



UPPSALA
UNIVERSITET

Läckage av koppar från båtbottnfärger vid marinor
och hur dess toxicitet påverkar Östersjöns ekosystem



Linda Eckardt

Degree project in biology, Bachelor of science, 2013
Examensarbete i biologi 30 hp till kandidatexamen, 2013
Institutionen för biologisk grundutbildning
Handledare: Silke Langenheder

Sammanfattning

Antifoulingprodukter används av en fjärdedel av alla i Sverige registrerade båtar. Den vanligaste aktiva ingrediensen för att förhindra påväxter av organismer på båtskrov är olika typer av kopparföreningar. Kopparläckage från båtbottnfärger har visats orsaka tydligt negativa effekter på en mängd olika organismer som till exempel minskad larvutveckling hos kräftdjuret *Nitona spinipes*, samt reducerad fotosyntetisk aktivitet hos algen *Ceramium tenuicorne*. Organismer längre ned i näringskedjan är generellt sett känsligare för kopparets toxicitet än organismer högre upp i trofinivåerna. Likvärdiga kopparkoncentrationer till de som orsakat ovan nämnda effekter har hittats i marinor och naturhamnar i Östersjön.

Sambandet mellan toxiska kopparkoncentrationer och närliggande marinor och hamnar är med största sannolikhet orsakat av aktiviteterna som sker inne på marinan.

Kopparkoncentrationerna vid mindre båttäta områden är en aning förhöjda jämfört med kopparkoncentrationerna i det öppna havet. Även kopparkoncentrationer i blåstång var markant förhöjda i närheten av båttäta områden. Biotillgängligheten för kopparjoner påverkas av lösta ämnen och partiklar i vattnet. Ämnen som binder till kopparjonerna i vatten minskar deras biotillgänglighet och därmed också kopparets toxicitet. Det är därför relevant att mäta mängden biotillgängligt koppar vid utvärdering av negativa effekter på Östersjöns organismer och ekosystem orsakade av antifoulingprodukter. I nuläget finns inte tillräcklig sammanställd forskning kring kopparkoncentrationer och kopparinnehållande antifoulingprodukter för att kunna fastställa huruvida användandet av dessa biocider har haft en påverkan på biodiversiteten i Östersjön. Det är med andra ord möjligt att biodiversiteten i Östersjön inte alls har påverkats av användandet av kopparbaserade antifoulingprodukter, likväl som det är möjligt att den har påverkats. Substantiellt användande av kopparinnehållande antifoulingprodukter bör därför utvärderas ytterligare tills dess att det är fastställt att användandet inte orsakar långsiktiga negativa effekter på biodiversiteten och ekosystemet i Östersjön.

Inledning	3
Kopparets egenskaper	3
Antifoulingprodukters innehåll	4
Lagar kring antifoulingprodukter	5
Metoder och resultat.....	5
Antifoulingprodukter och båtar	5
Kopparets toxicitet	7
Båtbottenfärgers toxicitet	8
Bioackumulation	9
Biotillgänglighet	9
Kopparkoncentrationer och närhet av marinor och båtvarv	10
Hur mycket kopparfärg används i Östersjön?	12
Tillämpning av forskning kring kopparkoncentrationer	12
Diskussion	13
Kan man dra slutsatser om kopparets effekt på ekosystemet?	13
Lösningar inför framtiden	15
Tack	16

Inledning

Tillväxt av olika marina organismer på båtbottnar har varit ett bekymmer sedan fartyg börjat färdas längre sträckor till sjöss (Lunn 1974). Förutom att fungera som en fysisk barriär mellan skrovet och vattnet är det huvudsakliga syftet hos båtbottenfärger att förhindra tillväxt av organismer (Hempel 2013), som om lämnas växa fritt (Figur 1) orsakar onödigt vattenmotstånd, som i sin tur leder till en signifikant ökad bränsleförbrukning (Champ 2000). Antifoulingprodukter, som de också kallas, har genom tiderna innehållit en mängd olika aktiva substanser (Lunn 1974). En av de vanligaste aktiva substanserna på marknaden idag är koppar (SeaSea 2013) som fungerar som en biocid, det vill säga att det är ett ämne vars syfte är att förhindra och hämma tillväxt av organismer. Få undersökningar har utförts över de långsiktiga effekterna som läckage av koppar i havsvatten kan ha på miljön. Östersjöns ekosystem är känsligt (Mickwitz 1998) och stress i form av gifter i vattnet kan få stora effekter på systemet som helhet (Savchuch & Wulff 2007). Detta skulle potentiellt sett kunna påverka inte bara organismerna som lever i Östersjön, men också människor som lever i området. Det är därför av stort värde att undersöka om det finns en korrelation mellan marinors närhet till båtvarv och förhöjda kopparkoncentrationer, och om dessa förhöjda värden påverkar biodiversiteten.

Det är en vedertagen metod att årligen innan sjösättning slipa bort fjolårets bottenfärg och sedan måla på ny, oftast i flera lager. Undersökningar har gjorts där man har jämfört lösta toxiska ämnens koncentrationer och närhet till båtvarv och marinor (Hall & Anderson 1999, KemI 2006, Jönsson 2011). Dock så har inga undersökningar gjorts med hänsyn till hur stor andel av dessa uppmätta koncentrationer som är biotillgänglig, och vilken effekt dessa mängder har på ekosystemet som helhet. År 1999 förbjöds kopparinnehållande båtbottenfärger i Östersjön på grund av det kopparets toxicitet och dess påverkan på det känsliga ekosystemet (KemI 2011). Nu finns dessa produkter åter lagligt på marknaden för användande i Östersjön sedan kemikalieinspektionens beslut 2011 (KemI 2011).

Denna litteraturstudie ämnar att sammanställa resultat från tidigare forskning och undersökningar gjorda i Östersjön och med den informationen utvärdera huruvida kopparinnehållande antifoulingprodukter påverkar miljön. Den ämnar också att besvara om marinor är en bidragande orsak till de förhöjda kopparkoncentrationerna i Östersjön.

Kopparets egenskaper

Övergångsmetallen koppar hittas naturligt förekommande i naturen i fyra olika oxidationstillstånd; Koppar(0), koppar(I), koppar(II) och koppar(III) (Georgopoulos *et al.* 2001). Den betraktas som en nobel metall då den tack vare dess relativt höga nukleära laddning, tätt bundna elektroner, och sin lilla storlek sällan reagerar med andra ämnen. Koppar(I) formar snabbt koppar(II) och koppar(0) i vattenlösningar på grund av den höga hydrationsentalpin hos Cu^{2+} jämfört med Cu^+ . Detta innebär att även om koppar tillsätts till



Figur 1. Organismer som växer på ett båtskrov orsakar slitage på bottenmaterialet samt ökar konsumtionen av bränsle. Bilden visar en del av ett skrov som trots behandling av antifoulingprodukter har tillväxt av havstulpaner. Foto av: Chris Frey 2013

vatten som koppar(I)oxid så är det vanligast påträffa kopparet som koppar(II) joner (Georgopoulos *et al.* 2001). I kopparinnehållande båtbottnfärger förekommer både koppar(I)- och koppar(II)joner (Hempel 2013). För marina organismer är koppar, liksom för landlevande organismer, ett essentiellt spårämne (Hathaway 1981) som i för höga koncentrationer snabbt blir giftigt (Wolter 1984, Hörnström 1990, Le Jeune 2006, Karlsson 2010). I biologiska system är kopparjoner viktiga komponenter i olika enzymer och protein som verkar i elektrontransport, där deras förmåga att skifta mellan två oxidationstillstånd utnyttjas (Hathaway 1981).

Det är vanligt att hitta koppar i kombination med både syre och sulfur (Georgopoulos *et al.* 2001). I just båtbottnfärger är koppar(I)oxid en vanlig tillsatts som aktiv ingrediens (Hempel 2013). De flesta kemiska kopparföreningar är lösliga i vatten, och det är även båtbottnfärgernas kopparföreningar. En löst kopparjon är omgiven av sex stycken vattenmolekyler (Georgopoulos *et al.* 2001), och är i sin lösta form fri till att interagera med annat i vattnet, som till exempel organismer.

