
TENNORGANISKA FÖRENINGAR I FÄRGAVSKRAP FRÅN FRITIDSBÅTAR

Provtagning, kemisk analys och bedömning av resultat



CHALMERS

TENNORGANISKA FÖRENINGAR I FÄRGAVSKRAP FRÅN FRITIDSBÅTAR

Provtagning, kemisk analys och bedömning av resultat

Februari, 2024

Amanda T. Nylund & Maria Lagerström

Rapporten har tagits fram på uppdrag av Havs- och vattenmyndigheten (Dnr 810–23).

Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten. Rapportens innehåll innebär inte något ställningstagande från Havs- och vattenmyndighetens sida.

INSTITUTIONEN FÖR MEKANIK OCH MARITIMA VETENSKAPER

Avdelningen för Maritima Studier
Chalmers tekniska högskola
412 96 Göteborg
www.chalmers.se



CHALMERS

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING.....	4
1. INLEDNING	5
1.1. TENNORGANISKA FÖRENINGAR (TOF) I BÅTBOTTENFÄRGER	5
1.1.1. Varför tillsattes tennorganiska föreningar i båtbottnfärger?	5
1.1.2. Negativa miljöeffekter av tennorganiska föreningar	5
1.1.3. Förbud och lagstiftning gällande tennorganiska föreningar i båtbottnfärg	5
1.1.4. Är tennorganiska föreningar fortfarande ett problem?.....	6
1.1.5. Vilken kunskap saknas för att förbättra nuvarande åtgärder	6
1.2. PROJEKTETS AVGRÄNSNINGAR OCH MÅL	7
2. BAKGRUND OCH TEORI	8
2.1. VILKA TENNORGANISKA FÖRENINGAR ÅTERFINNS PÅ FRITIDSBÅTARS SKROV?	8
2.2. FINNS GRÄNSVÄRDEN FÖR FÄRGAVSKRAP FRÅN FRITIDSBÅTAR?	9
2.3. KEMISKA METODER FÖR ANALYS AV TENNORGANISKA FÖRENINGAR	10
2.3.1. Utmaningarna med att analysera tennorganiska föreningar i färgflagor	11
2.4. VARFÖR INTE BARA MÄTA TOTALT TENN I FÄRGAVSKRAP?	12
2.4.1. Utmaningarna med kemisk totalhaltsanalys av tenn i färgflagor	12
2.4.2. Svårt att tolka resultatet	12
3. METOD	14
3.1. DIALOG OCH SAMVERKAN	14
3.2. KEMISK ANALYS AV TENNORGANISKA FÖRENINGAR	14
3.2.1. Analyserade prover	14
3.2.2. Analysmetod	15
4. RESULTAT OCH DISKUSSION	16
4.1. PROVTAGNING AV FÄRGFLAGOR (SKRAPNING)	16
4.2. KEMISK ANALYS	17
4.2.1. Kvantifieringsgräns.....	17
4.2.2. Färgflagor med tennorganiska föreningar	17
4.2.3. Godkända färger (kopparfärg och silikonfärg).....	19
4.3. TOLKNING OCH BEDÖMNING AV ANALYSRESULTATEN	19
4.4. OSÄKERHETER	19
4.4.1. Osäkerhet vid provtagning	19
4.4.2. Kemiska analysens osäkerhet.....	19
4.5. JÄMFÖRELSE MELLAN KEMISK ANALYS AV TOF OCH XRF-MÄTNING	20
4.5.1. Kostnad, tidsåtgång och tillgänglighet.....	21
4.5.2. Förutsättning för likvärdig bedömning	21
5. SLUTSATSER	22
REFERENSER.....	23
BILAGA A: Kemisk analys för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet - Handbok för skrapning och analys av båtbottnfärger	

SAMMANFATTNING

Trots rådande förbud mot förekomst av tennorganiska föreningar (TOF) i båtbottnfärger och på båtskrov är de fortfarande vanligt förekommande på fritidsbåtsskrov, och fritidsbåtar är en av källorna som bidrar till en fortsatt spridning av TOF till miljön. TOF är giftiga för många vattenlevande organismer och Sverige behöver minska halten och tillförseln av TOF till havsmiljön för att kunna uppnå en god miljöstatus. För att kunna minska tillförseln av TOF från fritidsbåtsskrov behövs metoder för att identifiera om en båt har färg innehållande TOF på sitt skrov. Det finns två metoder för att avgöra förekomst av TOF på ett båtskrov, indirekt genom mätning med ett XRF-instrument på skrovet eller direkt via kemisk analys av TOF i färgavskrap. Det saknas i dagsläget en beskrivning och utvärdering av den senare metoden, och syftet med denna rapport var att **utreda provtagning och kemisk analys av tennorganiska föreningar i färgavskrap från fritidsbåtar med osäkerheter, kostnader samt dess praktiska genomförande**. Denna rapport går igenom teorin och bakgrund för den kemiska analysen, hur analysresultatet ska tolkas, utreder metodens osäkerheter, och diskuterar för- och nackdelar med direkt kemisk analys av TOF jämfört med indirekt XRF-analys av tenn.

I samband med projektet har ALS Scandinavia AB tagit fram ett analyspaket för färgflagor som inkluderar de 7 vanligast förekommande TOF i båtbottnfärger. Denna typ av specialiserad analys har inte tidigare erbjudits av något svenskt kommersiellt analysföretag, utan enbart utförts i enstaka fall. Analysmetoden har en kvantifieringsgräns på 100 mg TOF/kg, och förekomst kan med säkerhet konstateras när någon av de analyserade föreningarna förekommer i halter över kvantifieringsgränsen. I projektet har 22 prover analyserats för TOF av ALS Scandinavia: 14 skrapprov från fritidsbåtar med känd förekomst av TOF, en tennfärg med TOF, fem kopparfärger och två silikonfärger. Resultatet från analysen visade att förekomst av TOF kunde konstateras i samtliga skrapprover från fritidsbåtar och i tennfärgen, men inte i kopparfärgerna eller silikonfärgerna.

Sammanlagt indikerar resultaten att **kemisk analys av TOF kan användas för att med** hög känslighet detektera förekomst **av TOF i färgflagor från båtskrov**. Risken att det föreslagna analysförfarandet skulle ge falska positiva resultat anses vara låg. Den största osäkerheten med den föreslagna metoden ligger i en ojäm skrapning vid provtagningen då det kan resultera i ett falskt negativt resultat. Om skrapningen inte når ända ner till det understa färglagret innebär det en risk att färglager med förekomst av TOF inte kommer med i skrapprovet, och därmed inte inkluderas i analysen. För att säkerställa att det analyserade provet blir representativt har en **handbok som beskriver provtagningsförfarande vid skrapning och kemisk analys av båtbottnfärger** tagits fram i dialog med Svenska Båtunionen och ALS Scandinavia (Bilaga A).

