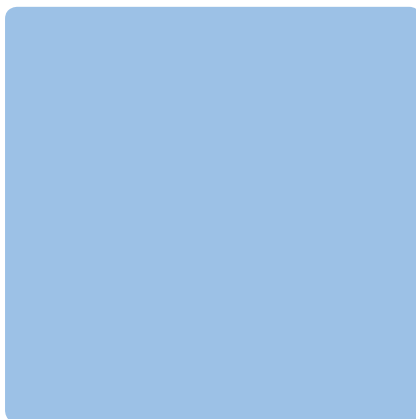


Alkylatbensin i småbåtsmotorer

Analys av miljöfördelar

RAPPORT 6307 • OKTOBER 2009



Alkylatbensin i småbåtsmotorer

Analys av miljöfördelar

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: natur@cm.se

Postadress: CM Gruppen AB, Box 110 93, 161 11 Bromma

Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Naturvårdsverket

Tel 08-698 10 00, fax 08-20 29 25

E-post: registrator@naturvardsverket.se

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 978-91-620- 6307-8.pdf

ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket 2009

Elektronisk publikation

Förord

Naturvårdsverket gav 2008 IVL i uppdrag att göra en syntes av kunskap kring båtmotorers utsläpp av ämnen som kan påverka fisk, och undersöka om alkylatbensin kan vara en del av lösningen för att förbättra tillståndet i vattnet kring våra kuster och sjöar. Projektdeltagare vid IVL var Karl Lilja, Ann-Sofie Allard och Erik Fridell. Granskare på IVL var Eva Broström-Lundén. Kontaktperson på Naturvårdsverket är Mats Björsell.

Innehåll

FÖRORD	3
SAMMANFATTNING	7
SUMMARY	9
1 UTSLÄPP AV PAH TILL LUFT	10
2 UTSLÄPP AV PAH TILL VATTEN	12
3 FRITIDSBÅTAR	14
4 HUR MYCKET STANNAR KVAR I VATTNET?	15
5 UPPTAG I ORGANISMER FRÅN SEDIMENT/VATTEN, PÅVERKAN PÅ OLIKA DELAR AV NÄRINGSKEDJOR	17
6 PÅVERKAN PÅ FISK AV OLIKA PAHER	18
7 PÅVERKAN PÅ FISK OCH ANDRA ORGANISMER AV OLIKA	
KÖLVATTEN	19
8 HUR STOR DEL I VATTEN/SEDIMENT KAN KOMMA FRÅN UTOMBORDARE?	22
9 HUR HÖGA ÄR HALTERNA UNDER FÖRYNGRINGSPERIODERNA	23
10 SYNTES	24
REFERENSER	27

Sammanfattning

Polycykliska aromatiska kolväten (PAHer) är en grupp ämnen som finns i petroleumprodukter (t.ex. bensin), men som även bildas vid ofullständig förbränning, t.ex. i motorer. PAHer har visats orsaka en rad toxiska effekter på fisk. De har bland annat visats påverka immunförsvaret negativt, förändra uttryck av olika gener, ge upphov till genetiska skador, orsaka blödningar, missbildningar, hjärtfel, nervcells-död, samt vid högre exponeringar ge upphov till ökad dödlighet.

2-taktsmotorer för fritidsbåtar har låg verkningsgrad. En stor del av bränslet går rakt genom motorn och ut med avgaserna utan att förbrännas. Denna så kallade spolförlust har uppskattats utgöra 20-30 % av bensinförbrukningen. En stor del av de PAHer som finns i bensinen följer alltså med avgaserna ut och hamnar direkt i vattnet, eller i luften över det vatten, där båten framförs. Vidare bildas det även PAHer vid förbränningen i motorn. Även dessa följer med avgaserna ut i miljön.

Transportsektorn har uppskattats stå för cirka en tredjedel av de totala utsläppen av PAHer till luft i Sverige. De relativa bidraget till vatten är svårare att uppskatta. Fritidsbåtar står för ca 10 % av transportsektorns utsläpp av kolväten. Om utsläppen av PAH följer utsläppen av kolväten, är fritidsbåtarnas bidrag cirka 10 % av transportsektorns. Fritidsbåtarnas utsläpp sker dock direkt till vatten, eller till luft över vatten. Det relativa bidraget från fritidsbåtar till vatten torde därför vara avsevärt högre.

Ett flertal studier har visat att avgasvatten, dvs. vatten som en motor körts i, är toxiskt för bland annat fiskar och kräftdjur. Halterna giftiga ämnen i kölvatten efter en båt med 2-taktsmotor körd på bensin är tillräckligt höga för att orsaka negativa effekter på fisk. Utsläppen från 1 liter bensin kan kontaminera upp till 5000 m³ vatten till en nivå som potentiellt kan ge toxiska effekter.

2-taktsmotorer körda på alkylatbensin har visats sig kunna ge betydligt lägre utsläpp, 60-100 gånger, av toxiska PAHer. Vidare har i de toxicitetsstudier med kräftdjur där effekter av avgasvatten från alkylatbensin och vanlig bensin jämförts, alkylatbensin visats ge 2-10 gånger lägre toxicitet. Det har dock ej gjorts några studier avseende toxicitet för avgasvatten från alkylatbensin på fisk. Forskningen som finns tyder på att miljöpåverkan från fritidsbåtar kan minskas med en övergång från standardbensin till alkylatbensin. Mer studier behövs dock för att kunna kvantifiera betydelsen för fiskbestånd av en övergång.

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of substances which are present in petroleum products (e.g. petrol), but which are also formed through incomplete combustion, e.g. in engines. PAHs have been shown to cause many toxic effects on fish. They have for example been shown to impair the immune defence system, change the expression of different genes, give rise to genetic damage, cause haemorrhaging and malformations, heart defects and nerve cell death, and in the case of higher exposures give rise to increased mortality.

Two-stroke engines for pleasure boats have a low efficiency. A high proportion of the fuel passes straight through the engine and out with the exhaust gases without being combusted. It has been estimated that this fuel wastage accounts for 20-30% of the engine's fuel consumption. A high proportion of the PAHs that are present in the petrol therefore follow the exhaust gases out with the exhaust and end up directly in the water or in the air above the water over which the boat is passing. PAHs are also formed during combustion in the engine. These PAHs also follow the exhaust gases out into the environment.

It has been estimated that the transport sector accounts for around a third of the total atmospheric emissions of PAHs in Sweden. Estimating the relative contributions is more difficult. Pleasure boats account for approximately 10% of the transport sector's hydrocarbon emissions. If PAH emissions follow hydrocarbon emissions, the contribution from pleasure boats is approximately 10% of that from the transport sector. However, emissions from pleasure boats take place directly into the water, or into the air above the water. The relative contribution from pleasure boats into the water should therefore be considerably higher.

Many studies have shown that the exhaust water, i.e. the water in which an engine is being run, is toxic to fish, crustaceans and other creatures. The concentrations of toxic substances in the wake of a boat with a two-stroke petrol engine are sufficiently high to cause adverse effects on fish. The emissions from 1 litre of petrol can contaminate up to 5000m³ of water to a level which could potentially have toxic effects.

Two-stroke engines running on alkylate petrol have been shown to give substantially lower emissions of toxic PAHs, 60-100 times lower in fact. Furthermore, in toxicity studies of crustaceans which have compared the effects of exhaust water from alkylate petrol and normal petrol, alkylate petrol has been shown to cause toxicity levels that are 2-10 times lower. No studies have however been carried out concerning the toxicity of the exhaust water from alkylate petrol on fish. The research that is available indicates that the environmental impact of pleasure boats could be reduced through a switch from standard petrol to alkylate petrol. More studies are however needed in order to quantify the significance to fish stocks of such a switch.

