

Örebro 2004-10-01

Till Samhällsbyggnadskontoret
Mats Nebaeus
Umeå Kommun

**Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystemet
Umeå kommun 2004**

Fem provtagningsstationer förläggs i Mariehemssystemet 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 upparbetning 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

	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	µg/l				
Fe	78	3.6	120	49	123
Al	9.2	2.9	1.5	28	66
Ba	0.3	0.2	0.1	0.7	0.6
Cd	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Co	0.4	0.2	1.8	0.2	0.2
Cr	0.0	<0.01	0.03	0.1	0.2
Cu	0.6	0.5	0.5	7.0	1.5
Mn	11	11	8.6	11	4.0
Ni	2.7	1.8	3.3	3.6	2.0
Pb	<0.009	<0.009	<0.009	0.02	0.3
Zn	21	51	155	15	17
Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystem, Umeå kommun 2004 Exposmeter AB					

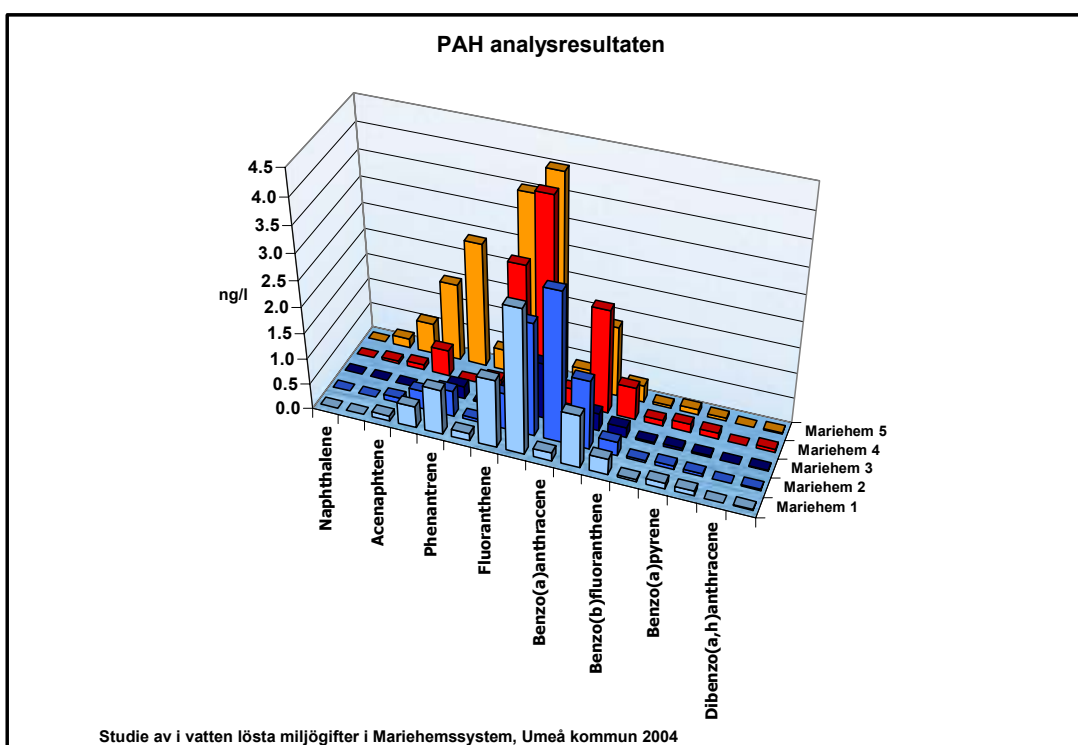
PAH analysresultaten

	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	ng/l				
Naphthalene	ND	ND	ND	ND	ND
Acenaphthylene	<0.02	<0.03	<0.03	0.1	0.2
Acenaphthene	0.1	0.1	ND	0.1	0.6
Fluorene	0.4	0.4	ND	0.5	1.5
Phenanthrene	0.9	0.5	0.2	ND	2.4
Anthracene	0.1	0.1	0.03	0.2	0.4
Fluoranthene	1.3	0.7	0.4	2.5	3.6
Pyrene	2.8	2.2	1.1	3.9	4.0
Benzo(a)anthracene	0.2	2.9	0.1	0.3	0.4
Chrysene	1.0	1.3	0.3	2.0	1.4
Benzo(b)fluoranthene	0.3	0.3	0.2	0.6	0.3
Benzo(k)fluoranthene	0.04	0.04	0.03	0.1	0.1
Benzo(a)pyrene	0.1	0.1	0.05	0.2	0.1
Benzo(g,h,i)perylene	0.1	0.1	0.03	0.1	0.1
Dibenzo(a,h)anthracene	<0.01	<0.0065	<0.006	<0.006	<0.006
Indeno(1,2,3<c,d)pyrene	0.02	0.03	0.02	0.1	0.03
SUM 16PAHs	7.4	8.6	2.5	11	15
Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystem, Umeå kommun 2004 Exposmeter AB					

