

Örebro 2004-10-01

Till Samhällsbyggnadskontoret
Mats Nebaeus
Umeå Kommun

**Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark
Umeå kommun 2004**

DRAFT

Fem provtagningsstationer förläggs från jordtipp i Ersmark enligt karta från Miljökontoret. Från dessa fem stationer är SPMD prover samt en blank analyserade på PCB (79 isomerer), PAHs, OCPs och toxicitet (Microtox, Daphnia och algtest) av lipofilt extrakt samt även tungmetaller i (>10 som finns kalibrerade) som är provtagna med DGT. Exposmeter AB ombesörjer provtagningen. Provtagningen sker under cirka tjugofyra dagar med start 24/06/2004.

Provtagning metoder

För mätning av PCB, Mikrotox, Daphnia och Alg testerna såväl som metallerna användes integrerande provtagningstekniker som går under namnen SPMD (semipermeable membrane devices) och DGT (diffusive gradients in thin films). Båda dessa tekniker provtar under cirka tre veckor den lösta fraktionen av substanser i vattnet. Provtagningen sker helt passivt genom diffusion in i provtagaren, varefter den lösta koncentrationen av respektive substans i vattnet kan beräknas eller estimeras. Teknikerna har använts vid ett flertal undersökningar i Sverige och utomlands. Den vetenskapliga bakgrunden är mycket väl dokumenterad i internationella vetenskapliga tidskrifter.

Kort presentation av de integrerande, passiva provtagningsmetoderna

Inom yrkeshygieniska mätningar är det välbekant med passiv integrerande provtagningar (så kallade dosimetrar). De provtagningsmetoder som vi föreslår används på samma sätt eftersom risken för effekter på organismer framför allt uppstår vid långvarig exponering eller vid pulsartade utsläpp. Ett tidsvägt medelvärde (TWA, time weighted average) på den primärt biotillgängliga koncentrationen av substanser i vattnet är därför synnerligen relevant att undersöka. Med dessa metoder kan man beräkna den tidsvägda medelvärdeskonzentrationen av lipofila substanser och labila metaller i vattnet. Man kan dessutom erhålla motsvarande värden på toxiciteten, varvid V_{tox} (volym av extrakt som orsakar toxicitet, EC50) per dag anges. Vid provtagningen så förkoncentreras substanserna i provtagaren, varvid ett membran (som väger 5 gram) representerar flera hundra liter

vatten. Detta koncentrat används därefter för både kemiska analyser och (för SPMD) till toxicitetstester.

Denna kombination av kemiska analyser och toxicitetstester från samma provtagningsextrakt, förenklar utvärderingen, eftersom extrapoleringar mellan olika provtagningsmatriser (slam, sediment, vatten, organismer) inte behöver göras. Normalt erhålles ett detekterat toxicitetsvärde vid undersökningarna eftersom proverna är koncentrerade. Detta värde kan sedan utvärderas gentemot andra typer av vatten för att beskriva den ökade toxiciteten som uppstått i lakvattnet. Vid andra tester som utförs med enstaka vattenprov erhålles ofta icke detekterade värden. Vid passiv provtagning undviker man dessutom risken att vara på plats och provta vid fel tidpunkt. Många substanser läcker ut från deponier under kortare perioder såsom vid nederbörd, högt grundvatten, eller andra tidpunkter orsakade av aktiviteter inne i deponin. Den föreslagna metoden provtar under cirka tre veckors tid med kontinuerlig provtagning, varvid dessa diskontinuerliga utflöden kommer att innefattas i det slutliga provet. En bättre beskrivning av vattnet erhålles naturligtvis om man genomför flera på varandra följande treveckorsprovtagningar.

Endast den lösta fasen av lipofila substanser och metaller provtas, varför effekter av till exempel ammoniak och andra joner redan vid provtagningsstadiet utesluts från utvärderingen. Detta förenklar framför allt toxicitetsutvärderingen.

Fördelar med passiv, integrerande provtagning:

- Representerar situationen i vattnet under tre veckor medan ett enstaka vattenprov representerar några sekunder.
- Provtar den toxiskt primärt relevanta fraktionen eftersom substanser bundna till partiklar i vattnet normalt inte upptas i organismer.
- Detektionsgränserna för både de kemiska analyserna och toxicitetstesterna är mångfaldigt bättre för passiv provtagning och kan detektera 2-3 tiopotenser lägre värden. Detta medför att utvärderingen av resultat kan göras med reala värden och inte med detektionsgränser.

Metallanalys metodspefifikation

Analys av vattenprov utan föregående uppslutning. Analys har skett enligt EPA-metoder (modifierade) 200.7 (ICP-AES) och 200.8 (ICP-SMS).

Organic analys metodspefifikation

Efter provtagningen förvarades SPMDs i frys vid -20°C. Därefter dialyserades proven, delades i två hälften (för GC/MS analys och för toxicitet) och analyserades därefter på LRGC/MS/MS Ion trap enligt standardmetoder. Flera isotopmärkta standards tillsattes efter dialys och uppdelning i två fraktioner. Dessa ämnen analyserades därefter för att beräkna återfinningsgraden under analysförfarandet samt för intern kalibrering av kvantifieringen.

