattar förslag på hantering av situationer då vattenkemin hamnar utanför valideringsgränserna för nickel. Om jämförelserna leder till att god status inte uppnås, får vattenmyndigheterna ta hänsyn till aktuell naturlig bakgrundshalt för nickel. Bakgrundskoncentrationen dras i så fall ifrån den uppmätta (lösta) halten varefter beräkningarna görs om.

Tabell 5. Förslag på hantering för nickel, då pH hamnar utanför någon valideringsgräns. I övriga situationer, t ex då bara Ca är utanför intervallet, kan Bio-met användas ändå för att beräkna biotillgänglig koncentration.

Nickel	pH <6,5	pH >8,7
	Använd Bio-met	Använd Bio-met men klassificera som måttlig status om 5 percentil local PNEC överskrids

Hur göra när stödparametrar saknas eller är osäkra (mätdata)?

Precis som vid alla modelleringar är tillförlitligheten hos de beräknade resultaten beroende av hur tillförlitliga uppgifterna är som matas in. Det är t ex viktigt att alla data som matas in i arket kommer från samma provtagningsplats och har provtagits vid samma tidpunkt. Det är också viktigt att det verkligen är upplösta (filtrerade) halter av både metallen och de stödjande parametrarna som matas in (se dock avsnitt ovan angående möjligheter att räkna om från dekanterad till löst metallhalt). I praktiken kan det dock vara så att sådana uppgifter än så länge saknas, eller att proverna är tagna vid olika tidpunkter.

För koppar i marin miljö anges redan i föreskrifterna hur situationer där platsspecifika data för DOC saknas. Då ska värdet 4,3 µg Cu/l tillämpas för Västerhavet och 1,45 µg Cu/l för Östersjön.

För biotillgängliga värden i inlandsvatten framgår inte detta av föreskrifterna, utan en expertbedömning behöver göras.

Värdet på vattenkemiska parametrar kan uppskattas

Ett alternativ är att uppskatta saknade värden och åtminstone som ett första steg ansätta ett värde som troligen ger en relativt konservativ men ändå realistisk bedömning av biotillgänglig halt. Som stöd för sådana uppskattningar redovisas nedan summerande statistik för uppmätt pH samt TOC- och Ca-halter inom den nationella övervakningen av flodmynningar respektive omdrevssjöar.

Notera dock att det är DOC som ska matas in i Bio-met. I dessa övervakningsprogram analyseras normalt inte DOC men däremot TOC. Några parallella studier av TOC och DOC indikerar dock att de relativa DOC-halterna varierar mellan 0,7*TOC och 1*TOC, men att DOC oftast är ungefär på samma nivå som TOC⁶³. De i tabell 6 angivna TOC halterna är troligen ungefär samma som DOC i de flesta fall men vill man vara på säkra sidan kan man multiplicera TOC med t ex faktorn 0,8 (eller i extremfall 0,7) och således utgå ifrån att 20% (eller 30%) av det organiska kolet i proverna inte är löst.

⁶³ Stephan Köhler, SLU, pers komm., samt Wällstedt T. 2016. Modellering av biotillgänglig halt av koppar och zink för statusklassificering inom vattenförvaltningen. Pilotprojekt om hantering av särskilda förorenande ämnen (SFÅ). Länsstyrelsens rapportserie rapport 2016:01. Länsstyrelsen Västmanlands län. Vattenmyndigheten Norra Östersjöns vattendistrikt.

Tabell 6 Percentilvärden för de viktigaste vattenkemiska variablerna vid BLM. För omdrevssjöar (SJÖ) respektive flodmynningar (FLOD).

	Ca		TOC		pH	
	SJÖ	FLOD	SJÖ	FLOD	SJÖ	FLOD
5 percentil	0,72	1,4	2,1	3,5	5,0	6,5
25 percentil	2,0	2,3	6,9	6,2	6,2	6,8
50 percentil	3,6	4,5	12	9,3	6,7	7,0
75 percentil	6,3	9,1	18	13	7,0	7,3
95 percentil	19	73	31	19	7,5	7,9

I vissa fall saknas uppgifter om kalciumhalter men det finns information om alkalinitet. För det mesta går det att då uppskatta kalciumhalterna, se bilaga 4. Man bör dock vara medveten om att avvikelser i faktisk kalciumhalt från predikterad kan förekomma, i t ex bruna vatten eller vid hög natriumvittring. I dessa situationer handlar det troligen främst om att kalciumhalten underskattas.

"Local EQS" kan utgöra stöd

Om det är troligt att det är ett "känsligt vatten" kan man för säkerhets skull utgå från de värden som ingår i föreskrifterna "rakt av" (se föregående avsnitt om vilka valideringsgränser som är kritiska).

Som stöd för expertbedömning av biotillgänglighet då det saknas data för vattenkemin men då det t ex är troligt att det omvända råder, dvs att biotillgängligheten troligen är medelhög till låg 50 percentilvärden för beräknad "local EQS" för lösta halter⁶⁴ vara användbara, se tabell 2. 50 percentilvärdet (medianen) troligen skyddar hälften av vattnen av aktuell kategori (vattendrag respektive sjöar).

I övriga fall är 5 percentilen, baserad på vattenkemidata som befinner sig inom valideringsintervallet en lämplig utgångspunkt (se tabell 2)⁶⁵.

⁶⁴ "Local EQS", för koppar, zink och nickel beräknad med hjälp av Bio-met, men med hänsyn till värdet på de svenska bedömningsgrunderna för koppar och zink. Följande approximering har gjorts: DOC=TOC (vilket underskattar riskerna något), Även data där vattenkemin ligger utanför valideringsintervallet ingår.

⁶⁵ Denna typ av värden motsvarar t ex det så kallade "generiska värde" som tidigare föreslagits som gränsvärde för koppar (se Naturvårdsverkets rapport 5799), men som nu har räknats om utifrån de i föreskrifterna gällande biotillgängliga värden och baserat på data för åren 2000-2014 (samt delats upp på sjöar respektive vattendrag).

Därutöver finns i dessa situationer (då det är osäkert om man kan beräkna biotillgänglighet) andra typer av värden som skulle kunna ses som en absolut övre gräns för när man inte längre bör ange att god status råder. För vattenförekomster som används för dricksvattenuttag kan dricksvattenkriterier vara vägledande. Men även maximal tillåten halt i föreskrifterna får inte överskridas. För bly är maximal tillåten halt 14 µg/l (för att skydda mot akuta effekter) och för att beakta risk via dricksvatten bör inte 10 µg/l⁶⁶ överskridas. Motsvarande värden för nickel är 34 µg/l och 20 µg/l.

Tillförlitlighet hos klassificering när biotillgänglighet har beräknats

Vid beräkning av biotillgänglig halt finns, som alltid vid tillämpning av empiriska modeller, en del osäkerheter som är förknippade med modellerna som sådana. Det kan t ex handla om osäkerheter i bakomliggande ekvationer men även kalibreringsintervall. Det kan också finnas en del osäkerheter i de data som används som utgångspunkt vid beräkningarna.

Osäkerheter hos underlaget behöver inte alltid innebära att den slutliga tillförlitligheten blir sämre. Om man t ex saknar DOC-data och istället ansätter ett konservativt värde (t ex 0,8*TOC) och beräknad biotillgänglig koncentration ändå inte överskrider gränsvärde eller bedömningsgrund är det rimligt att anta att det råder god status med hög tillförlitlighet.

Osäkerheterna kan även handla om osäkerheter inbyggda i antaganden som görs i underliggande modell. Man anger t ex DOC-halt i Bio-met. Men inbindningen till DOC kan motverkas av höga järn och/eller aluminiumhalter i vattnet. Detta är ofta fallet nedströms gruvor (Smith et al 2015). Dessa joner kan nämligen binda till det lösta organiska materialet och således motverka att andra metaller binder. Vid lägre järn och aluminiumkoncentrationer är konkurrensen om DOC lägre. Extrema järn och aluminiumvärden förekommer troligen främst vid låga pH värden. I situationer med höga järn och aluminiumhalter är det lämpligt att, vid osäkerheter, även beräkna biotillgänglig halt med hjälp av full BLM, där ytterligare stödvariabler (såsom Fe och Al) beaktas.

I hur grad den här typen av konkurrens påverkar biotillgängligheten hos aktuell metall beror på hur starkt respektive metall binder till DOC. Metaller som binder starkt till DOC, såsom koppar och bly, påverkas i mindre grad, medan mer löst bundna metaller, såsom nickel och zink påverkas i högre grad. Full BLM för koppar har med takvärden för järn (307 µg/l) och aluminium (332 µg/l), men det är troligen inte så vanligt att man hamnar över dessa värden utan att även andra parametrar hamnar utanför valideringsgränserna. Full BLM för nickel beaktar inbindning av järn och

⁶⁶ Värdet gäller egentligen inte råvatten utan man ska utgå ifrån prov som representerar genomsnittligt veckointag (LIVSFS 2001:30), men så enkel rening för dricksvattenproduktion som möjligt är eftersträvsvärt. Viss metalltillförsel kan också ske via ledningsnät.

aluminium till DOC genom att utgå ifrån att deras aktivitet i löst fas kontrolleras genom utfällning⁶⁷ inom den kemiska specieringskomponenten hos modellen.