1 Utsläpp av PAH till luft

Alkylatbensin tillverkas på raffinaderier av mättade gasformiga kolväten (alkaner) från fossila bränslen. Alkylatbensin har låga halter av svavel, aromater och omättade kolväten. Användningen är begränsad till ca 100 000 m³/år och förbrukas främst i båtmotorer, snöskotrar, mopeder, gräsklippare och handredskap.

När det gäller emissioner till luft av skadliga kolväten från bensindrivna motorer har de väsentligen två ursprung: Antingen finns de i bränslet och emitteras som oförbränt bränsle eller genereras de vid förbränningen. De förstnämnda är extra viktiga för traditionella 2-taktsmotorer där en mycket stor andel av bränslet går oförbränt igenom motorn. Dessa motorer finns i t ex utombordsmotorer, snöskotrar och handhållna redskap.

Det intressanta för denna rapport är att finna jämförande studier där motorer används med både alkylatbensin och standardbensin. Östermark och Petersson (1993) rapporterar emissioner av kolväten för en moped (2-taktsmotor) samt en gräsklippare (4-taktsmotor). 90 % av emissionerna av kolväten för mopeden härrör från oförbränt bränsle. Alkylatbensinen var fri från bensen och alkener och jämförelsevis låga halter av bensen, 1,3-butadien och eten bildades vid förbränningen. Alkylatbensin bedömdes som fördelaktigt ur hälsosynpunkt. Rapporten innehåller inga PAH-analyser. Pitkänen et al. (2001) mätte bl. a. koncentrationer av PAH i inandningsområdet för en motorsågsanvändare. Koncentrationen av naftalen var 7,2 µg/m³ för standardbensin och 0,95 µg/m³ för alkylatbensin. Christensen et al. (2001) presenterar emissionsvärden för standard och alkylatbensin för en 4-takts gräsklippare. PAH resultaten är uppdelade i partikelbundna och semivolatila PAH. Sammanlagd fick 4021 µg/h respektive 1333 µg/h för standard och alkylatbensin.

I en rapport av Cerne et al. (2008) jämförs standardbensin och alkylatbensin för en 2-takts utombordsmotor. Provet är här gjort i en motorbänk där en delström av avgaserna går ut i omgivningsluften istället för ner i vattnet. Proven ger därför data för emissioner till luft för en typisk 2-taktsmotor. I Tabell 1 ges värden från PAH-analyser av avgaserna. Halterna från provet med alkylatbensin är avsevärt lägre. Skillnaden mot standardbensin reflekterar till största delen skillnaden i PAH-innehåll i bränslena. Huvuddelen av PAH-utsläppen utgörs av naftalen. 1 liter standardbensin (ungefär 750 g) ger upphov till ca 1,6 gram PAH utsläpp till luft.

Tabell 1 PAH-utsläpp till luft från 2-takts utombordsmotor (Cerne et al. 2008)

	Referensbensin, IVL-cykel 700 liter avgasprov, 1004 g bensin, 9,7 m ³ avgaser, arbete 2421 kJ			Alkylatbensin, IVL-cykel 716 liter avgasprov, 979 g alkylatbensin, 9,1 m ³ avgaser, arbete 2340 kJ		
	Halt i provet µg/m ³	Utsläpp, mg	Utsläpp, µg/kJ	Halt i provet µg µg/m ³	Utsläpp, mg	Utsläpp, µg/kJ
Naftalen	190000	1840	760	2500	23	9,7
Naftalen, 2-methyl-	17000	160	68	500	4,6	2,0
Naftalen, 1-methyl-	8200	79	33	300	2,7	1,2
Bifenyl	120	1,2	0,48	27	0,25	0,11
Naftalen, 2,6- dimetyl-	1400	14	5,6	60	0,55	0,23
Acenaftylen	590	5,7	2,4	580	5,3	2,3
Acenaften	95	0,92	0,38	7,3	0,067	0,028
Naftalen, 2,3,5- trimetyl-	140	1,4	0,56	7,1	0,065	0,028
Fluoren	430	4,2	1,7	25	0,23	0,097
Fenantren	660	6,4	2,6	43	0,39	0,17
Antracen	170	1,6	0,68	8	0,073	0,031
Fluoranten	170	1,6	0,68	33	0,30	0,13
Pyren	450	4,4	1,8	84	0,77	0,33
Bens[a]anthracen	30	0,29	0,12	1,7	0,015	0,007
Krysen	19	0,18	0,08	1,0	0,0091	0,0039
Benso[b]fluoranten	28	0,27	0,11	3,9	0,036	0,015
Benso[k]fluoranten	4,4	0,43	0,18	0,70	0,006	0,003
Bens[e]pyren	26	0,25	0,10	4,7	0,043	0,018
Bens[a]pyren	27	0,26	0,11	8,5	0,077	0,033
Perylen	2,9	0,28	0,12	0,90	0,0082	0,0035
Indeno[123- cd]pyren	32	0,31	0,13	11	0,10	0,043
Dibens[ah]antracen	<1	0,01	0,00	<0.5	0,0046	0,0019
Benso[ghi]perylene	130	1,3	0,52	36	0,33	0,14
Summa PAH	220 000	2100	880	4200	38	16

2 Utsläpp av PAH till vatten

I arbetet av Cerne et al. (2008) analyserades halter av bland annat PAHer, aldehyder och alifatiska kolväten i avgaser från utombordsmotorer. Avgaserna leddes i två strömmar, dels till luft där de fångades på filter och dels en mindre del till vatten. De analyserade halterna omräknat till $\mu\text{g/liter}$ bensin visas i Tabell 2. Avgasproverna till luft innehåller samma storleksordning av PAH som avgasproverna som bubblats genom vatten. Då en mycket mindre mängd avgaser bubblats genom vattnet än den mängd som gick till luft, hamnar en stor del av föreningar i vattenanalyserna under detektionsgränsen.

Avgaserna från standardbensinen innehöll mycket högre halter PAHer än avgaserna från alkylatbensinen. Räknat på totalhalten PAH uppmättes 60 till 100 gånger högre halter i körningen med standardbensinen än med alkylatbensinen. Även halterna av de flyktiga ämnena bensen, toluen, etylbensen och xylen (BTEX) var betydligt högre (25-70 gånger) i avgaserna från standardbensinen än från alkylatbensinen.

En annan undersökning visade liknande resultat (Alin och Astnäs 2001). En körning med alkylatbensin gav 90 % lägre halter PAH än samma körning med standardbensin. Även halterna av BTEX i utsläppen var betydligt lägre för alkylatbensinen än för standardbensinen. De totala halterna av olika föreningar från dessa två försök går inte att jämföra p.g.a. de olika försöksupställningarna samt att det till viss del är olika PAHer som bestämts. Förhållandet mellan utsläppshalterna från standardbensin och alkylatbensin var dock av samma storleksordning.

Båda studierna visar att större delen av kolvätena i avgaser från utombordsmotorer körda med standardbensin består av alifatiska kolväten och andra aromatiska kolväten än PAH.

Jüttner et al. (1995a) visar att stora mängder VOC kan bildas från båtmotorer. Båtmotorer kördes under kontrollerade former och avgaserna släpptes ut i en vattentank. Försök med en 2-taktsmotor visade att höga halter av VOC kunde påvisas i vattnet (t ex bensen 1700 mg/liter, toluen 5500 mg/liter) efter 10 min. körning.

En modell som bygger på publicerade och empiriskt framtagna data visar att ca 25 ton oförbrända kolväten kan ha släppts ut i Loch Lomond under 1989 från båttrafik (Bannan et al., 2000). Denna siffra kan vara större idag på grund av ökat antal båtar. Vattenanalyser visar på detekterbara halter av kolväten i ytvattnet och att halterna korrelerar med båttrafiken en enskild dag.

Det är stor skillnad på utsläppen mellan olika motorer. En stor del av utsläppen från 2-taktsmotorer beror på spolförluster, d.v.s. att bränsle följer med avgaserna ut i vattnet oförbränt. I försöken utförda av Alin och Astnäs (2001) uppskattades spolförluster i storleksordningen 20-30%. 4-taktsmotorer har en mer effektiv förbränning av bränslet.

