



PM

Datum
2019-03-30

Diariennr
1903-0211-1

Uppdragsnr
19037

Avsändare
Ann-Sofie Wernersson

Kund
Niklas Hansson
Havs- och vattenmyndigheten

ANVÄNDNING AV INDIKATIVA SEDIMENTVÄRDEN VID EXPERTBEDÖMNING AV KEMISK STATUS

Statens geotekniska institut (SGI) har blivit ombedd att bistå Havs- och vattenmyndigheten (HaV) i vissa frågor inom vattenförvaltningen. En sådan frågeställning, som lyfts av vattenmyndigheterna (VM), gäller tillämpningen av så kallade indikativa värden för föroreningar i sediment i samband med klassificering av kemisk status genom expertbedömning.

Svaret har utarbetats av Fil. Dr Ann-Sofie Wernersson (ekotoxikolog) och i vissa delar granskats av Tekn Dr Michael Pettersson.

BAKGRUND

Följande frågeställning har lyfts av VM till HaV (13 mars 2019):

”Länen vill ha möjlighet att statusklassificera på sedimentdata för framför allt PAH. De har områden med tydligt påverkanstryck och i några vattenförekomster mycket höga halter av olika PAH, men som ju inte ger utslag vid vattenprovtagning. Enligt HaV:s rapport 2018:31 ska vi inte statusklassificera på de indikativa värdena, men att de flesta av värdena kan användas för att indikera behov av uppföljande utredning.

I rapporten står följande:

”Endast då uppmätta halter påvisar nivåer som tydligt avviker från den här typen av indikativa värden kan de t.ex. vara lämpliga att användas som grund för klassificering inom ramen för en expertbedömning. Vad som är en tydlig avvikelse behöver dock bedömas från fall till fall och hänsyn behöver tas till osäkerheterna förknippade med respektive värde.”

Vi har tänkt använda de indikativa värdena för fyra PAH multiplicerat med en faktor för att få fram en ”tydlig avvikelse” från det indikativa värdet.

För att visa att metoden är mycket grov skulle vi vilja använda samma faktor för samtliga fyra PAH, d.v.s. en faktor 10.

Detta gäller följande ämnen som länen genom expertbedömning skulle kunna sätta som ”uppnår ej god status” om det indikativa värdet multipliceras med 10:

- Naftalen
- Benso(a)pyren
- Benso(b)fluoranten
- Benso(k)fluoranten

I samtliga fall blir det som vi föreslår även en tydlig avvikelse från dessa värden, d.v.s. meningen är att de ska ligga över de värden där vi tror att det finns effekter eftersom vi inte har sedimenttoxdata att stödja oss på. De får inte använda dessa värden för att sätta "God status", enbart "Uppnår ej god"

Jag har försökt hitta sedimenttoxdata för dessa ämnen, men inte lyckas något vidare, så jag har bara jämfört med marina tillståndsklasser, kanadensiska Sediment Quality Guidelines (från 1999) och RIVM:s PAH-genomgång från 2012 <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607711007.pdf> Tyvärr finns det inte tid att göra en riktig genomgång för att få till något vettigt. Länen behöver ett besked nu, så vi tänkte köra på en faktor 10 om du inte har stora invändningar. Se sammanställning i bifogad fil.

Egentligen önskar de även göra samma sak för nonylfenoler och hexaklorcyklohexan men jag har inte lyckats hitta någon lämplig faktor där, så det lutar åt att inte föreslå något för dessa ämnen."

SGI har fokuserat på att granska hur de indikativa värdena för PAHerna har tagits fram och vilka nivåer över vilka det är rimligt att sänka status till "ej god" i samband med en expertbedömning utifrån antagandet att halterna är så pass höga att det föreligger en påtaglig risk för att toxiska effekter på sedimentlevande organismer kan uppstå. Sådana effekter skulle dock även kunna uppstå även vid lägre halter men osäkerheterna hos klassificeringen ökar.

Som svar på den övergripande frågeställningen kan framföras att det kan bli missvisande att alltid utgå från en viss faktor för alla typer av ämnen. För vissa ämnen är de omräknade värdena kanske relativt tillförlitliga, i andra fall betydligt mer osäkra. Nedan utreds de osäkerheter som är sammankopplade med de enskilda värdena vidare. Förslag på värden att utgå ifrån istället har också tagits fram.

INDIKATIVA VÄRDEN

Såsom framgår av HaV rapport 2018:31 (Havs- och vattenmyndigheten, 2018) baseras QSsedimentvärdena för PAHerna naftalen, benso(a)pyren, benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten samt benso(ghi)perylen på QSpelag för respektive substans. QSpelag utgör värden som räknats fram utifrån toxicitetstester på pelagiska organismer. När man sedan räknar om QSpelag, uttryckt som halter i vatten till halter i sediment, utifrån vissa antaganden får man en uppfattning om vid vilken halt effekter på sedimentlevande organismer skulle kunna fås, dvs QSsediment.

Det tillkommer dock en del osäkerheter i samband med sådana omräkningar mellan matriser. En första osäkerhet som man bör beakta är att metodiken (de ekvationer som används, se bilaga nedan) för att räkna om från en matris till en annan ska vara lämplig att använda för den aktuella ämnesgruppen. I det här fallet handlar det om PAHer och SGI gör bedömningen att de ekvationer som har använts är tillämpliga, då de ursprungligen utvecklades för opolära organiska ämnen (se diToro et al 1991).