Hur pass bra metallerna binder till DOC kan också bero på vad det är för typ av organiskt material (Smith et al 2015). Naturligt organiskt material av terrestert ursprung (aloktont) binder bättre än sådant som härstammar från primärproduktion (autoktont). Hoppe et al har t ex funnit att detta kan ha stor betydelse för hur hög andelen fri kopparjon är (vid test på ett mjukt vatten), särskilt vid kopparkoncentrationer på över 10 µg/l⁶⁸. Om det finns anledning att tro att inbindningen till DOC kan påverkas signifikant kan man överväga att beakta att all DOC inte är ”funktionell” i detta perspektiv, genom att ansätta ett något lägre DOC-värde i programmet. Som stöd för sådana antaganden kan analyser och karaktärisering av det organiska materialet i samband med DOC-analysen utgöra viktigt stöd.

Biotillgängligheten kan också påverkas av metallkoncentrationen i sig. Men detta sker först när halterna är höga och ändå överskrider gränsvärdena/bedömningsgrunderna.

Hänsyn till naturlig bakgrundshalt i vatten

I föreskrifterna anges för vilka grundämnen man ska (zink, arsenik, uran) respektive får (nickel, bly) beakta naturlig bakgrund i vatten, i de fall då god status annars inte uppnås. Notera att naturlig bakgrund inte ska beaktas när det gäller koppar och krom.

Naturlig bakgrund avses

Genom vittring av berggrunden kan grundämnen såsom metaller frigöras och lösas upp i vatten. Vittring kan påskyndas t ex vid sura förhållanden och höga humushalter. Metaller kan också ha deponerats i marken till följd av atmosfäriskt nedfall och sedan transporteras genom mårskiktet och nå vattenmiljön.

Man brukar särskilja mellan ”naturliga bakgrundshalter” (dvs de halter som kan förekomma till följd av naturliga geologiska processer; dvs utan antropogent tillskott – förindustriella halter) och ”nutida bakgrundshalter” (dvs även inkluderat antropogent bidrag via atmosfärsdeposition och diffus belastning via jord- och skogsbruk).

Föreskrifterna avser den naturliga andelen, inte ”nutida bakgrundshalt”. För vatten anges dock i EC (2011) att man, av pragmatiska skäl, kan behöva

⁶⁷ till amorfa järn(oxy)hydroxider och amorfa aluminium(oxy)hydroxider

⁶⁸ Hoppe S. **Does NOM origin influence binding capacities for low Cu concentrations when Al is present in soft water?** Manuscript submitted.

uppskatta naturlig bakgrundshalt genom att t ex utgå ifrån 10 percentil hos uppmätta halter i referensområden.



Varför får eller ska man beakta naturlig bakgrund för vissa metaller men inte andra?

Värdena för zink, arsenik och uran är framtagna enligt "Added Risk Approach". Enligt denna teori är organismerna som lever i en viss vattenmiljö anpassade till de bakgrundshalter av en viss metall som finns i vattenförekomsten och det är bara halter utöver denna bakgrundshalt som ger negativa effekter på organismerna. I de toxicitetsstudier som ligger till grund för värdena i föreskrifterna har man därför dragit ifrån eventuella bakgrundshalter av respektive metall.

Övriga värden har inte tagits fram enligt "added risk approach", men för nickel och bly får vattenmyndigheterna ändå göra det eftersom denna öppning finns med i direktivet om prioriterade ämnen (2008/105/EG reviderad genom 2013/39/EU). Den toxikologiska relevansen kan dock ifrågasättas.

Såsom framgår av föregående avsnitt är det lämpligt att göra stegvisa bedömningar av status, där de första stegen kräver så liten insats som möjligt, innan man går vidare till de mer resurskrävande stegen. Det är därför också ofta lämpligt att avvakta med att beakta naturlig bakgrund till dess att t ex biotillgänglighet har beaktats. För vissa ämnen är den lokala och regionala spridningen av naturliga bakgrundshalter stor och det är förknippat med en del osäkerheter när sådana värden uppskattas.

För zink ska vattenmyndigheten ta hänsyn till både naturlig bakgrund och biotillgänglighet. Som ett första steg bör biotillgänglighet beaktas. Först därefter naturlig bakgrundshalt behöva uppskattas.

Osäkerheter vid utvärdering av vattendata

I tabell 7 ges några exempel på underliggande bedömningar och faktorer som kan påverka tillförlitligheten hos klassificeringen när man utgår ifrån vattenrelaterade data (för både metaller och organiska miljögifter), samt förslag på hur man kan minska osäkerheten.

Tabell 7. Exempel på osäkerheter vid utvärdering av vattendata

Osäkerhet	Källa till osäkerhet	Sätt att minska osäkerheten	Kommentar
Omräkning från surgjorda och dekanterade till filtrerade prover eller totalhalter när det gäller metaller	Ekvationer för dekanterade prover bygger på empiriska data, lokala avvikelser kan förekomma vid t ex höga metallhalter. Totalhalter (när annan metod än dekantering) omfattas inte av dessa jämförelser.	Upprepad provtagning (med efterföljande filtrering)	Kostnader ökar om provtagning och analys ska upprepas på filtrerade prover. Osäkerhetens storlek beror av metall, dess halt och övrig vattenkemi. Kan dock begränsas till de situationer då status annars inte bedöms som god.
Mätfrekvens (vid beräkning av årsmedelvärde) och tidpunkter för provtagning	Årstidsvariation, variation i antropogen belastning	Förtäta och förläng provtagningsinsatserna för att få en uppfattning om variationen	Kostnader ökar vid förtätad provtagning och det kan vara svårt att pricka in rätt tillfällen (t ex first flush) av praktiska skäl
Val av provtagningspunkter geografiskt (ytled) och i djupled	Osäkerheter i bedömning av representativitet på vattenförekomstnivå	Ytterligare underlagsdata införskaffas, t ex om det förekommer yngelområden, migrationsbeteende hos fisk	Kostnader ökar vid utökade undersökningar och viss bakgrundsinformation kan vara svårtillgänglig eller ta lång tid att få fram
Bio-met som	Bygger på	M-BAT	M-BAT ger mer

program (gäller vissa metaller)	tabelluppslagning; beaktar enbart halter av DOC, pH, Ca	(algoritm-baserad) samt full BLM (algoritm-baserat, fler variabler kan beaktas)	konservativa värden vid högre DOC. Full BLM är tyngre att använda (tidskrävande – görs för ett prov i taget), programvarulicens behövs och det krävs mer indata
Beräknade halter utifrån utsläpp till vatten	Bygger på beräkningar av spädning och spridning samt omvandling	Mätningar är att förordas	Kostnader ökar vid mätningar men spridningsberäkningar är främst tänkta att användas för att bedöma risk och inte status
Analysosäkerhet	Anges av laboratoriet	Kan eventuellt förbättras	Noggrannare analyser blir eventuellt dyrare
Kvantifieringsgränser otillräckliga i förhållande till bedömningsgrund eller gränsvärde	Anges av laboratoriet men kan också påverkas av egenskaper hos provet (matrisstörningar)	För att förbättra detektions- och kvantifieringsgränser kan i vissa fall större volym prov underlättas.	Noggrannare analyser blir eventuellt dyrare. Annan analysmetod kan dock vara extra motiverad, om kvantifieringsgränsen är högre än gränsvärde eller bedömningsgrund för ämnet
Naturlig bakgrund dras ifrån uppmätt halt (gäller vissa metaller, dock ej koppar)	Naturlig bakgrund kan vara svår att uppskatta. Det kan vara oklart vilket referensår som avses. Lokala avvikelser kan	Stegvisa bedömningar där t ex andra aspekter beaktas i första hand (t ex biotillgänglighet när det gäller zink).	Endast för zink, uran och arsenik SKA naturlig bakgrund beaktas i de fall bedömningsgrunden överskrids.

vara stora.
Naturliga halter
kan vara höga i
jämförelse med
bedömningsgrun-
den.

Stödparametrar (DOC, pH, Ca-halt för vissa metaller i vatten; TOC för sediment, lipidhalt för vissa ämnen i biota) har inte analyserats eller är osäkra (t ex finns inte parade data när det gäller vattenkemi och utvärdering av biotillgängliga metallkoncentrationer)	Beräkningar av biotillgänglighet eller (för biota och sediment) normalisering mot t ex lipidhalt eller organisk halt behöver göras på uppskattade värden	Konservativ bedömning görs initialt (realistiskt "worst case") – om status ändå är god, är tillförlitligheten hos klassificeringen opåverkad; analyser upprepas annars, där stödparametrar ingår	Då vattenkemidata saknas och biotillgänglighet ska beräknas kan percentilvärden baserade på nationella data användas som stöd.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Utvärdering av halter i sediment

I nedanstående avsnitt belyses särskilt aspekter som rör biotillgänglighet och hantering av naturlig bakgrundshalt vid utvärdering av sediment.

Biotillgänglighet i sediment



Bilaga 6 till HVMFS 2013:19:

p 1. Gränsvärdena som anges för vatten i tabell 1 uttrycks som totala koncentrationer i hela vattenprovet, med undantag av metallerna kadmium, bly, kvicksilver och nickel. Gränsvärdena för metaller avser upplöst koncentration, det vill säga den upplösta fasen i ett vattenprov som erhållits genom filtrering genom ett 0,45 µm-filter eller motsvarande förbehandling. För metallerna nickel och bly avses biotillgänglig²⁷ koncentration när det gäller årsmedelvärden för inlandsvatten.

Gränsvärden för biota avser fisk om inget annat anges. Gränsvärden för sediment avser, med undantag för ämnena 6 och 20, sediment med 5 % organiskt kol.

p 2.1. Vattenmyndigheten får vid utvärdering av övervakningsresultaten i jämförelse med gränsvärdena ta hänsyn till

- a) den naturliga bakgrundskoncentrationen för metaller och deras föreningar i vatten och sediment, om den hindrar efterlevnad av gränsvärdena, och
- b) vattnets hårdhet, dess pH-värde, löst organiskt kol eller andra parametrar för vattenkvalitet som påverkar metallers biotillgänglighet i vatten; de biotillgängliga koncentrationerna ska i så fall fastställas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet, och
- c) ämnens biotillgänglighet i sediment.