Antifoulingprodukters innehåll

Många olika marina organismer habiterar snabbt nya oanvända ytor, och båtskrov är inget undantag (Lunn 1974). Det har länge varit ett problem med växande organismer på båtar då organismerna orsakar onödigt vattenmotstånd och därmed en signifikant större kostnad i form av bränsleförbrukning (Champ 2000). De olika färgerna producerade både utomlands och i Sverige som idag säljs i en godtycklig svensk båtbutik innehåller i allra flesta fall koppar som aktiv substans (SeaSea 2013). Färgerna används av många av de båtar som finns i svenska småbåtshamnar, marinor och båtvarv (Transportstyrelsen 2010). I färgerna finns det koppar i ren metallisk form, men det allra mesta av kopparet finns i form av koppar(I)oxid (Cu_2O)(7 - 25%) (Hempel 2013). Färgerna innehåller ofta även zinkoxid (2.5 - 25%), lacknafta (25-35%), samt xylen (1-5%) (Hempel 2013). Färgen bedöms som helhet i tillverkaren Hempels (2013) egna riskbedömning som mycket giftigt för vattenlevande organismer, med potential att orsaka skadliga långtidseffekter på vattenmiljön. I Tabell 1 redovisas fyra vanliga båtbottnfärger och deras aktiva ingredienser.

ORDLISTA

LC₅₀ - Den koncentration av ett ämne som dödar 50% av testorganismerna efter given exponeringstid.

EC₅₀ - Den koncentration i $\mu\text{g L}^{-1}$ som inhiberar tillväxt eller orsakar studerad negativ effekt på en organism med 50% efter given exponeringstid.

Koppartiocyanat - Cu^+ , ofta skrivet i innehållsförteckningar som koppar(I)oxid Cu_2O

Kopparjon - Cu^{2+}

Tabell 1. Sammanställning över vanliga båtbottnfärger som finns på marknaden, deras innehåll och användningsområde

Antifoulingprodukt	Producent	Aktiv ingrediens	Användningsområde
Anti-fouling Olympic 86951	Hempel	Koppar(I)oxid (39%)	Båtar >12 m. Ej bottenviken
Interspeed 617	International	Koppar(I)oxid (56%)	Båtar >12 m. Ej bottenviken
Fabi	International	Koppar(I)oxid (6%)	Båtar <12 m. Västkusten
Micron Eco	International	ingen	Båtar <12 m. Östkusten

Lagar kring antifoulingprodukter

Beslut om färgernas licens för bruk i Sverige sker av Kemikalieinspektionen. Enligt EU:s regelverk (98/8/EC) och biocidprovningssystem, BPD (Biocidal Products Directive) måste provning av antifoulingprodukter endast göras om de innehåller kemikalier med syftet att påverka organismtillväxt, det vill säga om de innehåller biocider (European Commission 2013). Antifoulingprodukter som inte innehåller biocider behöver endast godkännas med hänsyn till de individuella ämnena som de innehåller (EC 1907/2006), i enighet med EU:s beslutande organ (REACH) för licens för kemiska produkter och deras användning (European Commission 2013). Riskbedömning och provning av en produkt baseras alltså på biocidnivå och det sker således ingen provning på produktnivå om de individuella ämnena i en produkt inte klassas som biocider. Båtbottenfärgen Micron Eco av tillverkaren International är ett exempel på en produkt som ej behöver provas för användning då den klassas som biocidfri.

Metoder och resultat

I denna del kommer olika undersökningar och forskningsresultat presenterats för att senare i litteraturarbetet kunna dra slutsatser om vilken påverkan båtbottenfärgerna har på miljön i Östersjön.

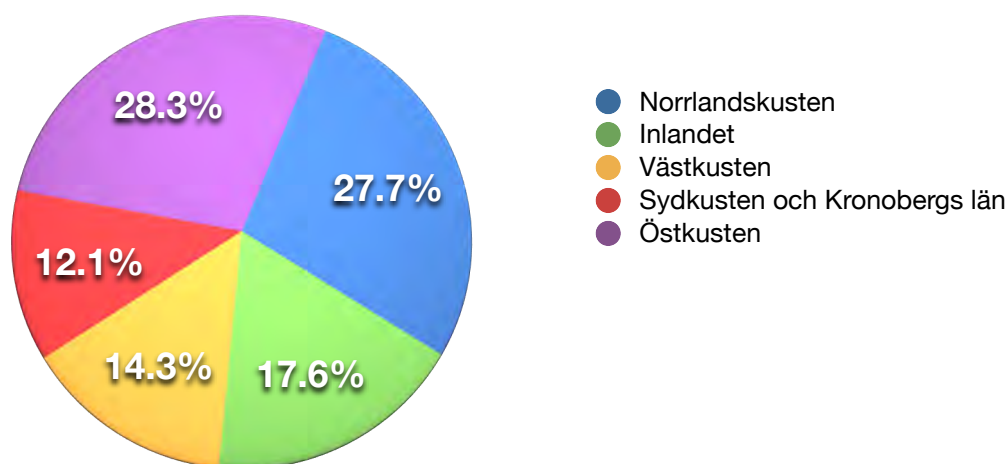
Antifoulingprodukter och båtar

År 2010 uppskattades det finnas 881 000 fritidsbåtar i Sverige (Transportstyrelsen 2010). Detta motsvarar en höjning med ungefär 23% på sex år sedan 2004, då en likvärdig uppskattning gjordes (Transportstyrelsen 2010). Undersökningen genomfördes med hjälp av telefonintervjuer med slumpmässigt valda individer. Om den tillfrågade ägde båt, ställdes ytterligare frågor om antal, båttyp, storlek samt om vilken metod som används för avlägsnande av påväxter på skrovet. Eftersom att det finns en sådan variation av båtmodeller och storlekar delades båtarna in i fyra kategorier; Mindre båt, dagtursbåt, ruffad motorbåt, samt ruffad segelbåt. Med mindre båt menas små båtar som till exempel träekor eller jollar som inte är avsedda att användas för seglats på längre sträckor med övernattnig och inkluderar kanadensare, kajaker avsedda för paddling, jollar, ekor, roddbåtar utan motor, helt öppna båtar med motorer under 10 hk, och vattenskotrar. En dagtursbåt är gjord för att klara av längre sträckor och kan eventuellt användas för tillfällig övernattnig och inkluderar; Motorbåtar utan övernattningsmöjlighet med motor på minst 10 hk, segelbåtar och segelkanoter helt utan övernattningsmöjlighet samt segelbåtar med möjlighet till endast tillfällig övernattnig. De övriga kategorierna ruffad motor- och segelbåt erbjuder alltså övernattningsmöjligheter och är oftast generellt lite större. Mindre båtar och dagtursbåtar utgör majoriteten av alla båtar i Sverige. De mindre båtarna ligger sällan permanent i vattnet under båtsäsongen (Transportstyrelsen 2010) och påverkar troligen därför miljön i liten utsträckning i jämförelse med de båtar som vistas i hamnar under hela säsongen. Av samtliga båtar som uppskattades finnas i Sverige använde en fjärdedel någon form av båtbottenfärg mot påväxter och av de ruffade segel- och motorbåtarna använde 65,4% respektive 40,0 % båtbottenfärg (Tabell 2) (Transportstyrelsen 2010).