Tabell 2. Beräkningar av utsläpp av polycykliska aromatiska kolväten (PAH), aldehyder och alifatiska och aromatiska kolväten till vatten från utombordare uttryckt som mg/liter bränsle (Cerne et al., 2008). Tomma fält innebär analyserade halter under detektionsgränsen.

Bränsle	Standard-bensin	Alkylatbensin
PAH		
naftalen	1816	170
acenaftilen	0,55	
acenaften	0,74	
fluoren	1,4	
fenantren	0,98	
antracen	0,13	
fluoranten	0,11	
pyren	0,19	
bens[a]antracen		
krysen		
bens[b]fluoranten		
bens[k]fluoranten		
bens[a]pyren		
dibens[ah]antracen		
benso[ghi]perylen		
indeno[123cd]pyren		
summa 16 EPA-PAH	1816	170
PAH cancerogena		
PAH övriga	1816	170
Aldehyder		
formaldehyd	1,1	6,2
acetaldehyd		1,4
propionaldehyd		
butyraldehyd		
glutaraldehyd		
Alifatiska och aromatiska kolväten		
alifater >C5-C8	275	2318
alifater >C8-C10		
alifater >C10-C12	31	
alifater >C12-C16	17	
alifater >C5-C16	323	2318
alifater >C16-C35	35	269
aromater >C8-C10	18981	2521
aromater >C10-C16	1130	95
bensen	2476	787
toluen	10467	1155
etylbenzen	1871	228
summa xylener	8707	1110

3 Fritidsbåtar

De svenska hushållen ägde 2004 sammanlagt ungefär 718 000 fritidsbåtar med en osäkerhet på +/- 66 000 båtar. Av dessa är det ca 470 000 båtar som har motor, varav ca 2 procent har två motorer (SCB, 2004).

Fritidsbåtsanvändningen är spridd över hela Sverige men användningsområdet varierar beroende på de geografiska förutsättningarna. Av de ca 480 000 båtmotorer som är i bruk i Sverige utgjorde 211 000 traditionella 2-takts utombordare, 66 000 dieselinombordare och 23 000 2-takts inombordare, se Tabell 3. (SCB, 2004). Dessa motorer förbrukar årligen ca 32 500 m³ bensin och 12 000 m³ diesel. (Gustafsson, 2005, SCB 2004).

Tabell 3. Båtmotorer i Sverige 2004.

Typ av motor	Procent
Dieselinombordsmotor	13,8
4-takts bensininombordsmotor	8,0
2-takts bensininombordsmotor	4,8
4-takts utombordsmotor	11,5
2-takts utombordsmotor, ny typ med direktinsprutning	8,3
2-takts utombordsmotor av traditionell typ	43,9
Annan typ av framdrivningsmotor	2,2
Vet ej	7,5
Total	100

I en SMED rapport om geografisk fördelning av emissioner finns en modell för hur emissionerna från fritidsbåtar fördelar sig över landet. Inga detaljerade resultat finns presenterade men det är en stor koncentration kring storstadsområden och även vid t ex Västkusten, delar av Östersjökusten och till viss del i insjöar.

4 Hur mycket stannar kvar i vattnet?

Polycykliska aromatiska kolväten PAH är en stor grupp ämnen som består av över hundra olika föreningar. De olika molekylerna består av två till tio bensenringar (sexkolsringar). Vissa PAHer innehåller också ringar med fem kolväten, t ex fluoranten. PAHer förekommer oftast inte som enskilda ämnen utan som komplexa blandningar i t ex kreosot. Då de olika PAHerna skiljer sig mycket åt i molekylstorlek och struktur har de mycket olika fysikaliska egenskaper och därför också olika mekanismer för toxicitet. Även om man ofta använder analyserade totalhalter av PAHer och anser dem som en grupp måste hänsyn tas till de enskilda föreningarnas olika egenskaper, både fysikaliska och toxiska, vid riskbedömningar i olika miljöer.

Flyktigheten varierar mycket mellan de olika PAHerna och minskar med ökande ringantal. Naftalen är den mest flyktiga och analyseras ibland tillsammans med VOC (flyktiga organiska ämnen). De tyngre PAHerna har mycket låg flyktighet. PAHer har låg vattenlöslighet och denna minskar med ökande antal ringar (t ex naftalen 31 mg/liter, bens[*a*]pyren $1,6 \times 10^{-3}$ mg/liter). PAHerna är opolära föreningar och binder snabbt till partiklar och organiskt material och kan på så sätt sjunka till botten och anrikas i sedimenten. De kan också transporteras via partiklar och spridas vidare i vattenmiljön och även till luft. Inbindningen innebär också att de blir mindre biotillgängliga för nedbrytning och att toxiciteten kan minska.

Fastän PAHer ofta anses som en grupp hydrofoba och ofta persistenta ämnen är det uppenbart att deras fysikaliska/kemiska egenskaper varierar väldigt. Den minskade flyktigheten och ökade hydrofobiciteten med ökad molekylvikt är speciellt viktig för bedömning av fördelningen i miljön. Enligt beräkningar i ett arbete av Mackay och Callcott (1997) är den allmänna bilden att föreningar med låg molekylvikt (två ringar t ex naftalen) har en halveringstid på dagar i atmosfären, veckor i vatten, månader i jord och ungefär ett år i sediment. Dessa föreningar räknas inte som särskilt persistenta. PAHer med tre och fyra ringar har antagligen halveringstider på ungefär det dubbla. De stora PAHerna med fem eller fler ringar är mer persistenta med halveringstider på veckor i atmosfären, månader i vatten, och år i jord och sediment.

PAHer anrikas liksom många andra föroreningar i vattnets ytfilm (se referenser i Wurt och Obbard, 2004). I detta gränsskikt kan PAH-halterna vara 2-200 gånger högre än i ytvattnet, och halter upp till 8000 $\mu\text{g} \sum\text{PAH/liter}$ har rapporterats. Höga halter har framförallt uppmätts i anslutning till hamnar.

Halter av olika PAHer i vatten beror inte bara på fördelning mellan partikulärt material och löst fraktion, och transportprocesser kopplat till detta, utan även av olika nedbrytningsprocesser. Det är viktigt att skilja på nedbrytning, där hela

molekylen faller sönder, och omvandling där bara en del av molekylen förändras. I det förra fallet kan en mer stabil och också mer toxisk förening bildas. Via kemisk oxidation, fotooxidation och mikrobiell omvandling kan bland annat oxy-PAHer, hydroxy-PAHer, aldehyder och karboxylsyror bildas (Lundstedt et al., 2007, Neilson och Allard, 1997). Oxy-PAHerna kan ha en betydande miljöpåverkan då de är relativt persistenta, har högre vattenlöslighet än ursprungsmolekylerna och därför är mer biotillgängliga och rörliga i miljön, och i har vissa fall även en högre toxicitet. Oxy-PAHer bildas även vid ofullständig förbränning, och släpps därför även ut direkt med avgaserna (Lundstedt et al 2007). Ett annat exempel är metabolism utförd av svampar där fenoliska föreningar som är mycket motståndskraftiga mot vidare nedbrytning bildas (Neilson och Allard 1997). Bionedbrytning-
en/omvandlingen i miljön påverkas av många faktorer t ex syretillgång, organhalt, pH och temperatur. Persistensen ökar oftast med ökat antal ringar och de större molekylerna anses som stabila.

Det finns betydande osäkerhet kring kvantifiering av vad som händer med PAHer i vattnet. Olika stora fraktioner kommer att förångas, sedimenteras och brytas ned. Olika typer av PAHer kommer att genomgå dessa processer med olika hastighet. Det är därför mycket svårt att från en känd emission av PAHer till vatten beräkna deras koncentration vid en senare tidpunkt. För att uppskatta halter är det bättre att förlita sig på mätningar.