Det finns dock andra osäkerheter förknippade med omräknade värden och dessa osäkerheter medför att det kan vara olämpligt att införa dem som "skarpa gränsvärden". Några på detta sätt "omräknade vatten-

värden” har inte heller införts i HaVs föreskrifter, även om det skulle kunna vara ett acceptabelt tillvägagångssätt enligt internationell vägledning (se CIS-vägledning 27, European Communities, 2011).

Ett förslag i HaV-rapporten är att QSsediment som bygger på omräkning från vattenfas till sediment istället ses som ”indikativa” och är användbara för att få en uppfattning om var det kan föreligga risk för att det inte råder god kemisk status, åtminstone i de fall då gränsvärdena (EQS, Environmental Quality Standard) för vatten baseras på just QSpelag. Ett överskridande av de indikativa värdena innebär således att det är lämpligt att göra uppföljande studier.

Vid förhöjda halter i sediment men där det saknas EQS uttryckt för sediment och bara finns sådana här indikativa värden än så länge kan en lämplig matris för uppföljande studier vara vatten. Notera dock att för ämnen som ackumuleras i sediment är det kanske inte i ytliga vattenprover man kan förvänta sig förhöjda halter utan snarare i porvatten eller bottenvatten, i synnerhet under perioder med stagnation (under språngskikt). Se även CIS 27, kap 5.3. (“Using sediment QS that are subject to high uncertainty”), för vilket ett sådant stegvist angreppssätt föreslås och där data uppmätta på porvatten sedan jämförs mot vatten-EQS. Även andra angreppssätt nämns och för benso(a)pyren, där det övergripande gränsvärdet i direktivet avser att skydda human hälsa, är det snarare lämpligt att göra uppföljande studier på aktuell biota (och evertebrater snarare än fisk), eftersom även EQS för vatten baseras på QSbiota. I dessa fall är det snarare så att risken kan underskattas om man utgår från sediment och risken för effekter på sedimentlevande organismer. Om uppmätta sedimenthalter underskrider QSsedimentvärdena kan man således inte använda detta för att ”friklassa” en vattenförekomst om annat tyder på att det finns risk för att QSbiota överskrids.

I HaVs rapport nämns dock möjligheten att under vissa omständigheter, i synnerhet då halterna tydligt avviker i jämförelse med de indikativa värdena, även kunna använda dem vid statusklassificering. Vad som menas med ”tydlig avvikelse” behöver dock bedömas ämne för ämne men kan även behöva beakta platsspecifika förhållanden. Den nu ställda frågan gäller en sådan situation och nedan utreds därför osäkerheterna hos de indikativa värdena för PAHerna ytterligare, för att få en uppfattning om vad som kan tänkas utgöra en tydlig avvikelse, och därmed föranleda att statusen, i samband med expertbedömning, sänks i dessa fall.

Förslaget från VM är att de indikativa värdena multipliceras med faktorn 10 och det är lite oklart varför just faktorn 10 föreslås. Som jämförelse kan nämnas att för t.ex. TBT framkom i en tidigare utredning att ett i TBT-dossiern omräknat värde från vatten till sediment utgick från en jämviktskonstant som kan anses relativt konservativ i jämförelse med vad som kan förväntas vara relevant under frekvent rådande vattenkemiska förhållanden. Skillnaden mellan uppskattat sedimentvärde (QSsediment baserat på omräkning från vatten till sediment med ett relativt lågt Koc-värde som utgångspunkt) och slutligt fastställt EQS för sediment (baserat på studier av bentiska evertebrater) blev ca 80 gånger.

OSÄKERHETER

Vilka organismer är känsligast?

Evertebrater vs fisk

En osäkerhet är huruvida det är rimligt att anta att vattenlevande och sedimentlevande organismer verkligen är lika känsliga för det aktuella ämnet, i synnerhet om QSpelag skulle baseras på toxicitetstester på fisk medan man med QSsediment i huvudsak är ute efter att skydda sedimentlevande evertebrater. Skillnader i metaboliska system föreligger t.ex. Fisk har en välutvecklad förmåga att metabolisera flera PAH (vilket förklarar att man sällan hittar särskilt höga halter PAH utan snarare PAH-metaboliter i

fiskens galla). Detta är dock inte alltid positivt utan som en bieffekt kan negativa effekter uppstå till följd av just dessa reaktioner eller metaboliterna.

Verkningsmekanismer

De verkningsmekanismer som identifierats för PAH är generellt ”non polar narcosis” men för vissa även cancerogena egenskaper, vilket kan antas kunna påverka inte bara människor utan även ge upphov till t.ex. levertumörer hos fisk. Benso(a)pyren anses enligt EQS-dossiern för 5-6 ringas PAH vara den struktur som är mest cancerframkallande av de PAHer som ingår i denna grupp. Benso(a)pyren är tio gånger mer cancerframkallande än benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten, medan benso(ghi)perylene inte alls uppvisat någon cancerogenicitet.

Slutligen är vissa PAHer fototoxiska, en akut-toxisk effekt som kan uppstå då organismen exponeras för både PAH och vissa våglängder solljus samtidigt, dvs fenomenet är av störst relevans i områden med god ljusgenomsläpplighet. Indirekt berörs därför förmodligen i högre grad pelagiska organismer än bentiska även om vissa bentiska organismer rör sig både i sediment och i ovanliggande vattenkolumn. Sådana aspekter kan främst bedömas platsspecifikt. Av de aktuella PAHerna är främst benso(a)pyren och benso(ghi)perylene men däremot inte naftalen kända för att vara fototoxiska.