Tabell 2. Sammanställning över modell, storlek och antifoulinganvändande för de 881 000 båtar som uppskattades finnas i Sverige år 2010. Kategorierna är i intervallskala, uteslutande och innefattar sex olika kategorier i procentuell form. Kategorin “>20m” innefattar alla båtar större än 20 meter i total längd då det inte är praktiskt att ha fler kategorier för större båtar på grund av att de är relativt få till antalet. Omritad efter Transportstyrelsen (2010)

Kategori	ANTAL BÅTAR	BÅTLÄNGD I METER (%)					Vet ej	ANVÄNDER BÅTBOTTENFÄRG (%)
		0-5 m	6 - 10 m	11-15	16 - 20	>20		
Mindre båt	374 000	79,5	7,5	0,1	0	0,1	12,8	7,8
Dagturståt	324 500	57,2	29,8	1,5	1	0,1	10,3	27,1
Ruffad motorbåt	120 000	3,2	62,1	1,5	0,4	0,1	1,7	40,0
Ruffad segelbåt	62 500	2,2	72,7	23,9	0	0,2	1	65,4
Totalt	881 000	58,9	28,7	2,5	0,4	0,1	9,4	-

Det konstaterades också att 28,3 % av alla båtar i Sverige har sin hemmahamn på Östkusten (vilket innefattar Stockholms län, Södermanland, Östergötland samt Gotland), och 73,6 % av alla båtarna har sin hemmahamn i Östersjön (Figur 2). Totalt motsvarar detta ca 648 000 båtar. Av de båtar som vistas i Östersjön och har båtbottnfärg på skrovet är den polerande färgen den vanligaste (Tabell 3). Hela 34,7 % av de tillfrågade båtägarna vet inte vilken färg de använder till sin båt. Av de färger som presenteras i Tabell 3 är det endast alternativet “annan färg” och möjligtvis alternativet “vet ej” som inte nödvändigtvis innehåller koppar (Transportstyrelsen 2010).



Figur 2. Geografisk fördelning av båtar i Sverige. Omritad efter Transportstyrelsen (2010)

Tabell 3. Sammanställning över vilka båtbottnfärger som används i vilken utsträckning och i vilka områden. Samtliga kategorier nedan förutom "Annan färg" innehåller med största sannolikhet koppar. Omritad efter Transportstyrelsen (2010)

Typ av båtbottnfärg	Östersjön norr om Örskär %	Östersjön mellan Örskär och Trelleborg %	Genomsnitt hela Östersjön %
Västkustfärg	10.2	5.0	7.6
Polerande färg	27.6	25.1	26.35
Hård färg	3.6	3.7	3.65
Tunnsfilmsfärg	3.2	4.3	3.75
Importerad färg	2.3	0	1.15
Gammal färg	2.1	4.1	3.1
Fartygsfärg	7.2	2.8	5
Annan färg	13.6	15.9	14.75
Vet ej	30.2	39.2	34.7

Kopparets toxicitet

Bedömning av toxicitet vid många ekologiska sammanhang sker ofta med hjälp av den effektiva koncentrationen, EC_{50} (Hörnström 1990). Det är en vedertagen metod för bedömning över hur tungmetaller påverkar en organism och motsvarar den koncentration, ofta i $\mu\text{g L}^{-1}$, som inhiberar tillväxt med 50% efter en viss exponeringstid. Med samma princip används ofta flitigt LC_{50} som en jämförelse av toxicitet, där det då är koncentrationen av ett giftigt ämne vid vilken hälften av alla försöksdjur dör efter given exponeringstid. Generellt sett så krävs det lägre koncentrationer för en viss toxisk effekt att uppstå ju längre exponeringstiden varar (Hörnström 1990). För organismer som går igenom tydliga morfologiska stadier i sin utveckling från larv till vuxen kan man använda sig av en metod beskriven av Breiholtz och Bengtsson (2001) som kallas LDR, *larval development ratio*. LDR är ett partiellt livscykeltest som jämför larvutvecklingsration med dödligheten (Breiholtz & Bengtsson 2001).

Toxiciteten för kopparjoner varierar mellan olika organismer (McNight et al. 1983). För att kunna uppskatta hur ett ämne eller en kemikalie påverkar miljön är det viktigt att undersöka hur de påverkar olika organismer i den miljön. Flertalet försök har gjorts på olika planktons känslighet för koppar, men relativt få tester har utförts på naturliga marina populationer. Marina organismers känslighet för koppar varierar stort. För olika diatomer, dinoflagellater, grönalger, och cyanobakterier varierar till exempel toxiciteten för kopparjoner mellan 10^{-11} och 10^{-6} M ($0,00063546 \mu\text{g L}^{-1}$ och $63,546 \mu\text{g L}^{-1}$) (McNight et al. 1983). Eftersom att variationen är så stor är det därför svårt att göra en bedömning över kopparets totala effekt på ett ekosystem. Nedan redovisas ett urval av de undersökningar som gjorts på naturliga populationer av marina organismer som bedömts vara av värde för att besvara frågan huruvida kopparfärgerna faktiskt utgör ett hot mot den marina miljön i Östersjön.

På den lägsta trofnivån i marina miljöer är de de känsligaste organismerna för koppar cyanobakterierna (Debelius et al. 2009). I en undersökning av Debelius et al. (2009) bestämdes *Synechococcus* till en av de känsligaste grupperna av marina organismer med EC_{50} värden mellan 0,62 till 26,28 $\mu\text{g L}^{-1}$ koppar efter 72 timmars exponeringstid i kopparkoncentrationer mellan 2 och 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. De visade också att naturliga populationer av

plankton (*Synechococcus*) med större cellulär densitet var mindre känsliga mot kopparens toxicitet än populationer med mindre cellulär densitet av samma art (Debelius *et al.* 2009). Cellstorlek har visats av andra forskargrupper vara en god indikator för toxicitetstolerans av metaller (Yan & Gang 2002, Le Jeune *et al.* 2006). Högre initial cell densitet innebär att mindre mängd koppar binder till cellerna, som därmed får ett mindre kopparupptag och får en mindre toxisk påverkan av kopparet (Debelius *et al.* 2009 Le Jeune *et al.* 2006). Utöver cellstorleken beror fytoplanktons känslighet för koppar också på säsongerna, då planktonen som var insamlade under spridda månader mellan mars och oktober och hade olika tolerans för koppar (Debelius *et al.* 2009). Detta stämmer bra med tidigare forskning som indikerar samma sak (Le Jeune *et al.* 2006).

Båtbottenfärgers toxicitet

Karlsson *et al.* (2010) gjorde en undersökning för att bedöma toxiciteten hos olika båtbottenfärger och effekten som färgerna hade på två olika vanligt förekommande organismer; makroalgen *Ceramium tenuicorne* och kräftdjuret *Nitocra spinipes*. Fyra olika antifoulingprodukter läts blöda i både artificiellt och naturligt havsvatten med en salthalt på 7‰ och deras toxicitet testades. Plastpetriskålar målades med 10 cm² båtbottenfärg av olika märken i två omgångar och läts torka i 24 h som i rekommendationen från tillverkarna. De målade petriskålarna läts vara nedsänkta i en behållare med artificiellt havsvatten i en timma, för att ta bort eventuella färgflagor, innan de sedan sänktes ned i respektive en liter naturligt eller artificiellt havsvatten. Färgen läts läcka ut från de målade ytorna, eller blöda som är den vedertagna termen, i fjorton dagar. För att simulera svag vattenrörelse placerades vattenbehållarna på ett skakbord (30 rpm) i rumstemperatur. För att representera verklighetstroga resultat som kan appliceras på naturliga miljöer testades toxiciteten av färgvattnet genom att tillsätta olika procenthalt av färgvatten till naturligt eller artificiellt havsvatten.

Efter fjorton dagars exponering hade de olika replikaten av kopparinnehållande färgvattnen läckt mellan 150-533 µg koppar per liter vatten. Utsläppet av Cu var betydligt högre för färger som används för fartyg större än 12 meter än de färger som används för fritidsbåtar (Ytreberg *et al.* 2010) Toxiciteten för *C. tenuicorne* bedömdes genom EC₅₀, och toxiciteten för *N. spinipes* bedömdes genom att mäta ration i larvutveckling LDR. Larvstadiet och det juvenila stadiet hos kräftdjur är morfologiskt olika varför LDR var en lämplig metod för bedömning av toxiciteten (Breiholtz & Bengtsson 2001). Den färg som läckte mest, Anti-fouling Olympic, orsakade EC₅₀ i naturligt havsvatten för *C. tenuicorne* vid 1,1 - 1,4% tillsatt färgvatten (95% konfidensintervall), vilket uppskattades motsvara 6,9 µg koppar L⁻¹. Färgen Fabi, som är tillåten för bruk i Östersjön, läckte minst och orsakade EC₅₀ vid 2,9 - 4,1 % tillsatt färgvatten för *C. tenuicorne*, vilket motsvarar en kopparkoncentration på 12 µg L⁻¹. Den uppskattade koncentrationen som påverkade larvutvecklingen hos *N. spinipes* var betydligt högre och låg mellan 140 och 160 µg L⁻¹.