För analys av PAH som gjordes med HPLC/FLD krävs ingen uppärbetning efter dialysen. För den utökade analysen av resterande PAHs användes en dubbel kiselgelkolonn. För klororganiska pesticider användes deaktiverad kiselgelkolonn och för PCBs används en multi-kiselgelkolonn.

Bioassay

Bioluminescence assay : Microtox

Bioassay with crustacean: Daphnia magna

Toxicitetstesterna utförs på extrakten enligt europeiska standardmetoder. EC50 värdena beräknades med icke-linjär regression och som slutresultat uttrycks toxiciteten i $V_{tox}(50)$ värden som beskriver medeltoxiciteten per dag. Resultaten presenteras som både EC50 and $V_{tox}(50)$. EC50 uttrycks som milliliter av provet per liter av testlösning. Ju lägre EC50 desto högre är toxiciteten. V_{tox} beräkningarna gör att man kan jämföra resultat från SPMD provtagningar med olika antal dagars exponering, vid olika platser och mellan olika projekt.

Metal analysresultat

	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
		µg/L		
Fe	3917	715	115	1821
Al	45	18	15	189
Ba	1.7	0.4	0.2	1.9
Cd	<0.002	0.004	0.005	0.02
Co	3.5	0.3	0.1	0.6
Cr	0.1	0.02	0.0	0.5
Cu	0.06	0.4	0.09	0.9
Mn	20	1.0	10	5.6
Ni	2.6	1.1	0.6	2.5
Pb	0.02	0.03	<0.01	0.1
Zn	1.0	2.5	1.1	6.4

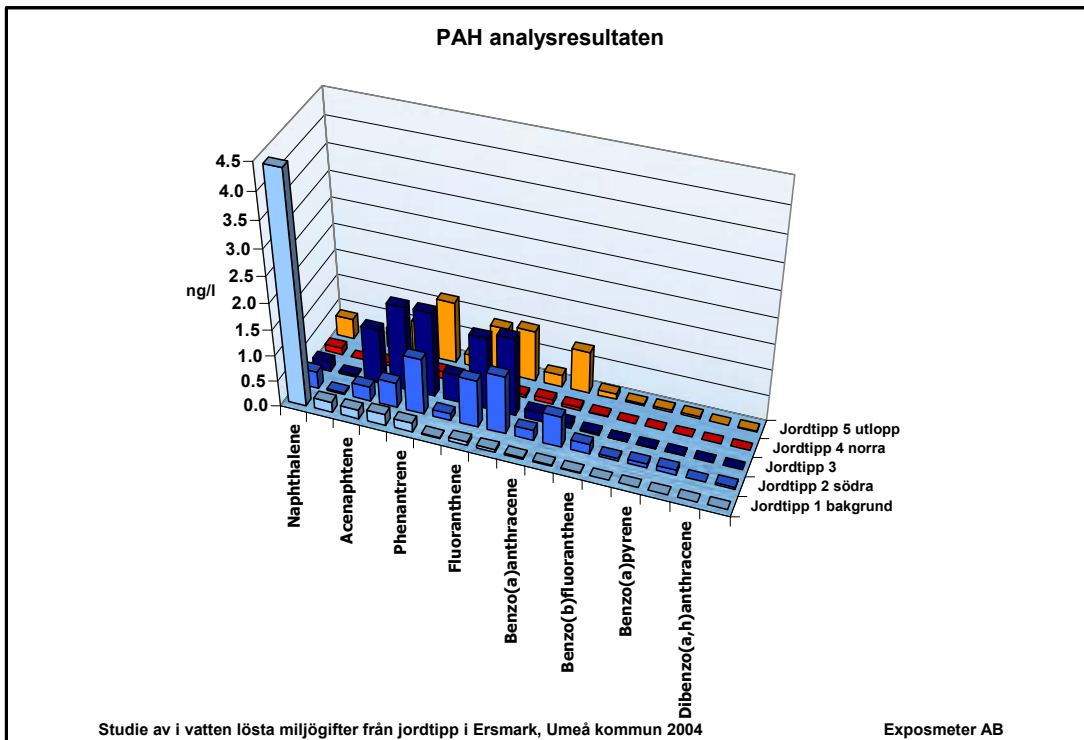
PAH analysresultaten

	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
				ng/l	
Naphthalene	4.4	0.3	0.2	0.1	0.4
Acenaphthylene	0.2	0.03	0.04	<0.02	0.0
Acenaphthene	0.2	0.3	1.1	0.1	0.4
Fluorene	0.2	0.5	1.6	0.1	0.6
Phenanthrene	0.2	1.1	1.6	0.1	1.2
Anthracene	0.02	0.1	0.5	<0.01	0.2
Fluoranthene	0.07	0.9	1.4	0.1	0.9
Pyrene	0.05	1.1	1.5	0.1	1.0
Benzo(a)anthracene	0.03	0.2	0.2	0.1	0.2
Chrysene	0.02	0.6	0.1	0.1	0.8
Benzo(b)fluoranthene	0.01	0.2	0.03	0.02	0.1
Benzo(k)fluoranthene	<0.003	0.0	0.01	<0.004	0.03
Benzo(a)pyrene	<0.003	0.1	0.01	<0.004	0.04
Benzo(g,h,i)perylene	<0.003	0.1	0.01	<0.0075	0.04
Dibenzo(a,h)anthracene	<0.006	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	<0.005	0.04	<0.006	<0.0065	0.02
	5.4	5.6	8.3	0.8	6.0
<i>Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark, Umeå kommun 2004</i>					
<i>Exposmeter AB</i>					