För de PAH som uppvisar fototoxicitet (benso(a)pyren, benso(ghi)perylene) tillkommer således generell risk för skillnader i toxicitet vid test på akvatiska organismer i jämförelse med bentiska organismer som i lägre grad kan antas exponeras för ljus. Kroniska testdata på pelagiska organismer tycks dock enligt underlaget i dossierna ha utförts i laboratoriebelysning och därmed låg förekomst av UV, vilket är det våglängdsområde som främst kan orsaka den här typen av effekter.

Benso(ghi)perylene

För benso(ghi)perylene framgår av avsnitt 7.1.3. i EQS-dossiern för 5-6-ringars PAHer att den mest känsliga, testade, organismen är *Ceriodaphnia dubia*, dvs. det omräknade värdet baseras på effekter (EC10 avseende reproduktionsstörningar och vid 21 dagars exponering) observerade vid test på evertetrater. Osäkerhetsfaktorn 10 har applicerats på det limniska värdet men pga avsaknad av marina data används osäkerhetsfaktor 100 för att beräkna ett förslag på marint årsmedelvärde för vatten. Osäkerheterna hos det omräknade vattenvärdet för limnisk miljö är därför i detta hänseende inte anmärkningsvärt stora för denna substans. Notera dock att här hamnar beräknat QSsediment för marin miljö på en väldigt låg nivå i jämförelse med vilka halter som generellt påträffas i den marina miljön, vilket också framförs i HaV-rapporten. Det indikerar att det kan vara alltför konservativt och ytterligare undersökningar av osäkerheterna förknippade med värdet bör göras. En notering som kan göras är att den mest kända verkningsmekanismen, ”non polar narcosis”, skulle kunna tala för att det förmodligen inte är så stora skillnader i toxicitet mellan söt- och saltvattensmiljöer.

Benso(b+k)fluoranten

För benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten framgår av avsnitt 7.1.2. i EQS-dossiern att test på sötvattenfisk (påverkan på längdutveckling i ett 42-dagars test, avläst som ett EC10) är styrande för det beräknade QSspelag. Det innebär en del osäkerheter vid tillämpning av värdet efter omräkning till sediment. Kroniska testdata för både limniska och marina evertetrater samt limniska alger tyder på att ingen effekt kan observeras ens i högsta testkoncentrationen (och som i sig är högre än den koncentration som ger upphov till effekter vid test på fisk). Data tyder således på att pelagiska evertetrater möjligen är mindre känsliga än pelagisk fisk. Bentiska evertetrater kan därför möjligen också antas vara mindre känsliga än fisk och QSsedimentvärdena för dessa ämnen därför överskatta riskerna.

Benso(a)pyren

För benso(a)pyren finns flera kroniska tester på evertebrater och fisk och både för marina och limniska arter. Dessutom finns resultat från ett test på sötvattensalger. Mest känsliga organismer är evertebrater, medan fisk tycks vara mindre känslig, vilket kanske är lite oväntat med tanke på verkningsmekanismen hos ämnet¹. I det här fallet styrs slutligt värde av resultatet från test på marin art (EC10 avseende abnormala skal för *Crassostrea gigas*) men EC10 avseende reproduktionstoxicitet hos *Ceriodaphnia dubia*, hamnar på samma nivå som NOEC-värdet för testet på *C gigas*. Slutligt QSpelag (0,022 ug/l) är därför samma för både limnisk och marin miljö och en osäkerhetsfaktor på 10 har använts.

Som påtalats ovan är EQS för benso(a)pyren uttryckt som årsmedelvärde för vatten, baserat på en omräkning från biota till vatten, och det värdet ligger som bekant på 0,00017 ug/l, dvs ca 130 gånger lägre än QSpelag. Det gör att man för benso(a)pyren inte kan dra slutsatsen att det inte föreligger någon risk för att god status inte uppnås även om QSpelag inte överskrids.

Naftalen

För naftalen finns relativt gott om data och för både marina och limniska organismer men ändå inte tillräckligt för att kunna basera QSpelag på en artkänslighetsfördelningskurva, även om data för limnisk och marin miljö slås ihop till ett dataset. Osäkerhetsfaktorn är 10 och mest styrande för QSpelag är toxicitet för fisk (LC10 från 27 dagars test på *Onchoryncis mykiss*). Det senare tyder på att man eventuellt skulle kunna överskatta riskerna med naftalens toxicitet mot bentiska evertebrater.

Risken kan både över- och underskattas

Sammanfattningsvis kan konstateras att den här typen av osäkerheter är svåra att uttrycka kvantitativt. Man kan ändå konstatera att det föreligger osäkerheter i skattningen av QSpelag relaterade till skillnader i känslighet mellan organismer för

- benso(ghi)perylene i marin miljö (överskattning relaterat till att en eventuellt omotiverad extra osäkerhetsfaktor på 10 har lagts till det marina värdet?)
- benso(a)pyren (underskattning relaterat till att främsta risken är relaterad till human hälsa?)
- benso(b+k)fluoranten och naftalen (överskattning relaterat till att QSpelag styrs av fisktoxicitet?).

Hur osäkra är jämviktskonstanterna?

En osäkerhet vid omräkningen från vatten till sediment är den jämviktskonstant som används.

Någon litteratursökning och granskning av experimentellt framtagna Koc-värden för de olika PAHerna har inte gjorts av SGI men som komplement till de uppgifter som ges i EQS-dossierna har en sökning i HSDB (Hazardous Substances Data Bank)² gjorts för att få en uppfattning om variationen hos dessa värden.