Representativitet

En utgångspunkt i vägledningen är att de övervakningsdata som finns som underlag vid klassificeringen av ytvattenstatus i första hand har tagits fram inom ramen för kontrollerande och operativ övervakning och vid stationer som representerar den aktuella vattenförekomsten. Men representativiteten (i tid och rum) kan behöva bedömas i efterhand, om klassificeringen behöver baseras på data som tagits fram i andra sammanhang.

Precis som för vattenprover behöver vattenmyndigheten då bedöma om provet representerar förhållandena i vattenförekomsten i stort, och den tidsperiod som ska bedömas (se del 1).

Sedimentprover tagna på en dumpningsplats representerar t ex i normalfallet inte vattenförekomsten, så länge dumpningsplatsen endast utgör en liten avgränsad del av vattenförekomsten och förhållandena här inte innebär en risk

för de populationer av bottenlevande organismer som finns i vattenförekomsten, eller på annat sätt kan inverka negativt på populationsnivå sett till vattenförekomsten i stort, alternativt högre upp i näringskedjan.

Sedimentprover ger oftast en mer tidsintegrerad bild av belastning och risk än övriga matriser, i synnerhet vattenprover där halterna kan variera mycket över tiden. Utifrån information om bl a provtagningsdjup och sedimentationshastighet⁶⁹ kan man ofta bestämma vilken tidsperiod provet representerar. Detta gäller dock under förutsättning att proverna har tagits på ackumulationsbottnar⁷⁰. Prover tagna på erosionsbottnar bör normalt inte användas som underlag vid statusklassificering.

Om det inte är möjligt att bestämma provernas representativitet med avseende på tid, är det rimligt att utgå ifrån att ytliga prover (0-1 cm eller möjligen 0-2 cm)⁷¹ provtagna inom innevarande förvaltningscykel är rimliga att betrakta som representativa och av relevans för de bottenlevande organismerna. Är proverna äldre än så eller kommer från större provtagningsdjup är det särskilt viktigt att även bedöma hur den tidigare belastningen har sett ut i jämförelse med dagens situation. Det kan dock finnas andra skäl till att även beakta prover på något större sedimentdjup än de som representerar situationen i nuläget, om de bottenlevande organismerna på platsen i hög grad kan antas exponeras även för dessa lager.

Bedömning av biotillgänglighet i sediment

Enligt EC (2011) kan det vara lämpligt att, vid osäkra gränsvärden för sediment, tillämpa en stegvis bedömning⁷². Som ett första steg görs en direkt jämförelse mellan uppmätt halt och gränsvärdet. Om halterna inte överskrider gränsvärdet är statusen god. Om halterna överskrider gränsvärdet går man vidare till steg 2 och undersöker t ex biotillgänglighet och/eller effekter på sedimentlevande organismer.

Havs- och vattenmyndigheten väljer att i föreskrifterna enbart ha med värden som kan anses vara tillräckligt säkra för att kunna göra en korrekt

⁶⁹ En metod för att bestämma sedimentationshastigheten är att sätta ut sedimentfällor och mäta sedimentationen under en viss tid eller att mäta de olika lagrens tjocklek i varvade sediment.

⁷⁰ En annan vanlig metod för att datera sediment är att analysera Cesium 137. Normalt återfinns två sådana pikar i svenska havsområden, dels den som härrör från de atmosfäriska kärnvapensprängningarna år 1961–1963, dels den som härrör från Tjernobylolyckan våren år 1986.

⁷¹ Av rent praktiska skäl är det sällan lämpligt att ta prover på djup mindre än 1 cm. Detta är också det normala provtagningsdjupet inom nationell övervakning av utsjösediment.

⁷² Se fig 5.3 i EC (2011)

statusklassificering. Havs- och vattenmyndigheten finner det också lämpligt att biotillgängligheten hos ämnen uppmätta i sediment beaktas, oavsett osäkerheten hos gränsvärdet, eftersom biotillgängligheten på den aktuella platsen påverkar vilka effekter som kan uppstå hos de bottenlevande organismerna. Av föreskrifterna framgår därför att vattenmyndigheterna får beakta biotillgänglighet hos ämnen uppmätta i sediment (Bilaga 6 p 1 och p 2. 1c HVMFS 2013:19).

För TBT, fluoranten och antracen är värdena uttryckta på organisk kolhaltsbasis (5% TOC). Ett första steg för att beakta biotillgänglighet är därför att, vid avvikande kolhalt, normalisera för detta genom att gränsvärdena multipliceras med aktuell kolhalt dividerat med 5. För t ex fluoranten, blir gränsvärdet 400 ug/kg vid 1% TOC men 4000 ug/kg vid 10% TOC (istället för 2000 såsom framgår av tabellen i föreskrifterna), se fotnot 3 i bilaga 6 till HVMFS 2013:19.

För metaller brukar man inte normalisera mot organisk kolhalt. Istället används ibland AVS/SEM kvoten⁷³ för att uppskatta biotillgänglig andel. Detta koncept har dock inte tillämpats i någon större utsträckning i Sverige och det tycks saknas kommersiella laboratorier för sådana analyser.

Åldern och sammansättningen hos det organiska materialet kan dock också påverka biotillgängligheten; med tiden har många organiska ämnen en tendens att binda allt hårdare till sedimentet och således minskar biotillgängligheten. Det finns också andra sätt att på experimentell väg beakta biotillgänglighet hos ämnen uppmätta i sediment, och de kan variera beroende på typ av sediment och vilka ämnen det handlar om. För PAH finns t ex en metod som går ut på att sedimentprover placeras i flaskor, belagda med EDS-polymer, och sakta snurras en viss tid (Reichenberg et al 2008). Därefter analyseras polymeren, och innehållet representerar passivt biotillgänglig⁷⁴ andel PAH i sedimentet.

Genom att mäta halter i bottenlevande organismer⁷⁵ (såsom musslor) eller porvatten är det också möjligt att bedöma hur stor andel av den uppmätta halten som är biotillgänglig. I EC (2011) nämns också uppföljande studier av effekter på sedimentlevande organismer, se även EU 2014. Frånvaro av effekter

⁷³ AVS: Acid Volatile Sulphide; SEM: Simultaneously Extracted Metal

⁷⁴ Med passivt biotillgänglig menas den andel som tas upp genom gälar, för de organismer som lever i sediment. Den andel som kan tas upp oralt av vissa organismer som äter sedimentpartiklar beaktas således inte. Risk för det senare beaktas dock normalt genom att för ämnen med högre Kow värden tillämpas högre säkerhetsmarginaler, dvs detta är redan inbakat i gränsvärdet.

⁷⁵ I de fall det även finns ett gränsvärde uttryckt för biota (idag endast aktuellt för fluoranten) kan och bör dessa analysdata användas istället, som grund för klassificeringen.

kan dock egentligen inte användas för att ”fria”, i de fall gränsvärden överskrids⁷⁶. Metoden som används för att undersöka effekter ska också tänkas svara på det aktuella ämnet eller ämnena. Omvänt gäller att det inte heller alltid är så lätt att avgöra om eventuella effekter är kopplade till t ex just de ämnen som ska utvärderas⁷⁷.

Hänsyn till naturlig bakgrundshalt i sediment

Metaller kan förekomma i förhöjda halter av naturliga skäl även i sediment. I flodmynningar är det tex naturligt med förhöjda halter av metaller i sediment. För kadmium och bly får vattenmyndigheterna beakta naturlig bakgrundshalt vid klassificeringen (se bilaga 6 till HVMFS 2013:19), även om värdena egentligen inte tagits fram utifrån en ”risk added approach”.

För sediment är det normalt lättare att undersöka naturlig bakgrundshalt än för vatten och biota, så länge det finns ackumulationsbottnar i det aktuella området. Genom att provta från djupare liggande lager kan man analysera vilka halter som deponerades under den tidsperiod som dessa motsvarar. Det är i vissa fall också rimligt att utgå ifrån halter i referensområden, så länge de kan anses opåverkade.

⁷⁶ Samtliga gränsvärden och bedömningsgrunder i föreskrifterna är försedda med vissa säkerhetsmarginaler, för att ta hänsyn till t ex skillnader mellan olika arter. Att det inte förekommer effekter hos en viss art behöver på motsvarande sätt inte innebära att inte andra arter påverkas. Och såsom tidigare nämnts saknas idag bedömningsgrunder för biologiska kvalitetsfaktorer framtagna för att undersöka effekter av miljögifter. Här kan särskilt nämnas att även om BQI (Bentic Quality Index) ”inte ger utslag” så kan man inte dra slutsatsen att det inte förekommer någon påverkan på bottenlevande organismer av de ämnen som regleras genom kemisk status eller kvalitetsfaktorn SFÄ. En bedömning av rimligheten i att ”fria”, trots att gränsvärden överskrids utifrån kemiska haltmätningar, baserat på frånvaro av effekter (indirekt tänkt att utgöra ett mått på biotillgänglighet) behöver således alltid göras med försiktighet. Det kan även vara naturligt med stora variationer i förekomst av sedimentfauna. Om vissa typer av effektstudier inte påvisar några effekter kan det dock trots allt vara rimligt att bortse från smärre överskridanden av gränsvärdet eller bedömningsgrunden. Här avses sådana studier som t ex görs på samhällsnivå (t ex mesokosmstudier, PICT), varvid flera arter täcks in (dvs risk för att andra arter än de som undersökts kan tänkas reagera är minimal), i synnerhet då effekter på ett tidigt stadium undersöks (t ex effekter på suborganismnivå såsom enzym).