I jämförelse med kemisk analys av TOF, är XRF-analys ett billigare alternativ, men kräver tillgång till ett instrument och en person utbildad i XRF-mätning. Den kemiska analysen är däremot tillgänglig för alla oavsett var man har sin båt. Båda metoder bedöms fullgoda för att kunna identifiera båtar med TOF på skrovet, givet att de framtagna handböckerna för båda metoder efterföljs, men den kemiska analysen är betydligt känsligare och kan påvisa förekomst vid lägre halter. Utifrån ett kostnadsperspektiv, är den relativt billigare XRF-metoden att föredra. Den kemiska analysen kan dock med fördel användas när XRF-mätning inte går att genomföra eller för att verifiera en bedömning utifrån XRF-analys.

1. INLEDNING

1.1. TENNORGANISKA FÖRENINGAR (TOF) I BÅTBOTTENFÄRGER

1.1.1. Varför tillsattes tennorganiska föreningar i båtbottnfärger?

Påväxt på skrovet är en utmaning för alla fartyg och fritidsbåtar eftersom det ökar skrovets friktion genom vattnet och därmed sänker hastigheten och ger en högre bränsleförbrukning. Ett sätt att förhindra påväxt är att måla skrovet med en bottenfärg som läcker ut gift till vattnet, så kallade biocider. Genom historien har många olika typer av biocider använts, och redan för 2500 år sedan målades till exempel tjära eller olja blandat med arsenik på båtar för att förhindra påväxt^{1,2}. Vid mitten av 1800-talet utvecklades bottenfärger där koppar, kvicksilver och arsenik tillsattes som biocider, och efter andra världskriget kompletterades dessa med olika typer av organiska biocider^{1,2}. De första färgerna som innehöll tennorganiska biocider började säljas på 1960-talet och var extremt effektiva för att förhindra all typ av påväxt². Dessa tennorganiska färger vidareutvecklades sedan ytterligare, vilket resulterade i en så kallad självpolerande färg som kom i början på 1970-talet och ökade färgens livslängd avsevärt vilket kunde förlänga fartygs torrdockningsintervall^{2,3}. De tennorganiska färgernas överlägsna effektivitet ledde till att mer än 70 % av alla fartyg under tidigt 2000-tal var målade med färger innehållande tennorganiska biocider, där tributyltenn (TBT) eller trifenyltenn tillsattes som den huvudsakliga biociden^{2,4}. Att dessa färger var så dominerande, både för större fartyg och fritidsbåtar, har orsakat stor spridning av tennorganiska föreningar (TOF) till havsmiljön. Halter av TBT och andra TOF är förhöjda i områden med hög aktivitet av fartyg och fritidsbåtar, som exempelvis fritidsbåtshamnar, hamnar, naturhamnar och farleder^{3,5}. Eftersom TOF lagrade i sedimentet bryts ned långsamt, kvarstår förhöjningen under lång tid även efter att nytillförsel stoppats^{6,7}.

1.1.2. Negativa miljöeffekter av tennorganiska föreningar

Höga halter av TOF i havsmiljön kan orsaka stor skada, då dessa biocider inte bara påverkade påväxtorganismer på fartygsskrov, utan också är giftiga för andra marina arter, även vid mycket låga koncentrationer^{3,7,8}. Redan vid slutet av 70-talet konstaterades att ostron i franska ostronodlingar inte kunde föröka sig när det var höga halter av TBT i vattnet, vilket orsakade stora ekonomiska förluster⁸. TOF har också hormonstörande effekter på många arter av snäckor, vilket orsakar ett fenomen som kallas imposex, där honsnäckor utvecklar hanliga könskaraktärer och blir sterila^{6,9-11}. TBT-koncentrationer så låga som 2 ng/L kan orsaka imposex hos snäckor och har även visats ge negativa effekter på ostron⁸, alger och plankton^{7,12}. TBT är även giftigt för fiskar¹², vars reproduktion och beteende påverkas negativt vid koncentrationer på 1–100 µg/L^{7,8}. TOF bioackumuleras även i näringskedjan, och förhöjda halter har uppmätts både i fisk, marina däggdjur och fåglar¹³. Dokumenterade effekter av TBT på däggdjur inkluderar bland annat påverkan på reproduktion, vikt, samt neurologiska, kardiovaskulära och immunologiska system¹².

1.1.3. Förbud och lagstiftning gällande tennorganiska föreningar i båtbottnfärg

Sedan miljöeffekterna av TOF konstaterats, har en rad förbud mot tennorganisk båtbottnfärg införts både nationellt och globalt. I EU och Sverige infördes 1989 ett förbud mot användning av tennorganisk färg på fritidsbåtar <25 m (EU direktiv 89/677/EEC om begränsning av användning och utsläppande på marknaden av vissa farliga ämnen och preparat). Sedan 2008 råder även ett globalt totalförbud mot tennorganisk färg på alla typer av fartyg och undervattenskonstruktioner, vilket regleras via den så kallade AFS-konventionen som antagits av FN:s sjöfartsorganisation International Maritime Organisation (IMO). Den är implementerad i EU genom förordning (EG) nr 782/2003 om förbud mot tennorganiska föreningar på fartyg, den så kallade AFS-förordningen, och i svensk lagstiftning via Förordning (1980:789) om åtgärder mot förorening från fartyg. Enligt AFS-konventionen får TOF inte förekomma på båtar om de fungerar som en biocid, om de inte är täckta med en så kallad spärrfärg som hindrar läckage från den icke-tillåtna färgen. Enligt AFS-förordningen, är det upp till varje medlemsstat att vidta lämpliga åtgärder för att säkerställa att alla fartyg <24 m långa (d v s de flesta fritidsbåtar)

efterlever kraven i AFS-förordningen. Enligt ett svenskt domslut från 2023 (Högsta Förvaltningsdomstolens dom mål nr 1273-23) fastslås att om gamla lager med tennorganisk färg återfinns på en båt, måste båtägaren själv kunna bevisa att TOF inte läcker ut till den marina miljön. Övermålning av den tennorganiska färgen med nya färglager av båtbottnfärg anses inte vara nog skydd, enligt domslutet. Effektiviteten av spärrfärger är oklar¹⁴, och bedöms av miljöförvaltningen i exempelvis Stockholms och Göteborgs stad som otillräckliga för att uppfylla kraven i AFS-konventionen^{15,16}.

EU betraktar TOF som huvudsakliga förorenande ämnen och TBT är ett så kallat *prioriterat farligt ämne*, vars koncentration inte får överskrida uppsatta miljökvalitetsnormer (gränsvärden) för att en vattenförekomst ska uppnå god kemisk ytvattenstatus enligt Direktiv 2000/60/EG om upprättande av en ram för gemenskapens åtgärder på vattenpolitikens område, det så kallade Vattendirektivet. Det är implementerat i svensk rätt genom Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvatten (HVMFS 2013:19). Miljökvalitetsnormerna för TBT är 0,0015 och 0,0002 µg/L för maximalt respektive årsmedelvärde av koncentrationen i ytvattnet, samt 1.6 µg/kg torrvtikt för sediment (HVMFS 2013:19). Utöver uppmätta koncentrationer bedöms även graden av imposex hos undersökta snäckpopulationer (HVMFS 2013:19).