Utsläpp från 2-taktsbåtmotorer sker till stor del i form av en emulsion av oförbränt bränsle och vatten. Då bränslet har lägre densitet än vatten flyter oupplösta droppar uppåt. Enligt Wachs et al. (1992) ansamlas cirka 80-90 % av utsläppen från båtmotorer vid ytan. Genom evaporering kan sedan volatila ämnen lämna vattnet, medan icke-volatila ämnen stannar kvar i ytvattnet. Utifrån försök utförda av Bannan et al. (2000) beräknades en halveringstid via evaporering på cirka 9 dagar för volatila aromatiska kolväten från utsläpp från båtmotorer. VOC och andra kolväten kan även lämna vattenytan via aerosoler orsakat av vind och omrörningen orsakat av propellern.

5 Upptag i organismer från sediment/vatten, påverkan på olika delar av näringskedjor

PAHer i den akvatiska miljön kan tas upp av organismer direkt från vattenfasen, från förorenade sediment, och via näringskedjan (Jonsson et al., 2004). För fisk anses upptag från vattnet över gälarna vara av störst betydelse. Upptaget ökar generellt med ökad fettlöslighet, men kan begränsas för större molekyler. Biotillgängligheten påverkas även av vattnets innehåll av partikulärt organiskt material och lösta organiska ämnen.

Den del av PAHerna som är tillgänglig för upptag i organismer varierar mellan olika arter vilket i sin tur beror på olika upptagsvägar. Upptag genom föda (bioackumulering) har förr ofta underskattats i akvatiska studier. Fastän upptag från porvatten och själva vattenmassan är dominerande för många föreningar och arter kan många evertebrater effektivt ackumulera PAH från slam och sedimentpartiklar som intagits med födan (referenser i van Brummelen et al., 1997).

Upptags- och elimineringshastigheten för olika PAHer i organismer har sammanställts av van Brummelen et al. (1997). Upptagskonstanten för sötvattensorganismer varierar från $700 \text{ l kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (fenantren i *Mysis* (kräftdjur)) till 14 000 (fenantren i *Hexagenia* (dagslända)) men de flesta ligger inom intervallet 1000-4000. Detta överensstämmer med korttidsstudier (48h) med PAHer i fisk. Upptagshastigheten av PAHer i marina invertebrater verkar vara lägre ($91\text{-}1286 \text{ l kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) jämfört med de uppmätta värdena för sötvattensorganismer.

Elimineringshastigheten av enskilda PAHer varierar mycket mellan olika arter. Högsta värden för hastighetskonstanten ($1\text{-}13 \text{ d}^{-1}$) för invertebrater och fisk har rapporterats från arter där bioomvandling är dominerande. I vissa icke-metaboliserande arter minskar elimineringshastigheten med ökad hydrofobisitet av föreningen.

Bioomvandling av PAHer via cytokrom P450 är välkänt hos däggdjur, fåglar och många fiskarter, men sådana system är mindre utvecklade hos evertebrater. Bioomvandling i dessa organismer har ansetts ha en underordnad roll. Ett antal studier har dock visat på olika bioomvandlingsvägar och hastigheter i ett stort antal olika evertebrater (van Brummelen et al. 1997). Beroende på bioomvandlingen av PAHer i vertebrater och vissa evertebrater verkar överföring i näringskedjan och biomagnifiering av dessa föreningar vara av mindre betydelse. Dock kan vissa primärkonsumenter och nedbrytare ackumulera höga halter av PAHer. Rovdjur innehåller ofta låga halter.

6 Påverkan på fisk av olika PAHer

Förutom mutationer har exponering av ägg och fiskyngel för PAHer visats orsaka ödem, blödningar, hjärtfel, morfologiska deformationer, nervcellsdöd, anemi, minskad tillväxt, ökad dödlighet, och induktion av avgiftningsenzym (referenser i Billiard et al., 2008). PAHer är toxiska genom olika mekanismer, de kan ha narkosisk verkan, blockera jonkanaler, och ha ”dioxinlik” effekt genom att binda till arylreceptorn. Via arylreceptorn kan även olika avgiftningsenzym induceras vilka kan ge upphov till toxiska metaboliter/nedbrytningsprodukter. PAHer påverkar även både det specifika och det ospecifika immunförsvaret hos fisk, vilket kan resultera i ökad känslighet för patogener (Reynaud och Deschaux, 2006).

Olika PAHer kan verka toxiskt via olika mekanismer och den samlade utvecklings-toxiciteten för fiskyngel orsakat av en blandning av olika PAH kan inte bedömas genom att addera toxiciteten för de enskilda föreningarna (Wassenberg et al., 2004; Billiard et al., 2008). Då de olika PAHerna kan verka synergistiskt riskerar en additiv bedömning att underskatta toxiciteten.

Laboratorieförsök har även visat på att vissa PAHer är fototoxiska, vilket innebär att deras toxicitet ökar vid UV-strålning. Den ekologiska relevansen av fototoxicitet för den akvatiska miljön är dock inte helt klarlagd (McDonald och Chapman, 2002).

Några PAHer finns med bland vattendirektivets prioriterade ämnen. För dessa finns det miljö kvalitetsstandarder (environmental quality standards, EQS) baserade på toxicitetsdata, och de syftar till att skydda miljön från negativ påverkan. För de flesta ämnen ges två olika EQS-värden, annual average EQS (AA-EQS) vilka är satta för att skydda för kronisk toxicitet, samt maximum allowable concentration EQS (MAC-EQS) vilka är satta för att skydda mot tillfälligt högre koncentrationer. Vidare anges ibland olika värden för sötvatten och havsvatten då känsligheten för dessa miljöer kan skilja. I Tabell 4 presenteras de EQS-värden för PAHer som finns i vattendirektivet.

Tabell 4. Vattendirektivets EQS-värden för PAHer (µg/liter).

Förening	AA-EQS		MAC-EQS	
	sjö	hav	sjö	hav
Antracen	0,1	0,1	0,4	0,4
Bensen	10	8	50	50
Fluoranten	0,1	0,1	1	1
Naftalen	2,4	1,2	-	-
Benso[a]pyren	0,05	0,05	0,1	0,1
Benso[b]fluoranten	Σ= 0,03	Σ= 0,03	-	-
Benso[k]fluoranten				
Benso[g,h,i]perylene	Σ= 0,002	Σ= 0,002	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pyren				

7 Påverkan på fisk och andra organismer av olika kölvatten

Det finns flera studier vilka har undersökt toxiska effekter av kölvatten eller extrakt av kölvatten från 2-takts motorer körda på standardbensin. Några av dessa har även jämfört påverkan orsakat av standardbensin och alkylatbensin.

Jüttner et al. (1995b) utförde akuttoxicitetstest med bakterien *Vibrio fisheri* och kräftdjuret *Daphnia magna*. Vatten för exponeringarna erhöles genom att 7,5 kW respektive 15 kW 2-takts motorer kördes i 800 l vatten i 10 min på full effekt. Detta vatten behövde spädas upp till 256 ggr för att inte orsaka någon toxisk effekt. Omräknat ger det att utsläpp orsakat av 10 minuters körning med motorerna behövde spädas ut i upp till cirka 200 m³ för att inte vara toxiskt.