¹ För ett marint fisktest är det dock lite osäkert vid vilken koncentration toxicitet uppstår. Bara en testkoncentration har testats och NOEC avseende kläckbarhet efter 6 dagar anges till < 0,0004 ug/l. Det kan ifrågasättas om underlaget är lämpligt att utgå ifrån mer än som "stödande data". För övriga fisktester hamnade NOEC på nivåer som överstiger högsta testkoncentrationen och högre än de värden som sågs för evertebrater. Sammantaget tyder detta på att evertebrater är mer känsliga än fisk, men eventuellt skulle det krävas längre tester för att kunna se effekter på fisk (relaterade till t.ex. tumörbildning).

² <https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm> Av hemsidan framgår följande beskrivning: "HSDB is a toxicology database that focuses on the toxicology of potentially hazardous chemicals. It provides information on human

Benso(ghi)perylene

För benso(ghi)perylene framgår av avsnitt 5.1. i EQS-dossierna för 5-6-ringars PAH:er att det värde på Koc som har använts är 1 023 293, vilket motsvarar log Koc på 6,01. Koc-värdet har i sin tur baserats på Kow. De värden på Kow som anges är 6,7 (uppskattat av Mackay et al 1992) och 6,63 (experimentellt fastställt av USEPA 2008). HSDB anger ett intervall för experimentellt fastställt Koc till 41 000 och 6 300 000 vilket innebär att Koc i praktiken kan variera ganska mycket.

Benso(b+k)fluoranten

För benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten är skillnaderna i uppskattning av log Kow något större för benso(b)fluoranten (uppskattat värde är 6,12 och uppmätt 5,78) men för benso(k)fluoranten är uppskattat Kow-värde samma som uppmätt (6,11 i båda fallen). Det Koc som använts i beräkningarna är 20 795 respektive 19 859. En sökning i HSDB tyder dock på att log Koc kan variera mellan 6,80 (6 309 573) och 7,96 (91 201 083) för benso(b)fluoranten och för benso(k)fluoranten varierar uppmätt log Koc för sediment mellan 6,81 och 7,91 (vilket motsvarar 6 456 542 respektive 81 283 051) dvs med en faktor 14 respektive 13. Notera dock att inrapporterad uppmätt Koc är för benso(b)fluoranten som minst drygt 300 gånger högre än beräknad och för benso(k)fluoranten är motsvarande siffra ca 4000 gånger.

Benso(a)pyren

Uppskattat och uppmätt log Kow för benso(a)pyren ger väldigt likartade resultat (6,11 respektive 6,13). Det därifrån uppskattade Koc-värdet och som har använts för att uppskatta Ksed-vatten är 831 764. Däremot anger HSDB att experimentellt uppmätta Koc för sediment-porvatten varierar mellan 270 000 och 1 900 000 dvs i praktiken kan Koc för benso(a)pyren variera med en faktor 7.

Naftalen

För naftalen är beräknat Koc 1349, vilket i sin tur baseras på omräkning från Kow och som därför indirekt har använts vid beräkning av Ksed-vatten. Log Kow anges vara 3,34 (enligt Mackay et al 1992) men det framgår inte om det är beräknat eller experimentellt uppmätt. En sökning i HSDB görs och här anges att Koc i sediment observerats kunna variera mellan 112 och 9333 (dvs med mer än 80 gånger) för denna substans.

Osäkerhetsintervall

Instruktionen i CIS 27 är att man helst ska utgå från experimentellt fastställda Koc värden. Som kan konstateras ovan kan uppmätt Koc avvika ganska mycket från beräknat värde och det kan bero på olika faktorer såsom hur länge föroreningen har förekommit i sedimentet (kallas ibland för "aging effect"). Eftersom det anges ett spann för experimentellt uppmätt Koc i HSDB används det lägsta respektive högsta värdet av SGI för att uppskatta osäkerheten i Ksed-vatten-värdena (se ekvationer i bilagan till detta PM) som anges i EQS-dossierna, se sista kolumnen i tabell 1 nedan. Därefter räknas QSediment ut, både baserat på lägsta och högsta experimentellt uppmätta Koc och som jämförelse ges QSsediment beräknat enligt det Koc som ingår i dossierna, se tabell 2.

Notera att för samtliga PAH utom naftalen skiljer sig de sistnämnda QSsediment-värdena åt med en faktor 10 gentemot de som ingår i dossierna (och HaV-rapporten). Detta har att göra med att för PAH-strukturer som har ett log Kow på 5 eller högre läggs ytterligare en osäkerhetsfaktor på 10 för att ta hänsyn till att upptag även kan ske via helsediment, se vidare i nästa avsnitt.

exposure, industrial hygiene, emergency handling procedures, environmental fate, regulatory requirements, nanomaterials, and related areas. The information in HSDB has been assessed by a Scientific Review Panel." Databasen ingår i TOXNET som tillhandahålls av US National Library of Medicine.

I tabell 2 ingår även, som jämförelse, motsvarande beräknade QSsedimentvärden för benso(a)pyren men som baseras på AA-EQS (vilket i sin tur avser risk för human hälsa och bygger på omräkning från biota³ till vatten). Detta för att förtydliga att QSsediment-värden, baserade på QSpelag, riskerar att underskatta riskerna med ämnet. De beräknade värdena för benso(a)pyren skiljer sig åt med minst ca 130 gånger beroende på om man utgår från QSpelag eller AA-EQS (jämför översta med nedersta, gråmarkerade, raden i tabell 2).