Den toxiska effekten av kopparet var upp till 12 gånger så stor för prover utförda i artificiellt havsvatten än de som utförts i naturligt havsvatten. Detta stämmer bra överens med de observationer som tidigare gjorts om att den ackumulerade toxiska effekten av tungmetaller minskar om det finns andra lösta ämnen i vattnet (Lund 1955). Därför kommer endast resultaten för naturligt havsvatten att användas för vidare jämförelser då de i större utsträckning kan appliceras på verkliga ekosystem. Anmärkningsvärt är dock att det också visats att den biocid-fria båtbottenfärgen "Micron Eco" var 3 - 9 gånger så giftig än de färger som uttalat innehåller biocider (Karlsson *et al.* 2010).

Tabell 4. Uppmätt toxicitet för fyra vanliga båtbottnfärger i Sverige för makroalgen *Ceramium tenuicorne*. Tabellen illustrerar; "kopparläckage" - den koncentration av koppar som fanns i naturligt havsvatten efter 14 dagars exponering, "EC₅₀ tillsatt färgvatten (%)" - medelvärde och 95 % konfidensintervaller av den procentuella andelen av färgen i vattnet där EC₅₀ nåddes. "EC₅₀ koncentration" - uppskattad kopparkoncentration beräknad från "EC₅₀ färgvatten" som orsakat EC₅₀. De värden markerade med fetstil indikerar EC₅₀-värden som bedömts vara orsakade av koppar. Omritad efter Karlsson *et al.* (2010).

Antifoulingprodukt	Kopparläckage	EC ₅₀ tillsatt färgvatten (%) 14 dagar	EC ₅₀ koncentration 14 dagar
		<i>C. tenuicorne</i>	<i>C. tenuicorne</i>
	Cu (µg L ⁻¹)		Cu (µg L ⁻¹)
Anti-fouling Olympic 86951	533	1,3 (1,1 - 1,4)	6,9
Interspeed 617	462	2,6 (2,3-2,9)	12
Fabi	150	3,5 (2,9-4,1)	5,3
Micron Eco	16	1,7 (1,5 -1,9)	0,27

Tabell 5. Uppmätt toxicitet för fyra vanliga båtbottnfärger i Sverige för kräftdjuret *Nitocra spinipes*. Tabellen illustrerar; "kopparläckage" - den koncentration av koppar som fanns i naturligt havsvatten efter 14 dagars exponering, "LDR tillsatt färgvatten (%)" - medelvärde av den procentuella andelen av färgen i vattnet där LDR nåddes (inga konfidensintervall presenterades i originalartikeln), "LDR koncentration" - uppskattad kopparkoncentration som orsakat LDR. De värden markerade med fetstil indikerar LDR-värden som bedömts vara orsakade av koppar. Omritad efter Karlsson *et al.* (2010).

Antifoulingprodukt	Kopparläckage	LDR tillsatt färgvatten (%) 14 dagar	LDR koncentration 14 dagar
		<i>N. spinipes</i>	<i>N. spinipes</i>
	Cu (µg L ⁻¹)		Cu (µg L ⁻¹)
Anti-fouling Olympic 86951	533	30	160
Interspeed 617	462	30	140
Fabi	150	90	140
Micron Eco	16	10	1.6

För att summera är det organismer på lägre trofnivåer som påverkas mest av koppar i vattnet, vid koncentrationer så låga som 0,62 µg L⁻¹. För plankton beror toxiciteten förutom vilken art det handlar om också på säsongerna och cellstorleken. Kräftdjur får nedsatt larvutveckling och mortalitet vid koncentrationer från 140 µg L⁻¹.

Bioackumulation

I akvatiska miljöer utgör fytoplankton en viktig länk i näringskedjan som primärproducenter till de högre trofnivåerna (Kautsky & Svensson 2003). Förändring i balansen hos dessa organismer kan därför orsaka allvarliga konsekvenser i ekosystem (Kautsky & Svensson 2003). Förutom att organismer i de lägre trofnivåerna tillför energi till de högre trofnivåerna är dessa organismer viktiga att studera på grund av bioackumulation. Bioackumulation är en process som innebär att ett ämne ansamlas i biomassan hos organismer, och att koncentrationerna av ämnet ökar ju högre upp i näringskedjan man kommer. Eftersom att alger tar upp metaller i jonform kan även små koncentrationsmängder av metaller orsaka allvarliga konsekvenser beroende på deras biotillgänglighet (Wolter *et al.* 1984).

Biotillgänglighet

I de studier som gjorts på båtbottnfärger har toxiciteten varit tydligt högre i det artificiella havsvattnet jämfört med det naturliga havsvattnet (Karlsson 2010). Detta beror på att

toxiciteten av koppar påverkas av en mängd olika faktorer, såsom lösta ämnen och salthalten i vattnet (Hörnström 1990).

Lund (1955) påpekade redan tidigt att kopparets toxicitet i ekologiska sötvattenssystem minskar om organiska substanser binder till kopparjonerna och skapar komplex eller koordinationsföreningar med dem. Sedan dess har det visats av ett flertal forskare att föreningar med organiska och syntetiskt organiska ämnen mycket riktigt minskar kopparets toxicitet (Fogg and Westlake 1955, Fitzgerald and Faust 1963, Manahan and Smith 1973, Brooks *et al.* 2008). Bindning av Cu(II)joner till organiska och oorganiska ämnen och material minskar kraftigt biotillgängligheten och därmed toxiciteten hos koppar i akvatiska system. I en studie gjord av Brooks och hans forskargrupp med blåstång (*Fucus vesiculosus*) var toleransen för koppar i vattnet 3 till 9 gånger högre efter en tillsats av löst organiskt kol (2 mg L^{-1}) (Brooks *et al.* 2008).

Kopparkoncentrationer och närhet av marinor och båtvarv

Antalet båtar i Sverige ökar stadigt och ökade mellan år 2004 och 2010 med 23% (SCB 2004). År 2004 gjordes en undersökning vid Bullandö Marina av Kemikalieinspektionen med syftet att undersöka om kopparkoncentrationerna i vattnet var förhöjda där båtar ofta vistas. Prover togs vid tio spridda tillfällen under den icke isbelagda perioden på året på fyra olika platser. Man tog prover i Hamnbassängen vid Bullandö marina ($N59^{\circ} 17,77'$, $O18^{\circ} 38,97'$), fjärden utanför marinan ($N59^{\circ} 17,70'$ $O18^{\circ} 39,48'$), naturhamnen vid Säck ($N59^{\circ} 23,47'$ $O18^{\circ} 47,88'$) samt prover från Fjärdgrundet ($N59^{\circ} 24,06'$ $O18^{\circ} 43,12'$) som fungerade som kontroll då det inte finns närliggande marinor i området. Fjärdgrundet ligger förhållandevis öppet och oskyddat och vattnet i det området cirkulerar fritt. Förutom att ta vattenprover undersökte man också kopparkoncentrationerna i blåstång (*Fucus vesiculosus*) vid de olika stationerna.

Undersökningen visade tydligt att det var höga halter av koppar i marinan och i den populära naturhamnen vid Säck där många båtar ofta vistas (figur 3) (KemI 2006).

