



Analys av metaller med XRF-teknik anpassad för båtskrov hos Sättra varvsförening

Britta Eklund, docent

Happy Boat AB

2016-09-08

Innehåll:

Rapport

Bilagor

Bilaga 1 – Resultaten från båtskrovsmätningarna

Bilaga 2 – Medlemslista och HappyBoat numrering

Bilaga 3 – Instrumentets mätnoggrannhet

Bilaga 4 – Jämförelsedata från tidigare båtskrovsmätningar i Sverige

Uppdraget

Stockholm stad har anlitat Happy Boat AB för att utföra mätningar över mängden koppar, zink, tenn och bly på båtskrov. Detta görs med hjälp av en nyutvecklad teknik vid Stockholms universitet där mängden metall mäts med hjälp av röntgenfluorescens. Metodiken finns beskriven i en vetenskaplig artikel (Ytreberg et al 2015).

Inledning

Flera undersökningar av båthamnar och båtuppläggningsplatser i Sverige har påvisat att det finns höga halter av ämnen som härrör från användningen av båtbottnfärger (Eklund et al., 2008, 2010, 2014ab, 2016 Eklund och Eklund 2012, Lagerström et al., 2016). Mätningarna på jord från båtuppläggningsplatser visar att halterna av farliga metaller ofta långt överskrider gällande riktvärden för både känslig (KM) och mindre känslig markanvändning (MKM) (Naturvårdsverket 2016). Det är troligt att mycket av det som ansamlas på marken i samband med underhåll av båtar kan komma sköljas ut i angränsande vattenområden med regnvatten.

Anledningen till att mäta halten metaller på båtskrov är att ta reda på hur mycket farliga metaller som finns på båtskroven. Det är av särskilt intresse att se om det kan finnas kvar rester av gammal tennorganisk bottenfärg samt färger innehållande koppar, zink och bly på båtar som används i Mälaren. Farligheten hos metallerna grundar sig på giftigheten hos de olika metallerna för människa och miljö.

Tenn ingår i alla tennorganiska föreningar. Den vanligast tennorganiska föreningen som har använts i bottenfärger är TBT (tributyltenn). Den har kraftigt hormonstörande egenskaper och har därför varit förbjuden i bottenfärger för fritidsbåtar sedan 1989 inom EU. Enligt Vattendirektivet (2000/60/EG) är de tennorganiska föreningar prioriterade och ska fasas ut så snabbt som möjligt. Även om de tennorganiska bottenfärgerna har varit förbjudna länge så kan sådana finnas kvar i underliggande färglager. TBT är mycket giftigt, även i halter som är knappt mätbara.

Koppar är giftigt både för växter och djur och senare tids forskning visar negativa effekter i låga koncentrationer som t.ex. att laxfiskar inte kan hitta tillbaka till sina reproduktionsområden. Alger och andra vattenlevande organismer påverkas negativt vid halter som uppmäts i småbåtshamnar. Ingår i många vanliga ost- respektive västkustfärger i varierande mängd.

Zink är liksom koppar giftigt för vattenlevande organismer som alger och kräftdjur. Zink ingår i de flesta bottenfärger på grund av sin egenskap att reglera läckagehastigheter av andra ämnen såsom koppar. Ingår i många fall som ingrediens i ost- respektive västkustfärger.

Bly har påvisats bl.a. påverka utvecklingen av hjärna negativt. Användningen av bly har därför begränsats i olika omgångar. Det förekommer dock fortfarande båtar som är påmålade med blyhaltig färg trots att detta är förbjudet.

Regler för båtar i sötvatten

Alla biocidfärger som säljs i Sverige måste ha genomgått en godkännandeprocess från Kemikalieinspektionen (KEMI).

För insjöar däribland Mälaren finns det inga godkända biocidfärger, dvs. färger innehållande bekämpningsmedel. Trots detta förekommer det båtar som är påmålade med biocidfärger i strid med biocidförordningen.

Inga kopparbaserade färger är heller godkända för användning i sötvatten i Europa för Storbritannien, Nederländerna och Danmark.

Metod

Båtskrovmätning utfördes under april 2016 vid Sättra varvsförening av Britta Eklund vid Happy Boat AB (www.happyboat.se). Mätningen utfördes med ett handhållet röntgenfluorescensinstrument som är särskilt kalibrerat för mätning av tenn, koppar och zink på plastbåtskrov. Metoden är beskriven i Ytreberg et al 2015 och går ut på att spåra koppar, zink, tenn och bly som ingår i biocidfärger.

För att få bra medelvärden för varje båt har i undersökningen för Stockholm stads räkning mätts på mellan 6-8 platser per båtskrov. Mätningar har utförts i en bestämd ordning på varje båt där mätomgången alltid startar med styrbord bak. Slumpmässigt har en mätning utförts på tre platser på styrbord sida, (styrbord fram, styrbord mitt, styrbord bak), tre platser på babord sida (babord fram, babord mitt och babord bak) och avslutats med två mätningar på aktern eller rodret (babord akter/roder och styrbord akter/roder). I samtliga fall har mätningarna utförts väl ovanför kölen. I de flesta fall har 8 mätningar utförts per båt. De fall där endast sex mätningar har utförts beror det på att rodret saknas, är av järn eller att aktern/rodret inte varit åtkomligt p.g.a för väl inpackat. Även på många båtar kortare än 6 m har mätpunkterna reducerats till sex stycken, två på vardera sida och två på akter/rodret.