Balk et al. (1994) och Tjärnlund et al. (1995) exponerade på olika sätt fisk för kölvatten från en 2-takts motor körd på standardbensin. Hos abborre exponerad för 5-10 µl förbrukad bensin/liter vatten under 54 dagar sågs förhöjda mängder DNA-addukter i alla vävnader undersökta. Extrakt av kölvatten motsvarande 0,2 ml förbrukad bensin/kg fisk gav kraftigt förhöjd EROD-aktivitet (ett avgiftningssystem) hos regnbågslax. Denna dos motsvarar vad som beräknats som dagligt upptag via gälarna vid en vattenhalt på cirka 0,2 µl förbrukad bensin/liter vatten. Extraktet användes även för injektioner av fiskembryon, vilket resulterade i morfologiska deformationer. I en uppföljande studie (Tjärnlund et al., 1996) orsakade en engångsinjektion av extrakt motsvarande 4 ml förbrukad bensin/kg fisk effekter på flera enzymssystem samt förstörd lever. Vid långtidsexponering via föda med en dos motsvarande 1 ml förbrukad bensin/kg fisk/dag sågs DNA-addukter i flera vävnader. Injektionerna av fiskembryon upprepades med avgaskondensat från sju stycken olika motorer av olika storlek (2 stycken 4-takts, 5 stycken 2-takts) (Tjärnlund et al., 2002). Vid dessa försök användes halter motsvarande 2, 4, 8 och 16 µl förbrukad bensin/liter vatten. De tre största 2-taktsmotorerna (50, 60, 90 hk) orsakade 90-100% mortalitet vid de två högsta exponeringarna, och 25-50% mortalitet vid den näst lägsta. För dessa motorer sågs vid de lägre doserna även olika typer av skador så som blödningar, ödem och missbildningar. Avgaskondensat från samtliga motorer resulterade i förhöjd EROD-aktivitet 2,5 månad efter exponeringen vid den lägsta exponeringen. Dessa studier visar på biologiska effekter vid exponeringar baserade på vattenhalter motsvarande 0,2-16 µl förbrukad bensin/liter. Omräknat ger det att 1 liter bensin räcker för att ge upphov till motsvarande 60-5000 m³ toxiskt vatten.

Storleken på exponeringarna i studierna utförda av Balk et al. (1994) och Tjärnlund et al. (1995, 1996, 2002) bygger på en teoretisk uppskattning av mängden förbränd bensin i kölvattnet efter en båt. Denna modell baseras på en 1 meter djup och 1 meter bred sektion efter båten, bränsleförbrukning/timme/hästkraft, samt hastighet/hästkraft (Balk et al., 1994). Den resulterar i en koncentration på cirka 2 µl

förbrukad bensin/liter kölvatten. I studien utförd av Tjärnlund et al. (2002) uppmättes för denna koncentration halter av PAH (summa av 23 ämnen) på 15-47 ng/liter för de fem 2-taktsmotorerna.

I studier utförda av ITM (Eklund et al., 2005) kördes en 2-takts motor i 150 l vatten under en bensinförbrukning av cirka 0,8 l bensin. Standardbensin och alkylatbensin med tillsats av olika typer av oljor testades. Avgasvatten testades direkt utan frys-förvaring i akuttest med kräftdjuret *Nitocra spinipes*. För standardbensin erhöles 50 % dödlighet vid en inblandning på 3,7-7,4 % beroende på val av olja. För alkylatbensin erhöles motsvarande dödlighet vid en inblandning av 12,5-15,4% avgasvatten. Toxiciteten av kölvatten från körning på standardbensin var alltså 2-3 gånger högre än för motsvarande vatten baserat på alkylatbensin. Omräknat ger dessa data att 1 liter standardbensin kan ge upphov till 2,5-5 m³ vatten tillräckligt kontaminerat för att orsaka 50 % dödlighet i akuttestet. Motsvarande volym för alkylatbensin blir 1,2-1,5 m³. I detta arbete utfördes också ett test på fryst och ofryst avgasvatten på rödalgen *Ceramium tenuicorne*. Toxiciteten hade då minskat med en faktor tio mot direkttestat vatten. Detta tyder på att flyktiga ämnen och inte de tyngre PAHerna som stod för stor del av toxiciteten.

Toxiciteten hos kölvatten bildat av standardbensin och alkylatbensin jämfördes även av Cerne et al. (2008). 151 g bensin gav upphov till 1440 liter avgaser. Av detta bubblades 78 liter genom en behållare fylld med 20 liter vatten. Detta vatten testades både avseende akut och kronisk toxicitet med *Nitocra spinipes*. Vid akuttestet med standardbensin erhöles 50 % dödlighet vid 67% inblandning, i det kroniska testet sågs en signifikant ökning i dödlighet hos *Nitocra*-larver vid 1,5 % inblandning. Vid motsvarande test med alkylatbensin sågs ingen skillnad avseende akut toxicitet jämfört med standardbensin. Dock var spridningen mellan replikat stor vilket gör det svårt att dra slutsatser från jämförelsen. I det kroniska testet erhöles en signifikant ökad dödlighet vid en inblandning på 13,5%, alltså vid en 10 gånger högre inblandning jämfört med standardbensin. Även dessa värden kan räknas om för att ge hur stor volym vatten 1 liter bränsle skulle kunna ge en koncentration motsvarande de som gav effekterna i testerna. Med en densitet på bränslena på cirka 750 g/liter ger 1 liter standardbensin upphov till $20 \text{ l} \cdot 750 \text{ g/liter} / 151 \text{ g} \cdot 1440 \text{ l} / 78 \text{ l} = 1850$ liter avgasvatten. Detta ger att en liter standardbensin kan kontaminera ca 120 m³ vatten till en nivå som ger kronisk toxicitet, och ca 3 m³ vatten som ger 50 % dödlighet i akuttestet. Motsvarande värde för alkylatbensin avseende kronisk toxicitet blir ca 14 m³ vatten.

Tabell 5 Sammanställning över den mängd giftigt vatten som teoretiskt kan bildas vid körning med båtmotorer.

Organism	Bensinförbrukning	Effekt studerad	Beräknad mängd vatten med toxisk effekt	Omräknat från
<i>Daphnia/Vibrio</i>	10 min körning bensin	Akut tox	200 m ³	Jüttner et al. (1995b)
Fisk	1 l bensin	DNA-addukter, påverkan på enzymssystem, deformationer, ödem, blödningar och mortalitet efter vattenexponering, exponering via föda, samt injektioner	60-5000 m ³	Balk et al. (1994) Tjärnlund et al. (1995, 1996, 2002)
<i>Nitocra spinipes</i>	1 l bensin 1 l alkylat	Akut tox	2,5-5 m ³ 1,2-1,5 m ³	Eklund et al. (2005)
<i>Nitocra spinipes</i>	1 l bensin 1 l alkylat	Kronisk tox Akut tox Kronisk tox	120 m ³ 3 m ³ 14 m ³	Cerne et al. (2008)

Tabell 5 ger en sammanfattning av vad olika studier visar angående bildandet av toxiskt vatten från båtmotorer. De olika studierna är utförda under olika förhållanden, men toxicitetsvärdena är i samma storleksordning. Studierna med kräftdjuret *Nitocra spinipes* som jämfört toxiciteten av alkylat- och standardbensin visar på att standardbensin ger 2-3 gånger högre akut toxicitet och cirka 10 gånger högre kronisk toxicitet. Lägst effektkoncentrationer har funnits i försöken med fisk, där effekter kunnat ses redan vid en exponering i storleksordningen 0,2 µl förbrukad bensin/liter vatten.

Vilken substans eller substansgrupp som står för toxiciteten går inte att fastställa genom dessa försök. Eftersom alkylatbensinen bildar mycket låga halter PAHer och ändå ger toxiska effekter måste hänsyn även tas till andra ämnen som t ex BTEX och CO.

Det finns även fältstudier som har kopplat båttaktivitet till toxiska effekter. Oris et al. (1998) undersökte toxiciteten hos vatten från Lake Tahoe kontaminerat med PAHer från motorbåtar. De fann både direkt och fotoinducerad toxicitet i test med fiskyngel (*Pimephales promelas*) och direkt toxicitet för zooplankton (*Ceriodaphnia dubia*). Uppmätta PAH-halter varierade mellan 5-70 ng/liter. Effekter av PAHer från båttrafik har även studerats i fält av Moles och Marty (2005). De fann fysiologiska förändringar och förändrade parasitangrepp hos en simpa (*Cottus asper*) i vatten med hög frekvens båtar.