⁷⁷ För TBT finns dock en metod (imposex) för att undersöka relativt ämnesspecifika effekter i marin miljö.

Utvärdering av halter i biota

Gränsvärden för biota har företräde



2kap HVMFS 2013:19 Klassificering

8 a § I de fall det förekommer gränsvärden för biota i tabell 1 i bilaga 6 ska endast dessa användas vid klassificering enligt 8 §.

För att underlätta utvärdering av halter uppmätta i biota, beskrivs nedan vilken typ av biota och vävnad som vattenmyndigheten bör utgå ifrån vid klassificeringen. Här rekommenderas EU (2010) och EU (2014c) som komplement till denna vägledning.

Genom revideringen av direktivet om prioriterade ämnen infördes gränsvärden för biota för totalt elva⁷⁸ ämnen/ämnesgrupper, i de flesta fall fisk. På nationell nivå har dessutom gränsvärden för biota införts för ytterligare tre ämnen som ska beaktas vid kemisk statusklassificering och för en ämnesgrupp vid ekologisk statusklassificering. En CIS vägledning (EU 2014c) har också tagits fram för att underlätta implementeringen av värden för biota.

Gränsvärden uttryckta för biota har tagits fram för två syften: att skydda mot effekter på t ex fåglar och däggdjur högre upp i näringskedjan till följd av exponering för substanser som ackumuleras i akvatisk biota och att skydda oss människor mot risker förknippade med farliga ämnen som förekommer i vår föda som hämtas i den akvatiska miljön, t ex fisk och skaldjur.

I underlagsdokumenten (substansrapporter) som tagits fram i samband med framtagandet och revideringen av direktivet om prioriterade ämnen ingår två typer av biotavärden; QSbiota sec pois (för att uppskatta risk vid sekundär förgiftning via näringskedjan, t ex risk för fiskätande fåglar och däggdjur) och QSbiota hh (för att uppskatta risk för människor).

I normalfallet är det det lägsta av dessa två värden som sedan ingår i direktivet. För att säkerställa att dessa värden också skyddar t ex vattenlevande organismer har man dessutom räknat om från biota till vatten för att uppskatta vilket värde som blir lägst; ett vattenvärde baserat på risk för pelagiska organismer eller ett vattenvärde baserat på risk via biota. I de fall det finns biotavärden i direktivet har det visat sig att det är risk via biota som är den mest kritiska exponeringsvägen.

⁷⁸ I det ursprungliga direktivet fanns redan tre biotavärden med

För vissa av de ämnen med värden för biota, finns även värden för vatten, för de fall en medlemsstat ändå föredrar att analysera halter i vatten istället för biota. I de fall värdena bygger på omräknade halter från halter i biota bör man dock vara medveten om att dessa omräkningar för in en del osäkerheter (se även del 1). Dessutom är gränsvärdena ofta så låga att det kan ställa till med analystekniska problem att analysera dessa ämnen i vatten.

Att utgå från biota för de ämnen som har gränsvärden uttryckta för biota är därför att föredra. Detta är också skälet till att Havs- och vattenmyndigheten föreskriver att vattenmyndigheterna, i de fall det finns biotavärden, ska utgå ifrån dessa (2 kap § 8a HVMFS 2013:19. Vattenvärdena är i dessa fall bara med i tabellen för att kunna utgöra stöd vid en expertbedömning. Det är t ex tänkbart att det är mer praktiskt att utgå från halter i vatten när det gäller vattendrag (idag finns t ex inte heller några nationella övervakningsprogram för miljögifter i biota i vattendrag, utan enbart för marin miljö och sjöar).

Det är viktigt att kontrollera hur provet tagits (t ex vilken del av en fisk) innan man bedömer de analysvärden som erhållits.

Omräkning mellan vävnader

För säkrast bedömning av om det föreligger någon risk för exponering av människor och/eller näringskedjan via akvatisk biota (t ex fisk, kräftdjur, blötdjur) bör egentligen för fisk både fiskmuskel (filé) och helfisk ha analyserats. Även skinn (på arter där detta konsumeras) kan vara relevant, och ingår t ex i den analys av dioxin som görs inom livsmedelskontrollens kampanjvisa undersökningar av Östersjöströmming (i Livsmedelsverkets regi).

I direktivet ingår dock bara ena värdet; i normalfallet det lägsta av QSbiota hhfood och QSbiota seepois. För det mesta innebär detta ett tillräckligt skydd för både människor och topp-predatorer, i synnerhet om dessa två värden skiljer sig mycket åt (och det lägsta värdet har valts). I de flesta fall kan man dock tänka sig att halterna i helfisk för fettlösliga ämnen är något högre än i muskel eftersom det är i skinn och fettrika organ (såsom lever) som dessa ämnen kan ansamlas. Därför kan riskerna via näringskedjan underskattas om bara muskel analyseras. I praktiken analyseras dock, av ekonomiska skäl, sällan mer än en vävnad per substans, och nästan aldrig helfisk. Inom den löpande nationella övervakningen av miljögifter (i Naturvårdsverkets regi) ingår inte heller fiskskinn (till skillnad från de kampanjer för att undersöka dioxin i fisk som görs i Livsmedelsverkets regi). För kvicksilver är halten i helkropp något lägre än i muskel, se Faxneld et al 2015.

Värt att vara medveten om är att de värden som tagits fram för att bedöma risk för människor kan ha två olika ursprung, antingen är de baserade på livsmedelslagstiftningen eller så är de framräknade enligt EC (2011). Metodiken skiljer sig åt. EC (2011) anger ett tillvägagångssätt som har utgångspunkten i att skydda (dvs värdena baseras på risk), medan

livsmedelslagstiftningen utgår /även/ ifrån vilka halter som förekommer idag, och syftet är att få bort de mest förorenade produkterna från marknaden. Det är EFSA (European Food Safety Authority) som föreslår vilka livsmedelsgränsvärden som ska gälla och uttrycks som tolerabelt dagligt intag i $\mu\text{g}/\text{kg}$ kroppsvikt samt maximal halt i ätbar vävnad. För vissa fiskar är t ex livsmedelsvärden för kvicksilver i fisk $0,5 \text{ mg}/\text{kg}$ medan för andra arter (f stora fiskar) $1 \text{ mg}/\text{kg}$. Det innebär inte att det är mer riskfritt att äta stora fiskar utan att man helt enkelt har tagit hänsyn till att halterna i större fisk oftast är högre, dvs det är snarare tvärtom. För dioxiner (med värdet $6,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ ww}$ WHOPCDD/ F-PCB-TEQ) och benso(a)pyren (med värdet $5,0 \text{ ug}/\text{kg}$) har man i direktivet om prioriterade ämnen utgått helt från livsmedelsbaserade värden, trots att gränsvärden för human hälsa, baserade på EC (2011) skulle kunna landa på andra nivåer. För dioxiner är dessutom egentligen värdet för att skydda mot risker via näringskedjan (QSsec pois) lägre än det livsmedelsbaserade värdet (QShh)⁷⁹.

Vid statusklassificering baserad på halter i biota bör åtminstone den vävnad ha analyserats, för vilket gränsvärdet eller bedömningsgrunden i föreskrifterna är mest relevant. Detta framgår inte av direktivet eller föreskrifterna och därför listas nedan vilket av de två biotavärdena som gränsvärdet baseras på samt vilken vävnad som därför kan anses vara mest relevant (tabell 9).

I vissa fall är det dock en annan vävnad som mäts traditionellt. Den nationella övervakningen av perfluorerade ämnen görs t ex huvudsakligen genom mätningar i lever⁸⁰. Därför är det inte lämpligt att direkt jämföra dessa resultat med det gränsvärde för PFOS som finns i föreskrifterna. Gränsvärdet för **PFOS** är framtaget för att skydda human hälsa vid exponering via fisk och fiskprodukter, varför muskelvävnad egentligen är en mer lämplig matris när det gäller just vattenförvaltningens statusklassificeringar. Faxneld et al (2015b) uppskattar att **181 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lever** (våtvikt) hos abborre och strömming motsvarar föreskrifternas gränsvärde, **9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ muskel** (våtvikt).⁸¹ För andra arter än abborre och strömming är sambandet mellan halt i muskel och halt i lever inte rätlinjigt och ytterligare studier skulle behövas och samma approximering bör därför inte tillämpas i dessa fall, se även Faxneld et al (2014) och Danielsson et al (2014).

⁷⁹ För enbart dioxiner hamnar QSsecpois på $0,12 \text{ pg}/\text{g}$ (att jämföra med livsmedelslagstiftningens värde om $3,5 \text{ pg}/\text{g}$). Se ämnesrapport i underlagsmaterialet till direktivets värden.

⁸⁰ Skälet är att perfluorerade ämnen förekommer i högre halter i levern, vilket underlättar vid analys. Det är dock inte problematiskt att analysera PFOS i muskel och uppnå tillräckligt låg kvantifieringsgräns.

⁸¹ Resultaten baseras på parallella mätningar i lever och muskel från fisk som samlas in inom den löpande miljöövervakningen för sötvatten, samt fisk som samlats in från potentiellt påverkade områden utefter kusten vid återkommande mätkampanj 2011 och underlagsdata presenteras även i Faxneld et al (2014) och Danielsson et al (2014).

Tabell 9. Biotaxon och vävnad som gränsvärden uttryckta för biota avser.