Tabell 1. Ksed-vatten som anges för de olika PAHerna i respektive i EQS-dossier (kolumn 2). Av tredje kolumnen framgår var Ksed-vatten värdena skulle hamna om man istället utgår från experimentellt uppskattade värden på Koc, utifrån uppgifter i HSDB. Dessa värden har beräknats av SGI. Sista kolumnen redovisar osäkerheten hos Ksed-vatten som därmed uppstår, uttryckt som kvoten mellan högsta och lägsta värdet på Ksed-vatten.

Ämne	Ksed-vatten enligt dossier avsnitt 5.1. (5-6 ringars PAH respektive naftalen)	Av SGI beräknat intervall för Ksed-vatten baserat på spannet hos uppmätta värden på Koc (HSDB)	Osäkerhet hos beräknat Ksed-vatten (kvot mellan högsta och lägsta Ksed-vatten-värdet)
Benso(a)pyren	20 795	6 750 – 47 500	7
Benso(b)fluoranten	20 795	158 000 – 2 280 000	110
Benso(k)fluoranten	19 859	161 000 – 2 030 000	100
Benso(g,h,i)perylene	25 583	1030 – 158 000	154
Naftalen	35	3,6 – 234	65

Tabell 2. QSsed-värden beräknade av SGI, där lägst respektive högst uppmätt Koc enligt inrapportering till HSDB har använts som utgångspunkt. I sista kolumnen baseras QSsediment på det beräknade Koc som användes i respektive dossier. Sista raden redovisar motsvarande, om AA-EQS används istället för QSpelag vid beräkningarna.

	QSED baserat på lägst experimentellt uppmätt Koc utan korrigering för upptag via helsediment	QSED baserat på högst experimentellt uppmätt Koc utan korrigering för upptag via helsediment	QSED baserat på beräknat Koc enligt EQS dossier utan korrigering för upptag via helsediment
Benso(a)pyren	290	2100	910
Benso(b)fluoranten	5400	78 000	710
Benso(k)fluoranten	5500	69 000	680
Benso(g,h,i)perylene	17	2600	420
Naftalen	14	940	140
Benso(a)pyren men utgår från AA-EQS istället för QSpelag	2	16	7

³ Notera att ett livsmedelsgränsvärde avseende intag av kräftdjur och cefalopoder styr det värde som anges för biota. Årsmedelvärdet för vatten baseras på omräkning från biota till vatten men då används livsmedelsgränsvärdet för intag av mollusker (vilket är något lägre än det för kräftdjur).

Utöver de osäkerheter som tillkommer vid uppskattningar som görs av först Koc från Kow (se tabell 1 ovan) tillkommer även en del osäkerheter då Ksed-vatten och slutliga QSsedimentvärden uppskattas utifrån de ekvationer och defaultvärden⁴ som anges i vägledningen (CIS 27). Dessa osäkerheter har inte uppskattats men kan behöva göras utifrån platsspecifik information, i synnerhet vad gäller sedimentets torrsvikt. Fraktion torrsvikt antas i beräkningarna vara 0,8 och skulle förhållandena på en enskild plats kraftigt avvika från detta kan en platsspecifik omräkning behöva göras.

Osäkerheter i fördelning mellan vatten och sediment

Sammanfattningsvis kan framföras att QSsediment i hög grad beror på vilken uppskattning som görs av fördelningen av ämnet mellan sediment och vatten (Ksed-vatten) och därför indirekt på vilket Koc (fördelningen mellan organiskt material och vatten) som har använts. Här är osäkerheten störst för benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten och benso(ghi)perylene.

PORVATTEN VS HELSEDIMENT

Ett antagande som görs vid omräkning från vatten till sediment är att organismerna i huvudsak exponeras för ämnet via porvattnet. För ämnen som binder starkt till sediment kan man dock anta att bottenlevande organismer, beroende på födostrategi, även kan få i sig betydande mängder av ämnet genom konsumtion av sedimentpartiklar. När log Kow är högre än 5 ska man därför i detta sammanhang ansätta ytterligare en osäkerhetsfaktor på 10, se t.ex. figur 5.2. i CIS 27.

Log Kow för benso(a)pyren, benso(b)fluoranten, benso(k)fluoranten och benso(ghi)perylene hamnar över detta tröskelvärde. Dvs. för alla PAHer, förutom naftalen, har ännu en osäkerhetsfaktor på 10 applicerats vid beräkning av de QSsediment-värden som ingår i dossierna och HaV-rapporten, för att ta höjd för att organismerna även kan exponeras via födan och inte bara via porvattnet.

I den rapport som RIVM har tagit fram (och som VM hänvisar till) har man valt att inte räkna med denna extra osäkerhetsfaktor vid beräkning av "Environmental Risk Limits" då man ansåg att det för PAH innebär en överskattning av risken.

SLUTSATSER ANGÅENDE OSÄKERHETERNA

I tabell 3 redovisas de sammanlagda osäkerheterna hos beräknade QSsediment i dossierna, relaterat till osäkerheter i Koc, exponeringsväg och skillnader i känslighet. Den sammanlagda osäkerheten varierar och det är tydligt att en faktor 10 är olämplig att använda generellt för de indikativa värdena för att uppskatta vid vilken halt status inte är god.