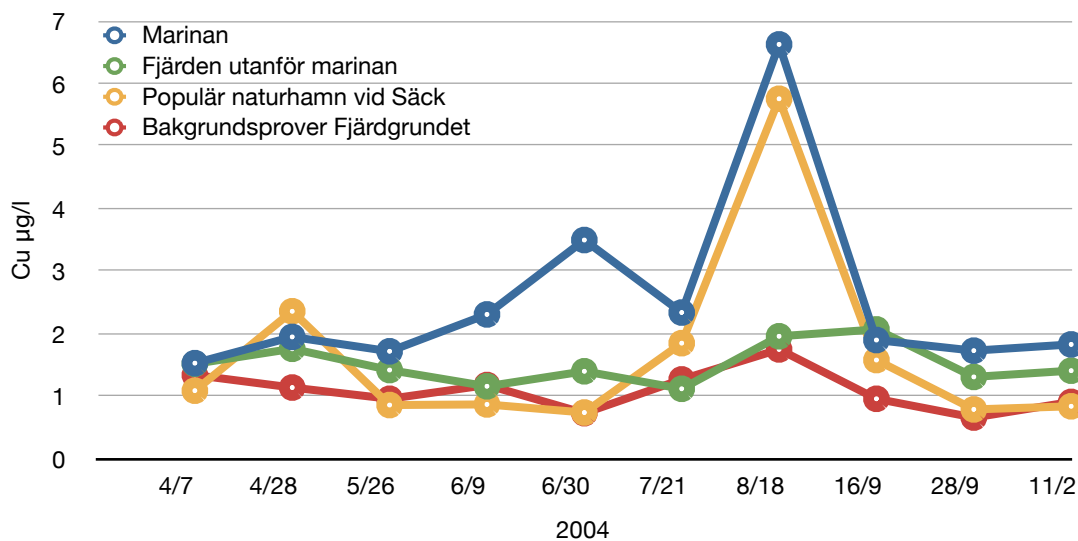
Kopparkoncentrationerna var signifikant förhöjda i Bullandö marina och uppnådde som högst en kopparkoncentration på $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ och var som lägst $1,52 \mu\text{g L}^{-1}$ (KemI 2006).

Medelvärden för kopparkoncentrationerna i hamnbassängen var $2,53 \mu\text{g L}^{-1}$. Dessa värden är 2-6 gånger så höga jämfört med de värden som registrerades år 1993 (KemI 2006).

Kopparkoncentrationerna i naturhamnen vid Säck var också förhöjda och nådde som högst en koncentration på $5,75 \mu\text{g L}^{-1}$. För naturhamnen och marinan var värdena var som högst vid juni, juli och augusti. Koncentrationerna vid bakgrundsstationerna var mer eller mindre konstanta under den provtagna perioden (KemI 2006). Det fanns en viss tendens till att de var förhöjda under en del av provtagningsäsongen. I jämförelse med de värden som rapporterats vara normalt i öppna Östersjön var samtliga värden en aning förhöjda (KemI 2006). Man ansåg att dessa förhöjda värden med största sannolikhet berodde på aktiviteter som skett på marinan (KemI 2006).

Enligt kriterierna för bedömningsgrunder för blåstång från naturvårdsverket var samtliga stationer påverkade. Kopparhalterna i blåstång har fördubblats sedan 1993 (KemI 2006).

Kopparhalterna i blåstång var som högst i marinan och därefter registrerades kopparkoncentrationer i fallande skala; naturhamnen, fjärden utanför marinan och bakgrundsstationen. Samtliga stationerna visade mer eller mindre avvikelser från av Naturvårdsverkets fastslagna referensvärden för normala kopparhalter i blåstång. Dessa avvikelser var som störst i marinan och minst vid bakgrundslokalen. Det var endast ett prov från bakgrundslokalen som visade liten eller ingen avvikelse (KemI 2006).



Figur 4. Uppmätta kopparkoncentrationer vid fyra lokaler år 2004 vid tio provtagningstillfällen. Omritad efter Kemi 2006.

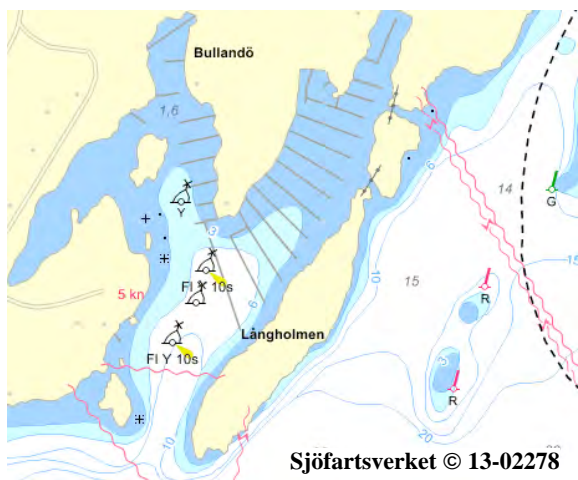
Eftersom att kopparkoncentrationerna i marinan var som högst under högsäsongen för båt användande, och inte är avsevärt mycket högre under de perioder (april - maj) då båtbottnfärgerna slipas bort (KemI 2006), kan man antaga att slipdamm inte är den största bidragande faktorn till de förhöjda kopparkoncentrationerna. Antagligen sjunker koppar i slipdammet ned i jorden på båtuppläggningsplatserna, eller så sjunker det snabbt ned i sedimentet och försvinner från den fria vattenmassan. Det finns hittills ingen gjord studie om vilka kemikalier som finns vid båtuppläggningsplatser, i vilka mängder de har ackumulerats, och om det sker någon avrinning av dessa kemikalier till närliggande vattendrag.

I en studie gjord av Hall och Anderson (1999), med en liknande frågeställning till den som ställts i denna litteraturstudie, sammanställdes data från samtliga undersökningar gjorda mellan 1986 och 1997 över kopparexponering i saltvatten i Europa. Undersökningen bestod av 31 studier och jämförde kopparkoncentrationer mellan olika hamnar, naturhamnar och kust- och havsvatten. Det fanns mer data tillgänglig för olika hamnar och marinor än för öppet hav. De fann, liksom KemI (2006), att kopparkoncentrationerna var förhöjda i närheten av hamnar och marinor, och att denna förhöjning var som störst under sommaren. Akut koppartoxicitet rapporterades för 65 olika arter för bentiska organismer med värden från 1,2 µg L⁻¹ för musslor till 346,700 µg L⁻¹ för kräftdjur (Hall & Anderson 1999).

Sedimentprover har vid ett antal undersökningar tagits i den svenska skärgården (KemI 2006). I samtliga undersökningar i det aktuella området har forskargrupperna lyft ett varnande finger för osäkerheten i att dra slutsatser om tungmetallhalter och deras miljöpåverkan baserade på sedimentprover, varför dessa resultat inte tagits upp i detta litteraturarbete. Olika sediment skiljer sig i sin förmåga att binda partiklar, och att typen av bottensediment kan variera stort även i små områden. Med andra ord skulle det för att dra korrekta slutsatser behövas väldigt många replikat per testområde - ett villkor som inte har tillfredsställts i majoriteten av de undersökningar som finns tillgängliga.

Hur mycket kopparfärg används i Östersjön?