Ämne	Gränsvärde (µg/kg vv)	Biotaxon och vävnad som gränsvärdet avser
Bromerade difenyletrar	0,0085	Fisk; fiskmuskel (QShhfood)
C10-C13 kloralkaner	17 000	Fisk (QSsecpois)
DEHP	3000	Kräftdjur och blötdjur (QSsecpois/QShhfood) ⁸²
Fluoranten	30	Kräftdjur och blötdjur (QShhfood)
Hexaklorbensen	10	Fisk; fiskmuskel (QShhfood)
Hexaklorbutadien	55	Fisk; helkropp (QSsecpois)
Kvikksilver och dess föreningar	20	Fisk; helkropp (QSsecpois)
Pentaklorbensen	370	Fisk (QSsecpois) ⁸³
Benso(a)pyren	5	Kräftdjur och blötdjur (QShhfood)
Dikofol	33	Fisk; helkropp (QSsecpois)
PFOS	9,1	Fisk, fiskmuskel (QShhfood)
Dioxiner och dioxinlika föreningar	0,0065 TEQ	Fisk, kräftdjur och blötdjur (QShhfood)
HBCDD	167	Fisk; helkropp (QSsecpois)
Heptaklor och heptakloreoxid	0,0067	Fisk, fiskmuskel (QShhfood)

Naturhistoriska riksmuseet har nyligen undersökt metallhalter i fisklever, muskel och helkropp parallellt, för abborre från sex sjöar (Faxneld et al 2015a). För **kvikksilver** var helkroppskoncentrationen signifikant korrelerad med muskelkoncentrationen och gränsvärdet i föreskrifterna (**20 µg/kg våtvikt, men avser helkropp**) motsvarar **21 µg/kg våtvikt för muskel** (det som

⁸² QShh och QSsecpois hamnar, efter avrundning, på samma nivå

⁸³ Värdet för QShh är visserligen lägre egentligen men detta bedöms som ej tillförlitligt

normalt analyseras), dvs det är i stort sett ingen skillnad mellan dessa två värden utan man kan med hög säkerhet utgå ifrån halter uppmätta i muskel vid utvärdering mot gränsvärdet.

Andra omräkningar

I tabell 9 specificeras vilket av de två värdena QShhfood och QSsecpois som avses för respektive gränsvärde. Detta har inte bara betydelse för vilken vävnad som bör utvärderas utan även för val av trofinivå och art. Vid utvärdering mot QSsecpois är det högre trofinivåer som avses. För utvärdering mot QShhfood är det snarare humankonsumtionsfisk som avses, både med avseende på art och storlek (dvs i hög grad relaterat till ålder).

Biota trofinivå 4 för fisk bör användas. Om annan trofisk nivå analyserats bör resultaten räknas om till den nivån. Sådana omräkningar kan visserligen införa en del osäkerheter men att basera en klassificering på en annan trofisk nivå än den som avses (t ex mört) kan också ge en felaktig bild. Marina näringsvävar vara längre än limniska. Därför är det bra om trofinivån kontrolleras (görs genom isotopanalys).

Utöver normalisering mot trofinivå anger EU (2014c) att uppmätta halter bör omräknas utifrån lipidhalt, i de fall då ämnet i huvudsak ackumuleras i fettrika vävnader. I flera fall har också gränsvärdena i direktivet om prioriterade områden baserats på toxicitetsdata som räknats om så att de normaliserats till 5%. Därutöver behöver data uttryckta som torrsvikt räknas om till våtsvikt. För mer vägledning kring datahanteringen, se EU (2014c), kap 6.

Tidsperiod

Vid årlig övervakning genereras under en sexårscykel data från sex år och man kan enligt EU (2014c) antingen utgå ifrån medelvärden baserade på alla sex åren eller så räknas ett medelvärde per år fram. I det sistnämnda fallet gör man således en klassificering varje år, i det förstnämnda görs en klassificering under hela sexårscykeln. Detta förstnämnda förfarande stämmer bäst överens med hur klassificeringen i normalfallet går till vid vattenmyndigheterna, dvs att klassificering görs en gång per förvaltningscykel. Det är dock osannolikt att göra denna klassificering precis i slutet av förvaltningscykeln, pga den tidplanering som behöver finnas. Därför är det rimligare att basera statusklassificeringen (som görs år 4 i cykeln) på data för de tre första åren i aktuell förvaltningscykel. En viss mellanårsvariation går då förlorad men svaret blir mer aktuellt än om man baserar klassificeringen på de senaste 6 årens mätningar.

Något äldre data kan också vara användbara, i den mån det inte finns skäl att anta att halterna har ändrats nämnvärt sedan analyserna gjordes, eller om det går att extrapolera värden från tidigare år och uppskatta halter under

innevarande. Lämpligheten i analysen bör dock kunna påvisas på något sätt (t ex genom redovisning av trender för ämnet på andra platser och en analys av vilken påverkan som förekommer i området), och osäkerheterna behöver framgå.

När på året proverna är tagna är också viktigt att bedöma, eftersom halter i biota kan variera beroende på årstidsväxlingar, inte bara som en följd av olika exponeringsmönster utan även pga organismens livcykel. Man brukar dock t ex undvika att ta biota-prover under reproduktionsperioden. Man behöver också ha en uppfattning om kinetiken för ämnet i den aktuella organismen. Vissa ämnen utsöndras relativt fort då exponering upphör, medan andra förekommer i mer stabila halter. Eftersom biotadata även är användbara för trendanalys (och i själva verket oftast analyseras biota med syfte att ligga till grund för en trendanalys) tas proverna ofta under ungefär samma tid på året, för att undvika störning pga årstidsväxlingar.,

Statistisk analys

Till skillnad från gränsvärden för vatten (uttrycks antingen som medelvärden eller maximalt uppmätt halt) anger inte gränsvärdena för biota (eller sediment) om man, vid tillgång till flera mätvärden, bör utvärdera t ex medel eller medianvärden. Användning av T-fördelningen kräver att replikaten är normalfördelade kring det sanna medelvärdet. Om detta inte är fallet kan en transformering av data vara nödvändig. Detta gäller särskilt mätvärden från biota, som tenderar att vara log-normal fördelade. I den vägledning som tagits fram på området (EU 2014c) anges att det mest lämpliga sättet att utvärdera biota data är genom att jämföra antilog hos medelvärdet för log transformerade data. Detta eftersom halter i biota ofta uppvisar log-normalfördelning. Varje enskilt värde som ingår i analysen kan antingen baseras på uppmätt halt i en individ eller på ett poolat prov (dvs som består av flera individer som analyseras i ett blandningsprov).

Expertbedömning av status utifrån data för andra matriser

I första hand ska man vid statusklassificeringen utgå ifrån de matriser för vilka gränsvärden/bedömningsgrunder anges i föreskrifterna (i synnerhet biota i de fall sådana värden anges).

Det är dock inte alltid möjligt att göra detta, då det kanske bara finns data för annan matris, eller annan typ av biota. Ett exempel på den senare situationen är att tillgång till data för kräftdjur och blötdjur troligen är låg för vissa områden, pga avsaknad av etablerade övervakningsprogram. Dessutom är det blötdjur som ingår i miljögiftsövervakningen, blåmussla (*Mytilus edulis*), inte praktiskt/ekonomiskt möjligt att analysera i vissa områden.

Blåmusslan finns längs med hela den Svenska västkusten, i södra Östersjön och längst med östersjökusten upp till norra kvarken. Storleken på musslorna minskar dock med minskande salthalt och de är därför minst i norra Östersjön. I Bottenviken är salthalten alltför låg för blåmusslan och i delar av Bottenhavet är den både liten och förekommer i små mängder, vilket försvårar och fördröjar insamling⁸⁴ (Gustafsson et al 2009).

I dessa sammanhang är det tillåtet att genom expertbedömning bedöma vilken status som råder utifrån annan matris eller biotataxon, men det är då viktigt att utgå från bedömningsgrunderna eller gränsvärdena i föreskrifterna. Med detta menas att värdena man utgår ifrån för alternativa matriser också ska vara effektbaserade och ungefär eller åtminstone minst samma skyddsnivå ska eftersträvas.

De bedömningsgrunder som ingår i Kust och Hav (NV 4914) är t ex inte baserade på en bedömning av effekter utan snarare statistiskt tillstånd (dvs övervakningsdata). Sådana värden är därför inte lämpliga att utgå ifrån när man expertbedömer status med avseende på miljögifter.

Notera också att det kan finnas andra effektbaserade gränsvärden och bedömningsgrunder men som ändå inte nödvändigtvis uppfyller krav på att minst samma skyddsnivå uppnås, eller som tvärtom är mer konservativa än vad som kan anses realistiskt att beakta inom vattenförvaltningen.

Inom livsmedelstiftningen finns gränsvärden uttryckta för kvicksilver, bly, kadmium, PCB, dioxiner och dioxinlika PCBer samt PAH (benso(a)pyren och summan av benso(a)pyren, bens(a)antracen, benso(b)fluoranten och

⁸⁴ Som ersättningsmatris för blåmussla har skorv föreslagits, men jämförande studier mellan de två arterna skulle behövas (Gustavsson 2010).

krysen). Dessa uttrycks som maximala halter i livsmedel såsom vildfångad fisk. För kvicksilver finns t e x ett sådant livsmedelsbaserat värde om 0,5 mg/kg våtvikt för fisk (1,0 mg/kg för vissa arter); och för benso(a)pyren 5,0 µg/kg i musslor (medan värdet för de fyra PAHerna är 30 µg/kg)⁸⁵. Dessa livsmedelsbaserade gränsvärden är av hög relevans inom havsmiljöförvaltningens klassificeringar (med avseende på deskriptor 9) och för icke dioxinlika PCB:er ingår livsmedelsbaserade värden i föreskrifterna (HVMFS 2013:19) dvs kan behöva beaktas vid ekologisk statusklassning inom vattenförvaltningen. Några av dessa värden har dessutom införts som övergripande gränsvärden i bilaga 6 till föreskrifterna (benso(a)pyren, dioxiner och dioxinlika PCBer och fluoranten). Övriga livsmedelsvärden kan ge en uppfattning om risk för human hälsa men är inte nödvändigtvis tillräckligt skyddande.

