

Programområde: **Sötvatten
Kust och hav**

Undersökningstyp: **Metaller i sediment**

Bakgrund och syfte med undersökningstypen

Undersökningstypen används för att dokumentera utbredningen av vatten- eller luftburna metallföreningar – främst arsenik, bly, järn, kadmium, kobolt, koppar, krom, kvicksilver, nickel och zink – vid långvarig belastning i vattensystem från punktkällor eller spridning från diffusa källor. Om man samlar in sedimentprofiler med rörprovtagare kan undersökningstypen ge data för att belysa den historiska utvecklingen av metallbelastning på vattensystem. Sedimenten fungerar på så sätt som ett arkiv över historisk föroreningsbelastning och kan följaktligen användas för uppföljning av miljömålet *Giftfri miljö*.

Samordning

Det är lämpligt att samordna provtagningen av sediment för undersökning av metallinnehåll med provtagning av bottenlevande djur (undersökningstyper för mjukbottenfauna i havet och bottenfauna i sjöars profundal och sublittoral) eller med provtagning av vattenkemiska variabler (undersökningstyp vattenkemi i sjöar). Viktiga stödvariabler är pH-värde, organiskt kol med flera vattenkemiska variabler.

Strategi

Sedimenten ger upplysningar om vilken belastning av metallföreningar som har förekommit i tid och rum. Ytsedimenten avspeglar de senaste årens belastning, medan 25–30 cm djupa sedimentskikt avspeglar koncentrationerna av metaller under förindustriell tid. Vissa ämnen, exempelvis bly, har dock spritts genom mänsklig verksamhet under mycket lång tid (tusentals år), varför man bör vara medveten om att även blyhalter som uppmäts på 20–30 cm sedimentdjup i svenska sjöar delvis härrör från föroreningar. Beroende på syftet och ambitionsnivån med undersökningen kan man från en sedimentprofil få fram information om en lång rad grundämnen (och organiska miljögifter). Metaller i sediment ingår som en parameter i såväl Naturvårdsverkets Bedömningsgrunder för miljö kvalitet: Sjöar och vattendrag (10, 17) som i Bedömningsgrunder för miljö kvalitet: Kust och hav (18). I båda dessa bedömningsgrunder finns jämförvärden (bakgrundshalter) för metaller.

Statistiska aspekter

Beroende dels på vilket syfte man har med undersökningen, dels på utbredningen av undersökningsområdet (recipienten), bör man ta ett flertal prover i varje sedimentationsbassäng (område med ackumulationsbottnar, se nedan). Om man vill belysa tidsutvecklingen bör minst två sedimentproppar tas i ackumulationsbottnar och skiktas i 1 centimeter tjocka skikt. I annat fall representerar de enskilda skikten en ganska lång tidsrymd med tanke på att sedimentationshastigheten i sjöar ofta är ca 1 millimeter per år. Till följd av att bottendjuret rör runt i sedimenten och blandar om sedimentlagren (bioturbation) är tidsupplösningen inte så bra i ytliga sedimentlager. Därför är det normalt sett inte meningsfullt att upprepa sedimentundersökningar oftare än vart femte till tionde år.

Plats/stationsval

För att provtagningslokalen ska representera ett område där partiklar sedimenterar och stannar kvar är det viktigt att välja områden som uppfyller dessa krav, vilket i regel är de djupaste områdena i både sjöar och havsbassänger. Där sedimenterar finpartikulärt material med relativt hög halt av organiskt material, som komplexbinder och adsorberar många metaller. Bottnarna kan indelas i erosionsbottnar, transportbottnar och ackumulationsbottnar. Om analysresultaten förväntas visa utvecklingen under en längre tidsperiod bör prover endast tas på ackumulationsbottnar (se definitioner av ackumulationsbottnar [13]).