Precis hur mycket båtbottnfärg som används varje år i Östersjön, och potentiellt läcker ut i vattnet är svårt att veta då tillverkarna inte velat delge den informationen för denna studie. Man kan dock göra en uppskattning om hur mycket färg som används under en båtsäsong om man med den givna informationen från Transportstyrelsen (Tabell 2, Tabell 3, Figur 2) gör en beräkning över hur mycket färg som rimligtvis bör användas med tanke på de svar som delgetts. Vid beräkning har den vanligt förekommande segelbåtsmodellen "Maxi" samt motorbåtsmodellen "Bella" använts för att representera typiska dimensioner för fritidsbåtar av typerna dagtursbåt, ruffad motor- och segelbåt. Antifoulingtillverkaren LEFANT AB:s rekommendation över hur mycket färg (LEFANT Nautica båtbottnfärg) som ska användas har tillämpats i beräkningarna (AB 2012). För att få fram medelvärden över dimensioner och färgåtgång plottades färgåtgången mot båtstorlek och en linjär ekvation bestämdes för segelbåtar och motorbåtars färgåtgång ($y = 0,0115234 \cdot (x + 40,088)$, $y = 9,3498x - 19,62$) med respektive R^2 -värden på 0,84 och 0,99. Anledningen till att ekvationen för segelbåtar inte har ett lika högt R^2 -värde som den för motorbåtar beror på att formen på skrovet för en båt kan variera mellan olika storleksmodeller och att sambandet mellan de olika dimensionerna på båten inte är helt linjärt. Medelvärden av de olika storleksklasserna har använts tillsammans med den information om hur procentuellt många båtar varje storleksklass utgör. Med informationen från Transportstyrelsen (2010) om olika modeller, storlekar, och färganvändande kan man uppskatta att en genomsnittsbåt har en bottenyta på 7,54 kvm och använder 0,56 liter båtbottnfärg. Östersjöområdet med totalt 648 000 båtar med en total båtbottnarea på 489 000 kvm kan man uppskatta att ungefär 362 400 liter färg används i Östersjön varje säsong.



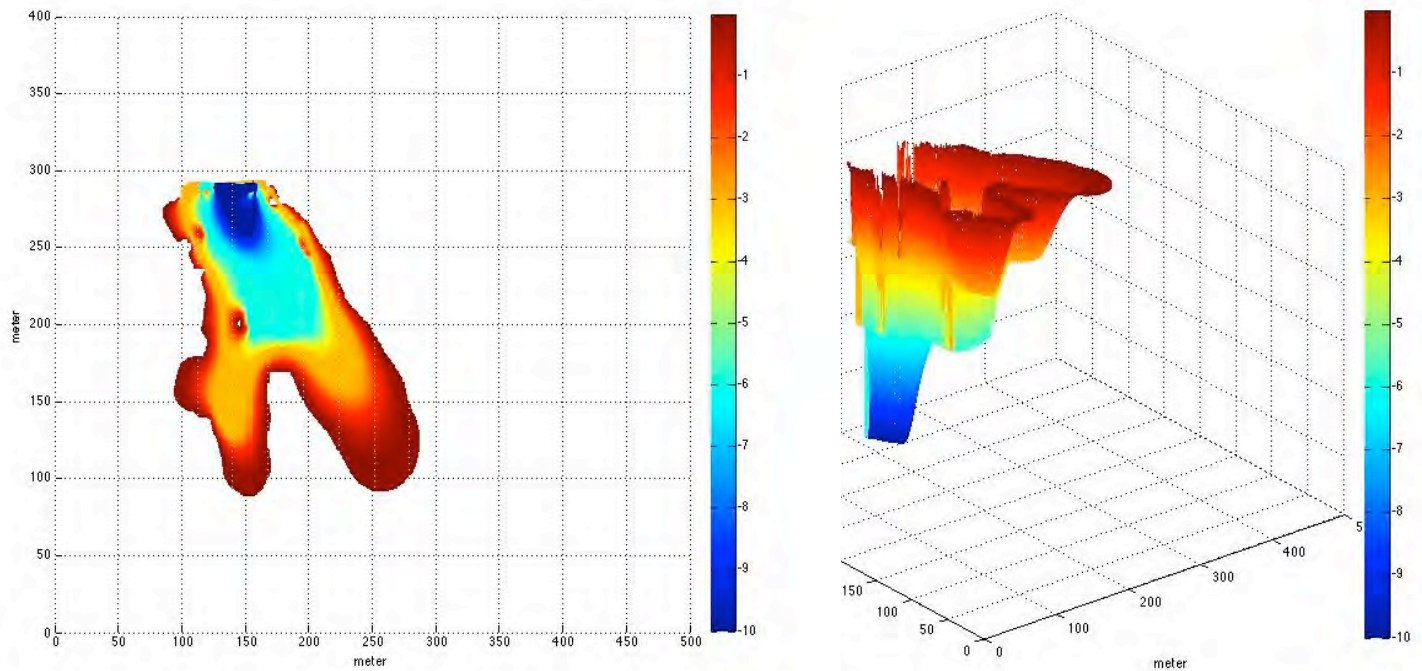
Figur 4. Bullandö Marina (N59° 17,77', O18° 38,97') är en av Sveriges större marinor med ca 14000 båtar (Bullandö Marina 2012). Bild: Med tillåtelse från Sjöfartsverket

Tillämpning av forskning kring kopparkoncentrationer

Kopparkoncentrationerna vid Bullandö marina var tydligt förhöjda år 2004. De uppnådde koncentrationer likvärdiga EC_{50} -koncentrationer för en mängd olika mikroorganismer och alger (14 dagars exponering) (KemI 2006, Karlsson *et al.* 2010, Debelius *et al.* 2009, McNight *et al.* 1983). Då det finns väldigt få provtagningar av kopparkoncentrationer i olika områden i Östersjön skulle det vara användbart att kunna göra en bedömning om hur giftigt vattnet är i en godtycklig marina eller småbåtshamn med hjälp av beräkningar.

Med sjöfartsverkets sjökort (Figur 4) och interpolering av djupkurvorna har en uppskattning av den totala volymen vatten hos Bullandö marina gjorts (Figur 5). Antalet pixlar i sjökortet beräknades för att bedöma avstånd, som sedan skulle användas för att beräkna volym vatten i marinan. Integralberäkning med

trapetsmetoden användes sedan i programmet MATLAB för att generera realistiska djupkurvor och värden på volymen vatten. Gränsen för var viken för marinan slutar bestämdes av praktiska skäl vara den undervattenskabel som går vid vikens mynning (Figur 4). Volymen för marinan bestämdes till 163967 m³ eller ungefär 164 miljoner liter. Eftersom att det finns risk för att sjöfartsverkets djupmätningar inte stämmer helt blir resultatet av



Figur 5. Bottendjup för Bullandö marina (Figur 4) där; a) visar marinan ovanifrån och b) visar en genomskärning av djupet hos marinan.

beräkningarna en uppskattning av hur mycket vatten som finns i viken. De kan dock användas för ungefärliga jämförelser över hur toxiciteten orsakad av läckande kopparfärg påverkas av båtätthet i en hamn eller marina.

Med de experiment Karlsson *et al.* (2010) gjorde om hur mycket olika båtbottnfärger läcker (Tabell 4 & Tabell 5) beräknas hur mycket färg som läcker ut i en hamn och hur giftigt det resulterande vattnet blir för de organismer som lever där. Bullandö marina som har ca 14 000 båtar (Bullandö Marina 2012) bör enligt tidigare resonemang om en genomsnittsbåts dimensioner ha drygt 106 000 kvm båtbottn i hamnen. Kopparinnehållande båtbottnfärger, beroende på produkt och märke, läcker på fjorton dagar mellan 15 mg - 53.3 mg koppar per m² och liter vatten (Karlsson *et al.* 2010). Om alla båtarna i Bullandö marina sjösattes samtidigt skulle en ökad koncentration upp till 0,0003 µg L⁻¹ koppar kunna uppstå på 14 dagar. Eftersom att det inte finns någon undersökning gjord på läckage av koppar under längre tid är det svårt att göra en uppskattning på exakt hur mycket koppar som totalt skulle läcka ut under en sommar i en given hamn. Om man antar att kopparet fortsätter att läcka med samma hastighet under båtsäsongen (5 månader) skulle kopparkoncentrationen i båthamnen öka med ungefär 0,003 µg L⁻¹.

Diskussion

Kan man dra slutsatser om kopparets effekt på ekosystemet?