8 Hur stor del i vatten/sediment kan komma från utombordare?

I studien av Cerne et al. (2008) visade analyser av avgasvatten att en liter bensin i en 2-takts utombordare gav cirka 2,3 g PAH. Analyserna av PAH-utsläpp till luft visade att en liter bensin gav 1,6 g PAH vilket således är i samma storleksordning (Cerne et al., 2008). Tidigare studier har gett lägre siffror, cirka 50 mg PAH per liter bensin (Alin och Astnäs 2001), respektive 7,5-23,5 mg PAH per liter bensin (Tjärnlund et al., 2002). Enligt resultatet från mätningarna utförda av Cerne et al. (2008) uppgår PAH-utsläppen från Sveriges fritidsbåtar med 2-taktsmotorer till ca 53 ton ($23\ 000\ \text{m}^3 \times 2,3\ \text{kg}/\text{m}^3 = 53\ 000\ \text{kg}$) per år. En försiktigare beräkning från Alin och Astnäs (2001) ger 1 ton PAH. Vid jämförelser av PAH-halter är det dock av betydelse att ta hänsyn till vilka PAH som bestämts. I studien av Cerne et al. (2008) utgör naftalen större delen av utsläppen, och naftalen ingår inte i måttet på PAH i studierna av Alin och Astnäs (2001) samt Tjärnlund et al. (2002). Om naftalen exkluderas från analysen av Cerne et al. (2008) erhålls utsläpp något lägre än i de övriga studierna.

Alkylatbensin gav betydligt mindre utsläpp av PAH, bensen och en mängd andra toxiska kolväten.

Enligt Sveriges officiella rapportering är utsläppen av kolväten från bensindrivna fritidsbåtar ca 5500 ton per år (Naturvårdsverket, 2008). Detta motsvarar ca en tiondel av transportsektorns utsläpp och ungefär 3 % av Sveriges totala utsläpp av kolväten.

1995 estimerades utsläppen av $\Sigma 6\text{PAH}$ till luft till 153 ton för hela Sverige (Boström et al., 2002). Av detta skattades en tredjedel, ca 50 ton, komma från transporter.

Enligt flera studier varierar VOC och PAH-halterna i vatten med båttrafiken (se avsnitt 9). Relationen mellan PAH-halter i vatten och frekvens båttrafik har ej studerats i Svenska vatten, men det är inte osannolikt att liknande samband skulle kunna finnas även här. För att klargöra ett samband mellan småbåtstrafik och föroreningshalter i vatten och sediment måste kontinuerliga analyser utföras. Det är svårt att teoretiskt räkna fram hur stor del av utsläppen som avgår till luft, stannar i vattnet eller sedimenterar då ordentliga underlagssiffror till stor del saknas. En annan svårighet är PAHernas vitt skilda egenskaper.

9 Hur höga är halterna under föryngringsperioderna

Flera studier från Nordamerika har sett att koncentrationen PAH och VOC i vatten varierar med frekvens båttrafik (eg. Oris et al., 1998; Mastran et al., 1994; Moles och Marty, 2005; Moles et al., 2006; Lico, 2004).

Mastran et al. (1994) fann koncentrationer upp till 4,12 µg/liter Σ 11PAH i juni, majoriteten av de enskilda analyserade PAHerna återfanns i 30-60 % av de analyserade vattenproverna. I vattenprover tagna i oktober kunde PAHer inte detekteras i något prov. I studien utförd av Oris et al. (1998) var halterna mellan 5-70 ng/liter för Σ 15PAH. Korrelation mellan halten volatila aromatiska föreningar (VOC) och frekvens båttrafik har även setts i Loch Lomond i Skottland, halterna VOC varierade där mellan 2-34 mg/liter (Bannan et al., 2000). Det är inte osannolikt att halter PAH och VOC i svenska vatten med hög båttrafik följer samma mönster.

I Östersjön låg vattenhalter av PAHer (summa av 15 föreningar, partikelbundet och löst) vid mitten av 1990-talet mellan cirka 1 och 16 ng/liter (Witt, 2002). Lägst halter återfanns på öppet hav, medan högst halter detekterades kustnära i de södra delarna av Östersjön. Halterna varierade även säsongsmässigt med högst halter under höst och vinter, vilket kan bero på högre tillförsel som ett resultat av högre energianvändning under kallare årstider, men även en större borttransport till följd av högre primärproduktion under sommarmånaderna.

I artikeln av Witt (2002) presenteras även halter från andra områden. För norra Atlanten rapporteras halter på några få µg/liter, medan för mer kustnära lokaler och i estuarier rapporteras betydligt högre halter, för Chesapeake Bay upp till 67 ng/liter. För nordöstra Medelhavet har halter i storleksordningen 5-35 ng/liter rapporterats för prover tagna några kilometer ut från kusten (Guitart et al., 2007). Law et al. (1997) analyserade vattenprover från 177 stationer representerande öppet hav samt estuarier och kustnära platser runt England och Wales. I prover från öppet hav uppmättes PAH-halter i samma storleksordning som Witt (2002) funnit i Östersjön. Bland proverna från estuarier och kustnära stationer uppmättes betydligt högre halter, från under detektionsgränsen upp till 10,7 µg/liter. I cirka 15 % av proverna detekterades halter över 1 µg/liter. I vatten från Brighton marina har halter mellan < 2 till 11400 ng/liter observerats (King et al., 2004).

Uppgifter om halter från mer avgränsade vattenförekomster av betydelse för fiskföryngring, så som sjöar och grunda skärgårdsvikar, i Svenska vatten är begränsat. PAH-halter i inlandsvatten i Västerhavets vattendistrikt har bestämts av Vattenmyndigheten Västerhavet (Länsstyrelsen Västra Götalands Län, 2006). Halter bestämdes med passiva provtagare i 41 lokaler fördelat på 36 vattendrag. Medelvatthalten PAH16 framräknad med jämviktsmetodik låg på 3,39 ng/liter och högsta värdet på 8,91 ng/liter. Då passiva provtagare användes motsvarar detta lösta halter, totala halter där partikelbundna fraktioner är inkluderade kan ha varit betydligt högre.

10 Syntes

Flera utländska studier har visat att PAH och VOC koncentrationer i vatten varierar med frekvensen båttrafik (eg. Bannan et al., 2000; Oris et al., 1998; Mastran et al., 1994; Moles & Marty, 2005; Moles et al., 2006; Lico, 2004). Det finns även fältstudier som kopplat båttaktivitet till toxiska effekter. Både direkt och fotoinducerad toxicitet i test med fiskyngel och direkt toxicitet för zooplankton har påvisats i vatten från Lake Tahoe kontaminerat med PAH från motorbåtar (halter mellan 5-70 ng/liter) (Oris et al., 1998). Fysiologiska förändringar och förändrade parasitangrepp hos en simpa har funnits i vatten med hög frekvens båtar (Moles och Marty, 2005).

Ett flertal laboratoriestudier har påvisat toxiska effekter av kölvatten från 2-taktsmotorer (t.ex. Jüttner et al., 1995b; Balk et al., 1994; Tjärnlund et al., 1995; 1996; 2002; Eklund et al., 2005; Cerne et al., 2008). Effekter vid lägsta halter har setts för fisk. I toxicitetsstudier med fisk utförda av Balk et al. (1994) och Tjärnlund et al. (1995; 1996; 2002) observerades toxiska effekter i form av DNA-addukter, påverkan på enzymsystem, blödningar, ödem, missbildningar och mortalitet vid exponeringar för i storleksordningen 0,2-16 µl förbränd bensin/liter vatten. De allvarligaste effekterna, blödningar, ödem, missbildningar och mortalitet, sågs hos fisklarver som exponerats i samband med befruktningen. Exponeringarnas storlek baserades på en teoretisk modell över mängden förbränd bensin i kölvattnet efter en båt. Ur denna erhöles att en koncentration på cirka 2 µl förbränd bensin/liter vatten kan förväntas. Tjärnlund et al. (2002) uppmätte för exponeringen 2 µl förbränd bensin/liter vatten PAH-halter i storleksordningen 15-47 ng/liter (summa 23PAH, 5 olika 2-taktsmotorer). Dessa halter är i samma storleksordning som vattenhalter i Lake Tahoe vilka visats orsaka toxiska effekter, halterna är dock ej direkt jämförbara då det är olika sammansättning av PAH som analyserats.