För alla PAH utom naftalen beräknas flera alternativa förslag på sammanlagd osäkerhetsfaktor. De på detta sätt beräknade osäkerhetsfaktorerna varierar mellan 0,05 (benso(a)pyren om man ska ta höjd för risken för human hälsorisk) och 15 400 (benso(ghi)perylene om man bortser från eventuella skillnader mellan marina och limniska organismer och även upptag via partikelbundet).

⁴ Se ekvationer och tabeller för den här typen av beräkningar i avsnitt 5.2.1.2. i CIS 27.

Tabell 3. Summering av de identifierade osäkerheterna hos QSsedimentvärdena. I sista kolumnen uppskattas den sammanlagda "osäkerhetsfaktorn" beroende på vilken osäkerhet man beaktar. "Med korr"=osäkerheten relaterad till upptag via partikelbundet utöver det som förekommer i porvatten räknas inte in i den sammanlagda osäkerheten eftersom det av försiktighets skull kan anses vara motiverat att även ta höjd för detta.

Ämne	Beräknad osäkerhet i Ksed-vatten relaterat till Koc	Tillämpad osäkerhetsfaktor relaterat till intag även via sediment utöver porvatten	Osäkerhet relaterat till varierande känslighet mellan organismer (se avsnittet "Vilka organismer är känsligast")	Uppskattad sammanlagd osäkerhetsfaktor
Benso(a)pyren	7	10	Ca 130 avseende risk för human hälsa (risker kan underskattas)	Risk för bentiska organismer: $7 * 10 = 70$ Med korr: 7 Human hälsorisk: $7 / 130 = 0,05$
Benso(b)fluoranten	110	10	Risk för bentiska evertebrater kan överskattas men osäkerhet kan inte kvantifieras	$110 * 10 = 1100$ Med korr: 110
Benso(k)fluoranten	100	10	Risk för bentiska evertebrater kan överskattas men osäkerhet kan inte kvantifieras	$100 * 10 = 1000$ Med korr: 100
Benso(g,h,i)perylene	154	10	10 avseende risk för marina organismer (risker kan överskattas)	Limnisk: $154 * 10 = 1540$ Marin: $154 * 10 * 10 = 15400$ Med korr: 154 respektive 1540
Naftalen	65	1	Risk för bentiska evertebrater kan överskattas	65

FÖRSLAG PÅ PRELIMINÄRA JÄMFÖRANDE VÄRDEN VID KLASSIFICERING

Utifrån ovanstående beräkningar och resonemang går det att identifiera olika nivåer som tills vidare skulle kunna användas vid både identifiering av risk för betydande påverkan och klassificering av status i samband med expertbedömning.

Förslag som tar höjd för osäkerheterna

Värdena som föreslås som utgångspunkt vid identifiering av betydande påverkan är desamma som tabell 2 i HaV rapport 2018:31 dvs dessa utgår från de QSsedimentvärden som har redovisats i EQS dossiers. Något värde för benso(a)pyren anges dock inte då det är risk för human hälsa och exponering via biota som är mest styrande för EQS dvs det är i dagsläget svårt att ange en ”säker nedre gräns” för när benso(a)pyren inte bedöms utgöra någon risk.

Preliminära värden för klassificering av status i samband med en expertbedömning har beräknats med utgångspunkt från högsta uppmätta Koc-värdet. För alla PAHer utom naftalen beräknas dessutom två värden, med eller utan den extra osäkerhetsfaktorn som avser att skydda mot upptag via partikelbundet PAH. Nedan föreslås därför att VM kan utgå från två olika nivåer, och beroende på vilket jämförande värde som överskrids (hur höga halterna är), varierar osäkerheten hos klassificeringen⁵. Klassificeringen blir medelhög-hög i det ena fallet och låg-medelhög i det andra (se gulmarkerade kolumner i tabell 4 nedan).

För benso(a)pyren bedöms risken med ämnet lätt kunna underskattas, varför ett överskridande av det högsta värdet kan anses indikera att det inte är god status med hög tillförlitlighet (låg osäkerhet).

För naftalen lämnas bara ett förslag på värde. Ämnet förekommer i högre grad än övriga PAH även i vatten. Vid höga halter i sediment bör uppföljande analyser på vatten (såsom porvatten och bottenvatten) göras om ett säkrare underlag vid klassificering önskas. Att utgå från sediment ger ändå en medelhög osäkerhet hos klassificeringen, eftersom upptag via porvatten kan förväntas vara den mest betydelsefulla upptagsvägen. Se även nedan angående jämförelser med PEL och underlag i RIVM (2012).

Jämförelse mot tillståndsbaserade bedömningsgrunder

En jämförelse med tillståndsbaserade bedömningsgrunder⁶ kan göras för att få en uppfattning om ”hur höga” dessa preliminära förslag är i ett nationellt perspektiv. I HaV rapport 2018:31 visade en sådan jämförelse att QSsediment-värdena för marin miljö hamnar ungefär i klass 3 när det gäller benso(a)pyren, benso(b)fluoranten och benso(k)fluoranten, medan benso(ghi)perylene hamnade i klass 1 och naftalen i klass 5. Att det bara går att göra ungefärliga jämförelser har att göra med att tillståndsbaserade värden inte uttrycks för en viss organisk kolhalt.

Förslag på värden som kan användas för att ”fälla” (men inte ”fria”) vid expertbedömning av status hamnar samtliga i klass 5 med undantag för det lägre värdet för benso(a)pyren och som hamnar i klass 4, se näst sista kolumnen i tabell 4. Det handlar således om väldigt höga halter, förmodligen nivåer som främst påträffas inom förorenade områden. Detta ger också stöd för att det är motiverat att vattenmyndigheterna, vid överskridanden av dessa preliminära värden, sänker till ej god kemisk status.