Eftersom sediment med ett högt innehåll av sand är tecken på att man befinner sig på en erosionsbotten kan man redan vid provtagningen relativt lätt konstatera om provtagningsplatsen är olämplig för syftet med undersökningen. Man bör dock komma ihåg att ackumulationsbottnar inte enbart innehåller nysedimenterat material. Det har visat sig att resuspensionen kan vara stor även i djupa sjöar med måttlig vindexponering och till synes bra sedimentationsförhållanden. Detta kan t.ex. bero på att vattnet blandas om vid vår- respektive höstcirkulationen, vilket medför att partiklar kan virvlas upp och omfördelas i sjön (14, 19).

Mätprogram

Variabler

I tabellen ges exempel på standardmetoder för beredning av sedimentprover och bestämning av ett antal metaller med atomabsorptionsspektrometer (AAS) eller ICP-masspektrometer (ICP-MS). För bestämning av kvicksilver används vanligen AAS eller atomfluorescens (AFS) med kallförångning av kvicksilver genom reduktion med tennklorid eller natriumborhydrid i den sura lösningen efter uppslutning med salpetersyra.

Tabell 1. Översiktstabell för variabler och tidsperioder m.m.

Område	Företeelse	Determinand (Mätvariabel)	Metodmoment	Enhet / klassade värden	Prioritet	Frekvens och tidpunkter	Referens till provtagnings- eller observationsmetodik	Referens till analysmetod
Sjö, Havsområde, Bassäng, Station etc.	Sediment	Djup till botten		m				
		Djup i sediment		cm				
		As-halt Cd-halt Co-halt Cr-halt Cu-halt Fe-halt Mn-halt Ni-halt Pb-halt Zn-halt	Frystorkning, eventuell siktning, homogenisering. Uppslutning i HNO ₃ , AAS eller ICP-MS		1	Beroende på syfte, vart 5–10 år	(1, 2)	(5) [uppslutning och GFAAS - analyser]; (3, 4) [ICP-MS-analyser]; (6, 7) [uppslutning och AAS- analyser]
		Hg-halt	Frystorkning, eventuell siktning, homogenisering Uppslutning i HNO ₃ i slutet system. AAS och AFS	mg/kg, Torrsubstans	1	Beroende på syfte, vart 5–10 år	(1, 2)	(6) [uppslutning]; (8) [Hg-bestämning]; (9) [Hg-bestämning]
		Vattenhalt		%				
		Glödningsförlust		%				
		Färg		t.ex Svart Ljusbrun				
		Sedimentlukt		Svavelvätelukt Ingen lukt				
		Fe-Mn-noduler	Förekomst i prov		Ja/Nej			
	Bottensubstrat (typer enligt fältprotokollet)	Förekomst i prov		Ja/Nej				
	Vatten	Provtagningsdjup från botten			m			
		Temperatur			Cel			
		Salinitet						
O2-halt				mg/l				

Frekvens och tidpunkter

Eftersom sediment påverkas mycket lite av årstidsvariationerna i vattenkvalitet spelar det inte så stor roll när på året man tar proverna. Det kan vara praktiskt att ta sedimentproppar när isen ligger, eftersom det då är lättare att stå still över provtagningspunkten och man har gott om plats. Som nämnts är tidsupplösningen i sediment långsam p.g.a. omblandning i ytskikten. Det räcker att ta prover vart femte till tionde år för att kunna följa långtidsutvecklingen av exempelvis metallbelastning.

Observations/provtagningsmetodik

För att på olika stationer få sedimentskikt som representerar ungefär samma tidsperiod (exempelvis ett sedimentdjup om 0–1 cm) bör proverna tas med rörhämtare med möjlighet till skiktning av sedimentpropparna i fält. Vid provtagningen bör man notera de olika skiktens färg, speciellt om sedimentet är svart och luktar svavelväte, vilket är ett tecken på syrebrist och reducerade förhållanden.

Rörhämtare med utbytbara rör av plexiglas eller polykarbonat (som är starkare) finns i olika varianter (Willner, Limnos t ex). När man tar prover i kustområden eller i större sjöar, där sedimenten ibland är lerhaltiga, kan det vara svårt att ta proppar med lättare utrustning. Där krävs tyngre hämtare såsom Niemistö, VanVeen-huggare eller Box-corer.