I studier utförda av Alin och Astnäs (2001) och Cerne et al. (2008) uppmättes PAH-utsläpp från 1 liter bensin i storleksordningen 0,05-2,3 g PAH. Om vattenhalter beräknas från dessa värden enligt den teoretiska storlek på exponeringen i kölvatten, 2 µl förbränd bensin/liter vatten, enligt den modell som använts i studierna utförda av Balk et al. (1994) och Tjärnlund et al. (1995; 1996; 2002), motsvarar det halter på 100 ng/liter respektive 4600 ng/liter PAH i kölvattnet.

De teoretiska halterna i kölvattnet erhållna från de olika studierna skiljer sig alltså upp till 500 gånger. Detta skulle kunna bero på att utsläppen från olika motorer skiljer sig, men kan även förklaras med vilka PAH som ingått i mätningarna. Tjärnlund et al. (2002) såg ingen större skillnad i utsläpp för de 5 olika motorer som de studerat. I den studie där de högsta utsläppen uppmätts (Cerne et al., 2008) stod naftalen för större delen av den uppmätta PAH-emissionen. I studierna utförda av Tjärnlund et al. (2002), Oris et al. (1998) och Alin och Astnäs (2001) inkluderas dock ej naftalen i de uppmätta PAH-halterna.

Data avseende PAH-halter i Svenska vatten av betydelse för fiskpopulationer är bristfällig. Bakgrundshalter på öppet vatten i Östersjön har visats vara i storleksordningen 1-16 ng 15PAH/liter (Witt, 2002). Dessa halter ligger inte långt från de halter vid vilka Tjärnlund et al. (2002) och Oris et al. (1998) funnit toxiska effekter. Mer kustnära och i estuarier i andra områden har dock halter långt över dem som av Tjärnlund et al. (2002) och Oris et al. (1998) visats ge toxiska effekter uppmätta (Law et al., 1997; sammanställning i Witt et al., 2002). Mätningar av PAH i grunda vikar och sjöar med hög belastning av båttrafik i Sverige saknas, men det är inte osannolikt att halterna i dessa miljöer är högre även i Sverige, och att de kan vara av en storleksordning som kan orsaka negativa effekter på fisk. Detta behöver dock verifieras med mätningar av halter och/eller toxicitetsstudier motsvarande de utförda av Oris et al. (1998).

I de toxicitetsstudier där effekter av kölvatten från alkylatbensin och vanlig bensin har jämförts, har alkylatbensin visats ge 2-10 gånger lägre toxicitet (Eklund et al., 2005; Cerne et al., 2008). Även utsläppen av PAH och VOC har visats vara betydligt lägre. Cerne et al. (2008) uppmätte 60-100 gånger högre utsläpp av PAH för vanlig bensin jämfört med alkylatbensin. Halterna av de flyktiga ämnena bensen, toluen, etylbensen och xylen (BTEX) var 25-70 gånger högre. Alin och Astnäs (2001) fann 90 % lägre utsläpp av PAH för alkylatbensin. Även halterna av BTEX i utsläppen var betydligt lägre för alkylatbensinen. Utifrån beräkningar baserat på de olika laboratorieexponeringarna kan 1 liter bensin uppskattningsvis kontaminera upp till 5000 m³ vatten till en nivå som potentiellt kan ge toxiska effekter.

Det är svårt att uppskatta hur stor del av PAH-er och andra toxiska ämnen i vatten som emitterats från fritidsbåtar som använder bensin. Den totala mängden kolväten från bensindrivna fritidsbåtar är ca 5500 ton per år enligt Sveriges rapportering (Naturvårdsverket, 2008). Detta utgör ca en tiondel av utsläppen från transportsektorn. Enligt Boström et al. (2002) svarar denna sektor för ca en tredjedel av PAH-utsläppen i Sverige. Om andelen PAH i kolväteutsläppen är lika fås att ca 3 % av de totala PAH-utsläppen kommer från fritidsbåtar. Det relativa bidraget från fritidsbåtar jämfört med övriga transportsektorn till halter i sjöar och hav är troligen större då utsläppen även sker direkt i vattnet.

Fritidsbåtsanvändningen är spridd över hela. Av de ca 480 000 båtmotorer som är i bruk i Sverige utgjorde 211 000 traditionella 2-takts utombordare, 66 000 dieselinombordare och 23 000 2-takts inombordare (SCB 2004). Dessa motorer förbrukar årligen ca 32 500 m³ bensin och 12 000 m³ diesel (Gustavsson, 2005).

Sammanfattningsvis visar ett flertal studier att utsläpp från 2-taktsmotorer körda på bensin är toxiskt för fisk och att negativa effekter kan förväntas vid koncentrationer av samma storleksordning som uppkommer i kölvattnet efter en båt. Det är inte osannolikt att PAH-halter i svenska vatten med hög frekvens båttrafik kan vara av samma storleksordning. Bakgrundshalter PAH-er i Östersjön är lägre än de som

visats ge påverkan. Mätningar i andra områden har dock visat på betydligt högre halter kustnära och i estuarier, men mätdata från dessa miljöer av betydelse för fiskpopulationer i Sverige saknas. Vidare är kvantitativa jämförelser svåra att göra då det till viss del skiljer vilka PAHer som mätts i de olika emissions- toxicitets- och haltstudierna. Kölvatten från 2-taktsmotorer har visats innehålla betydligt lägre halter PAHer och även dess toxicitet har visats vara lägre, om alkylatbensin använts istället för standardbensin. Dock saknas toxicitetsstudier med kölvatten från alkylatbensin på fisk. En övergång till alkylatbensin skulle leda till minskade utsläpp av PAHer, vilket skulle ha en positiv effekt för den akvatiska miljön. I dagsläget saknas dock underlag för att kvantifiera effektens storlek.

För att få bättre underlag att avgöra miljöpåverkan av utsläpp från fritidsbåtar, samt hur denna påverkan kan minskas med en övergång till alkylatbensin, behövs vidare studier. Det viktigaste är att utföra mätningar av PAHer och andra oljekolväten i miljöer med hög båttrafik samt opåverkade lokaler. Dessa skulle även kunna kompletteras med toxicitetsstudier på samma vatten. Ytterligare toxicitetsstudier på fisk behövs för avgasvatten från alkylatbensindrif. Emissionsmätningarna som finns tillgängliga, där standardbensin och alkylatbensin jämförs, är få och behöver kompletteras.

Referenser

Alin, J och Astnäs T 2001. Jämförande studie av utombordsmotorers emissioner till vatten Avd. för kemisk miljövetenskap. Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg.

Balk, L., Ericson, G., Lindesjö, E., Petterson, I., Tjärnlund, U., Åkerman, G. 1994. Effects of exhaust from two-stroke outboard engines on fish – Studies of genotoxic, enzymatic, physiological and histological disorders at the individual level. TemaNord 1994:528.

Bannan, M., Adams, C. E., Pirie, D. 2000. Hydrocarbon emissions from boat engines: Evidence of recreational boating impact on Loch Lomond. Scot. Geog. J. 116: 245-256.