Probable human carcinogen*	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	ng/l				
Benz(a)anthracene	0.2	2.9	0.1	0.3	0.4
Benz(a)pyrene	0.1	0.1	0.05	0.2	0.1
Benzo(b)fluoranthene	0.3	0.3	0.2	0.6	0.3
Benzo(k)fluoranthene	0.04	0.04	0.03	0.1	0.1
Chrysene	1.0	1.3	0.3	2.0	1.4
Dibenz(a,h)anthracene	<0.01	<0.0065	<0.006	<0.006	<0.006
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.02	0.03	0.02	0.1	0.03
SUM	1.5	4.7	0.7	3.3	2.3

* according U.S. Environmental Protection Agency classification

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



PCBs analysresultaten

	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	ng/l				
TriCBs					
PCB19	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PCB18	0.004	0.001	0.003	0.004	0.003
PCB17	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
PCB27+24	<0.001	<0.0009	<0.0009	<0.001	<0.0007
PCB16+32	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001
PCB26+25	<0.0015	0.002	<0.001	0.002	0.002
PCB28+31	0.004	0.001	0.001	0.003	0.006
PCB33	0.004	<0.001	0.001	0.001	0.003
PCB22	<0.002	<0.001	ND	0.001	0.001
PCB37	<0.003	<0.001	ND	<0.0015	0.004
TetraCBs					
PCB54	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0008
PCB53	<0.001	<0.0008	<0.0008	<0.009	0.001
PCB51	<0.001	<0.0008	<0.0008	<0.009	<0.0007
PCB45	<0.001	<0.0008	<0.0008	<0.009	<0.0007
PCB46	<0.001	<0.0008	<0.0008	<0.009	<0.0007
PCB52	0.006	0.005	0.004	0.023	0.007
PCB49	0.002	0.003	0.002	0.005	0.002
PCB48+47	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002
PCB44	0.004	0.003	ND	0.009	0.003
PCB42	<0.001	<0.001	<0.0009	0.003	<0.0007
PCB41+64+71+72	0.009	0.005	0.004	0.010	0.005
PCB74	0.003	<0.001	<0.001	0.007	0.002
PCB70	0.006	0.002	0.002	0.020	0.003
PCB80+66	0.002	0.004	0.003	0.009	0.004
PCB60+56	0.003	0.007	<0.001	0.016	0.006
PCB81	<0.003	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PCB77	<0.004	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
PentaCBs					
PCB104	<0.002	<0.009	<0.001	<0.001	<0.0007
PCB95	0.016	0.010	0.012	0.064	0.015
PCB84+89+92	0.007	0.006	0.006	0.033	0.006
PCB101	0.014	0.016	0.017	0.084	0.018
PCB99+113	<0.002	0.002	0.002	0.014	0.001
PCB119	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	<0.002
PCB97	<0.002	<0.001	<0.001	0.001	<0.001
PCB87	0.003	0.004	0.003	0.031	0.004
PCB110	0.014	0.016	0.011	0.086	0.012
PCB123	<0.002	<0.002	<0.002	0.003	<0.001
PCB118	0.006	0.005	0.004	0.041	0.005
PCB114	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001
PCB105	<0.003	<0.001	<0.002	0.017	<0.002
PCB126	<0.003	<0.002	<0.003	<0.002	<0.002

Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystem, Umeå kommun 2004

Exposmeter AB

	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	<i>ng/l</i>				
HexaCBs					
PCB155	<0.002	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PCB148	0.006	0.005	0.005	0.020	0.006
PCB151	0.008	0.009	0.008	0.029	0.006
PCB135+144	0.007	0.007	0.007	0.025	0.006
PCB149	0.020	0.024	0.024	0.093	0.022
PCB153+168	0.029	0.034	0.028	0.129	0.027
PCB130	0.011	0.008	0.007	0.031	0.007
PCB163+164	0.007	0.008	0.007	0.036	0.004
PCB138	0.017	0.016	0.018	0.090	0.018
PCB158	<0.007	0.005	<0.005	0.012	<0.004
PCB128	0.004	0.003	0.002	0.010	0.002
PCB167	<0.003	<0.002	<0.003	<0.0025	<0.002
PCB156	<0.003	<0.002	<0.003	0.004	<0.002
PCB157	<0.003	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
PCB169	<0.004	<0.003	<0.004	<0.004	<0.003
HeptaCBs					
PCB188	<0.003	<0.002	<0.002	<0.002	<0.0015
PCB179	0.003	0.003	0.002	0.006	0.002
PCB176	<0.002	<0.001	<0.0015	0.002	<0.001
PCB178	<0.002	<0.001	<0.0015	0.004	<0.001
PCB187	0.006	0.005	0.003	0.016	0.004
PCB183	0.004	0.003	0.002	0.009	0.003
PCB174	0.006	0.004	0.003	0.017	0.003
PCB177	0.004	0.002	0.002	0.007	0.002
PCB171	<0.002	<0.001	<0.0015	0.005	0.001
PCB180	0.006	0.005	0.004	0.021	0.006
PCB191	<0.003	0.003	<0.003	<0.002	<0.002
PCB170	0.004	0.003	0.003	0.014	0.004
PCB189	<0.004	<0.003	<0.003	<0.003	<0.002
OctaCBs					
PCB202	<0.003	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PCB201	<0.003	<0.001	<0.002	<0.002	<0.001
PCB199	<0.002	<0.001	<0.0015	0.002	<0.001
PCB203+196	<0.002	<0.001	<0.0015	0.002	<0.001
PCB194	<0.002	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001
PCB205	<0.006	<0.003	<0.005	<0.004	<0.003
Nona CBs					
PCB208	<0.002	<0.0009	<0.001	<0.001	<0.0009
PCB206	<0.003	<0.002	<0.003	<0.002	<0.002
PCB207	<0.004	<0.002	<0.003	<0.002	<0.002
DecaCBs					
PCB209	<0.004	<0.003	<0.004	<0.003	<0.003

Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystem, Umeå kommun 2004

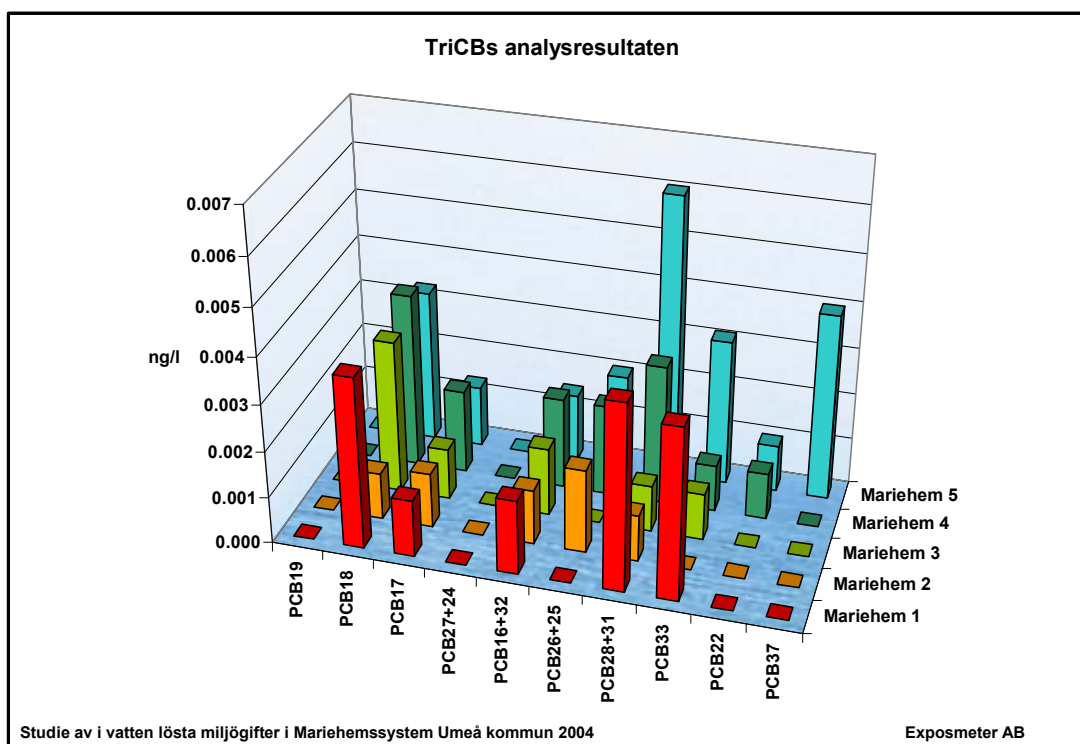
Exposmeter AB

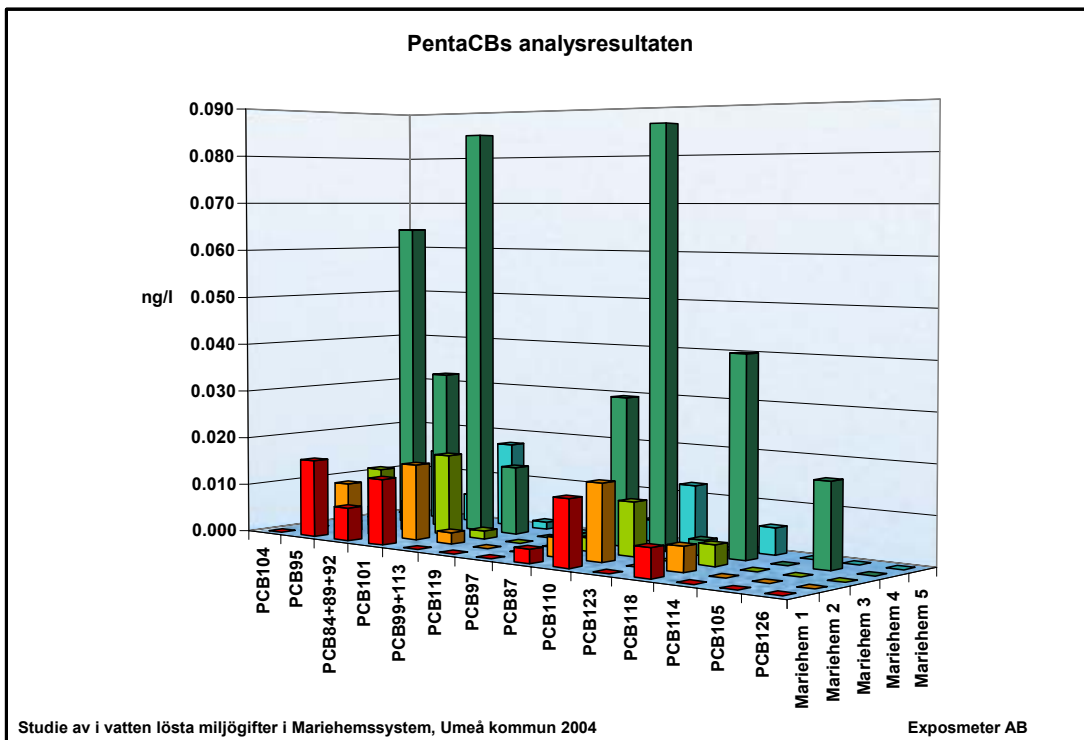
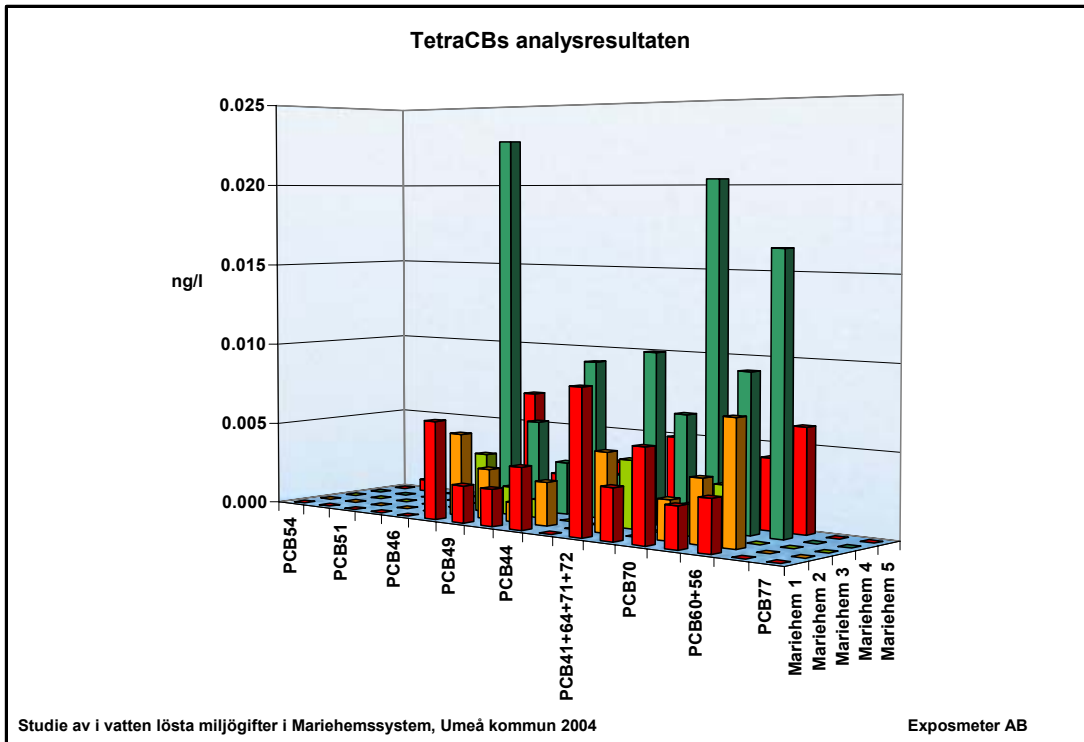
	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	ng/l				
Sum of TriCBs	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Sum of TetraCBs	0.04	0.03	0.02	0.11	0.04
Sum of PentaCBs	0.2	0.2	0.2	0.9	0.2
Sum of HexaCBs	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1
Sum of HeptaCBs	0.03	0.03	0.02	0.10	0.03
Sum of OctaCBs	ND	ND	ND	0.004	ND
Sum of NonaCBs	ND	ND	ND	ND	ND
DecaCB	ND	ND	ND	ND	ND
SUM of PCBs	0.4	0.4	0.3	1.6	0.3