Probable human carcinogen*	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
	ng/l				
Benz(a)anthracene	0.03	0.2	0.2	0.1	0.2
Benz(a)pyrene	<0.003	0.1	0.01	<0.004	0.04
Benzo(b)fluoranthene	0.01	0.2	0.03	0.02	0.1
Benzo(k)fluoranthene	<0.003	0.0	0.01	<0.004	0.03
Chrysene	0.02	0.6	0.1	0.1	0.8
Dibenz(a,h,)anthracene	<0.006	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	<0.005	0.04	<0.006	<0.0065	0.02
SUM	0.06	1.1	0.3	0.2	1.2

* according U.S. Environmental Protection Agency classification

Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark, Umeå kommun 2004 Exposmeter AB



PCBs analysresultaten

	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
	<i>ng/l</i>				
TriCBs					
PCB19	<0.0005	<0.001	0.004	<0.001	<0.002
PCB18	ND	0.003	0.021	0.001	0.001
PCB17	0.001	<0.001	0.005	0.001	0.002
PCB27+24	<0.0005	<0.001	0.001	<0.001	<0.002
PCB16+32	0.001	0.002	0.009	0.001	0.002
PCB26+25	0.001	<0.001	0.003	<0.002	<0.002
PCB28+31	ND	0.010	0.018	0.002	0.003
PCB33	ND	0.005	0.003	<0.0015	0.001
PCB22	ND	0.001	0.003	<0.0015	<0.002
PCB37	<0.001	<0.002	0.001	<0.002	<0.003
TetraCBs					
PCB54	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB53	<0.00055	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB51	<0.00055	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB45	<0.00055	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB46	<0.00055	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB52	ND	0.004	0.010	0.001	0.003
PCB49	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003
PCB48+47	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002
PCB44	ND	0.001	0.005	ND	0.001
PCB42	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB41+64+71+72	0.004	0.006	0.007	<0.002	<0.003
PCB74	<0.0009	0.003	0.002	<0.002	0.003
PCB70	0.002	0.005	0.005	<0.002	<0.003
PCB80+66	0.001	0.002	0.003	<0.002	<0.003
PCB60+56	0.001	0.005	<0.002	<0.002	<0.003
PCB81	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.004
PCB77	<0.002	<0.004	<0.005	<0.004	<0.007
PentaCBs					
PCB104	<0.0006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB95	0.007	0.008	0.010	0.004	0.009
PCB84+89+92	0.003	0.005	0.005	ND	0.005
PCB101	0.010	0.014	0.011	0.009	0.012
PCB99+113	0.002	0.002	0.002	<0.001	<0.002
PCB119	<0.002	<0.004	<0.004	<0.004	<0.007
PCB97	<0.0007	<0.001	<0.002	<0.0015	<0.003
PCB87	0.001	0.003	0.002	<0.0015	<0.003
PCB110	0.006	0.014	0.008	0.003	0.007
PCB123	<0.001	<0.002	<0.003	<0.002	<0.004
PCB118	0.004	0.008	0.004	0.004	0.007
PCB114	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.004
PCB105	<0.001	0.003	<0.003	<0.003	<0.005
PCB126	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005
<i>Studie av i vatten lösta miljögifter i jordtipp från Ersmark, Umeå kommun 2004</i>					
					<i>Exposmeter AB</i>