Utrustningslista

- Utrustning för lodning och positionsbestämning.
- Sedimentprovtagare, rörhämtare, alternativt huggare.
- Utrustning för att skikta sedimentproppar i fält.
- Polyetenburkar om t.ex. 100 ml för förvaring av sedimentskikten.
- Kylväskor med frysklampor (sommartid).
- Möjlighet till frysförvaring av proverna (inom några timmar efter provtagningen).

Tillvaratagande av prov, analysmetodik

Analyserna bör göras på torkade prover. Dels är sådana prover lättare att förvara, dels blir syran som används vid uppslutningen effektivare eftersom den inte späds ut. Sedimentproverna torkas lämpligen genom frystorkning. Torkning i värmeskåp är ett alternativ men då finns risk för förluster av kvicksilver genom förångning. De flesta sediment blir också lättare att homogenisera efter frystorkning än efter torkning i värme. Dysediment med hög andel organiskt material är lätta att homogenisera, medan det för mer lerhaltiga sediment kan krävas malning i mortel, t.ex. en agatmortel.

Man måste dock vara medveten om att frystorkade sediment alltid innehåller några procent vatten. Därför bör alltid en vattenhaltsbestämning göras på delprover i samband med metallanalyserna så att koncentrationen per torrsvikt kan korrigeras för det kvarvarande vattnet.

För att bättre kunna jämföra resultaten av prover tagna på olika lokaler bör man vid analyser och utvärdering alltid beakta påverkande faktorer. Exempel på sådana faktorer är kornstorlek, glödförlust (organiskt material) samt förekomst av järn och mangan. Att ta hänsyn till kornstorlek är speciellt viktigt i mer minerogena prover från kustområden. Internationella havsforskningsrådet (ICES) rekommenderar att proverna skiktas vid 63 µm innan man gör metallbestämningen, för att analyserna alltid ska utföras på fraktionen <63 µm (15). Speciellt

i marina sediment från vissa djupintervall förekommer järn- och mangannoduler. Dessa klumpar av varierande storlek kan vara påtagligt anrikade med andra spårmetaller och skall sällas bort ur proverna (se t.ex. 11, 12).

Standardmetod för uppslutning av sediment är salpetersyra (HNO_3) vid övertryck, som ger ett utbyte som för flertalet element är 80–95 procent av totalhalten. Salpetersyra ger också en viss mineralupplösning, varför denna fraktion inte enbart representerar lättillgängliga metallfraktioner.

Metoderna för att bestämma metaller i salpetersyrafraktionen är oftast någon variant av olika spektrokemiska metoder. Tidigare dominerade atomabsorptionspektrometri (AAS) med flamma eller grafitugn. På senare år har emellertid optisk ICP (ICP-OES; ICP = Inductively Coupled Plasma, OES = Optical Emission Spectroscopy) och ICP-masspektrometri (ICP-MS) blivit allt vanligare. De båda senare metoderna har också fördelen av att ha multielementkapacitet, d.v.s. att de gör det möjligt att bestämma flera metaller samtidigt. ICP-MS är generellt en känsligare metod än ICP-OES.

Fältprotokoll

Fältprotokoll (se Bilaga 1) bör innehålla uppgifter om provtagningslokalens position, vattendjupet där man tar sedimentprovet, vilken nivå i sedimentet som provet tas vid, samt sedimentets beskaffenhet och färg.

Bakgrundsinformation

Viktiga stödvariabler för att kunna tolka resultaten är sedimentets halt av organiskt material (glödförlust, alternativt organiskt kol), vattenhalt samt halt av järn och mangan. Som nämnts kan förekomst av järn och mangan, liksom glödförlusten, påverka sedimentets förmåga att binda (andra) metaller. Förutom järn och mangan har andra ämnen, såsom aluminium och litium, också använts för att normera metalldata, d.v.s. bilda kvoten mellan spårmetalldata och något av dessa ämnen. Detta gör att jämförbarheten mellan data från olika områden ökar. Man kan också bättre identifiera orsaken till ökning av metallhalten, d.v.s. vad som beror på den geologiskt betingade bakgrunden och vad som orsakas av mänsklig verksamhet. (15)

Kvalitetssäkring

I syfte att förhindra oxidation och utfällning av järn på provburkens väggar bör sedimentprover alltid förvaras kallt och mörkt efter provtagningen och så snart som möjligt flyttas till en frysk. Om järn fälls ut kan nämligen fördelningen av spårmetaller förändras i provet genom medfällning med järnoxider.