XRF-metodiken är kalibrerad för plastbåtskrov. Det går dock att mäta även på träbåtar och högre värden av någon metall på dessa ger bra information om metallinnehållet på båten. Om det utförs en kalibrering även för träbakgrund framöver kan mätvärdena räknas om och ge mer tillförlitliga värden. Under mätningens gång kom Stockholm stad och Happy Boat överens om att mäta även på träbåtar för att få en uppfattning om hur det ser ut på dessa båtar. Även bly kan detekteras med instrumentet, dock med lägre precision eftersom kalibreringskurvan är baserad på färre punkter än för koppar, zink och tenn. I föreliggande undersökning har blyhalterna graderats efter en fyrgradig skala. Värden under $100 \mu\text{g bly}/\text{cm}^2$, halter mellan 100 och $999 \mu\text{g bly}/\text{cm}^2$, halter högre än $1000 \mu\text{g bly}/\text{cm}^2$ och halter högre än $10\,000 \mu\text{g bly}/\text{cm}^2$.

Instrumentets mätnoggrannhet

För att kontrollera att instrumentet mäter likadant med tiden har det utförts testkörningar på två olika jämförelsefärger. Den ena är en kopparfärg som också innehåller zink och den andra färgen är en tennfärg. Vid början av varje arbetsdag mättes 4-6 gånger på varje färgprov på ett och samma ställe varje gång. Ibland mättes ytterligare någon gång under mättdagen. Totalt mättes standarderna vid 20 tillfällen under mätperioden för Stockholm stads räkning under april 2016 och resultaten redovisas i Bilaga 3.

Jämförelsedata

För att få en uppfattning över vad XRF-värdena innebär så har vi gjort mätningar på vad ett lager av olika vanliga bottenfärger. Ett lager av två olika tennfärger gav värden med XRF-metodiken på 300 respektive 800 $\mu\text{g tenn}/\text{cm}^2$.

Ett färglager av en vanlig kopparfärg för användning på västkusten gav ett XRF-mätvärde på ca 4 000 $\mu\text{g koppar}/\text{cm}^2$ och ett lager av en vanlig Östersjöfärgen motsvarar ca 1100 $\mu\text{g koppar}/\text{cm}^2$.

När det gäller zink så innebär ett nymålat färglager av en vanlig västkustfärg ca 1 600 $\mu\text{g zink}/\text{cm}^2$ och ett lager av Östersjöfärgen motsvarar ca 2000 $\mu\text{g zink}/\text{cm}^2$.

För att kunna koppla mätvärdena som har tagits fram av HappyBoat med båtarna ombads varvsföreningen att bidra med listor för de båtar som finns inom föreningarna.

Resultat för XRF-mätningar på båtar i Sättra varvsförening

Totalt har 410 båtar mätts hos Sättra varvsförening där 395 var av plast, 12 av trä och 1 av aluminium. Anledningen till att även några båtar med aluminium och stålskrov mättes var att det ibland var svårt att se vilket material båten var gjord av och att det uppdagades först under mätningens gång eller efteråt. På varje båt mättes på 6-8 platser och samtliga resultat för varje båt redovisas i Bilaga 1. Dessutom har medelvärden för samtliga mätdata per båt beräknats som också finns redovisade i Bilaga 1. Den procentuella fördelningen av medelvärdena för plastbåtarna visas i figurerna 1, 2, 3 och 4 och i figurerna 5, 6, 7, och 8 för träbåtar.

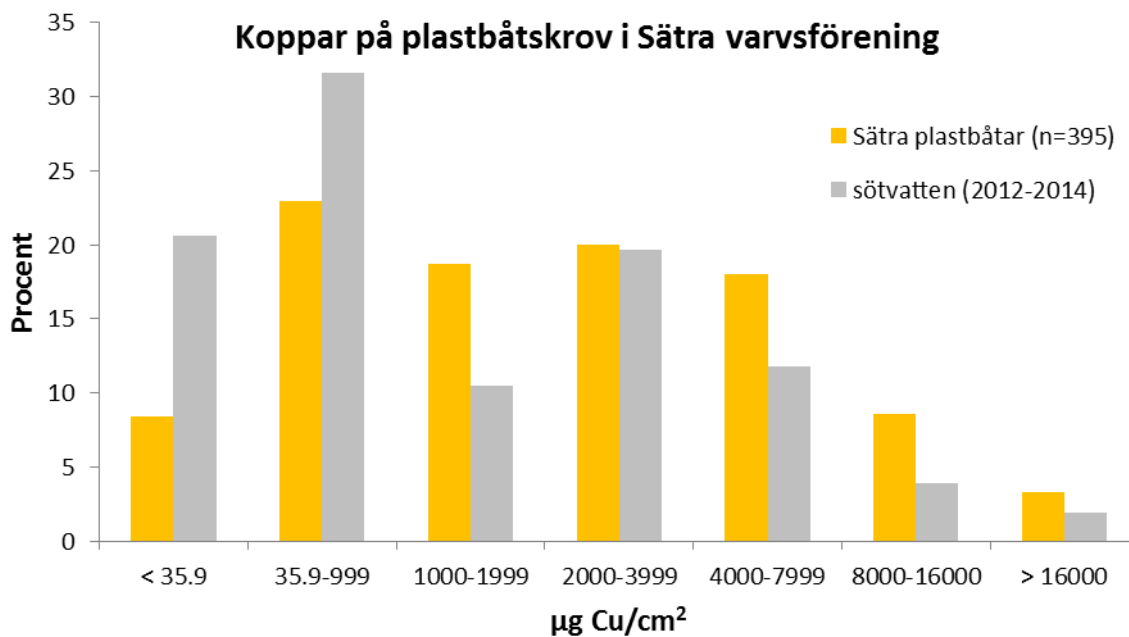
Det har visat sig vara svårt att få fram listor för samtliga båtar från varvsföreningen. Inom Sättra varvsförening ska varje båt vara märkt med en metallbricka med medlemsnummer. Denna saknades på väldigt många båtar. På andra båtar fanns det brickor men numrena fanns inte med i medlemsförteckningen. De flesta av dessa har varvsföreningen kunnat identifiera men för några få båtar har detta inte varit möjligt. Den lista som finns idag för Sättra varvsförening finns med som Bilaga 2.