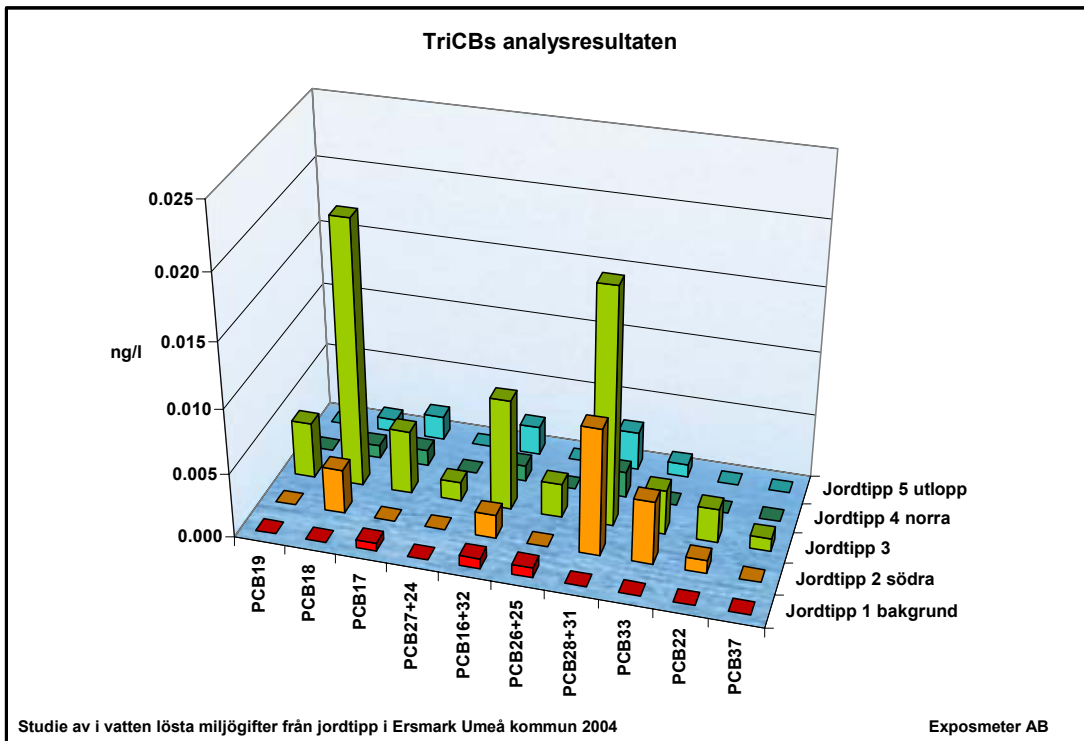
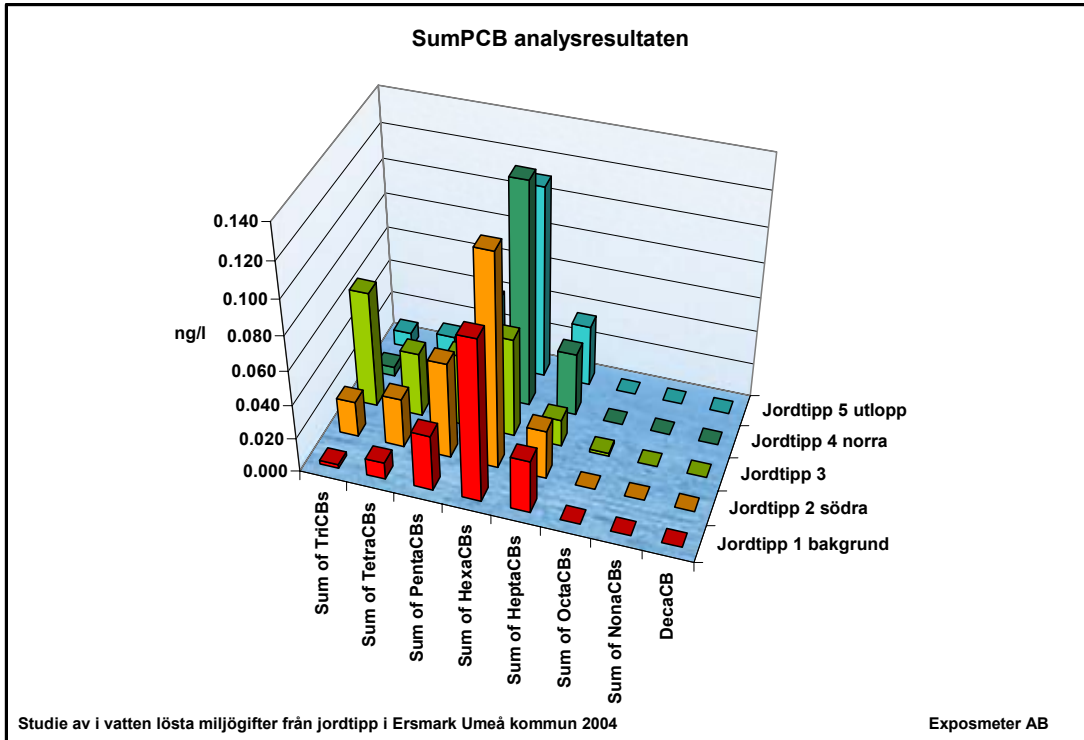
	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
	ng/l				
HexaCBs	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PCB155	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003
PCB148	0.004	0.006	0.004	0.006	0.006
PCB151	0.007	0.009	0.003	0.005	0.009
PCB135+144	0.006	0.007	0.004	0.005	0.006
PCB149	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
PCB153+168	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04
PCB130	0.006	0.01	0.005	0.008	0.008
PCB163+164	0.013	0.012	<0.006	0.018	<0.01
PCB138	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
PCB158	<0.003	0.007	<0.006	0.018	<0.01
PCB128	<0.0008	0.003	0.003	0.003	<0.003
PCB167	<0.001	<0.003	<0.003	<0.00	<0.005
PCB156	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005
PCB157	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005
PCB169	<0.002	<0.0045	<0.005	<0.004	<0.008
HeptaCBs	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PCB188	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003
PCB179	0.003	0.002	<0.002	0.002	0.004
PCB176	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003
PCB178	0.001	<0.002	<0.002	0.002	<0.003
PCB187	0.005	0.005	0.003	0.005	0.006
PCB183	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003
PCB174	0.005	0.005	0.004	0.007	0.008
PCB177	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004
PCB171	0.003	0.002	<0.002	<0.002	<0.003
PCB180	0.005	0.005	0.002	0.008	0.007
PCB191	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005
PCB170	0.003	0.004	0.003	0.006	0.004
PCB189	<0.002	<0.004	<0.004	<0.003	<0.006
OctaCBs	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PCB202	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003
PCB201	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.004
PCB199	<0.0007	<0.001	0.002	<0.0015	<0.002
PCB203+196	<0.0007	<0.001	<0.001	<0.0015	<0.002
PCB194	<0.0008	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003
PCB205	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.009
Nona CBs	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PCB208	<0.0007	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
PCB206	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005
PCB207	<0.001	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005
DecaCBs	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PCB209	<0.002	<0.004	<0.004	<0.004	<0.007