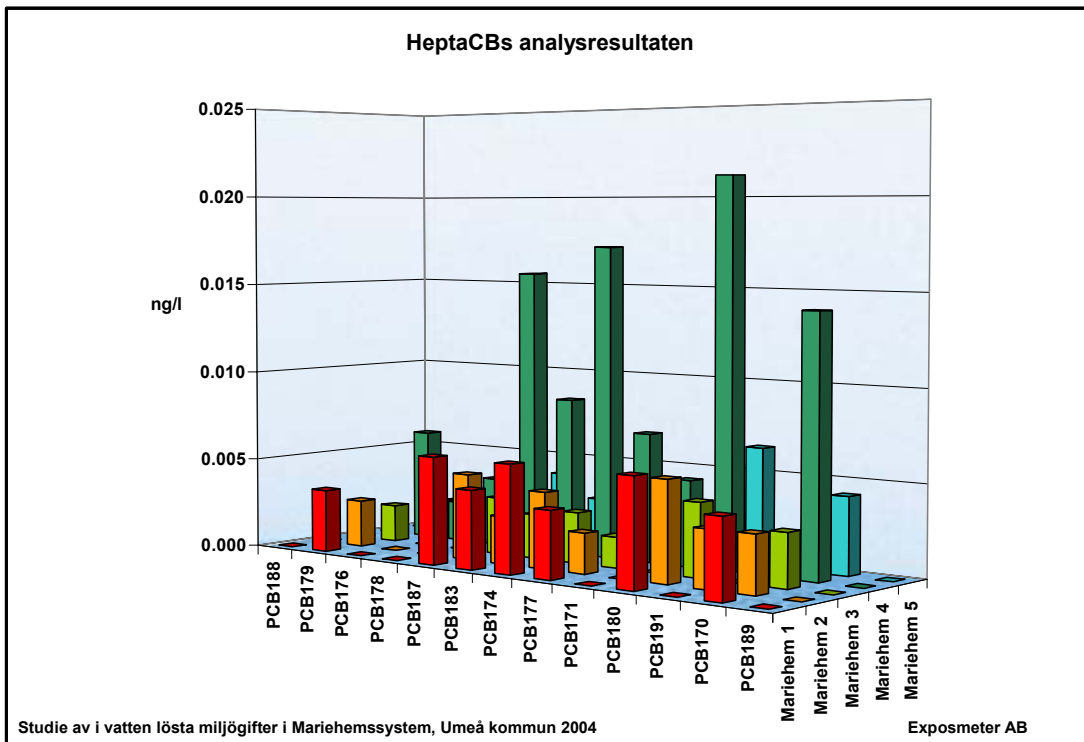
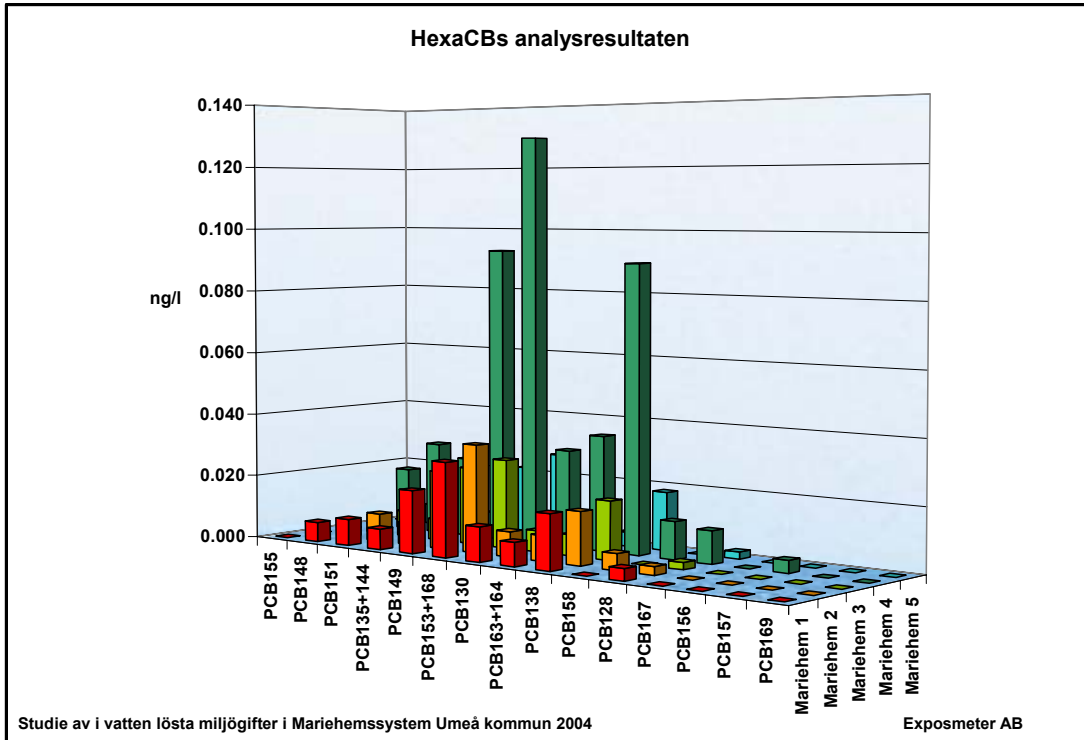
Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystem, Umeå kommun 2004 Exposmeter AB