1.1.4. Är tennorganiska föreningar fortfarande ett problem?

Trots de införda regleringarna är svenska kustvatten fortfarande kraftigt förorenade av TOF¹⁷, och inga kustvatten eller påverkade vatten uppnår idag god miljöstatus¹⁴. En sammanställning av 398 marina sedimentprover visade att miljökvalitetsnormen för TBT i ytsedimentet överskreds i 93 % av fritidsbåtshamnarna och kustvattnet, och i 95 % av hamnarna⁵. Miljöpåverkan av de höga sedimenthalterna är också märkbara, då nyligen genomförda fältobservationer i t ex Göteborgsområdet visar att imposex fortfarande är vanligt förekommande bland snäckor i småbåtshamnar: i de sju provtagna hamnarna uppvisade 56–100 % av de undersökta honorna imposex¹⁸. Även i södra delen av Östersjön uppmäts höga halter av TOF, framför allt i sediment nära hamnområden¹⁹. Senaste utvärderingen för TBT utförd av den regionala havskonventionen för Östersjön, HELCOM, visar också att hela Östersjöområdet fortfarande är starkt förorenat, då endast en av de 83 bedömda vattenområdena klarar gränsvärdet²⁰. Även internationellt förekommer fortfarande höga halter av TBT och TOF, och fritidsbåtar har identifierats som en viktig källa^{11,21}.

Eftersom TOF fortfarande är förekommande på en stor andel (uppemot 25%) av fritidsbåtar i svenska småbåtshamnar^{22,23} bedöms de, tillsammans med förorenade ytsediment, stå för en pågående nytillförsel av TOF till den marina miljön¹⁴. Mätningar av spolvatten från högtryckstvätt av fritidsbåtar visade att det steg-1-renade spolvattnet hade en median koncentration av TBT på 1,600 µg/L, nästan 10 000 gånger högre än miljökvalitetsnormen för maximalt tillåten ytvattenkoncentration²⁴. Även analys av TOF i sediment från uppsamlingsbassänger under båtborsttvättar har visat mycket höga TBT koncentrationer (63 000 µg/kg, torrvtikt)²⁵, och visar att färglagor från fritidsbåtar är en källa av TOF till havsmiljön.

1.1.5. Vilken kunskap saknas för att förbättra nuvarande åtgärder

Havs- och vattenmyndigheten anser att halten TOF minskar för långsamt i svenska vatten för att kunna nå de uppsatta miljömålen giftfri miljö och hav i balans samt levande kust och skärgård, och målet att uppnå god miljöstatus enligt havsmiljödirektivet. Åtgärder krävs därför för att stoppa nytillförseln¹⁴. En viktig del i att minska tillförseln av TOF är att kunna identifiera de fritidsbåtar som fortfarande har tennorganisk färg på skrovet. En av delåtgärderna i åtgärd nummer 17 i Åtgärdsprogrammet för havsmiljön för perioden 2022–2027, är därför att upprätta en vägledning för ”...relevanta metodik som kan användas för att mäta förekomsten av TBT och andra biocider på båtskroven...”¹⁴.

I skrivande stund (2024) finns det två tillgängliga metoder för att uppskatta förekomst av TOF på båtskrov: mätning direkt på skrovet med ett handhållet XRF-instrument²³, samt kemisk analys av skrapprov från skrovet. Den första metoden använder röntgenfluorescens för att kvantifiera mängden tenn i den undersökta färgen och

är beskriven i rapporten "Kvalitetssäkring av XRF-mätningar av tenn på fritidsbåtar - för en harmoniserad och likvärdig bedömning av tennhalter på fritidsbåtar"²⁶. Det andra tillvägagångssättet är att skicka in skrapprover från ett fritidsbåtsskrov på kemisk analys för TOF, men en beskrivning och utvärdering av denna metod har saknats.

Möjligheten att skicka in färgflagor för analys av TOF har hittills varit begränsad, då ingen av de svenska kommersiella analysföretagen (ALS Scandinavia, Eurofins) har erbjudit en specifik metod för den typen av prov. Det finns standardiserade metoder för att analysera TOF i sediment och jord, men de är inte direkt applicerbara för analys av färgflagor och, beroende på företag, inkluderar analyspaketen för dessa inte nödvändigtvis alla de vanligast förekommande TOF i båtbottnfärger. Det är både komplicerat och dyrt att kemiskt analysera TOF²⁷ och metodens osäkerhet och begränsningar är i dagsläget inte väl kartlagda.

1.2. PROJEKTETS AVGRÄNSNINGAR OCH MÅL

Den övergripande målsättningen med denna studie och projekt var att **utreda provtagning och kemisk analys av tennorganiska föreningar i färgavskrap från fritidsbåtar m a p osäkerheter, kostnader samt dess praktiska genomförande**.

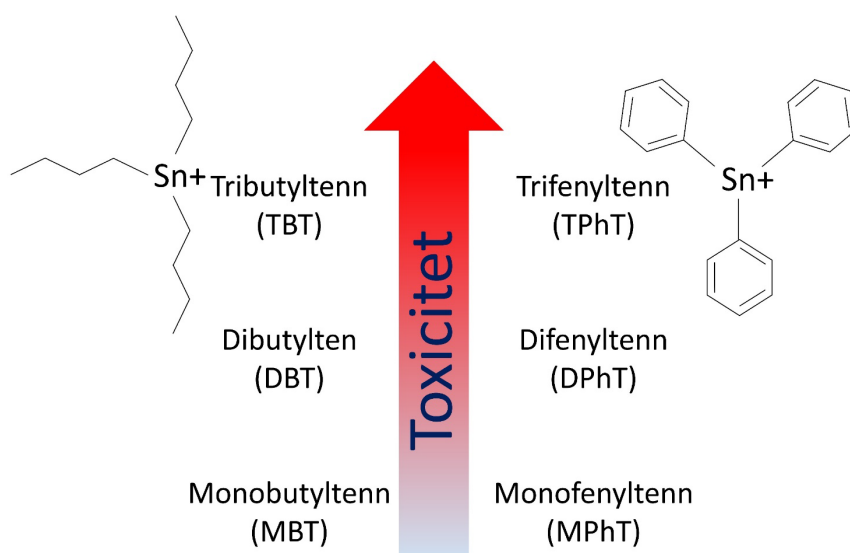
Denna rapport sammanställer kunskapsläget gällande kemisk analys av TOF i färgflagor av båtbottnfärg, utreder osäkerheter, föreslår förfarande vid provtagning (i dialog med ALS Scandinavia och Svenska Båtunionen), samt diskuterar för- och nackdelar med direkt våtkemisk analys jämfört med indirekt XRF-analys. Rapporten tar upp hur TOF i färgflagor kan analyseras och hur analysresultatet tolkas, men berör inte eventuella åtgärder vid upptäckt av TOF. I tillägg till rapporten har en handbok för provtagningsförfarandet vid kemisk analys av skrapprover från fritidsbåtar tagits fram (Bilaga A), vilken kortfattat beskriver skrapningen, den kemiska analysen och tolkningen av analysresultatet.