⁵ Vattenmyndigheterna ska vid klassificering av status även ange tillförlitligheten hos denna, baserad på bedömning av osäkerhet och rimlighet. Tillförlitligheten rapporteras in och är indelad i tre olika nivåer – låg, medelhög och hög.

⁶ <https://www.naturvardsverket.se/Stod-i-miljoarbetet/Vagledning/Miljoovervakning/Bedomningsgrunder/Sediment/Organiska-miljogifter/>

Tabell 4. Förslag på preliminära värden (avseende µg/kg torrsvikt, 5% TOC) att tills vidare utgå ifrån vid identifiering av betydande påverkan respektive expertbedömning av status med utgångspunkt från halter uppmätta i sediment. Vid expertbedömning av status anges två nivåer beroende på vilken osäkerhet som klassificeringen bör betraktas vara förknippad med. Skillnaderna mellan nivåerna i de gulmarkerade kolumnerna beror på att i det första fallet har tagits höjd för att upptag även kan ske via partikelbundet medan i det andra fallet utgår förslag på värde ifrån att det enbart föreligger risk för exponering via porvatten. Därför skiljer sig värdena åt med en faktor 10. Som jämförelse redovisas gräns för klass 5 för de tillståndsbaserade bedömningsgrunderna för kust och hav samt PEL-värden från Kanada (se text).

	Påverkan som bör följas upp	Ej god status, medelhög-hög osäkerhet hos klassificeringen	Ej god status, låg-medelhög osäkerhet hos klassificeringen	Gräns för klass 5 enligt tillståndsbaserade bedömningsgrunder för marin miljö	PEL
Benso(a)pyren	”Säker” nivå i sediment kan inte anges för närvarande	Ca 210 (medelhög osäkerhet)	> 2100 (låg osäkerhet)	240	763 (limnisk) repektive 782 (marin)
Benso(b)fluoranten	>71	Ca 7800 (hög osäkerhet)	> 78 000 (medelhög osäkerhet)	440	saknas
Benso(k)fluoranten	>68	Ca 6900 (hög osäkerhet)	> 69 000 (medelhög osäkerhet)	180	saknas
Benso(g,h,i)perylene	>42	Ca 260 (hög osäkerhet)	> 2600 (medelhög osäkerhet)	400	saknas
Naftalen	>140	Ca 940 (medelhög osäkerhet)	För säkrare klassificering: följ upp i vatten	63	391

Rimligt att ”fälla” även vid lägre nivåer?

Ovanstående förslag på nivåer då det inte längre är rimligt att klassificera till god status är osäkra i sig. Som påpekats ligger fokus på att här föreslå nivåer som kan användas för att ”fälla”, aldrig för att fria om annat tyder på att det inte är god kemisk status. Eventuellt skulle dock effekter kunna inträffa även vid lägre nivåer än vad ovanstående förslag antyder. Tyvärr går det dock inte att i dagsläget ta fram tillräckligt säkra förslag på gränsvärden för de aktuella ämnena och som skulle kunna användas som mer skarpa gränsvärden. Detta då det saknas tillräckligt med underlag i form av studier av toxicitet på sedimentlevande organismer för dessa ämnen.

PEL-värden

Fältdata skulle dock kunna ge ytterligare information för att kunna bedöma det rimliga i att sänka status även vid lägre halter, i samband med en expertbedömning. I en till frågeställningen (från VM) bifogad sammanställning redogörs även för bl.a. kanadensiska PEL (Probable Effect Level) för PAH. Här är det viktigt att vara medveten om att dessa bygger på ett annat beräkningssätt än det som tillämpas inom EU (inom vattenförvaltning och kemikalieriskbedömningar). Att man kan komma fram till olika resultat är därför inte förvånande. De PEL-värden som finns för de aktuella ämnena⁷ ingår i tabell 5.

För att ytterligare utreda om det skulle kunna vara motiverat att sänka status även vid lägre nivåer än de som föreslås ovan (i de gulmarkerade kolumnerna) och med PEL som motiv skulle dock underlaget som ligger till grund för PEL-värdena behöva granskas mer i detalj, vilket inte har hunnit göras här. De kanadensiska värdena baseras generellt på dataset som kan bestå inte bara av resultat från sedimenttester av enskilda ämnen (antingen på sedimentlevande organismer eller på vattenlevande organismer och efter omräkning, analogt med ovanstående angreppssätt) utan även tester som gjorts på fältinsamlade sediment och därför kan vara förorenade även med andra ämnen än de som bedömningsgrunden avser. Effektnivåerna i det senare fallet kan därför inte nödvändigtvis relateras till halten av parallellt uppmätt substans.

PEL-värdena är ändå intressanta i detta sammanhang och ger en indikation om hur pass tillförlitliga de preliminära förslagen är. PEL anger den nivå över vilken man i normalfallet ser effekter och skulle, om de bygger på relevant data (tester på sedimentlevande organismer och inte vattenlevande, och i synnerhet fältbaserade tester där man ändå kan utesluta att observationerna inte beror på annat än PAH), kunna ge en indikation om det kanske är motiverat att klassificera till "ej god status" även vid lägre nivåer, bedömt utifrån risken för att effekter kan uppstå på bentiska organismer.