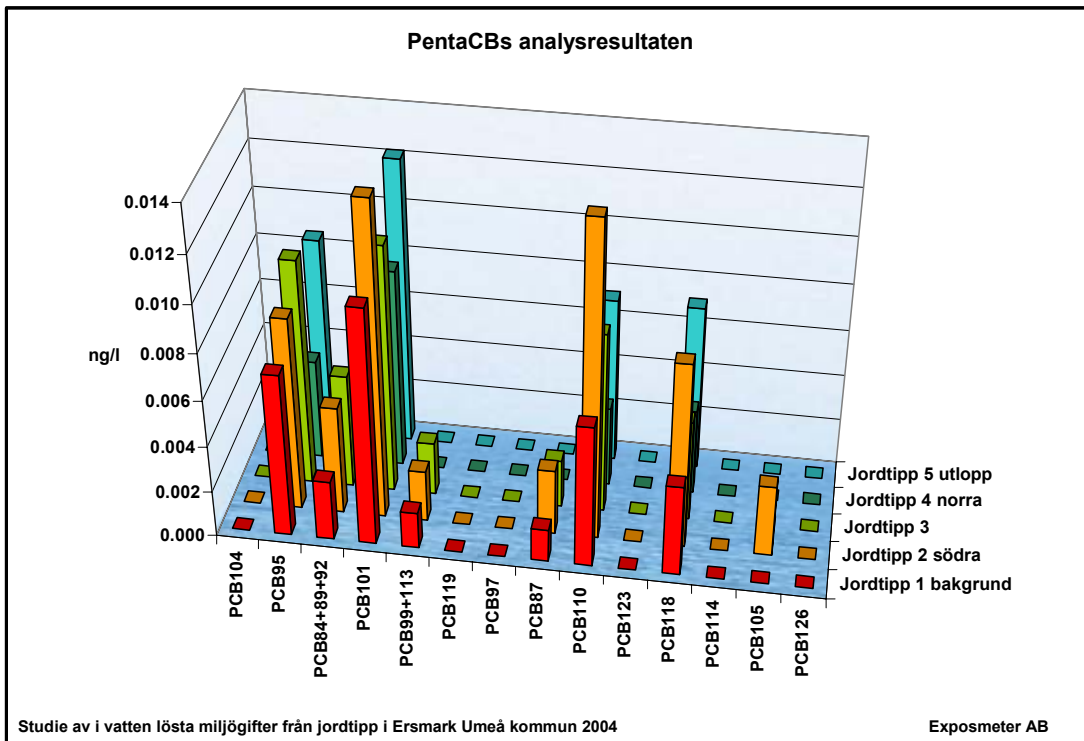
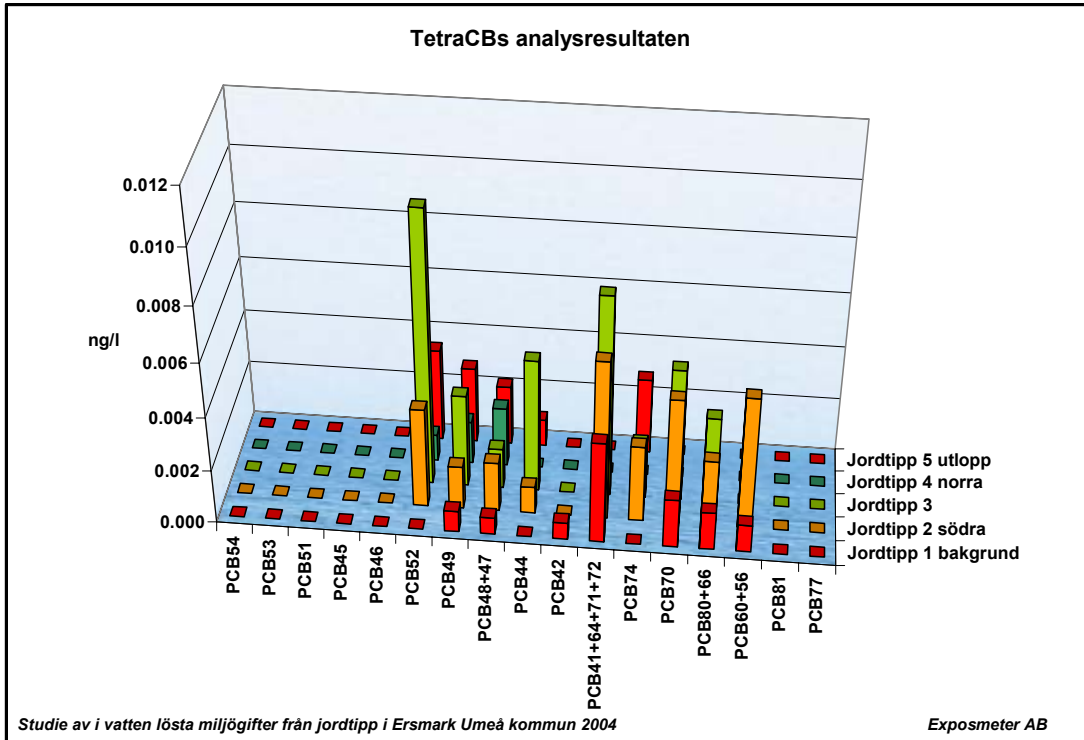
Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark Umeå kommun 2004