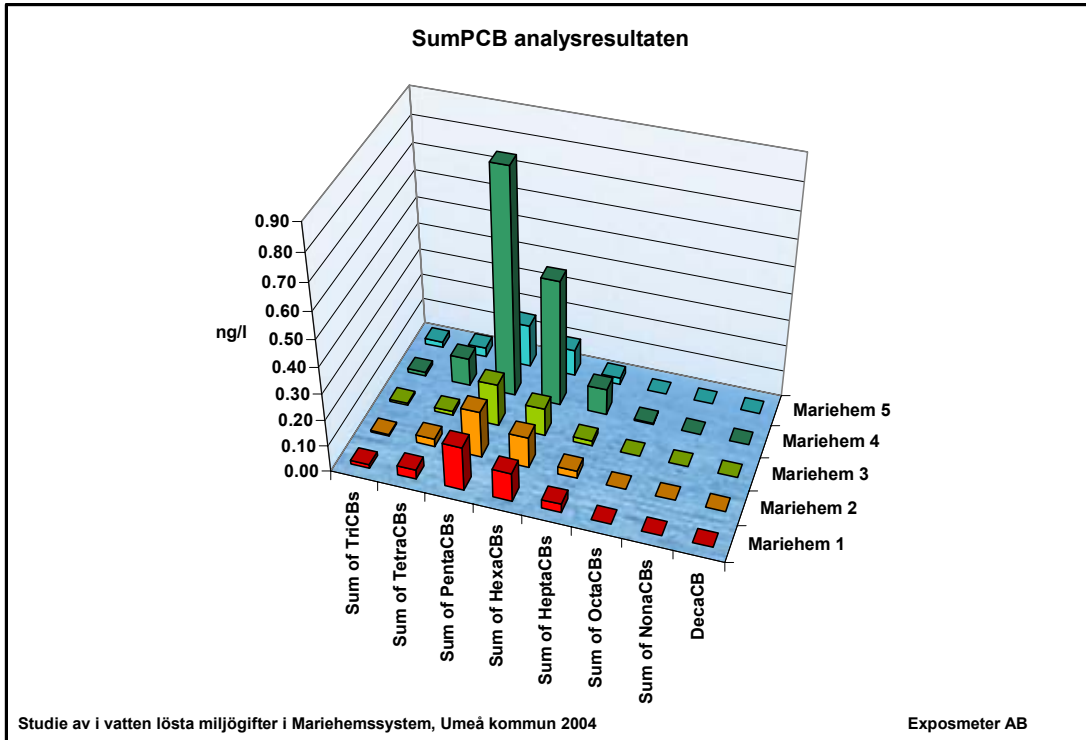
7PCBs	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	ng/l				
PCB28+31	0.004	0.001	0.001	0.003	0.006
PCB52	0.006	0.005	0.004	0.023	0.007
PCB101	0.014	0.016	0.017	0.084	0.018
PCB118	0.006	0.005	0.004	0.041	0.005
PCB153+168	0.029	0.034	0.028	0.129	0.027
PCB138	0.017	0.016	0.018	0.090	0.018
PCB180	0.006	0.005	0.004	0.021	0.006

Studie av i vatten lösta miljögifter i Djupbäcken, Umeå kommun 2004 Exposmeter AB