Provtagningen bör utföras av utbildad personal med dokumenterad erfarenhet av sedimentprovtagningar.

Metallanalyserna ska utföras på laboratorium som är ackrediterat för denna typ av prover och analyser. Alla analyser ska följa de rutiner för kvalitetskontroll som minst uppfyller kraven i ackreditering av vattenlaboratorier.

Resultaten ska lagras i databaser med betryggande system för säkerhetskopiering och arkiveringsrutiner.

Databehandling, datavärd

Data bör rapporteras som halt eller koncentration per torrsubstans (mg/kg TS) i respektive sedimentskikt. Eventuella normeringar enligt ovan, t.ex. kvoten mot glödförlusten, bör göras först vid bearbetningen av data. Däremot ska alltid ovan nämnda styrvariabler (procent glödförlust, vattenhalt, samt förekomst av järn och mangan) finnas med i filerna för att eventuella normeringar ska kunna göras på lagrade data.

Det finns för närvarande ingen nationell datavärd för uppgifter om metaller i sediment, varför det inte heller går att hänvisa till en specifik databas. Datavärdsansvarig inom miljöövervakning på Naturvårdsverket kan kontaktas för information.

Resultat från sedimentundersökningar som ingår i något miljöövervakningsprogram presenteras lämpligen i den årsrapport som publiceras av respektive program. Resultaten kan också presenteras i vetenskapliga tidskrifter och vid konferenser.

Hur data ska utvärderas beror på syftet med undersökningen. Som nämnts berör förekomsten av metaller i sediment främst miljömålet *Giftfri miljö*. Uppgifter om jämförvärden (bakgrundshalter) för metaller finns i bl.a. *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet* (10), (17) och (18).

Kostnadsuppskattning

Fasta kostnader

Lättare provtagningsutrustning, såsom Limnos- och Willner-provtagare, som kan användas i små båtar betingar ett pris av ca 5 000–10 000 kr, medan tyngre utrustning för fartyg blir betydligt dyrare.

Analyskostnader

Analyskostnaderna beror på vilken ambitionsnivå man har, hur många prover som ska analyseras, hur många metaller som ska bestämmas i proverna och på vilken analysmetod man använder. Beroende på antalet element och på kravet på känslighet kan kostnaden per prov uppskattas till 600–1 200 kr.

Tidsåtgång

Även den arbetstid som krävs för provtagning och analys är i hög grad avhängig av ambitionsnivån. Generellt kan sägas att provtagning av sedimentproppar på några lokaler i en måttligt stor (några hektar) sjö, med skiktning i fält, tar upp till en arbetsdag för två personer.

Kontaktpersoner

Naturvårdsverket:

Karl Lilja

Enheten för farliga ämnen och avfall

Naturvårdsverket

106 48 Stockholm

Tel: 010-698 10 18

E-post: karl.lilja@naturvardsverket.se

Expert, ITM:

Hans Borg

Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM)