I EC (2011) finns omräkningsformler för att räkna från en matris till en annan. Notera dock att det kan vara olämpligt att använda sig av omräknade värden ”rakt av”, i synnerhet om uppmätta halter ligger nära dessa. Men vid betydande överskridanden kan det vara rimligt att bedöma status som ej god eller måttlig även utifrån enbart omräknade värden. Tillvägagångssättet bör dock dokumenteras noggrant. I detta sammanhang kan särskilt nämnas att det sällan är lämpligt att basera en klassificering på vattendata när det inte finns några värden i föreskrifterna för vatten. Vattenvärden saknas endast för några få substanser, och dessa är ämnen som ackumuleras i sediment eller biota. Dessa ska således dessutom även trendövervakas i dessa matriser.

⁸⁵ Värdet för Benso(a)pyren är samma som det gränsvärde som ingår i direktivet om prioriterade ämnen och således även HVMFS 2013:19.

Referenser

Batty J, Green H, Lehman M and A Duffek. 2012. CMEP Case studies on statistical methods for assessing compliance. Final draft.

Booij K, Robinson CD, Burgess RM, Mayerd P, Roberts CA, Ahrens L, Allan IJ, Brant J, Jones L, Kraus UR, Larsen MM, Lepom P, Petersen J, Pröfrock D, Roose P, Schäfer S, Smedesp F, Tixier C, Vorkamp K, Whitehouse P. 2016. Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50 (1), pp 3–17

Carroll J et al., 1979, Influences of hardness constituents on the acute toxicity of cadmium to brook trout (*Salvelinus fontinalis*), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **22**, 575-581.

Danielsson S, Faxneld S, Nyberg E, Vasileiou M, Bignert A. 2014 Contaminants in fish from potentially polluted sites along the Swedish coast with the national monitoring programme as reference. Naturhistoriska Riksmuseet. Report nr 8:2014.

EC (European Communities) 2003. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document n.o 3 Analysis of Pressures and Impacts. ISBN 92-894-5123-8

EC (European Communities) 2005. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 13 Overall approach to the classification of ecological status and ecological potential. ISBN 92-894-6968-4

EC (European Communities) 2009. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 19 Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive. Technical report 2009 – 025. ISBN 978-92-79-11297-3

EC (European Communities) 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 27 Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical report 2011 – 055. ISBN 978-92-79-16228-2

EC (European Communities) 2012. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 28. Technical guidance on the preparation of an inventory of emissions, discharges and losses of priority and priority hazardous substances. Technical report 2012 – 058. ISBN 978-92-79-23823-9

EC (European Communities) 2009. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 21. Guidance for reporting under the Water Framework Directive. Technical report 2009 – 029. ISBN 978-92-79-11372-7

EU (European Union) 2010. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 25. On chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. Technical report 2010 – 041. ISBN 978-92-79-16224-4.

EU (European Union) 2014a. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 33. On analytical methods for biota

monitoring under the Water Framework Directive. Technical report 2014 – 084. ISBN 978-92-79-44679-5.

EU (European Union) 2014b. Technical report on aquatic effect based monitoring tools. Technical report 2014 – 077. Main report: ISBN 978-92-79-35787-9. Annex: 978-92-79-35788-6

EU (European Union) 2014c. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 32. On biota monitoring (the implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive. Technical report 2014 – 083. ISBN 978-92-79-44634-4.

Faxneld S, Danielsson S, Nyberg E. 2014. Distribution of PFAS in liver and muscle of herring, perch, cod, eelpout, arctic char, and pike from limnic and marine environments in Sweden. Naturhistoriska Riksmuseet. Report nr 9:2014.

Faxneld S, Danielsson S, Nyberg E, Bignert A. 2015a. Conversion factors for metals between liver, muscle and wholebody in perch. Naturhistoriska riksmuseet. Report nr 1:2015.

Faxneld S, Danielsson S, Nyberg E, Bignert A. 2015b. Conversion factors for heavy metals and PFOS for fish muscle, liver, and whole body. Poster presenterad vid SETAC Barcelona, 2015.

Gustavsson N. 2010. Uppföljning av oljeutsläpp till sjöss. Utredning av alternativ matris till blåmussla. Rapport nr 3:2010. Naturhistoriska Riksmuseet

Helsel 2005. Nondetects and Data Analysis: Statistics for Censored Environmental Data.

Köhler S. 2014. Faktorer som styr skillnader mellan totalhalter och lösta halter metaller i ett antal svenska ytvatten. Rapport 2012:21. Institutionen för vatten och miljö, SLU.

Reichenberg F, Smedes F, Jönsson J-Å and Mayer P. 2008. Determining the chemical activity of hydrophobic organic compounds in soil using polymer coated vials. Chemistry Central Journal 2008, 2:8; doi:10.1186/1752-153X-2-8

Smith KS, Balistrieri LS, Todd AS. 2015. Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems. Applied Geochemistry 57 (2015) 55–72

Verbost PM et al., 1989, The Movement of Cadmium Through Freshwater Trout Branchial Epithelium and its Interference with Calcium Transport, Journal of Experimental Biology, 145, 185-197.

Wallman & Andersson 2009. Tungmetallanalys – Jämförelse av ICP-MS-resultat från ofiltrerade, konserverade prov och filtrerade prov. Geokemiska analyslaboratoriet, Institutionen för Vatten och Miljö, SLU Uppsala

BILAGA 1

T-test för att bedöma osäkerhet hos medelvärde

Genom att använda statistiska metoder som bygger på sannolikhetsfördelningar (t.ex T-test) kan man välja vilken sannolikheten att ha fel vi accepterar åt ena hållet (Typ-I fel). Risken för det motsatta felet (Typ-II) är däremot oftast okänd (men går att beräkna). I enlighet med försiktighetsprincipen är det mest lämpligt att lägga upp testet så att den kända risken (Typ-I fel) är samma som ”risken för miljön”.

Figur 6 visar principen för ett T-test, vilket är en enkel metod att beräkna sannolikheten att det sanna medelvärdet ligger på rätt sida av gränsvärdet. Om det beräknade medelvärdet är över gränsvärdet eller bedömningsgrunden vet vi att sannolikheten för ett överskridande alltid är över 50% (Figur 7)⁸⁶. Då behövs inget statistiskt test.

Om det beräknade medelvärdet istället är under gränsvärdet kan man få en uppfattning om hur stor risken är att detta, p.g.a slumpen, är felaktigt (Figur 7 C och D).

Utifrån mätdata kan den skattade standardavvikelsen (s) beräknas enligt Ekvation 1, eller i Excel med inmatningen ”=STDAV.S(OMRÅDE)”.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_{medel}-X_i)^2}{n-1}} \quad \text{Ekvation 1}$$

⁸⁶ Hur stor sannolikheten för Typ-I fel (α), dvs att ett beräknat medelvärde är högre än gränsvärdet trots att ett ”korrekt medelvärde” egentligen inte skulle gjort det, skall vara beror på acceptansen för att ha fel. Inom forskning anses det ofta acceptabelt med Typ-I fel en gång på 20, alltså 5% ($\alpha=0,05$). Slentrianmässigt förs denna sannolikhet ofta över på andra områden, som miljöförvaltning. Det finns dock ingen saklig grund för att gränsen skall sättas till just denna nivå. Istället bör en avvägning göras baserat på vilka risker och kostnader de två typerna av fel (Typ-I och Typ-II) för med sig för samhället, hur stor mätosäkerheten/variationen är, vad varje mätning kostar mm.

	A	B	C	D	E
1					
2		Konc.			
3		10,57		=STDAV.S(B3:B12)	
4		11,72			
5		13,23			
6		12,64			
7		6,54			
8		11,93			
9		11,40			
10		11,47			
11		15,13			
12		11,77			
13					

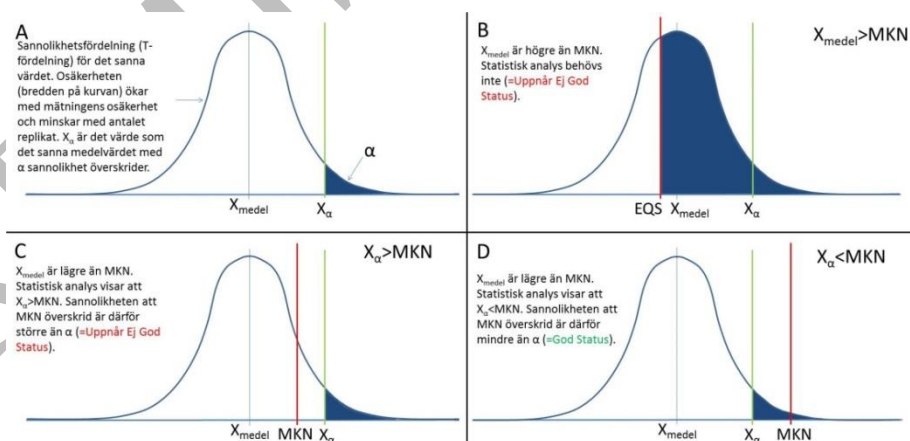
Figur 6. Framtagande av skattad standardavvikelse (s) i Excel.