Billiard, S. M., Meyer, J. N., Wassenberg, D. M., Hodson, P. V., Di Giulio, R. T. 2008. Nonadditive effects of PAHs on early vertebrate development: Mechanisms and implications for risk assessment. Toxicol. Sci. 105: 5-23.

van Brummelen, T. C., van Hattum, B., Crommentuijn, T., Kalf, D. T. 1997. Bioavailability and Ecotoxicology of PAHs. In: *The Handbook of Environmental Chemistry: PAHs and Related Compounds* (Ed. A. H. Neilson), Springer-Verlag, Berlin

Cerne, O., Strandberg, J., Fridell, E., Peterson, K., Tomas Rydberg, T., Vaske, B., Jägersten, C., Östman, N., Eklund, B. 2008. Rena Turen – Utvärdering av miljöanpassade bränslen i fritidsbåtar. IVL rapport B 1770.

Christensen, A., Westerholm, R., Almén, J., 2001. Measurement of regulated and unregulated emissions from a lawn mower with and without an oxidising catalyst: a comparison of two different fuels. Env. Sci. Technol., 35: 2166-2170.

Eklund, B. 2005. Giftighet hos avgasvatten från 2-takts utombordsmotorer. Rapport till Naturvårdsverket 2005-02-22.

Guitart, C., García-Flor, N., Bayona, J. M., Albaigés, J. 2007. Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer. Mar. Poll Bull. 54: 186-194.

Gustafsson, T., 2005. Update of gasoline consumption and emissions from leisure boats in Sweden 1990-2003 for international reporting, SMED.

Jüttner, F., Backhaus, D., Matthias, U., Essers, U., Greiner, R., Mahr, B. 1995a. Emissions of two- and four- stroke outboard engines – I. Quantification of gases and VOC. Wat. Res. 29 (8): 1976-1982.

- Jüttner, F., Backhaus, D., Matthias, U., Essers, U., Greiner, R., Mahr, B. 1995b. Emissions of two- and four- stroke outboard engines – II. Impact on water quality. *Wat. Res.* 29 (8): 1983-1987.
- Kelly, C. A., Ayoko, G. A., Brown, R. J., Swaroop, C. R. 2005. Underwater emissions from a two-stroke outboard engine: a comparison between an EAL and an equivalent mineral lubricant. *Materials and Design.* 26: 609-617.
- King, A. J., Readman, J. M., Zhou, J. L. 2004. Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK. *Mar. Poll. Bull.* 48: 229-239.
- Law, R. J., Dawes, V. J., Woodhead, R. J., Matthiessen, P. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. *Mar. Poll. Bull.* 34: 306-322.
- Lico, M. S. 2004. Gasoline-related organics in Lake Tahoe before and after prohibition of carbureted two-stroke engines. *Lakes and Reservoir Manag.* 20:164-174.
- Länsstyrelsen Västra Götalands Län. 2006. Miljögifter i ytvatten – en studie av förekomsten av vattendirektivsämnen och andra miljögifter i västsvenska ytvatten. Rapport 2006:68.
- Mastran, T. A., Dietrich, A. M., Gallagher, D. L., Grizzard, T. J. 1994. Distribution of polyaromatic hydrocarbons in the water column and sediments of a drinking water reservoir with respect to boating activity. *Water Res.* 28: 2353-2366.
- Mackay, D and Calcott, D. 1997. Partitioning and Physical Chemical Properties of PAHs. In *The Handbook of Environmental Chemistry : PAHs and Related Compounds* (Ed. A. H. Neilson), Springer-Verlag, Berlin
- Moles, A., Marty, G. D. 2005. Physiological changes in Prickly Sculpin (*Cottus asper*) inhabiting a lake used by jet-propelled watercraft. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74: 1151-1158.
- Moles, A., Holland, L., Andersson, O. 2006. Assessment of the significance of direct and indirect pollution inputs to a major salmon-producing river using polyethylene membrane devices. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 2011-2017.
- Naturvårdsverket 2008.
http://www.naturvardsverket.se/upload/05_klimat_i_forandring/statistik/2008/SWE-2009-2005-v1.1_16.pdf

Neilson, A.H. Allard, A-S. 1997. Microbial metabolism of PAHs and Heteroarener. In *The Handbook of Environmental Chemistry : PAHs and Related Compounds* (Ed. A. H. Neilson), Springer-Verlag, Berlin

Oris, J. T., Hatch, A. C., Weinstein, J. E., Findlay, R. H., McGinn, P. J., Diamond, S. A., Garrett, R., Jackson, W., Burton, G. A., Allen, B. 1998. Toxicity of ambient levels of motorized watercraft emissions to fish and zooplankton in Lake Tahoe, California/Nevada, USA. Poster number 3E-P005. SETAC-Europe, 14-18 April, 1998.

Pikänen, M., Torkkell, K., Jäntti, A., Laanti, S., Lapilampi, T., Elonen, E., 2001. Cutting the noxious emissions in 2-stroke engines. SAE Technical Paper Series 2001-01-3534.

Reynaud, S., Deschaux, P. 2006. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: A review. *Aquat. Toxicol.* 77: 229-238.

SCB 2004. Båtlivsundersökningen 2004.

Tjärnlund, U., Ericson, G., Lindesjö, E., Petterson, I., Balk, L. 1995. Investigation of the biological effects of 2-cycle outboard engines' exhaust on fish. *Mar. Environ. Res.* 39: 313-316.

Tjärnlund, U., Ericson, G., Lindesjö, E., Petterson, I., Åkerman, G., Balk, L. 1996. Further studies of the effects of exhaust from two-stroke outboard motors on fish. *Mar. Environ. Res.* 42: 267-271.

Tjärnlund, U., Åkerman, G., Grunder, K., Zebühr, Y., Sundberg, H., Broman, D., Balk, L. 2002. Undersökningar av kondensat bildat i kölvatten från båtar med utombordsmotorer – kemiska analyser och biologiska effekter. 31pp. På uppdrag av Naturvårdsverket och Sjöfartsverket.

Wassenberg, D. M., Di Giulio, R. T. 2004. Synergistic embryotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbon aryl hydrocarbon receptor agonists with cytochrome P4501A inhibitors in *Fundulus heteroclitus*. *Environ. Health. Perspect.* 112: 1658-1664.

Witt, G. 2002. Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic Sea. *Mar. Chem.* 79: 49-66.

Wurl, O., Obbard, J. P. 2004. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms. *Mar. Poll. Bull.* 48: 1016-1030.

Östermark, U., Petersson, G., 1993. Volatile hydrocarbons in exhaust from alkylate-based petrol. *Chemosphere* 27: 1719.

Alkylatbensin i småbåtsmotorer

RAPPORT 6307

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 978-91-620-6307-8
ISSN 0282-7298

Analys av miljöfördelar

Utsläppen av föroreningar från 2-takts utombordsmotorer är mycket stora. Det beror dels på att de enkla 2-taktarna släpper ut ca 1/4 av bensinen oförbränt i vattnet, dels på att förbränningen i motorerna är ofullständig så att även avgaserna innehåller stora mängder gifter.

Vi vet att en stor del av halterna i vatten av en mycket viktig grupp av gifter, poly-aromatiska kolväten, kommer från just dessa enkla båtmotorer. Samtidigt konstaterar vi att fiskbestånden runt Sveriges kuster har minskat mycket kraftigt på senare tid. Kan halterna av poly-aromatiska kolväten från båtmotorerna bli så höga i grunda vikar och andra ställen där fiskarters fortplantning sker, att detta kan vara en bidragande orsak till den minskade tillgången på fisk?

Vidare vet vi att om man kör 2-taktare på alkylatbensin så minskar utsläppen av poly-aromatiska kolväten till bara en bråkdel jämfört med vanlig bensin. Kan en allmän övergång till alkylatbensin ha en märkbar betydelse för fiskens reproduktion?

Det finns sedan tidigare en hel del spridd kunskap inom området. Naturvårdsverket har därför beställt denna syntes som redovisas av IVL.