Stockholms universitet

106 91 Stockholm

Tel: 08– 674 72 50

E-post: hans.borg@itm.su.se

Referenser

Metodreferenslista

1. ISO 5667-12, 1995. Water quality - Sampling - Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments. ISO, International standard.
2. ISO 5667-15, 1999. Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples. ISO, International standard.
3. ISO/DIS 17294-1, 2003. Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of elements – Part 1: General guidelines and basic principles. ISO TC147/SC 2, draft international standard.
4. ISO 17294-2, 2003. Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements. ISO.
5. SS-EN-ISO 15586, 2003. Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. SIS, svensk och internationell standard.
6. SS 028150, 1993. Vattenundersökningar – Bestämning av metaller med atomabsorptionsspektrometri i flamma – Allmänna principer och regler. SIS. Svensk standard.
7. SS 028152, 1993. Vattenundersökningar – Atomabsorptionsspektrometri i flamma – Speciella anvisningar för aluminium, bly, järn, kadmium, kobolt, koppar, krom, mangan, nickel, och zink. SIS. Svensk standard.
8. SS-EN 1483, 1997. Vattenundersökningar – Bestämning av kvicksilver med atomabsorptionsspektrometri. SIS, europeisk och svensk standard.
9. SS-EN 13506, 2002. Vattenundersökningar _ Bestämning av kvicksilver med atomfluorescensspektrometri. SIS, europeisk och svensk standard.

Rekommenderad litteratur

10. Alm, G., Tröjbom, M., Borg, H., Göthberg, A., Johansson, K., Lindeström, L. & Lithner, G. 1999. Metaller. I: Bedömningsgrunder för miljökvalitet. Sjöar och vattendrag : bakgrundsrapport 1 : kemiska och fysikaliska parametrar. Naturvårdsverket, Rapport / Naturvårdsverket 4920, p, 109-205. ISBN 91-620-4920-8.
11. Borg H., Jonsson P. 1996. Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. *Marine Pollut. Bull.*, 32, 8-21.
12. Boström, K., Wiborg, L., Ingri, J. 1982. Geochemistry and origin of ferromanganese concretions in the Gulf of Bothnia. *Marine Geol.* 50, 1-24.

13. Håkanson L., Jansson, M. 1983. Principles of lake sedimentology. Springer Verlag, ISBN 3-540-12645-7, 316 s.
14. Lithner, G., Borg, H., Ek, J., Fröberg, E., Holm, K., Johansson, A.M., Kärrhage, P., Rosén, G., Söderström, M. 2000. The turnover of metals in a eutrophic and an oligotrophic lake in Sweden. *Ambio* 29, 217-229.
15. Loring D.M. 1990. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry* 29, 155-168.
16. Loring D.M, Rantala, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32, 235-283.
17. Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet: Sjöar och vattendrag. Rapport / Naturvårdsverket 4913, 101s., ISBN 91-620-4913-5.
18. Naturvårdsverket, 1999: Bedömningsgrunder för miljö kvalitet: Kust och hav. Rapport / Naturvårdsverket 4914. ISBN 91-620-4914-3.
19. Weyhenmeyer, G. A., Meili, M. Pierson, D.C. 1995. Simple method to quantify sources of settling particles in lakes – resuspension versus new sedimentation of material from plankton production. *Mar. Freshwater Res.* 46, 223-231.

Uppdateringar, versionshantering

Version 1:1 2004-01-23. Uppdaterad enligt Naturvårdsverkets mall.

Version 1:1. 2012-08-06. Naturvårdsverkets kontaktuppgifter har uppdaterats. I december 2011 gjorde Hans Borg bedömningen att undersökningstypen fortfarande är aktuell (Susanna Schröder).

Bilaga 1. Fältprotokoll sediment

Datum (Å-M-D): Projekt:

Sjö/vattendrag/havsomr.: Stationsnr:

Provtagare:

Latitud N:°.....', Longitud O:°.....',

Djup: m

Sedimentpropp nr: Totallängd: cm

Bottenvatten: Temperatur Salthalt: PSU Syrgashalt: mg/l

Sedimentbeskrivning:

Skiktad nivå, (t ex 0-1 cm, osv)	Sedimentfärg (kod)	Beskaffenhet*	Svavelvätelukt (Ja = x)	Förekomst av Fe/Mn noder (x)
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				
-				

*) Sedimentets beskaffenhet:

Dy	löst, mkt organogent
Gyttja	löst
Gyttjelera	något fastare
Lergyttja	ganska fast
Lera	fast
Silt	ngt lösare, finkornigt
Sand	ngt grövre korn
Grovsand	grövre korn
Grus	
Sten	