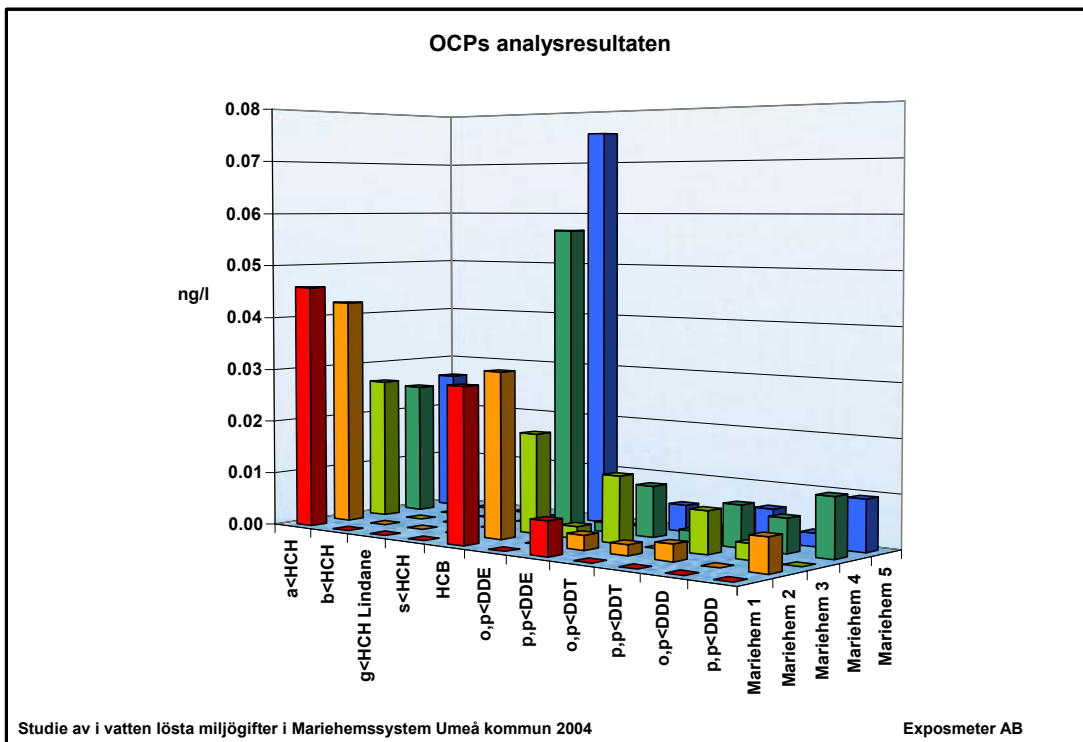


OCPs analysresultaten

	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 4	Mariehem 5
	<i>ng/l</i>				
α <HCH	0.05	0.04	0.03	0.02	0.03
β <HCH	<0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
γ <HCH Lindane	ND	ND	ND	ND	ND
σ <HCH	<0.08	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
HCB	0.03	0.03	0.02	0.06	0.08
o,p<DDE	<0.003	<0.001	0.00	0.00	<0.0008
p,p<DDE	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
o,p<DDT	<0.005	0.00	<0.002	0.00	0.00
p,p<DDT	<0.008	0.00	0.01	0.01	0.01
o,p<DDD	<0.007	<0.002	0.00	0.01	0.00
p,p<DDD	<0.01	0.01	<0.005	0.01	0.01
Sum of HCHs	0.05	0.04	0.03	0.02	0.03
HCB	0.03	0.03	0.02	0.1	0.1
Sum of DDTs	0.01	0.01	0.03	0.04	0.02
Sum of OCPs	0.08	0.09	0.07	0.1	0.1

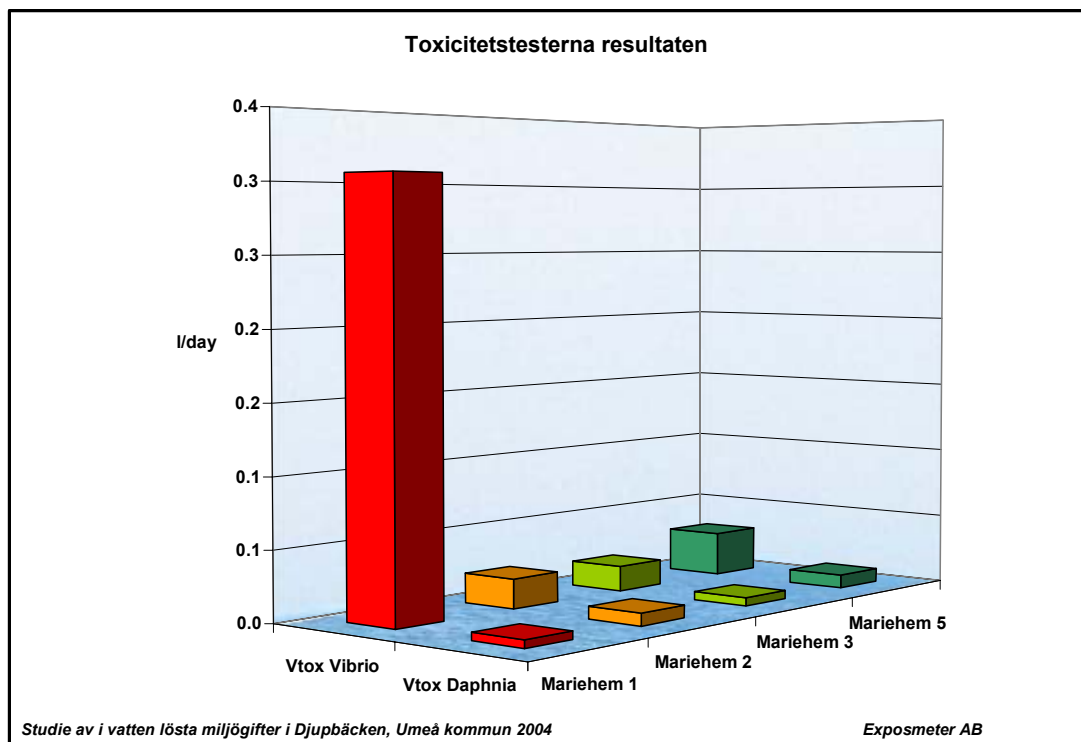
Studie av i vatten lösta miljögifter i Mariehemssystem, Umeå kommun 2004