2. BAKGRUND OCH TEORI

2.1. VILKA TENNORGANISKA FÖRENINGAR ÅTERFINNS PÅ FRITIDSBÅTARS SKROV?

Tennorganiska föreningar (TOF) är ett *samlingsbegrepp* för alla kemiska föreningar med en central tennatom till vilken mellan en och fyra så kallade substituenten kan vara bundna. Substituenterna består av olika organiska (kolbaserade) grupper vars kemiska struktur kan variera²⁸. Kombinationsmöjligheten är således stor och idag finns över 800 olika TOF som har syntetiserats fram av människan³.

TOFs egenskaper som biocider upptäcktes under 1950-talet och särskilt effektiva mot marina organismer var de föreningar där tennatomen substituerats med butyl och fenylgrupper^{29,30}. Man upptäckte även att de trisubstituerade föreningarna, det vill säga de som hade tre sådana grupper bundna till den centrala tennatomen, var de mest toxiska, följt av de di- och monosubstituerade varianterna²⁸ (Figur 1). Tributyltenn (TBT) eller trifenyltenn (TPhT) var därför de TOF som tillsattes som huvudsaklig biocid i tennorganiska båtbottnfärger.



Figur 1. Kemiska strukturer och relativ toxicitet för trisubstituerade föreningarna TBT och TPhT jämfört med deras di- och monosubstituerade varianter.

Det är således TBT och TPhT som man huvudsakligen kan förvänta sig hitta på fritidsbåtar med gamla lager av tennorganisk färg. Detta bekräftades i en studie av färgavskrap från fritidsbåtar runt Östersjön som visade att TBT och TPhT var de dominerande bland de uppmätta TOF på de undersökta båtarna (16 av 23 båtar)²⁷. Studien visade dock att även andra TOF kan förekomma. I de färgavskrap där TBT och/eller TPhT detekterades, återfanns i regel även deras respektive di- och monosubstituerade varianter, det vill säga DBT och MBT samt DPhT och MPhT, dock generellt i lägre halter. Även tetrabutyltenn (TTBT) återfanns på majoriteten av båtar (20 av 23). TTBT är den substans som använts som startmaterial i produktionen av TBT. Dess förekomst på båtarna har därför troligtvis sin förklaring i att substansen funnits kvar i färgen som en restprodukt från framställningen av TBT. I en studie som undersökt vilka orenheter som kan förekomma i TBT-salt av teknisk grad (som kunnat tillsättas i t ex båtbottnfärg) har mycket riktigt TTBT återfunnits³¹. Samma studie konstaterade att även rester

av MBT och DBT, som är förväntade biprodukter vid framställningen av TBT, kunde detekteras i den slutliga kemiska produkten.

Idag är det vanligt att frågan om TOF på båtar reduceras till eventuell förekomst av TBT. Även om TBT-färger har dominerat färgmarknaden, återfinns en stor andel fritidsbåtar med TPhT på skrovet. I studien med de 23 fritidsbåtarna, var TPhT den vanligast förekommande TOF på så mycket som en tredjedel av båtarna. På samma sätt som TTBT använts för att framställa TBT, har tetrafenyltenn (TePhT) använts vid framställningen av TPhT. TePhT kunde dock inte detekteras i något prov i studien med de 23 fritidsbåtarna²⁷ och beror sannolikt på att det är en mycket flyktig substans som därför kan försvinna ur provet under provets upparbetning.

Eftersom många olika TOF kan förekomma på fritidsbåtar och förbudet omfattar alla TOF (se 1.1.3), är det viktigt att inte enbart analysera färgprover för TBT. Tabell 1 visar de föreningar som är relevanta att analysera för att undersöka förekomst av TOF på båtskrov. Notera att TePhT inte är inkluderat på grund av dess höga flyktighet vilket gör den svår att analysera, såsom nämnt i tidigare stycke.

Tabell 1. Föreningar mest relevanta att analysera för att undersöka förekomst av tennorganiska föreningar i färgavskrap från båtskrov, och deras förkortning i denna rapport.

Förkortning	Fullständigt namn på förening
MBT	Monobutyltenn
DBT	Dibutyltenn
TBT	Tributyltenn
TTBT	Tetrabutyltenn
MPhT	Monofenyltenn
DPhT	Difenyltenn
TPhT	Trifenyltenn

2.2. FINNS GRÄNSVÄRDEN FÖR FÄRGAVSKRAP FRÅN FRITIDSBÅTAR?

Den internationella AFS-konventionen förbjuder användning och förekomst av färger innehållande TOF tillsatta som biocider på båtskrov, om det inte finns en fungerande spärrfärg som hindrar läckage från den otillåtna färgen (förordning (EG) nr 782/2003, förordning (1980:789)). Det finns inget nationellt eller internationellt rikt- eller gränsvärde för halterna av tenn eller TOF i färgflagor från fritidsbåtsskrov, utan det är själva förekomsten som är reglerad.

I samband med införandet av AFS-konventionen antog IMO även riktlinjer för provtagning av antifoulingfärg på fartyg (MEPC.356(78), appendix 4 till AFS-konventionen) där referenser till gränsvärden av både totalhalt tenn och TOF i färgavskrap förekommer. Inom ramen för detta projekt har IMO-gränsvärdenas härkomst och applicerbarhet på fritidsbåtar undersökts, såsom beskrivet härnäst.

Den beskrivna provtagningsmetoden i MEPC.356(78), appendix 4, är angiven som ett *förslag* på ett provtagningsförfarande och i konventionen anges att även andra provtagningsmetoder får användas. Enligt EU-förordningen som implementerat AFS-konventionen ((EG) nr 782/2003) gäller dessutom riktlinjerna i appendix 4 endast för certifiering och provtagning av fartyg >24 m. För fartyg <24m anger förordningen att det är upp till varje medlemsstat inom EU att vidta lämpliga åtgärder för att säkerställa att AFS-förordningen efterlevs.

Metoden som beskrivs i IMO-riktlinjerna i appendix 4 är uppdelad i två steg, där steg 2 utförs om gränsvärden i steg 1 överskrids:

1) Provtagning och analys av totalhalt tenn

Provta det yttersta färglagret i minst 8 punkter på skrovet och analysera halten av totalt tenn. Om mer än 25 % av punkterna har en tennhalt som överstiger 2500 mg/kg (torrvikt) eller om något enskilt prov överstiger 3000 mg/kg, ska även halten tennorganiska föreningar analyseras.