En sannolik (utifrån α) övre gräns för det sanna medelvärdet (X_α , Figur 1) kan sedan skattas med hjälp av T-fördelningen. Detta kan göras utifrån Ekvation 2 där X_{medel} är medelvärdet utav mätvärden, t_α är ett tabulerat värde utifrån T-fördelningen, s är den skattade standardavvikelsen, och n är antalet replikat.

$$X_\alpha = X_{medel} + t_\alpha \times s/\sqrt{n} \quad \text{Ekvation 2}$$

Alternativt kan X_α beräknas i Excel med inmatningen ”= $X_{medel} + \text{TINV}(\alpha; n - 1) \times s / \text{ROT}(n)$ ”

Figur 7. A, T-fördelningen visar en sannlikhetsfördelning för medelvärdets avvikelse från det skattade medelvärdet (X_{medel}). B, Om X_{medel} är över gränsvärdet (här kallat miljökvalitetsnormen (MKN)) behövs inget statistiskt test eftersom risken att gränsvärdet överträds alltid är över 50%. C, X_{medel} är under MKN, men risken att det sanna värdet överskrider gränsvärdet är högre än den acceptabla risken (α). D, X_{medel} är under MKN, och risken att det sanna värdet överskrider gränsvärdet är lägre än den acceptabla risken (α).

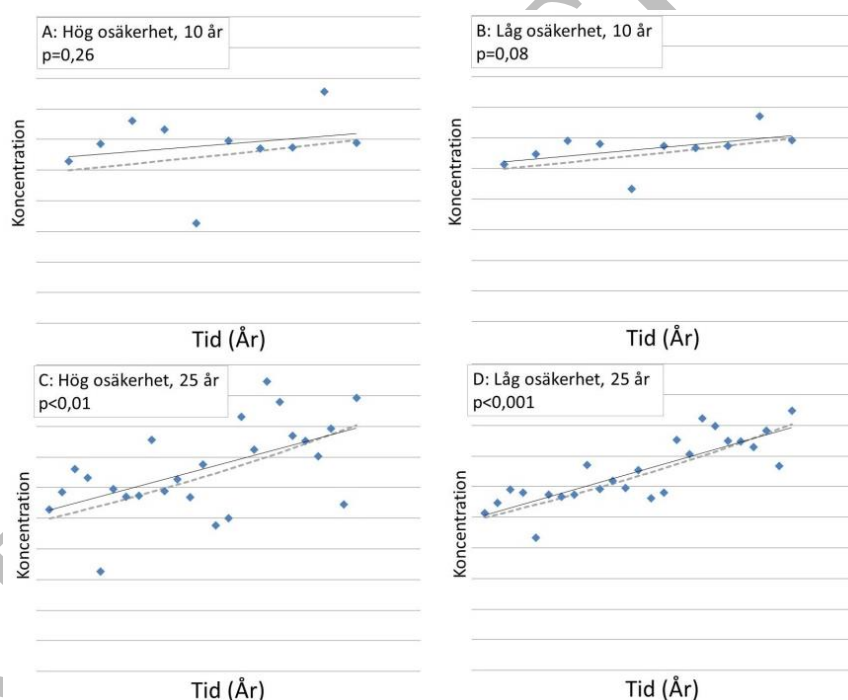


BILAGA 2

Bedömning av trend

Även om trenden inte ingår i statusklassificeringen behöver vattenmyndigheterna övervaka och utvärdera trenden hos ackumulerande ämnen, i sediment eller biota. Huruvida det förekommer en trend eller inte kan undersökas genom att bedöma lutningen på trendlinjen. Om halten i miljön är oförändrad förväntas lutningen på tidstrenden vara nära noll. På grund av osäkerhet i mätningarna och variationer i miljön kan dock lutningen avvika betydligt från noll även om det inte finns någon faktisk tidstrend, eller ligga nära noll även då det finns en tidstrend.

Risken för felaktiga resultat ökar då osäkerheten i mätningen är högre samt då tidsserien är kortare (Figur 8). Precis som då mätvärden jämförs med ett gränsvärde så måste man på förhand bestämma vilken risk att ha fel (åt båda håll) som man accepterar.

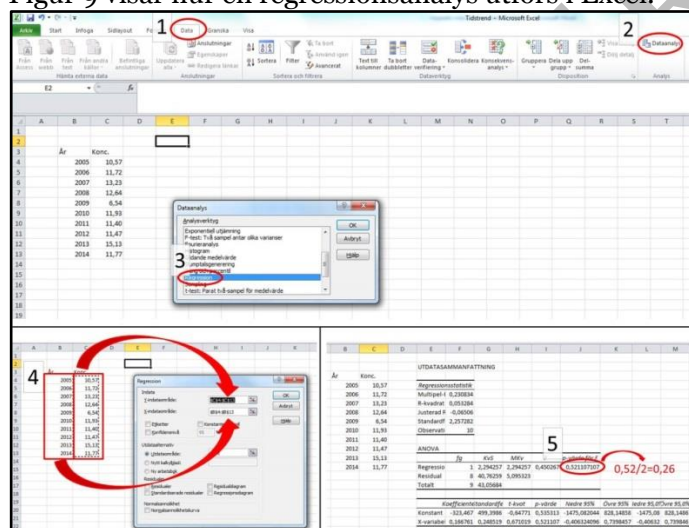


Figur 8. Den streckade linjen visar den verkliga tidstrenden (2% årlig ökning). De blå prickarna visar observationer och det heldragna linjerna visar skattade tidstrender. I A och B används tidsserier på 10 år. I C och D används 25 år, varav de första 10 år samma som i A och B. Alla observationer bygger på samma slumpade data, men med högre osäkerhet i figurerna till vänster. Med längre tidsserier och mindre osäkerhet ökar sannolikheten att upptäcka en faktisk tidstrend. Den observerade tidsserien i A är inte större än att den förväntas uppstå av slumpen i 26% av fallen ($p=0,26$) då det inte finns någon faktisk förändring över tid. Den observerade tidsserien i D förväntas uppträda mindre än en gång på tusen ($p<0,001$).

För negativa tidstrender behöver inget test utföras eftersom det då är osannolikt att det finns en egentlig positiv tidstrend ($p > 0,5$). För positiva tidstrender måste det däremot testas hur stor sannolikheten är att en lika stark tidstrend uppstår av slumpen. Om denna sannolikhet (p) är lägre än den acceptabla (α) bedöms halten som ökande över tid. Vad α sätts till beror på vilka risker och kostnader de två typerna av fel (Typ-I och Typ-II) för med sig för samhället, hur stor mätosäkerheten/variationen är, vad varje mätning kostar mm.

En enkel statistisk analys av lutningen kan göras i Excel för att få fram p-värden för tidsserier med en positiv tidstrend. Detta görs med hjälp av en regressionsanalys, vilket kräver att tillägget "Analysis ToolPak" är aktiverat. Eftersom det bara är intressant med avvikelser åt ena hållet (positiva tidstrender) så skall en ensidig analys göras. I vissa statistikprogram går det att välja om det skall vara en en- eller tvåsidig analys. I Excel utförs dock alltid tvåsidiga analyser, vilket innebär att det resulterande p-värdet måste delas med två för att vara rättvisande.

Figur 9 visar hur en regressionsanalys utförs i Excel.



Figur 9. Analys av tidstrend i Excel. Data grupperas i två kolumner (tid, koncentration). Under fliken "Data" väljs "Dataanalys" följt av "Regression". Tid och koncentration markeras för Y- respektive X-indataområde. Av resulterande utdata är det "p-värde för F" som är intressant. Detta värde delas med två för att få ett resultat för en ensidig analys.

BILAGA 3

Motsvarande tabell som tabell 2 i huvudtexten men där även vattenkemidata utanför kritiska valideringsintervall ingår i analysen. Skillnaderna uppstår främst för de lägre percentilvärdena. Detta beror på att Bio-met i hög grad beräknar att biotillgängligheten blir hög om just de kritiska valideringsgränserna överskrids.

Percentil	Koppar (biotillgängligt värde: 0,5 µg/l)		Nickel (biotillgängligt värde: 4 µg/l)		Zink (biotillgängligt värde: 5,5 µg/l)	
	Vattendrag (n=20 482)	Sjöar (n=9504)	Vattendrag (n=20 482)	Sjöar (n=9504)	Vattendrag (n=20 482)	Sjöar (n=9504)
5	0,5 (100%)	0,5 (100%)	8,8 (45%)	9,3 (43%)	7,4 (74%)	8,1 (67%)
10	2,3 (21%)	0,5 (100%)	10 (39%)	11 (35%)	9,5 (57%)	11 (51%)
25	7,2 (6,9%)	5,0 (10%)	13 (31%)	15 (26%)	15 (37%)	15 (36%)
50	13 (3,8%)	11 (4,6%)	19 (21%)	19 (21%)	22 (25%)	23 (24%)
75	21 (2,4%)	18 (2,7%)	23 (17%)	24 (17%)	30 (18%)	32 (17%)
90	31 (1,6%)	28 (1,8%)	29 (14%)	31 (13%)	41 (13%)	47 (12%)
95	37 (1,4%)	35 (1,4%)	31 (13%)	37 (11%)	54 (10%)	68 (8,1%)

BILAGA 4

Stöd vid expertbedömning av biotillgänglig metallhalt, i de fall då värden på vattenkemin saknas eller är mindre säkra kan utgöras av t ex alkalitetsdata för att uppskatta kalciumhalter (vilket är en parameter som ska matas in i Bio-met), se fig 10.