För benso(a)pyren kan dock åter betonas att det i huvudsak är data från biota som behöver användas vid klassificeringen. Effekter på sedimentlevande organismer infinner sig troligen vid högre halter än de sedimenthalter som indirekt kan ge upphov till oacceptabelt höga halter av ämnet i biota.

ERL-värden

ERL-värdena framtagna för PAH av RIVM (2012) ingår inte som jämförelse i tabell 4 ovan eftersom denna rapport var tillgänglig (som draft) vid framtagandet och hänvisas till i de två EQS-dossierna (för naftalen respektive 5-6-ringars PAH). SGI har ändå gått igenom den information som finns i rapporten för de aktuella PAHerna ovan. En första notering som kan göras är att de i RIVM-rapporten ingående uppgifterna om Koc bygger på QSAR, dvs omräkning från Kow och inte experimentellt fastställda värden, såsom förordas i CIS 27.

Det kan också noteras att det för benso(k)fluoranten nämns två tester på bentiska organismer. Inget av testerna gav dock utslag ens i högsta testkoncentrationen (880 mg/kg avseende 10% organiskt kol, vilket således skulle motsvara >440 mg/kg avseende 5% TOC). Hur hög halt som hade behövts för att ge upphov till effekter i testerna är oklart men detta stödjer slutsatsen att 6,9 respektive 69 mg/kg troligen inte är alltför "oförsiktiga" värden att utgå ifrån och att klassificeringen blir förknippad med hög respektive medelhög osäkerhet. På motsvarande sätt nämns ett test på sedimentlevande organismer för benso(b)fluoranten men även här observeras inga effekter ens i högsta testkoncentrationen (105 mg/kg avseende 10% TOC, dvs >53 mg/kg avseende 5% TOC). Även här kan konstateras att 7,8 respektive 78 mg/kg förmodligen inte är alltför "oförsiktiga" att utgå ifrån tills vidare i en expertbedömning och att osäkerheten hos klassificeringen blir hög respektive medelhög.

⁷ <https://www.pla.co.uk/Environment/Canadian-Sediment-Quality-Guidelines-for-the-Protection-of-Aquatic-Life>

För naftalen nämns en studie på sedimentlevande organismer och här påverkas hälften av organismerna vid 1700 mg/kg avseende 10% organiskt material. Effekten som studerats ("reburial") kan ses som en kronisk effekt men dödlighet infaller vid ungefär samma nivå. Man kan således dra slutsatsen att allvarliga effekter uppstår vid den här nivån och bara ett test har utförts. En osäkerhetsfaktor på 1000 skulle vara motiverad enligt vägledningen. Detta skulle således ge värdet 850 µg/kg avseende 5% TOC. Den beräknade nivån att utgå ifrån vid expertbedömning (940 µg/kg) i tabell 4 sammanfaller ganska väl med det här beräknade värdet varför klassificeringen i dessa fall kan anses förknippad med medelhög osäkerhet.

SLUTSATSER

De preliminära förslagen på värden att använda vid klassificering i samband med expertbedömning i tabell 4, gulmarkerade kolumner, kan motiveras utifrån att det vid överskridande föreligger en påtaglig risk för effekter och halterna rent generellt kan anses mycket höga. Beroende på vilken halt det handlar om bör det dock framgå med vilken osäkerhet klassificeringen är förknippad (anges också i tabellen för respektive värde).

Förslag på värden bör bara användas för att "fälla" (sänkning av status) och inte "fria" om annan data tyder på motsatsen. Detta gäller i synnerhet benzo(a)pyren, där human hälsa är mest styrande för det övergripande EQS-värdet och det är förknippat med stora osäkerheter att räkna om från sediment till biota.

REFERENSER

Di Toro DM, Zarba CS, Hansen DJ, Berry, WJ, Swartz, RC, Cowan CE, Pavlou SP, Allen HE, Thomas NA, Paquin PR. 1991. Technical Basis For Establishing Sediment Quality Criteria For Nonionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10: 1541-1583.

European Communities. 2011. Technical guidance for deriving environmental quality standards. Guidance document no 27.

Havs- och vattenmyndigheten, 2018. Metaller och miljögifter - Effektbaserade bedömningsgrunder och indikativa värden för sediment. Kunskapssammanställning baserad på ämnesrapporter framtagna inom vattendirektivsarbetet. Havs- och vattenmyndighetens rapport 2018:31.

RIVM, 2012. Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) For direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. RIVM Report 607711007/2012. Författare: E.M.J. Verbruggen.

BILAGA: EKVATIONER SOM ANVÄNTS VID BERÄKNING AV QSSSEDIMENT MED ANDRA KOC-VÄRDEN

De ekvationer som använts ovan för att uppskatta osäkerheter hos QSsediment relaterat till Koc följer av CIS 27:

$$K_{p_{sed}} = F_{oc_{sed}} \times K_{oc} \quad 1$$

$$K_{air-water} = \frac{H}{R \times TEMP} \quad 2$$

$$K_{sed-water} = F_{air_{sed}} \times K_{air-water} + F_{water_{sed}} + F_{solid_{sed}} \times \frac{K_{p_{sed}}}{1000} \times RHO_{solid} \quad 3$$

$$QS_{sediment,EqP,ww} = \frac{K_{sed-water}}{RHO_{sed}} \times QS_{fw,eco} \times 1000 \quad 4$$

$$CONV_{sed} = \frac{RHO_{sed}}{F_{solid_{sed}} \times RHO_{solid}} \quad 5$$

$$QS_{sediment,EqP,dw} = CONV_{sed} \times QS_{sediment,EqP,ww} \quad 6$$