Exposmeter AB



Toxicitet

	Mariehem 1	Mariehem 2	Mariehem 3	Mariehem 5
EC50 Vibrio	0.1	1.7	2.0	1.1
EC50 Daphnia	6.0	4.0	6.0	3.7
Vtox Vibrio	0.3	0.02	0.02	0.03
Vtox Daphnia	0.01	0.01	0.01	0.01



Diskussion

Provpunkter

Fem provpunkter förlades till Mariehemssystemet. Punkt 1 togs på Mariehemsängarna direkt där kulverteringen slutar, dvs nära Mariedal. Punkt 2 förlades till utloppet från Mariehemsdammen och punkt 3 lades i Universitetsdammen. Punkt 4 var nedströms dammen på Norrlands Universitetssjukhus (NUS). Punkt 5 (samma som Haga 6 i annan studie 2004) lades i utloppet från kulverteringen nedanför NUS. Det kan då diskuteras sambandet mellan punkt 4 och 5 eftersom enligt uppgift systemet grenar sig och delar av vattnet går från universitetsdammen till punkt 5 och delar till punkt 4.

Metaller

Man kan konstatera förhöjda Zn-halter i punkt 2 och 3 samt högt Cu-värde och något förhöjt Ba i punkt 4.

Polyaromatiska kolväten

Halterna är låga och ingen förändring kan ses mellan provpunkterna. Punkt 5 är något förhöjd men fortfarande lågt. Som jämförelse kan nämnas att I20 området uppvisar cirka 10 gånger lägre värden än de direkt stads- och trafikpåverkade områdena.

Polyklorerade bifenyler

Halterna är genomgående låga förutom i punkt 4 där en 4 gångers förhöjning kan ses. Denna förhöjning gäller för alla PCB-kongener utom tri-klorerade vilket tyder på ett utsläpp av medelklorerad PCB eller en äldre PCB-källa som fortfarande läcker.

Klororganiska pesticider samt hexaklorbensen

Halterna av klororganiska ämnen är låga och likartade i hela systemet. Hexaklorbensen (HCB) är lågt men något förhöjt och då speciellt i punkt 4 och 5.

Toxicitet

Toxicitetsmätningarna är ej helt klara ännu. Hittills kan man se att toxiciteten för Microtox (Vibrio) och för Daphnia magna är låg i systemet. I provpunkt 1 ses en klart (10ggr) högre toxicitet.

Sammanfattning

År 2003 gjordes antagandet att den torra sommaren under provtagningsperioden bidrog till att läckaget från omgivande markområden till bäcksystemet kunde vara lägre. De lägre halter som vi i år ofta finner antyder att det skett en utspädningseffekt i år. Några kontinuerliga flödesmätningar i de olika bäckgrenarna har inte gjorts, varför man inte kan relatera till total mängd transporterat.

Förhöjd halt av bl.a PCB och Cu kunde påvisas i punkt 4, samt förhöjd Zn-halt i punkt 2 och 3. Hexaklorbensen var förhöjt i punkt 4 och 5. En tio gångers förhöjning av toxicitet (Microtox) kunde iakttagas i punkt 1 och detta var något som inte kunde verifieras med de här analyserade substanserna.

Halterna är genomgående låga och någon kraftig urlakningseffekt av det myckna regnandet kan ej konstateras. En anledning till de låga värdena kan istället möjligen hänföras till en utspädningseffekt.

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.