2) Analys av tennorganiska föreningar

Analysera proverna för tennorganiska föreningar. Om mer än 25 % av punkterna har en halt av tenn i *organisk form* som överstiger 2500 mg/kg (torrvikt) eller om något prov överstiger 3000 mg/kg, anses färgen som provtagits innehålla tennorganiska föreningar tillsatta som biocider.

Metoden i riktlinjerna är anpassad för provtagning av det yttersta färglagret och inte för att analysera samtliga färglager på skrovet. Det angivna gränsvärdet för TOF är specifikt framtaget för att med stor säkerhetsmarginal avgöra ifall detta yttersta färglager innehåller TOF tillsatta som biocider eller inte (MEPC 44/3/7 och MEPC 48/15/2). De angivna gränsvärdena gäller således endast för metoden beskriven i MEPC.356(78), det vill säga för ett enskilt ytterst färglager och är därmed inte generella gränsvärden som kan appliceras vid andra provtagningsförfaranden. I de beslutsunderlag från IMO som finns tillgängliga relateras aldrig gränsvärdet till potentiella effekter eller risker för miljön, utan det är utformat för att med god säkerhetsmarginal säkerställa att gränsvärdet endast kan överskridas av fartyg som har en färg där TOF tillsatts som biocider som det yttersta färglagret. TOF har främst tillsatts till båtbottnfärger som biocider, men en del (t ex DBT) används också som katalysatorer i tillverkningsprocessen av vissa silikonfärger^{32,33}. Förekomst av TOF i båtbottnfärg i egenskap av katalysatorer är tillåtet, och i beslutsunderlaget från IMO diskuterades gränsvärdet för TOF främst med avseende på att eliminera risken att av misstag fälla ett prov på grund av förekomst av godkända TOF. Alla silikonfärger innehåller dock inte TOF och i de fall de förekommer har koncentrationerna som rapporterats varit låga: < 13 mg/kg och oftast under 1 mg/kg³².

För att summera, är den beskrivna provtagningsmetoden i MEPC.356(78) appendix 4, och IMO-gränsvärdena endast tänkt att appliceras på fartyg >24m enligt gällande EU-förordning. IMO-gränsvärdena är dessutom framtagna för att analysera ett enskilt isolerat färglager. När färg med TOF förekommer har de med största sannolikhet målats över flera gånger vilket ger en utspädningseffekt (se även 2.4.2). Ett gränsvärde som är framtaget för att analysera ett enskilt isolerat färglager är därmed inte lämpligt att använda. Varken den föreslagna metoden eller dess gränsvärden är således tillämplbara för färgavskrap från fritidsbåtar.

2.3. KEMISKA METODER FÖR ANALYS AV TENNORGANISKA FÖRENINGAR

Med upptäckten av förhöjda koncentrationer av TOF i miljön samt deras skadliga effekter även vid mycket låga koncentrationer, krävdes utveckling av känsliga analysmetoder som kunde möjliggöra deras detektion på ett noggrant sätt³⁴. Flera olika metoder utvecklades, men de flesta metoder för fasta prov (såsom t ex jord och sediment) bygger, förenklat, på följande steg^{35,36}:

Steg 1 – Extraktion: i ett första steg lakas tennorganiska föreningarna ut från en bestämd mängd av det fasta provet och ut i en lösning (vanligtvis en syra eller bas). För att få en så effektiv extraktion som möjligt och påskynda processen används ofta ultraljudsbad.

Steg 2 – Omvandling: i detta steg tillsätts ett särskilt reagens för att de tennorganiska föreningarna som befinner sig i jonform i lösningen ska omvandlas till opolära föreningar. Detta är ett krav för att kunna utföra nästa steg i processen. Denna kemiska omvandling kallas för derivatisering. Beroende på protokoll, kan derivatiseringsprocessen upprepas, det vill säga utföras två gånger.

Steg 3 – Separation: eftersom ett prov kan innehålla många olika TOF, behöver dessa först separeras från varandra för att kunna kvantifieras individuellt. Flera olika metoder har utvecklats för att uppnå separation, men den allra vanligaste använder sig av ett instrument som kallas för gaskromatograf eller GC (från engelskans Gas Chromatography). Provet injiceras i maskinen och färdas därefter genom en kolonn, ett slags ihålligt rör, placerad i en ugn. Beroende på de enskilda tennorganiska föreningarnas kemiska egenskaper, tar det olika lång tid för dem att färdas genom kolonnen och på så vis uppnås

separation. Hur bra separation som uppnås beror på kolonnens egenskaper och även vilket temperaturprogram som används i ugnen.

Steg 4 – Detektion: för att kunna kvantifiera de enskilda föreningarna, det vill säga bestämma hur mycket som finns av vardera, behövs en detektor. Oftast kopplas GC:n direkt ihop med den detektorn som man vill använda sig av. Steg 3 och 4 sker således i ett "svep". Här finns en rad olika detektorer som man kan använda sig av såsom t ex AAS (Atomic Absorption Spectrometer), ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) eller PFPD (Pulsed Flame Photometric Detection). Detektorerna skiljer sig i hur de detekterar provet (vissa registrerar t ex skillnader i massa, medan andra mäter absorption), men gemensamt för alla är att detektorn registrerar signalen i ett så kallat kromatogram. I kromatogrammet syns "toppar" från varje enskild förening och intensiteten eller arean på dessa kan användas för att dra slutsatser kring de halter som finns av föreningen i provet.

Medan steg 1 och 2 utförs manuellt på labb, sker steg 3 och 4 i det analysinstrument som det derivatiserade provet introduceras i (oftast en GC kopplad till en lämplig detektor). Det är således en relativt lång process från det att provet upparbetas till att man har beräknat de slutliga halterna. Utöver kostnaden för den tidsödande processen på labb innan provet ens kan analyseras på instrumentet, tillkommer även att det särskilda derivatiseringsreagenset i steg 2 är dyrt. Detta reflekteras i analysens kostnad (som behandlas längre fram i rapporten i 4.5.1).

2.3.1. Utmaningarna med att analysera tennorganiska föreningar i färgflagor

Utöver att processen som beskrivs i tidigare stycke är lång och relativt dyr, finns ytterligare utmaningar med analysen när det kommer specifikt till färg, framför allt de två utmaningarna nedan.

Svårighet att extrahera ut alla TOF ur färgflagorna

Den första utmaningen beror på att *färg är svårt att lösa upp*, särskilt om det ska ske inom en tidsram som är rimlig för en kemisk analys (minuter/timmar och ej dagar/veckor). När det kommer till färg finns en risk för underskattning av halterna TOF i provet. För att få ut så mycket som möjligt från ett färgprov kan extra förextraktionssteg med lösningsmedel läggas till i Steg 1, vilket även undersökts i en forskningsstudie. Studien kom dock fram till att ett sådant förextraktionssteg behövde repeteras upp till tre gånger för att få ut så mycket av de tennorganiska föreningarna som möjligt²⁷. Innan man lägger till ytterligare tidsödande steg till en redan dyr process kan man dock behöva väga nytta mot kostnad.