Instrumentets mätnoggrannhet presenteras i Bilaga 3.

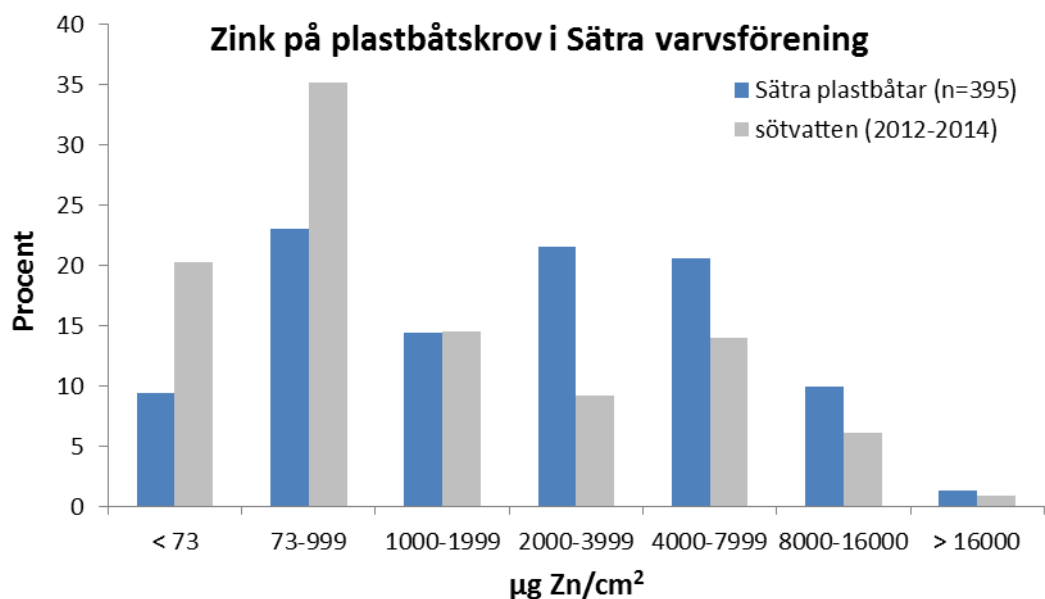
För att kunna bedöma resultaten har data sammanställts från tidigare båtundersökningar utförda i Sverige. För att kunna bedöma resultaten har data sammanställts från tidigare båtundersökningar utförda i Sverige. Dessa är från Ytreberg et al (2016) och visas i bilaga 3.

Resultat för plastbåtar i Sättra varvsförening

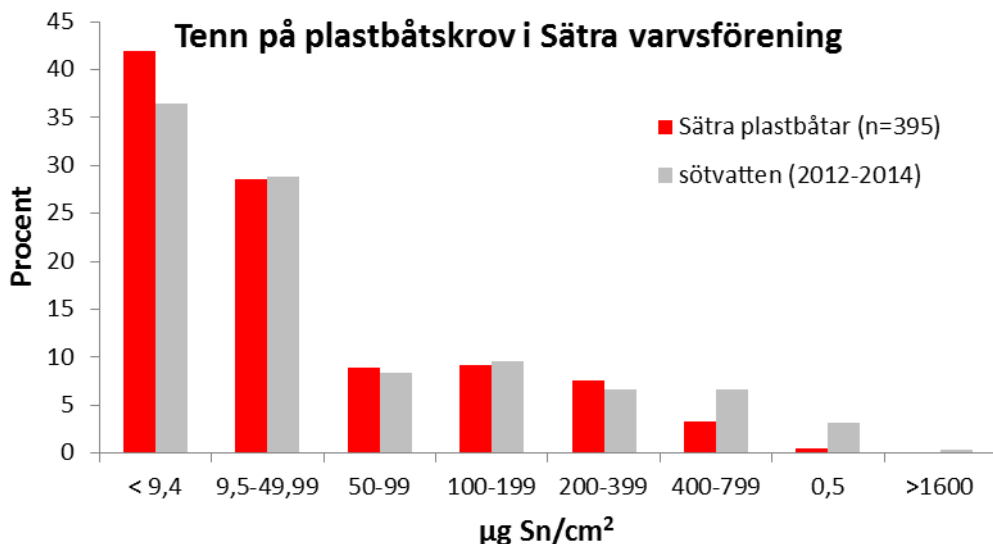
Den procentuella fördelningen av medelvärdena för plastbåtarna visas i figurerna 1, 2, 3 och 4. För att kunna jämföra resultaten med tidigare utförda mätningar har även resultat från mätningar utförda 2012-2014 på 228 båtar i sötvattensområden lagts in i graferna (Ytreberg et al 2016). Notera att på dessa båtar utfördes endast en mätning per båt till skillnad mot båtarna från Sättra som är medelvärden av 6 till 8 mätningar per båt.