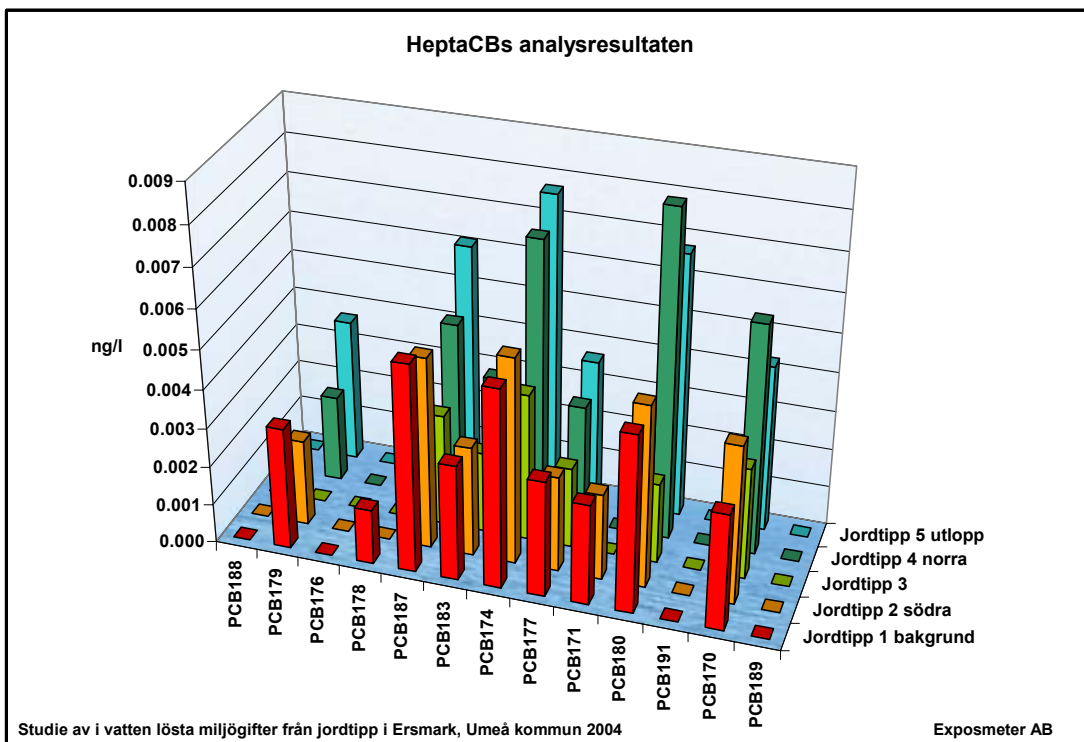
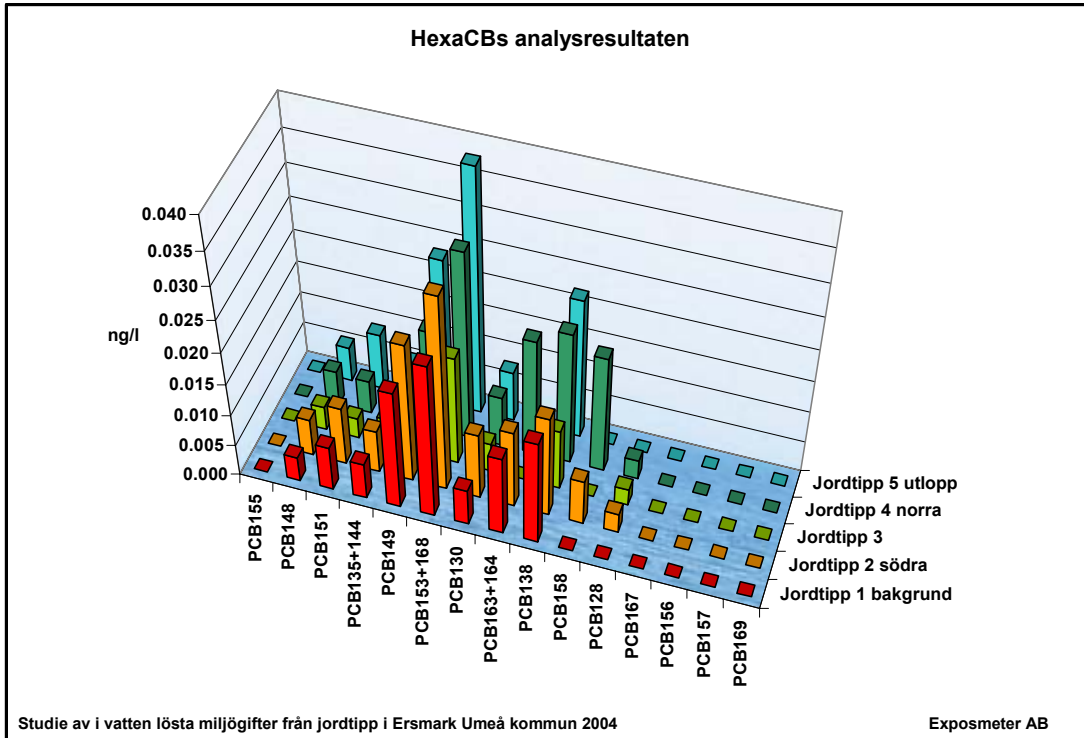
Exposmeter AB