Höga och varierande halter av olika föreningar i provet

Den andra utmaningen är att ett prov från en båt kan innehålla mycket varierande halter av olika TOF. För att få väl separerade toppar i kromatogrammet och därmed tillförlitliga areor att basera kvantifieringen på, bör halterna i provet som injiceras på GC:n varken vara för låga (eftersom de då riskerar att ej detekteras) eller för höga (eftersom de då överbelastar kolonnen och kan leda till för stora och överlappande toppar). Detta är en utmaning när det kommer till att välja en lämplig spädning av provet. Att injicera provet flera gånger på instrumentet leder till en mer kostsam process, men kan ändå utföras relativt enkelt i Steg 4. Av större vikt är att man i Steg 1 i den kemiska analysen tillsätter en eller flera så kallade interna standarder till provet. Dessa består av tennorganiska föreningar (OBS! ej samma föreningar som de man vill analysera för) som följer med genom hela processen. Deras detektion på instrumentet i det sista steget, steg 4, är nödvändigt för att kunna kvantifiera halterna av de olika TOF i provet på ett tillförlitligt sätt. Hur mycket utrymme det finns att späda ett prov inför analysen i steg 4 beror således på hur väl man lyckas matcha halterna av de interna standarderna till halterna av de tennorganiska föreningarna som finns i provet. I sämsta fall behöver mängden intern standard justeras för att kunna få ett bra resultat, varvid *hela* processen måste upprepas från Steg 1. Även här är det därför viktigt att väga nytta mot kostnad. Beroende på målet med analysen kanske det inte behövs en exakt kvantifiering det vill säga att det kan vara tillräckligt att konstatera förekomst eller ungefärlig halt.

2.4. VARFÖR INTE BARA MÄTA TOTALT TENN I FÄRGAVSKRAP?

Givet den långa, dyra processen och de utmaningar som föreligger vid analys av TOF i färg som beskrivits ovan är det rimligt att undra varför det inte går att nöja sig med att mäta den totala tennhalten i ett färgavskrap. Den totala tennhalten skulle då användas för att indikera huruvida TOF förekommer i den avskrapade färgen, på samma sätt som med XRF-metoden (som beskrivits i detalj i en tidigare rapport²⁶). Bestämning av totalhalt av ett grundämne är nämligen en mycket enklare och billigare kemisk analys. Dessvärre finns det flera utmaningar förknippade även med totalt tenn, både när det kommer till den kemiska analysen och tolkningen av resultaten, vilka beskrivs i detta avsnitt.

2.4.1. Utmaningarna med kemisk totalhaltsanalys av tenn i färgflagor

För analys av totalhalt tenn i färgflagor används i regel syrauppslutning. I korthet innebär den metoden att man löser upp provet i en lösning bestående av en eller flera olika syror, hettar upp det (antingen på värmeplatta eller i särskild mikrougn) samt analyserar det för grundämnen (vanligtvis på ICP-MS). Den här processen är betydligt snabbare och använder sig av billigare reagens jämfört med analysen av TOF. Båda analyser delar dock samma svaghet när det kommer till just extraktionen. Som nämnts tidigare är färg svårt att lösa upp helt. Att få ut allt tenn, oavsett i vilken form det föreligger, kan därmed vara utmanande även här.

Underskattning av den totala tennhalten i färgflagor vid syrauppslutning har rapporterats i vetenskapliga studier och tros bero på ofullständig upplösning och/eller svårighet att extrahera ut tennet när det föreligger som TOF^{27,37}. Ytterligare en förklaring skulle kunna vara utfällning av de tennorganiska föreningarna som nitrater, i det fallet salpetersyra används vid uppslutningen. Oavsett anledning, kan den totala tennhalten underskattas med så mycket som 50 %²⁷. Totalhaltsanalysen av tenn är således förknippad med stora osäkerheter. Till det tillkommer att resultaten dessutom inte är lätta att tolka och bedöma, såsom beskrivs i nästa stycke.

2.4.2. Svårt att tolka resultatet

Indirekt metod

Vid totalhaltsanalys av ett skrapprov mäts den totala tennhalten och det går inte att särskilja i vilken form tennet förekommer i färgen. Metoden är således *indirekt*, eftersom man inte (direkt) mäter de TOF som är förbjudna utan istället använder totalhalten av tenn som en proxy för att indikera deras förekomst. Vid mätning av tenn går det därför endast att hänvisa till "sannolikhet" eller "indikation" att TOF förekommer utifrån de bestämda halterna.

Att halten totalt tenn ökar med halten av TOF i färgavskrap är vetenskapligt belagt²⁷. Svårigheten ligger dock i att sätta en gräns för när tennhalten kan anses vara så pass förhöjd att den inte kan förklaras av så kallade *bakgrundshalter*. Undersökningar har visat att tillåtna bottenfärgen kan innehålla bakgrundshalter av oorganiskt tenn. Framför allt påträffas sådana i vissa kopparbaserade färger, troligtvis till följd av att kopparpulvret i färgen härstammar från återvunnet kopparskrot där tennet förekommer som orenhet³⁸. I ett skrapprov kan tenn därför förekomma både i organisk (såsom TBT och TPhT) och oorganisk form (som bakgrundshalt). Den oorganiska formen av tenn är dock inte toxisk och inte förbjuden.

Att det inte är totalhalten tenn, utan enbart tennet som föreligger i organisk form som är reglerad är en utmaning för alla indirekta metoder och kräver en kartläggning av vilka bakgrundshalter av tenn som kan förekomma på skrov. Detta underlag finns för XRF-mätning av tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ och ligger till grund för det föreslagna riktvärdet för den metoden ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)³⁸. Liknande underlag för kemisk analys av totalt tenn (i mg/kg) saknas. Framtagandet av ett ändamålsenligt gränsvärde i mg/kg , det vill säga ett gränsvärde som med tillräckligt stor träffsäkerhet kan användas för att identifiera fritidsbåtar med TOF på skrovet, är dessutom mycket svårt då skrapprov med TOF från fritidsbåtar påverkas starkt av mängden övermålning. Detta beskrivs mer utförligt nedan.

Utspädning av tennhalten till följd av övermålning

Om gamla färglager eller rester av färglager av tennorganisk färg förekommer på en båt, förekommer dessa inte ytterst utan är med största sannolikhet övermålade med annan färg. Mängden ovanpåliggande färg kommer dock skilja sig både inom och mellan båtar. Detta är problematiskt då resultaten vid totalhaltsanalys redovisas som viktandelar, oftast i milligram per kilo (mg/kg). Detta betyder att mängden tenn (i mg) redovisas relativt den totala vikten färg (i kilo).