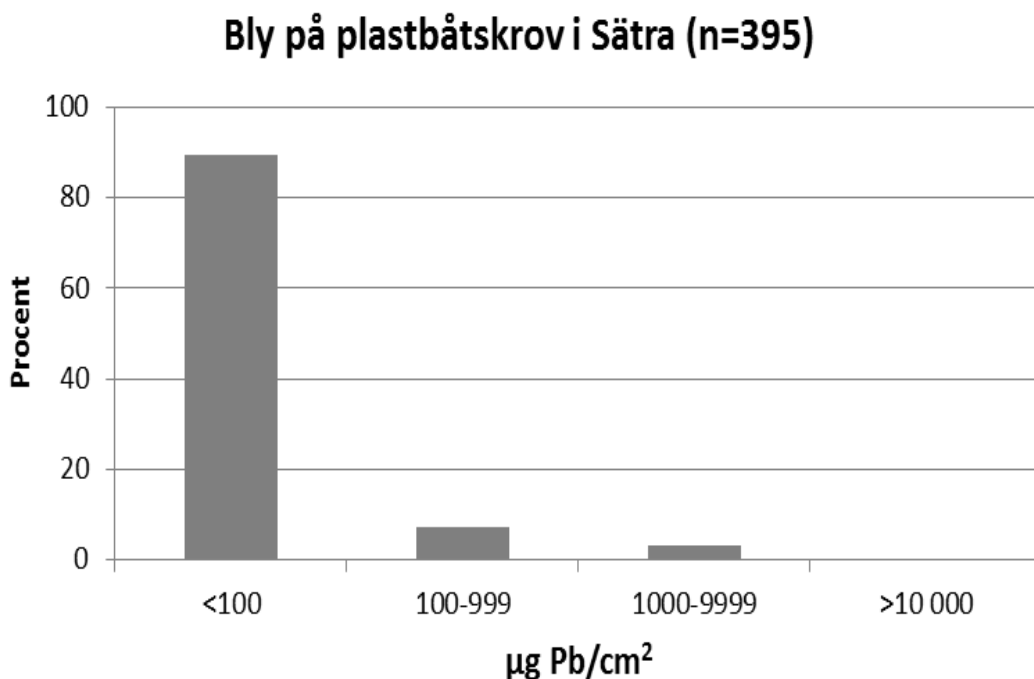
Figur 1. Fördelningen i procent av kopparhalter på plastbåtskrov i Sätra varvsförening 2016 i jämförelse med tidigare data från 2012-2014 båtar i sötvatten (Ytreberg et al 2016). Som jämförelse kan nämnas att ett nymålat färglager med västkustfärg motsvarar ca 4000 µg koppar/cm² och ett lager av en vanlig Östersjöfärg motsvarar ca 1100 µg koppar/cm².



Figur 2. Fördelningen i procent av zinkhalter på plastbåtskrov i Sätra varvsförening i jämförelse med tidigare data från 2012-2014 båtar i sötvatten (Ytreberg et al 2016). Som jämförelse kan nämnas att ett nymålat färglager med en västkustfärg motsvarar ca 1600 µg zink/cm² och en vanlig Östersjöfärg motsvarar ca 2000 µg zink/cm².



Figur 3. Fördelningen i procent av tennhalter på plastbåtskrov hos båtar i Sätra varvsförening. Som jämförelse kan nämnas att ett nymålat färglager med två olika TBT-färger gav värden på 300 respektive 800 µg tenn/cm².



Figur 4. Fördelningen i procent av blyhalter på plastbåtskrov hos båtar i Sätra varvsförening. Det finns inga tillgängliga data på blyförekomst från tidigare undersökningar.

Kopparhalter på plastbåtar

Som jämförelse motsvarar ett nymålat lager av en ostkustkopparfärg ett värde på ca 1100 µg koppar/cm² och ett nymålat lager av en västkustkopparfärg ett XRF-mätvärde på ca 4 000 µg koppar/cm².

271 båtar (69 %) av båtarna hade högre kopparhalter än $1000 \mu\text{g Cu/cm}^2$. Maxvärdet för medelvärdet på en båt var $53\,900 \mu\text{g/cm}^2$.

Zinkhalter på plastbåtar

Som jämförelse innebär ett nymålade färglager av en ostkustfärg ca $2000 \mu\text{g zink/cm}^2$ och västkustfärgen ca $1\,600 \mu\text{g zink/cm}^2$.

53 % av båtarna i Sätra hade medelhalter högre än $2000 \mu\text{g Zn/cm}^2$.

Tennhalter på plastbåtar

Som jämförelse gav nymålade lager av två olika tennfärger värden med XRF-metodiken på 300 respektive $800 \mu\text{g tenn/cm}^2$.