I Svenska vatten så var den högsta uppmätta kopparkoncentrationen vid Bullandö marina 6,62 µg L⁻¹ och inföll i Augusti, och den lägsta uppmätta koncentrationen 1,52 µg L⁻¹. Detta är att jämföra med de värden för EC₅₀ för makroalgen *C. tenuicome* (Tabell 3) som beräknades ligga mellan 5,3 och 12 µg L⁻¹ koppar beroende på vilken färgprodukt som kopparet härstammade från (Karlsson *et al.* 2010). Enligt detta skulle algers överlevnad och tillväxt påverkas i marinan vid vissa perioder på året. Även andra organismer skulle kunna påverkas av de koncentrationer som uppmätts (McNight *et al.* 1983, Debelius 2009, Ytreberg *et al.* 2010, Karlsson *et al.* 2010), förutsatt att kopparjonerna i dessa koncentrationer är biotillgängliga. Toxiciteten hos koppar beror på aktiviteten hos kopparjonen, och inte på den

totala kopparkoncentrationen i en lösning (McNight *et al.* 1983). Därför är det en relevant fråga att ställa sig om uppmätta kopparkoncentrationer i marina miljöer är jämförbara med de EC₅₀-värden som uppmätts. Då den biologiska tillgängligheten av koppar är direkt relaterat till den fria kopparjonsaktiviteten, snarare än till kopparkoncentrationen eller koncentrationen av kopparkomplex i vattnet (Sunda and Guillard 1976), är det rimligt att ifrågasätta de undersökningar som gjorts om kopparkoncentrationer i Östersjön. I den Europatäckande undersökningen av Hall och Anderson (1999) där man funnit akut toxiska värden för en mängd olika marina organismer gjordes ett försök till att evaluera den ekologiska risken av de förhöjda kopparvärden som registrerats. Den ekologiska risken mättes genom en riskkvotsmetod (OEC/PNEC). Endast tre av 101 platser bedömdes vara inom riskzonen för ekologisk risk för den marina miljön, och samtliga av dessa var marinor. Sannolikheten att koppar skulle utgöra en ekologisk risk i saltvattensmiljöer bedömdes vara låg. Detta backades upp med det återkommande argumentet att biotillgängligheten av koppar inte är tillräckligt stor för att det ska orsaka större effekter hos marina organismer (Hall & Anderson 1999). Noterbart är dock att dessa studier inte utförts i Östersjön, vars vattenkemi och ekosystem skiljer sig från övriga hav.

Samtidigt som många studier menar att biotillgängligheten alltså är så pass liten att den totala effekten av förhöjda kopparkoncentrationer på ekosystem är marginell, bör det poängteras att de EC-värden som undersökts för olika organismer bedömt en akut toxicitet, och inte en långvarig exponering av koppar. Exponeringstiderna för det toxiska ämnet har generellt sett i förhållande till organismens livspann varit korta, och därför kan man inte utesluta att en långvarig exponering av låga koncentrationer av koppar skulle kunna orsaka en toxisk effekt, även om det förekommer en minskad biotillgänglighet.

Dricksvattnen i Sverige och i stora delar av Europa får inte innehålla en högre halt än 2,0 mg/l (Livsmedelsverket 2001) och det rekommenderade intaget av koppar för vuxna är 0.9 - 1.3 mg/dag (FNB & IOM 2001). Människor som vistas i och vid vattnet i Östersjön löper med andra ord ingen risk att insjukna av de koncentrationer som har hittats i vattnet. Eftersom att dessa koncentrationer är betydligt mycket högre än vad som hittas i naturen kan man antaga att de förhöjda kopparhalterna inte innebär någon risk för sjukdom hos folk som badar.

I den undersökning som gjordes av Kemikalieinspektionen (2006) runt Bullandö Marina analyserades koncentrationerna av koppar vid områden olika nära marinan. Även om man kunde visa att det fanns en klar förhöjning av koppar i marinan, kan man alltså inte uttala sig om huruvida denna förhöjning har någon signifikant effekt på ekosystemet som helhet då man inte analyserat vattenprovernas övriga kemiska sammansättning. Det man kan säga är att det finns tydligt förhöjda värden av koppar i blåstång vid marinorna. Uppenbarligen så finns det alltså en effekt på organismnivå som konsekvens av förhöjda kopparkoncentrationer, men om och hur ekosystemet som helhet har påverkas är svårt att besvara. Om man inte vet de relativa mängderna biomassa av en art som skiljer sig mellan olika områden med olika kopparkoncentrationer kan man inte uttala sig om att det har skett en förändring i biodiversitet. Trots att en mängd olika organismer har en relativt låg tolerans mot kopparkoncentrationer i vattnet kan man inte utesluta att det finns en möjlighet att mer anpassade individer eller organismer selekteras. Detta innebär att även om det sker genotypiska förändringar i de olika trofinivåerna behöver detta nödvändigtvis inte innebära förändringar i biodiversitet eller några större effekter på ekosystemet som helhet. Med den forskning som gjorts kan man inte uttala sig om den totala effekten som skett från användandet av kopparinnehållande antifoulingprodukter, men mycket tyder på att den ekologiska miljörisken kanske inte är så stor som man först leds till att tro.

Lösningar inför framtiden

Effekterna av toxiska ämnen varierar i hög grad mellan specifika artexperiment gjorda i laboratorium och tester gjorda på verkliga ekosystem (Gregor *et al.* 2008). Det borde utföras undersökningar där man tittar på den faktiska förändringen av biodiversiteten i naturlig miljö och hur detta påverkar ekosystemet som helhet. Man skulle till exempel kunna utföra toxiska tester liknande de som Karlsson *et al.* (2010) utförde med naturligt havsvatten och läckt båtbottnfärg från båtbottnar på simulerade ekosystem som är jämförbara med de som vi har i Östersjön. Man bör också använda sig av de metoder som finns beskrivna av McNight *et al.* (1983) för att bedöma påverkan av olika tungmetaller på ekologiska system med hänsyn till biotillgänglighet, snarare än att bara ta prover på en viss koncentration. Koppar har använts som föredragen algicid till dricksvatten sedan 1905 (McNight *et al.* 1983), och en metod för att kvantifiera toxiciteten av fria kopparjoner på vattenlevande organismer har utvecklats. Denna metod skulle kunna vara lämplig för att bedöma effekten av lösta kopparjoner i marina miljösammanhang. Genom att använda olika kopparkoncentrationer och kelatkomplex, visades den toxiska effekten vara en unik funktion av kopparjonens aktivitet ($pCu_{2+} = -\log [Cu_{2+}]$) för fyra marina alger (Sunda and Guillard 1976; Anderson and Morel 1978, Sunda and Lewis 1978).

Med det rådande regelverket löper man en stor risk att förbise antifoulingprodukters faktiska toxicitet. Den biocid-fria båtbottnfärgen "Micron Eco" var 3 - 9 gånger så giftig än de färger som uttalat innehåller biocider (Karlsson *et al.* 2010). Höga zinkkoncentrationer på upp till $12\mu g L^{-1}$ efter fjorton dagars exponering av färgen i naturligt havsvatten bedömdes vara orsaken till den noterade toxiska effekten hos den testade algen *Ceramium tenuicorne*. Micron Eco innehåller zinkpyritone (<1%) som är tillsatt för att fungera konserveringsmedel. Zink bedöms är mycket giftigt för akvatiska organismer. Zink oxid är ett annat ämne som ofta tillsätts som bindningsmedel till färgerna, men som också orsakar stora toxiska effekter på marina organismer (Karlsson *et al.* 2010). Detta exemplifierar att färger som rubricerat skall vara miljövänliga alternativ kan orsaka en påtagligt mycket större toxisk effekt än de färger som använder biocid innehållande kemikalier. (Karlsson *et al.* 2010) Blandningar av olika ämnen kan få en synergisk eller additiv toxisk effekt, därför är det viktigt att bedöma färger och deras toxicitet i deras helhet och inte bara bedöma de individuella ämnena som de innehåller.

Vid tillämpning av de resultat som presenterats om hur mycket koppar båtbottnfärger läcker (Ytreberg *et al.* 2010), vilka kopparkoncentrationer som hittas i en marina (KemI 2006), samt vilka båtar som använder kopparbaserad bottenfärg (Transportstyrelsen 2010) beräknades en teoretisk ökning av kopparkoncentrationen för Bullandö marina orsakat av båtar. Den beräknade koncentrationen var förhållandevis mycket liten, och slutsatsen att verkliga provtagningar och inventeringar är den bästa metoderna för bedömning av effekterna som koppar har på miljön. Rimligtvis bör man kunna bättra på den beskrivna modellen, men frågan är vilket värde det skulle ha och vad informationen skulle appliceras till.