Här följer ett exempel på hur övermålning kan leda till varierande utspädning av den totala tennhalten: det finns två båtar, A och B, med lika mycket rester av gammal tennorganisk färg, det vill säga att de har samma mängd organiskt tenn på skrovet. På båda båtar är dessa gamla färglager övermålade med ny färg, men båt B har dubbelt så mycket överliggande färg som båt A. Detta innebär att, trots att båda båtar har samma mängd TOF på skrovet, kommer båt B att ha hälften så hög totalhalt av totalt tenn som båt A. Detta eftersom tennlagrena på båt B utgör en mindre andel av den totala färgvikten, jämfört med båt A. I korthet: ju mer övermålning – desto mer ”späds” tennhalten ut i ett färgprov.

Även vid mätning av tenn med ett XRF-instrument påverkas tennsignalen från den underliggande färgen av övermålningsgraden. Det beror dock inte på någon utspädningseffekt, utan istället på att de överliggande färglagren absorberar tennsignalen (mer om detta kan man läsa i den tidigare rapporten avseende XRF-mätning av tenn²⁶). XRF-metoden är dock mycket mindre känslig för effekten av ovanpåliggande lager. Det räcker med att övermåla en gammal tennfärg med *ett* lager av t ex en kopparfärg för att få en utspädning på 50% av den totala tennhalten i mg/kg. Som jämförelse krävs övermålning med ca 12 lager kopparfärg (à 45 µm tjocklek styck) för att uppnå en halvering av den detekterade tennsignalen vid XRF-analys.

Det finns inga lämpliga riktvärden

Den varierande graden av övermålning på olika fritidsbåtar bäddar för ojämlikheter i bedömningen och gör det mycket svårt att ta fram ett generellt rikt- eller gränsvärde för totalhalt tenn i mg/kg i färgavskrap. Såsom beskrivet tidigare i 2.2, är IMO-gränsvärdena i mg/kg i AFS-konventionens riktlinjer för provtagning av antifoulingssystem på fartyg inte tillämpliga. Däremot finns ett föreslaget riktvärde för tennhalter uppmätta med XRF, över vilket förekomst av TOF kan anses högst sannolikt, men detta är uttryckt i en annan enhet (µg/cm²). I teorin skulle man kunna beräkna om totalhalten av tenn i enheten mg/kg till enheten µg/cm², med hjälp av det insamlade provets vikt (i kg) och den provtagna ytan (i cm²). Att exakt uppskatta storleken på den totala provtagna ytan vid skrapning i flera punkter är dock svårt. En omräkning är således förknippad med stora osäkerheter. Det faktum att den totala tennhalten dessutom kan underskattas rejält vid kemisk analys (se 2.3.1) gör det än svårare att rekommendera ett omräkningsförfarande.

För att summera

Trots att den kemiska analysen av totalhalt tenn i färgavskrap är relativt billig och snabb, är resultaten förknippade med osäkerheter och avsaknaden av ett rikt- eller gränsvärde gör resultaten svåra att bedöma. Kemisk analys av TOF innebär å andra sidan en dyrare och mer komplicerad process där analysen av just färg är förknippad med utmaningar som kan göra det svårt att uppnå en bra kvantifiering av alla TOF i ett prov. Detta vägs dock upp av metodens enskilt största fördel: att den är *direkt*. Det är således den enda metoden idag som med säkerhet kan bekräfta förekomst av TOF i ett skrapprov från en båt.

3. METOD

3.1. DIALOG OCH SAMVERKAN

För att säkerställa att denna rapport och handboken för skrapning och analys av båtbottnfärger, är tydlig och användbar för fritidsbåtsägare, har arbetet skett i dialog och samverkan med ALS Scandinavia AB och Svenska Båttunionen.

Inom ramen för detta projekt har ALS Scandinavia utfört kemiska analyser och tagit fram ett nytt analyspaket anpassat för analys av TOF i färgflagor, vilket tidigare saknats på den svenska marknaden. ALS Scandinavia är ett ledande företag i Skandinavien för kemiska analyser. Inför utformandet av analyserna hölls möten mellan representanter från Chalmers och ALS Scandinavia, för att diskutera vilka TOF som analysen bör inkludera, samt hur analysresultatet bör presenteras för att vara så lättförståeligt som möjligt den som skickat in provet på analys. Utöver det hölls även möten för att diskutera analysresultaten och metodologiska osäkerheter och begränsningar. ALS Scandinavias representanter har också fått möjlighet att läsa ett utkast på rapporten och handboken, och ge synpunkter på innehållet.

Svenska Båttunionen har i detta projekt representerat svenska fritidsbåtsägare. Svenska Båttunionen, organiserar drygt 900 av de 1 000 båtklubbar som beräknas finnas i landet och representerar i nuläget över 180 000 enskilda båtklubbsmedlemmar. Representanter från Chalmers och Svenska Båttunionen har haft möten för att särskilt diskutera handbokens utformning och innehåll, där Svenska Båttunionen har bidragit med viktiga inspel och erfarenheter gällande det praktiska utförandet och vilken typ av tolkningsstöd som är viktigt att inkludera för att analysresultatet ska vara tydligt för en fritidsbåtsägare. Svenska Båttunionens representanter har också fått möjlighet att läsa ett utkast på rapporten och ge synpunkter på innehållet.

3.2. KEMISK ANALYS AV TENNORGANISKA FÖRENINGAR

3.2.1. Analyserade prover

Färgavskrap från fritidsbåtar

Inom ramen för detta projekt analyserades totalt 14 skrapprover (provnr. 1–14) från fritidsbåtar med konstaterad förekomst av TOF. Dessa skrapprover kom från fritidsbåtar i framför allt Sverige, men också Finland, och har analyserats inom ramen för ett tidigare forskningsprojekt²⁷. Halt och förekomst av de olika tennorganiska föreningarna var således kända. Proverna valdes ut specifikt för att täcka ett brett spann av olika halter och sammansättningar av butylerade och fenylerade TOF. Urvalet gjordes för att ge ALS Scandinavia möjlighet att utveckla och testa sin metod på olika slags prover. Analysen av en tennorganisk färg (provnr. 15) inkluderades som referens för vilka halter och föreningar som kan förekomma när färgen inte är utspädd. Samtliga prover var finmalda och siktade (storleksfraktion <100 µm) för att säkerställa homogena prover.

Prover från färger på marknaden idag

Torkade färgflagor från fem kopparfärger och två silikonfärger för fritidsbåtar analyserades också (Tabell 2). Syftet med analysen av kopparfärgerna och silikonfärgerna var att utvärdera risken för falska positiva resultat från godkända färger. De undersökta kopparfärgerna hade varierad kopparhalt, från låg till hög, och säljs för användning på fritidsbåtar på både ost- och västkusten (provnr. 16–20) eller enbart västkusten (provnr. 19–20). De två silikonfärgerna analyserades för att undersöka eftersom små mängder tennorganiska föreningar kan ha varit tillsatta som katalysatorer i dessa.