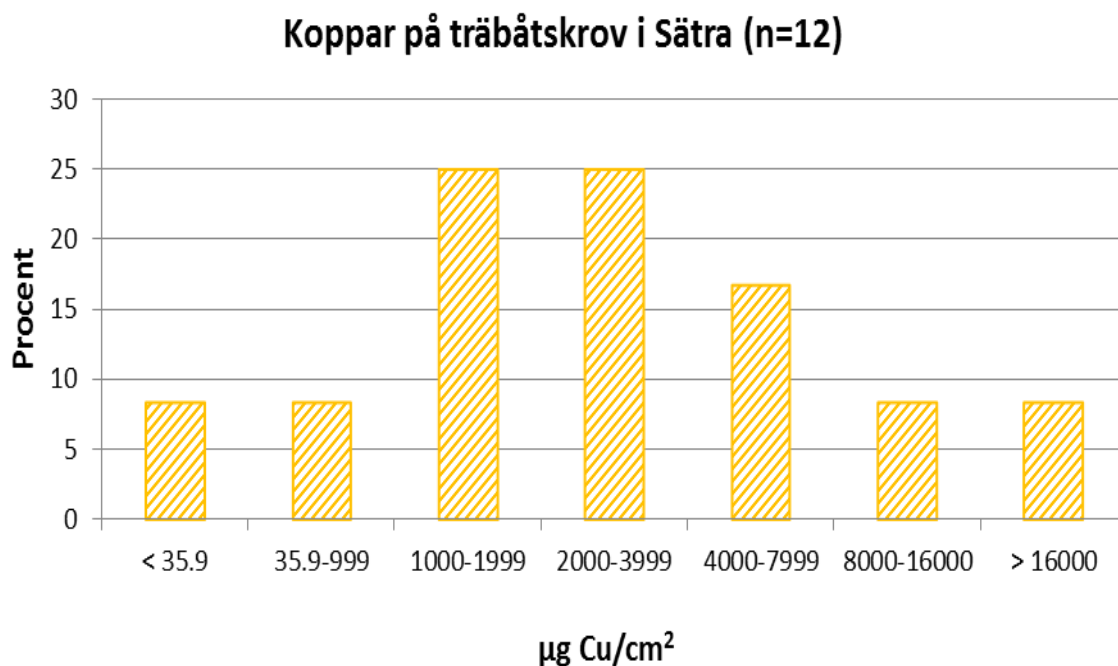
Två båtar (0,5 %) hade högre halter än $800 \mu\text{g/cm}^2$. Bland båtarna i Sätra varvsförening fanns det 26 båtar (6,6 %) som hade högre halter än $300 \mu\text{g/cm}^2$.

Blyhalter på plastbåtar

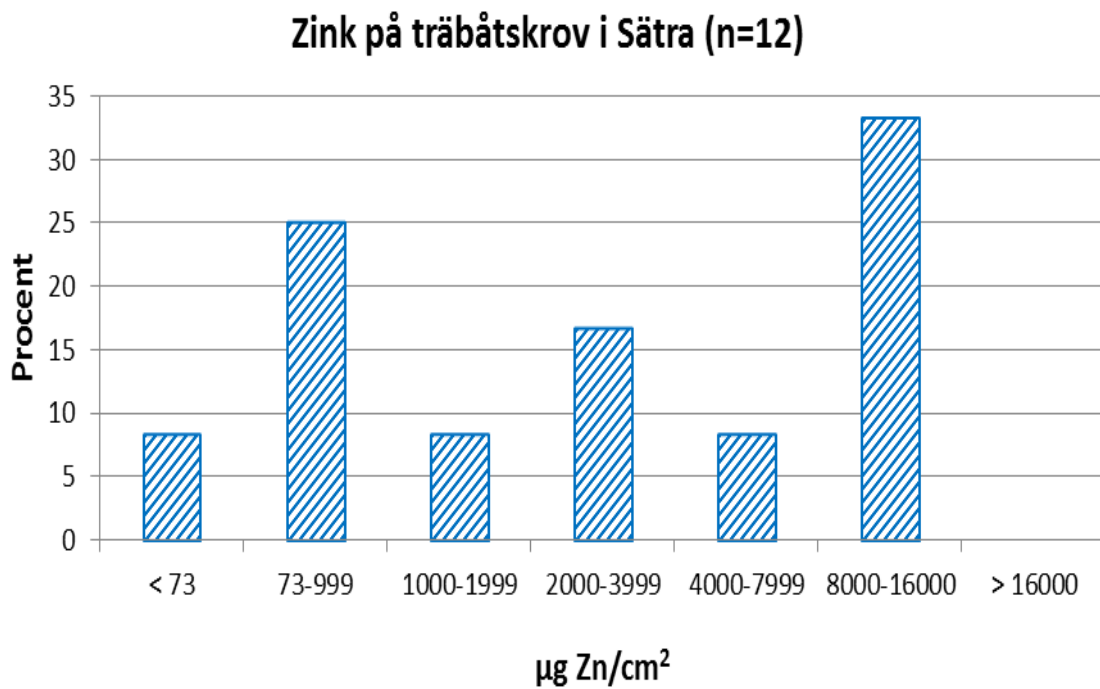
Bland de mätta båtarna hos Sätra fanns det 12 båtar med medelhalter på mer än $1000 \mu\text{g/cm}^2$. De flesta av dessa båtar var gula, orange eller röda och hade också höga blyhalter när det mättes uppe på fribordet. Det kan troligen bero på att det i gelcoaten har tillsatts blyulfokromat eller blykromatmolybdatsulfat, som ger gula och röda färger. Det fanns även några båtar med vit färg som hade hög blyhalt som skulle kunna bero på att blyvitt (blykarbonat) har tillsatts gelcoaten.