	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
	ng/l				
Sum of TriCBs	0.002	0.02	0.07	0.005	0.009
Sum of TetraCBs	0.01	0.03	0.04	0.005	0.01
Sum of PentaCBs	0.03	0.06	0.04	0.02	0.04
Sum of HexaCBs	0.09	0.1	0.06	0.1	0.1
Sum of HeptaCBs	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04
Sum of OctaCBs	ND	ND	0.002	ND	ND
Sum of NonaCBs	ND	ND	ND	ND	ND
DecaCB	ND	ND	ND	ND	ND
SUM of PCBs	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
<i>Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark, Umeå kommun 2004</i>					
<i>Exposmeter AB</i>					

7PCBs	Jordtipp 1 bakgrund	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
	ng/l				
PCB28+31	ND	0.010	0.018	0.002	0.003
PCB52	ND	0.004	0.010	0.001	0.003
PCB101	0.010	0.014	0.011	0.009	0.012
PCB118	0.004	0.008	0.004	0.004	0.007
PCB153+168	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04
PCB138	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
PCB180	0.005	0.005	0.002	0.008	0.007
<i>Studie av i vatten lösta miljögifter i Djupbäcken, Umeå kommun 2004</i>					
<i>Exposmeter AB</i>					



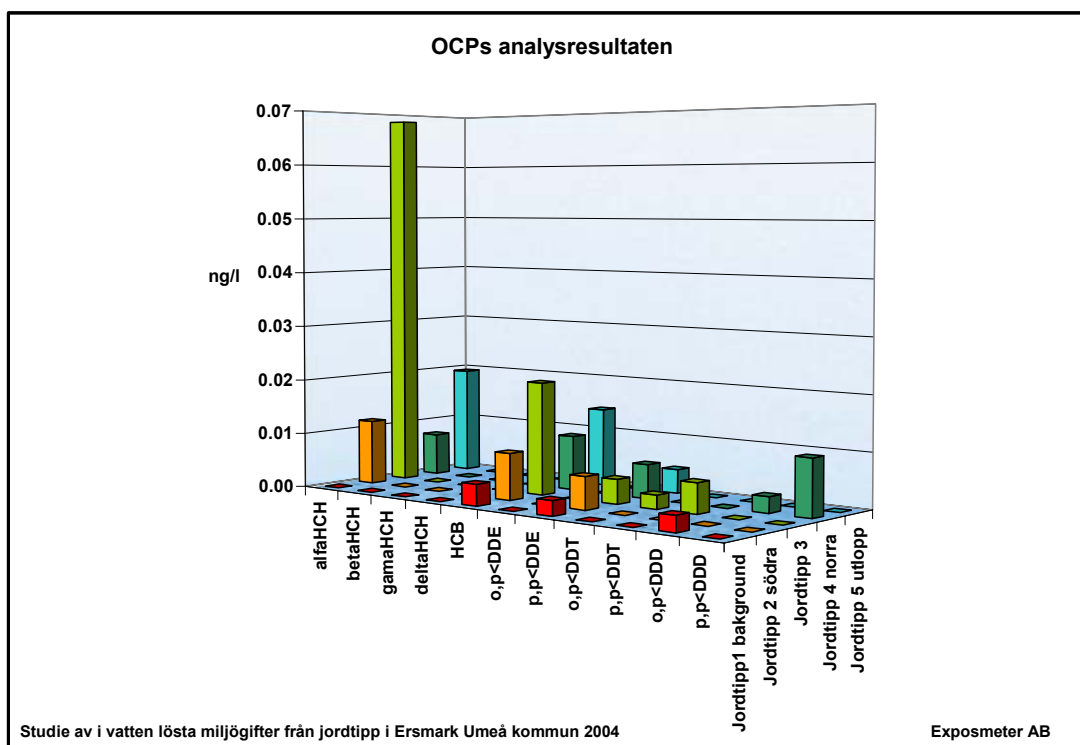




OCPs analysresultaten

	Jordtipp1 bakground	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp 5 utlopp
	<i>ng/l</i>				
alfaHCH	<0.004	0.01	0.07	0.01	0.02
betaHCH	<0.02	<0.02	<0.03	<0.03	<0.04
gamaHCH	ND	ND	ND	ND	ND
deltaHCH	<0.02	<0.03	<0.04	<0.04	<0.05
HCb	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
o,p<DDE	<0.0007	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
p,p<DDE	0.003	0.01	0.004	0.01	0.004
o,p<DDT	<0.001	<0.002	0.003	<0.002	<0.003
p,p<DDT	<0.002	<0.003	0.01	<0.0031	<0.005
o,p<DDD	0.003	<0.003	<0.003	0.003	<0.004
p,p<DDD	<0.003	<0.005	<0.006	0.01	<0.008
Sum of HCHs	ND	0.01	0.1	0.01	0.02
HCb	0.004	0.01	0.0	0.01	0.01
Sum of DDTs	0.01	0.01	0.01	0.02	0.004
Sum of OCPs	0.01	0.03	0.10	0.04	0.04