Det är anmärkningsvärt att de undersökningar som finns för övervakning och beskyddande av Östersjön är så pass undermåliga som de är. Till och med i de analyser som gjorts på uppdrag av staten (KemI 2006) har det av skribenterna brist på data påpekats och en överhängande risk att en del av resultaten kanske inte är helt representativa. Dessutom har man i dessa undersökningar tittat på den totala mängden kemikalier i olika miljöer, men aldrig tagit prover som faktiskt kan användas för en realistisk analys av miljötillståndet. Det skulle behövas mer utförliga undersökningar där man tittar på faktiska långsiktiga konsekvenser av miljöutsläpp och lagar. Att transportstyrelsen (2010) i sina egna informationsblad menar att "skärpt lagstiftning har gjort att flera färger har blivit förbjudna och miljöanpassade alternativ har

introducerats på marknaden” är missvisande för båtägare om den miljöpåverkan de har med sitt båt användande. Dessutom är det provocerande att det är de rubricerat miljövänliga båtbottnfärgerna som visats vara mest giftiga för marina organismer (Karlsson *et al.* 2010). Det skulle inte vara första gången som svenska miljöer och ekosystem kraftigt påverkas av kemikalier som fritt fått användas för olika ändamål (DDT, PCB) (Roos *et al.* 2001) då man inte sett effekterna av användandet tills långt senare när de negativa effekterna redan är påtagliga och delar av ekosystemet rubbats.

Tack

Jag skulle vilja tacka min handledare Silke Langenheder och min skrivargrupp som hjälpt till mycket på vägen. Sen vill jag också tacka min bror Fredrik som hjälpt mig med programmering och matematiska uträkningar och varit ett allmänt stöd under hela min studietid. Utöver dem skulle jag vilja tacka de lärare som på Biovetenskapen satte standarden för hur jag tycker en bra utbildning ska utföras, och som varit en stor hjälp under studentlivets alla kriser. Tack Ulf Lindh, Tobias Jakobsson och Olle Mattson. Mot nya äventyr!

Referenser

- Anderson DM & Morel FMM. 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamerensis*. *Limnology Oceanography* 23:283-295.
- Breitholtz M & Bengtsson BE. 2001. Estrogens have no hormonal effect on the development and reproduction of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Marine Pollution Bulletin* 42: 879–886.
- Brooks SJ, Bolam T, Tolhurst L, Basset J, Jay LR, Mike W Jon BV. 2008. Dissolved organic carbon reduces the toxicity of copper to germlings of the macroalgae, *Fucus vesiculosus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70:88-89.
- Champ MA. 2000. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *The Science of the Total Environment* 258:21–71.
- Debelius B, Forja JM, DelValls TA, Lubián LM. 2009. Toxicity of copper in natural marine picoplankton populations. *Ecotoxicology* 18:1095-1103.
- European Commission. 2013. REACH. WWW-dokument 2013-05-27 http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm. Hämtad 2013-05-27.
- FNB & IOM. 2001. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc.
- Fitzgerald GP & Faust SL. 1963. Factors effecting the algicidal and algistatic properties of copper. *Applied Microbiology* 11:345-351.
- Fogg GE & Westlake DF. 1955. The importance of extracellular products of algae in freshwater. *International Association of Theoretically Applied Limnology* 12:219-232.
- Georgopoulos PG, Roy A, Young-Lion MJ, Opiekun RE, Liroy PJ. 2001. Copper: Its dynamics and Human Exposure Issues. *Journal of toxicology and environmental health* 4:341-394
- Gregor J, Jancúla D, Marsalek B. 2008. Growth assays with mixed cultures of cyanobacteria and algae assessed by in vivo fluorescence: one step closer to real ecosystems? *Chemosphere* 70:1873-1878.

- Hall LW & Anderson RD. 1999. A deterministic Ecological Risk Assessment for Copper in European Saltwater Environments. *Marine Pollution Bulletin* 3:207-218.
- Hathaway BJ. 1981. Copper. *Coordination Chemistry Reviews* 35:211-252.
- Hempel. 2013. Hempel's basic 76111.
- Hörnström E. 1990. Toxicity test with algae - A discussion on the batch method. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 20:343-353.
- Jönsson Anders. 2011. Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in sediments in the city-centre of Stockholm, Sweden. IVL Report B2013.
- Karlsson J, Ytreberg E, Eklund B. 2010. Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution* 158:681-687.
- Kautsky L & Svensson S. 2003. Life in the Baltic sea. I: Rydén L, Migula P, Andersson M (red.). *Environmental Science*, ss. 148-181. A Baltic University Publication, Sweden.
- KemI. 2006. Kemiska ämnen i båtottenfärger - en undersökning av koppar, zink, och Irgarol 1051 runt Bullandö marina 2004. KemI 2
- KemI. 2011. KemI godkänner koppar till fritidsbåtar i Östersjön. 2013-06-27 WWW-dokument <http://www.kemi.se/sv/Innehall/Nyheter/KemI-godkanner-kopparfarg-till-fritidsbatar-i-Ostersjon/>. Hämtad 2013-05-01.
- Le Jeune AH, Charpin M, Deluchat V, Briand J, Jean-Francois L, Michel B, Christian A. 2006. Effect of copper sulphate treatment on natural phytoplanktonic communities. *Aquatic Toxicology* 80:267-280.
- LEFANT AB. Beräkna hur långt bottenfärgen räcker. WWW-dokument <http://www.lefant.se/tips-och-rad/berakna-hur-langt-bottenfargen-racker/>. Hämtad 2013-05-01.
- Livsmedelsverket. 2001. Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten. SLVFS 30:20.
- Lund JWG. 1955. The ecology of algae and waterworks practice. *Proc. Soc. Wat. Treat Exam.* 4:83-109.
- Manahan SE & Smith MJ. 1973. Copper micronutrient requirements for algae. *Environmental Science Technology* 7:829-833.
- McNight DM, Chrisholm SW, Harleman DRF. 1983. CuSO₄ Treatment of Nuisance Algal Blooms in Drinking Water Reservoirs. *Environmental Management* 4:311-320.
- Mickwitz P. 1998. Implementation of key environmental principles: experiences from the protection of the Baltic Sea. Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- Lunn I. 1974. Antifouling - A brief Introduction to the Origins and Developments of the Marine Antifouling Industry. BCA Publications, Thame.
- Roos A, Greyerz E, Sandegren F. 2001. The otter (*Lutra lutra*) in Sweden - Population trends in relationship to ΣDDT and total PCB concentrations during 1986-99. *Environmental Pollution*. 3:457-469
- Savchuk OP & Wulff F. 2007. Modeling the Baltic Sea Eutrophication in a Decision Support System. *Environmental Sciences and Pollution Management* 2:141-148.
- SCB. 2004. Båtlivsundersökningen 2004
- SeaSea. 2013. Bottenfärg. WWW-dokument 2013: <http://www.seasea.se/Start.aspx>. Hämtad 2013-05-31
- Sunda WG & Guillard RRL. 1976. Relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research* 34:511-529.
- Sunda WG & Lewis JAM. 1978. Effect of complexation by natural organic ligand on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. *Limnological Oceanography* 23:870-876.
- Transportstyrelsen. 2010. Båtlivsundersökningen 2010.

- Wolter K, Rabasch U, Krischker P, Davies AG. 1984. Influence of low concentrations of cadmium, copper and zinc on phytoplankton of natural water samples. *Marine Ecology* 19:167-173.
- Yan H & Gang P. 2002. Toxicity and bioaccumulation of copper in three green microalgal species. *Chemosphere* 49:471-476.
- Ytreberg E, Karlsson J, Eklund B. 2010. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. *Science of the Total Environment* 408:2459-2466.