Resultat för träbåtar i Sätra varvsförening

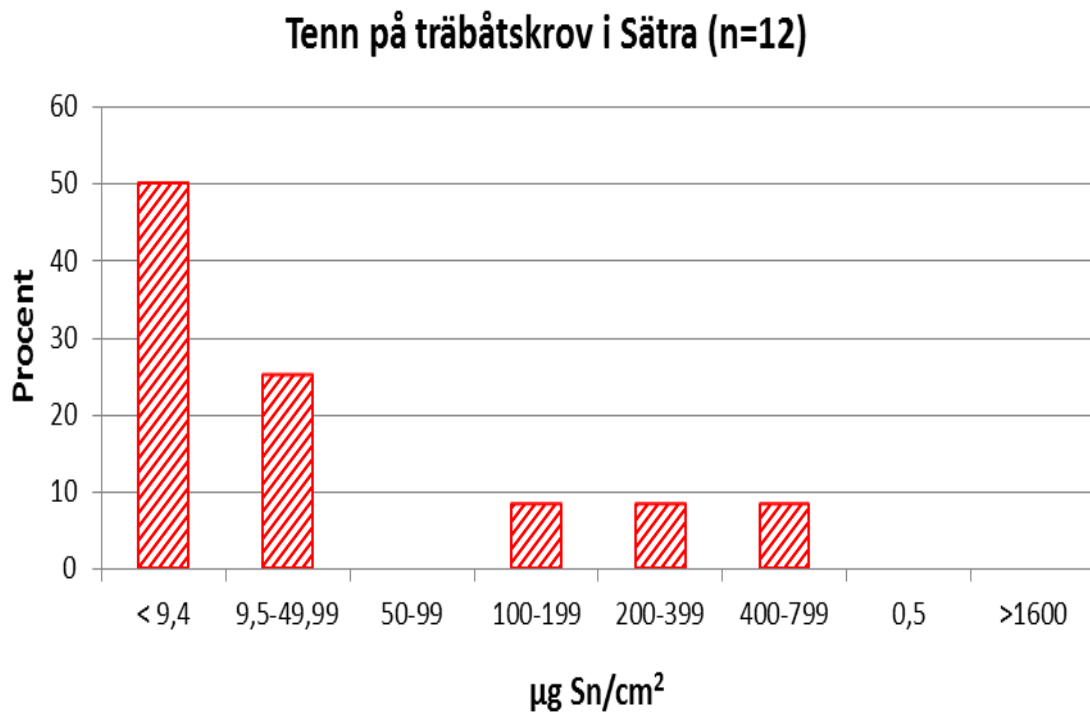
Resultaten från träbåtar redovisas dels som histogram i figurerna 5, 6, 7 och 8. De data som redovisas nu kan dock användas för att särskilja de båtar med högre respektive lägre halter av respektive metall.



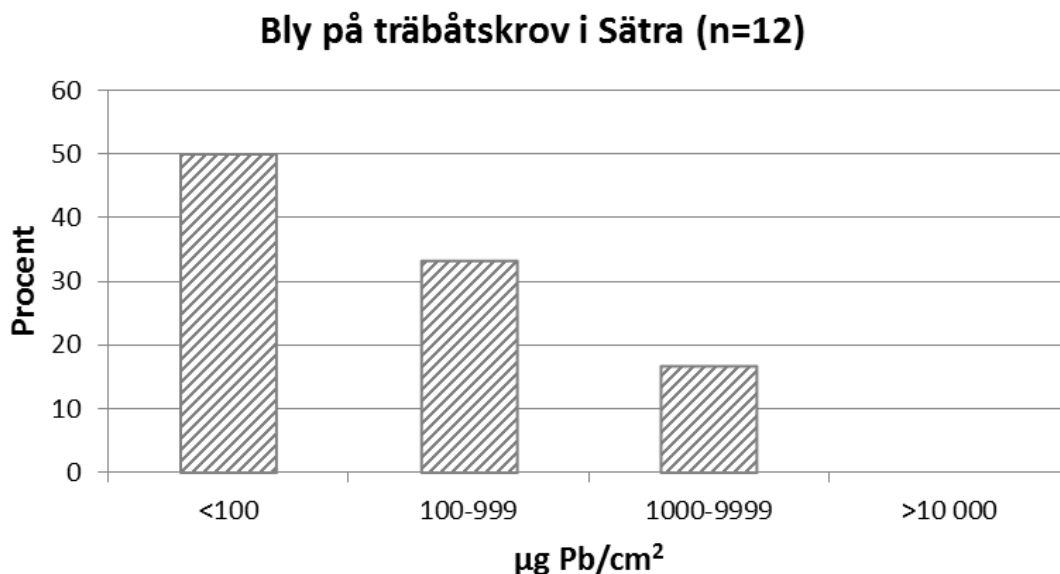
Figur 5. Fördelningen i procent av kopparhalter på träbåtskrov hos Sätra varvsförening.



Figur 6. Fördelningen i procent av zinkhalter på träbåtskrov hos Sätra varvsförening.



Figur 7. Fördelningen i procent av tennhalter på träbåtskrov hos Sätra varvsförening.



Figur 8. Fördelningen i procent av blyhalter på träbåtskrov hos Sätra varvsförening.

Jämförelsevärdena för plastbåtar kan ge en indikation om höga och låga värden även för träbåtar. Ett nymålat lager av en ostkustkopparfärg på ett plastskrov motsvarar ett värde på ca 1 100 µg koppar/cm² och ett nymålat lager av en västkustkopparfärg på ett plastskrov motsvarar ett XRF-mätvärde på ca 4 000 µg koppar/cm². Som jämförelse av zink innebär ett nymålat färglager av en ostkustfärg på plastskrov ca 2000 µg zink/cm² och västkustfärgen ca 1 600 µg zink/cm²

När det gäller kopparhalter hade endast sju båtar (53 %) högre halter än 1000 µg koppar/cm², och högre zinkhalter än 1000 µg Zn/cm² fanns på åtta (67 %) träbåtarna hos Sätra varvsförening. Endast en träbåt hos Sätra hade tennhalter högre än 300 µg /cm² som är det värde som motsvarade ett lager av en TBT-färg. Bland de 12 mätta träbåtarna i Sätra hade 2 båtar (16,7%) högre blymedevärden än 1000 µg /cm².