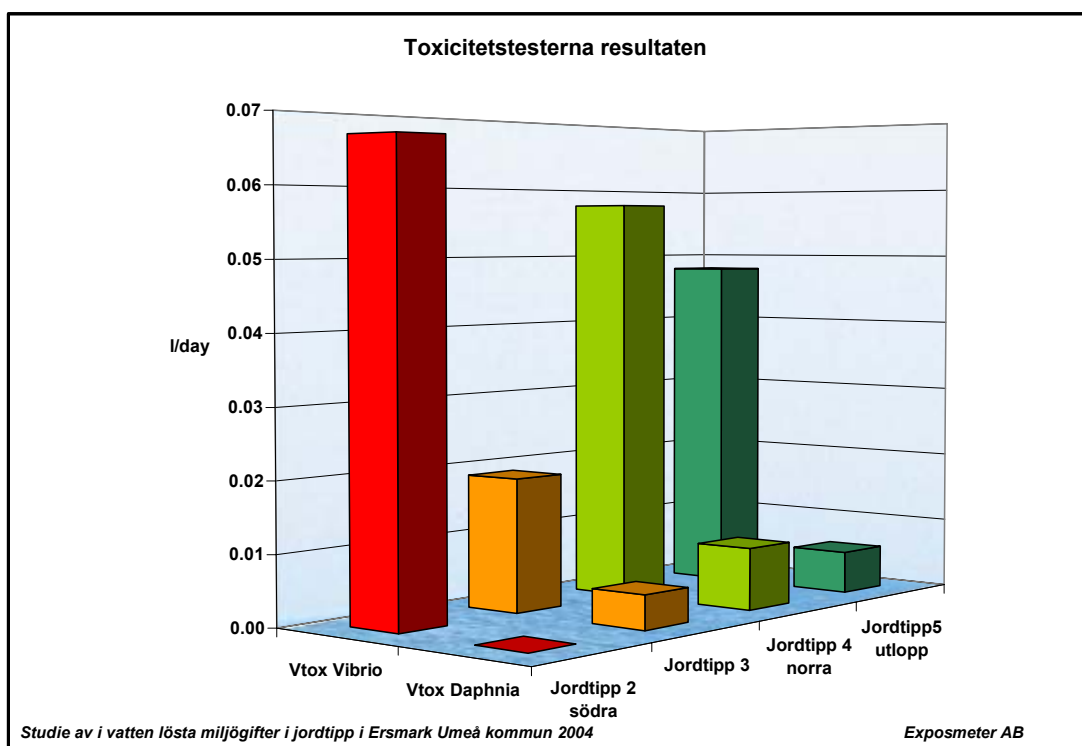
Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark Umeå kommun 2004 *Exposmeter AB*



Toxicitet

	Jordtipp 2 södra	Jordtipp 3	Jordtipp 4 norra	Jordtipp5 utlopp
EC50 Vibrio	0.5	1.9	0.6	0.7
EC50 Daphnia	>15	7.4	3.8	6.0
Vtox Vibrio	0.07	0.02	0.06	0.05
Vtox Daphnia	NA	0.005	0.01	0.01

Studie av i vatten lösta miljögifter från jordtipp i Ersmark Umeå kommun 2004 *Exposmeter AB*



Diskussion

Provpunkter

En provpunkt 1 förlades uppströms jordtippen som bakgrundsprov. Jordtipp 2 är det södra dike som går runt jordtippen. Jordtipp 3 är diket som kommer från den centrala delen av deponin. Jordtipp 4 är taget i diket som går runt deponin på norra sidan och provet är taget strax innan det södra diket ansluter. Jordtipp 5 är det kombinerade diket strax innan utloppet i ån. På grund av periodvis stort flöde i ån är det tänkbart att detta prov är påverkat av åvatten vid vissa tidpunkter.

Metaller

Kraftigt förhöjda värden av Fe tyder på ett läckage från deponin. [Mer kommentarer när provordningen är dubbelkollad.](#)

Polyaromatiska kolväten

Halterna av Polyaromatiska kolväten (PAH) är genomgående låga. Det förhöjda värdet på Naftalen i punkt 1 bör undersökas men ämnet är speciellt svårt att provta och analysera och därför osäkert. Sammansättningen av PAH är normal.

Polyklorerade bifenyler

Halterna av PCB är låga och jämförbara i alla prover inklusive bakgrundsprovet. Det finns en antydning till läckage av lågklorerad PCB i punkt 2 och 3 vilket är den södra och centrala sidan av deponin.

Klororganiska pesticider samt hexaklorbensenen

Halterna är genomgående låga i alla prover. Ett högt värde för alfa-HCH är konstaterat från de centrala delarna av deponin i punkt 3. Detta är ett oväntat resultat och bör undersökas.

Toxicitet

Mikrotox (*Vibrio*) toxiciteten är förhöjd i de flesta proven från området medan *Daphnia*-toxiciteten är låg.

Sammanfattning

En oväntad förhöjning av Mikrotox toxiciteten kunde ses i flera av proven. Den förhöjda Fe halten indikerar läckage från deponin. Detta kunde också ses vid provtagningstillfällena då Fe faller ut i diken. En antydning till PCB-läckage kunde ses men halterna var låga. [Mer kommentarer senare när provresultat är dubbelkollade.](#)

References

James N. Huckins, Jimmie D. Petty. A Guide for the Use of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) as Samplers of Waterborne Hydrophobic Organic Contaminants API, publication number 4690, march 2002.

Vladimir Koci. Toxicological Evaluation of exposed SPMD membranes. CEJC (1) 2003, 28-34.

Davison, W. and Zhang, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.