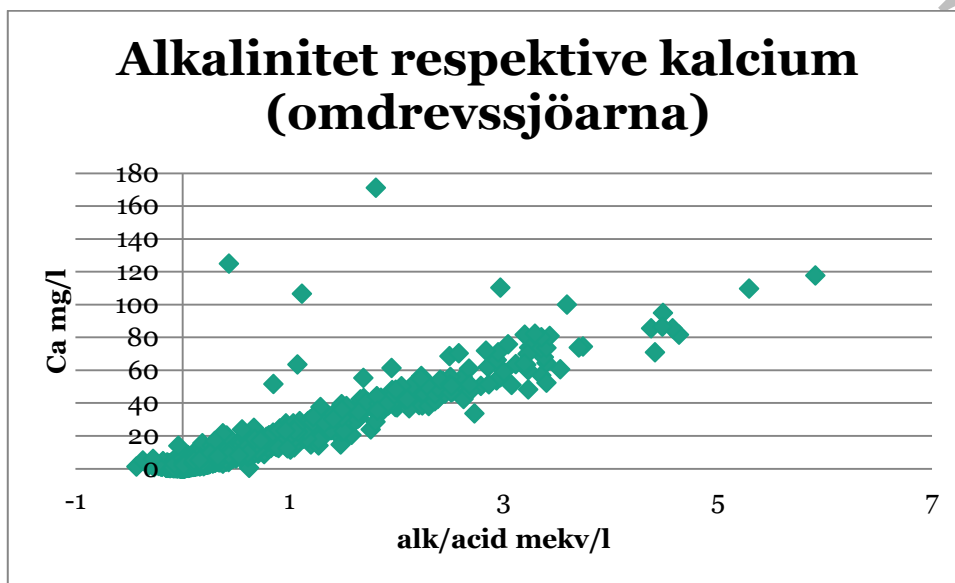


Fig 10. Ungefärlig kalciumhalt går för det mesta att uppskatta utifrån alkaliteten. Diagrammet visas data för omdrevssjöarna (data från åren 2007-2012; n=5083).

På motsvarande sätt kan man uppskatta TOC (och indirekt DOC) via t ex absorbans, se fig 11.

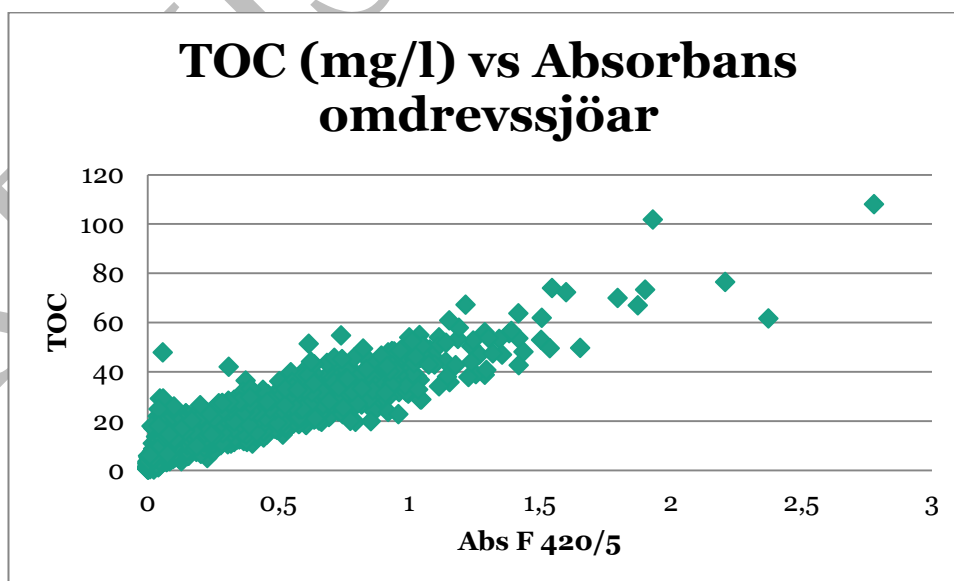


Fig 11. TOC vs absorbans för omdrevssjöarna

Om mätdata helt saknas, kan man utifrån vattenförekomstens typning bilda sig en ungefärlig uppfattning om de viktigaste vattenkemiska förhållandena för att kunna uppskatta ungefärlig biotillgänglighet. Enligt föreskrifterna indikerar färgtal >30mg Pt/l att förhållandena är ”humösa”. Såsom framgår av figur 11 minskar t ex den biotillgängliga fraktionen koppar med utifrån AbsF uppskattad humushalt.

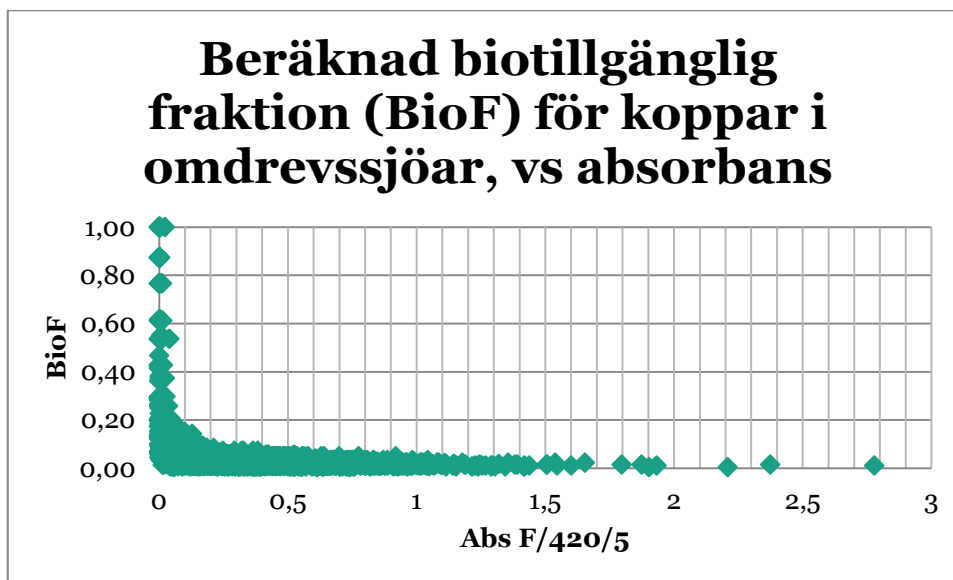


Fig 11a. Absorbans⁸⁷, vs biotillgänglig fraktion

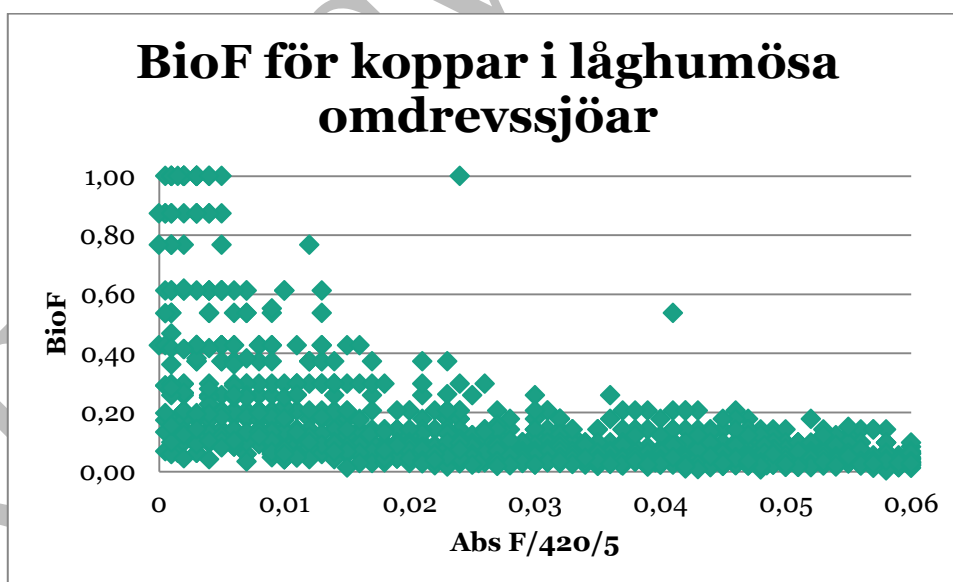


Fig 11b. Absorbans vs biotillgänglig fraktion för låghumösa omdrevssjöar

Om man snävar in materialet och enbart har med låghumösa omdrevssjöar (då absorbans är som högst 0,06) är det dock tydligt att den biotillgängliga

⁸⁷ absorbans mätt på filtrerat prov vid 420 nm (per 5 cm kuvett)

fraktionen varierar mellan sjöarna, se figur 11b. För humösa sjöar kan man därför, vid frånvaro av data för stödparametrarna, anta att biotillgänglig fraktion t ex är lägre än 20% för koppar, och vid höga humushalter är andelen biotillgänglig koppar ännu lägre än så. För låghumösa sjöar är det däremot väldigt varierande andel biotillgänglig koppar, och förutom humus (DOC) kan man utgå ifrån att även andra faktorer (kalcium, pH) inverkar på BioF. Här kan därför en konservativ bedömning vara motiverad, dvs att man utgår ifrån en hög andel biotillgänglig metall, och tillämpar antingen värdet i föreskriften rakt av eller 5 percentilen i tabell 2. För att minska osäkerheten i bedömningen behöver metallhalter och vattenkemiska parametrar mätas.

REMISSVERSION