Resultat för Skrovrena båtar

Av de 410 mätta båtskroven i Sätra var 19 skrovrena eller renskrapade och uppvisade ingen förekomst av metallerna koppar, zink, tenn eller bly.

Trosa 2016-09-08

Britta Eklund

HappyBoat AB

Referenser

Eklund, B., Ytreberg E 2016. Enkelt att mäta gifter på båtskrov. Havsutsikt 2016 nummer 1.

Lagerström, M. 2016. Occurrence of antifouling paint biocides from leisure boats in the environment. Licentiate thesis at Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University, 2016-06-03.

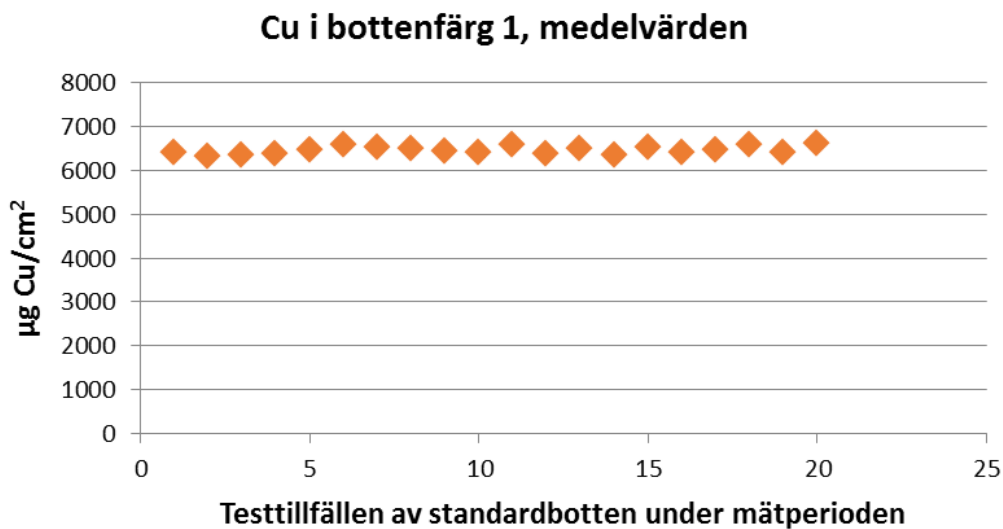
Ytreberg, E., Lundgren, L., Bighiu, M A, Eklund, B. 2015 New analytical application for metal determination in antifouling paints. Talanta, 143, 121-126.

Ytreberg, E., Bighiu, M. A., Lundgren, L, Eklund, B. 2016. XRF measurements of tin, copper and zinc in antifouling paints coated on leisure boats. Environmental Pollution, Vol 213, 594-599.

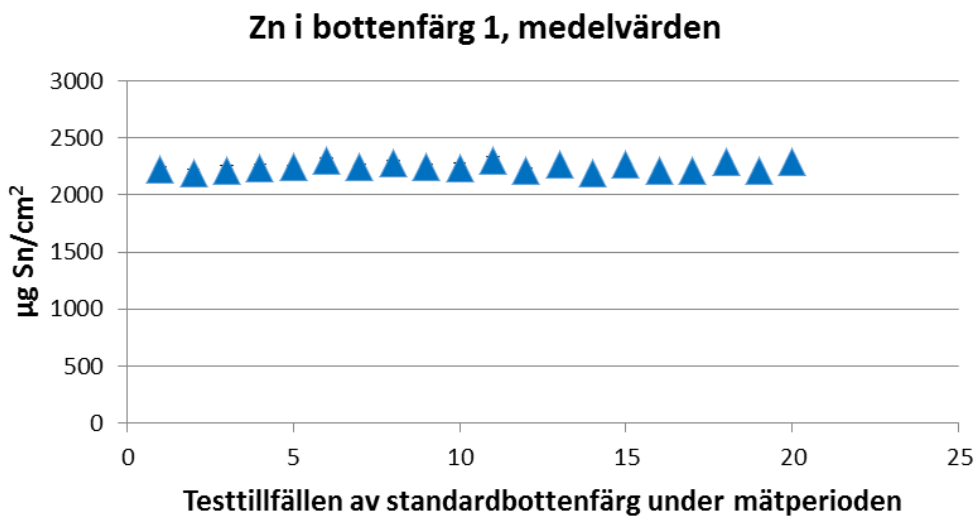
Bilaga 3

XRF-instrumentets mätvariation under mätperioden april 2016

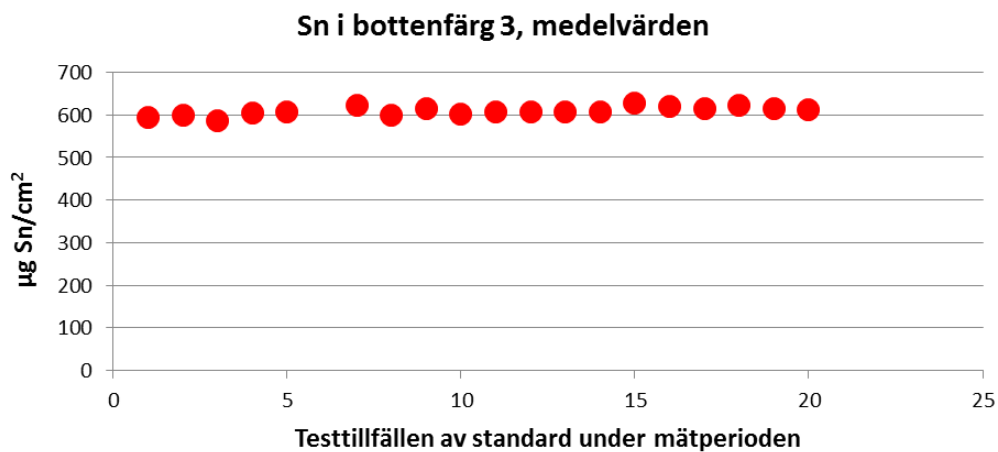
För att kontrollera det handhållna röntgenfluorescensinstrumentets precision under mätperioden utfördes testkörningar på olika bottenfärger som innehåller koppar, zink och tenn. Bottenfärg 1 är en kopparfärg som också innehåller zink och bottenfärg 3 är en tennfärg. Vid början av varje arbetsdag mättes 4-6 gånger på varje färg på en bestämd punkt. Ibland mättes ytterligare någon gång under mät dagen. Totalt mättes testfärgerna vid 20 tillfällena under mätperioden för Stockholm stads räkning under april 2016. Medelvärden för testkörningarna av standardfärgerna vid varje testtillfälle illustreras i figurerna F-1 för koppar i färg 1, F-2 för zink i färg 1 och F-3 för tenn i färg 3. I tabell F-1 listas medelvärdena av medelvärden från alla testtillfällena, standardavvikelsen och den relativa standardavvikelsen.



Figur F-1. Medelvärde av koppar, 3-6 XRF-mätningar per mättillfälle.



Figur F-2. Medelvärde av zink, 3-6 XRF-mätningar per mättillfälle.



Figur F-3. Medelvärde av tenn, 3-6 XRF-mätningar per mättillfälle.

Tabell F-1. Medelvärdet av samtliga medelvärden av standardmätningar från de 20 testtillfällena

	Koppar, µg/cm ²	Zink, µg/cm ²	Tenn, µg/cm ²
Medelvärden av alla medelvärden från testtillfällena	6457	2245	609
Medelvärden av alla standardavvikelser från testtillfällena	68	24	6
Medelvärde av den relativa standardavvikelsen	1,0	1,0	1,0

Bilaga 4

Publicerade mätdata med XRF-tekniken

För att kunna jämföra med tidigare mätningar bifogas i detta appendix resultaten från nästan 700 båtar som har mätts på olika områden i Sverige (Ytreberg et al 2016). För att ge perspektiv på siffrorna har även angetts värden för hur mycket ett lager av några bottenfärger motsvarar för olika metaller.

Tabell 1. Fördelning av tenn på fritidsbåtskrov från olika delar av Sverige. Värdena redovisas som procent i olika haltområden.

Region	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ tenn (Sn)						
	< 9,4	9,4-99	100-199	200-399	400-799	800-1599	>1600
Sötvatten (*n=228)	36,4	37,3	9,6	6,6	6,6	3,1	0,4
Brackvatten (*n=256)	44,1	39,1	5,9	4,7	3,1	2,7	0,4
Saltvatten (*n=202)	14,4	56,9	6,9	5,9	8,4	5,9	1,5
Alla båtar (*n=686)	32,8	43,7	7,4	5,7	5,8	3,8	0,7

*n = antalet undersökta båtar

För att ge perspektiv på värdena innebär ett nymålat färglager av en tennfärg ca $800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tabell 2. Fördelning av koppar på fritidsbåtskrov från olika delar av Sverige. Värdena redovisas som procent i olika haltområden.

Region	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Cu)						
	<36	36-999	1000-1999	2000-3999	4000-7999	8000-15999	>16000
Sötvatten (*n=228)	20,6	31,6	10,5	19,7	11,8	3,9	1,8
Brackvatten (*n=256)	7,8	22,7	17,2	14,1	19,1	14,1	5,1
Saltvatten (*n=202)	0,0	7,9	8,9	10,9	16,3	25,2	30,7
Alla båtar (*n=686)	9,8	21,3	12,5	15,0	15,9	14,0	11,5

*n = antalet undersökta båtar

För att ge perspektiv på värdena innebär ett nymålat färglager av Hempels MilleXtra ca $4\ 000 \mu\text{g}$ koppar/ cm^2 och ett lager av Östersjöfärgen Cruiser One motsvarar ca $1\ 100 \mu\text{g}$ koppar/ cm^2 .

Tabell 3. Fördelning av zink på fritidsbåtskrov från olika delar av Sverige. Värdena redovisas som procent i olika haltområden.

Region	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Zink (Zn)						
	<73	73-999	1000-1999	2000-3999	4000-7999	8000-15999	>16000
Sötvatten (*n=228)	20,2	35,1	14,5	9,2	14,0	6,1	0,9
Brackvatten (*n=256)	11,7	28,1	12,1	11,7	16,4	16,8	3,1
Saltvatten (*n=202)	1,5	7,9	8,4	19,3	31,7	26,7	4,5
Alla båtar (*n=686)	11,5	24,5	11,8	13,1	20,1	16,2	2,8

*n = antalet undersökta båtar

För att ge perspektiv på värdena innebär ett nymålat färglager av Hempels MilleXtra ca $1\ 600 \mu\text{g}$ zink/ cm^2 och ett lager av Östersjöfärgen Cruiser One motsvarar ca $2\ 000 \mu\text{g}$ zink/ cm^2 .