Tabell 2. Analyserade koppar- och silikonfärger.

Provnr.	Typ av färg	Tillverkare	Produktnamn	Kulör	Innehåll av kopparoxid (vikt%, våtvikt)
16	Kopparfärg	Hempel	Mille Light Copper	Svart	6.1
17	Kopparfärg	International Paint	Cruiser One	Svart	8.5
18	Kopparfärg	Boero Bartolomeo	Biltema Antifouling	Svart	13
19	Kopparfärg	Jotun	Racing VK	Svart	22.02
20	Kopparfärg	International Paint	Micron Superior	Svart	31.93
21	Silikonfärg	Hempel	Silic One	Svart	-
22	Silikonfärg	International Paint	B-Free Explorer	Svart	-

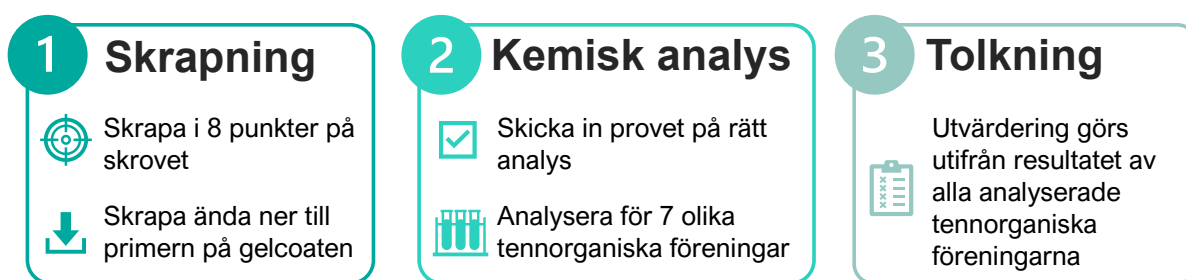
3.2.2. Analysmetod

Här beskrivs kortfattat den slutgiltiga metod som användes av ALS Scandinavia vid analysen av de olika proverna, med avseende på de TOF som är listade i Tabell 1.

Den totala tennhalten i provet bestäms först i en preliminär analys för att veta hur mycket derivatiseringsreagens som behöver tillsättas och för att kunna addera internstandarderna i lämpliga halter (se 2.3 för teorin bakom den kemiska analysen av TOF). Denna analys sker via syrauppslutning och utförs på 0,2g prov. För analysen av TOF, vägs 0,02g (d v s 20mg) malet eller mortlat prov in. En blandning av fyra interstandarder bestående av fyra TOF som representerar olika alkyleringsgrader (mono- (MHT) och diheptyltenn (DHT) samt tri- (TPT) och tetrapropyltenn (TTPT)) tillsätts. En laktösning bestående av metanol, ättiksyra och vatten tillsätts därefter för extraktionen av TOF. Extraktionen utförs i ultraljudsbad i 30 minuter och upprepas två gånger. Efter derivatisering analyseras provet på GC-ICP-MS.

4. RESULTAT OCH DISKUSSION

I detta avsnitt går vi igenom alla steg från provtagning till analys och presenterar underlag för bästa förfarande som även är praktiskt genomförbart för varje moment. Det föreslagna förfarandet sammanfattas schematiskt i Figur 2. Osäkerheter från varje moment summeras därefter i stycke 4.4. I stycke 4.5 jämför vi förfarandet med skrapning och kemisk analys mot användning av XRF-metoden.



Figur 2. Schematisk beskrivning över de viktigaste stegen vid kemisk analys av tennorganiska föreningar på fritidsbåtsskrov.

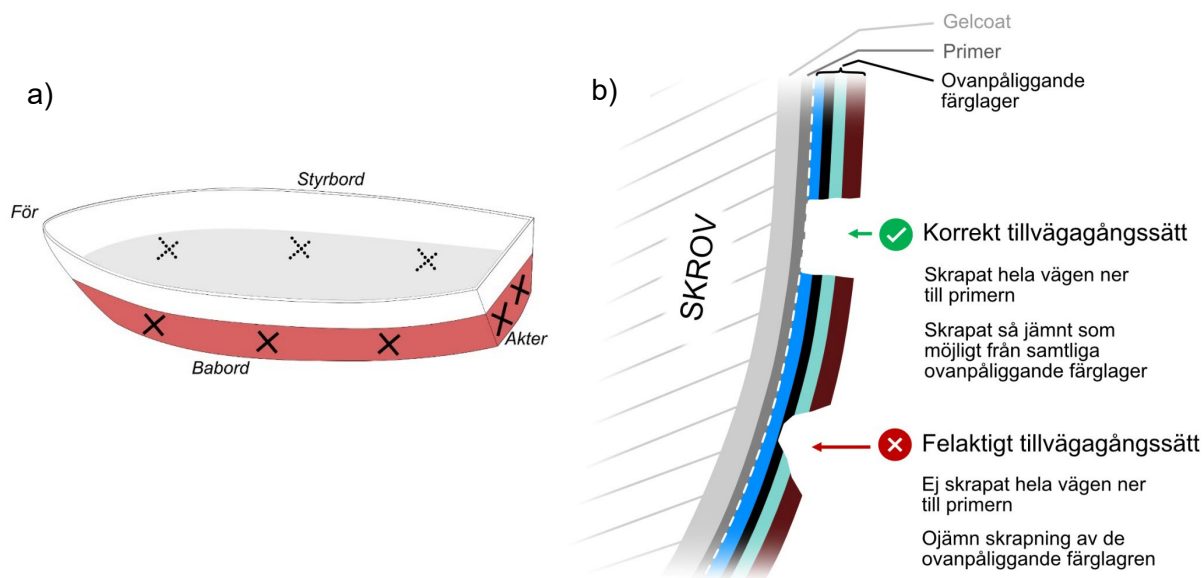
4.1. PROVTAGNING AV FÄRGFLAGOR (SKRAPNING)

Det föreslagna provtagningsförfarandet för skrapning av färgflagor från fritidsbåtsskrov finns beskrivet i handboken *"Kemisk analys för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet - Handbok för skrapning och analys av båtbottnfärger"* (Bilaga A). Detta avsnitt ger en sammanfattning av provtagningen och bakgrunden till den föreslagna metodiken.

För att skrapprovet ska vara så representativt som möjligt är det viktigt att skrapa på tillräckligt många punkter och på ett korrekt sätt. Till skrapningen behövs en vass färgskrapa, en behållare för att samla upp avskrapet (t.ex. hink eller plastpåse) och en förslutningsbar plastpåse till färgflagorna. Provtagning bör ske under vindstilla förhållanden för att underlätta insamlingen av provet och förhindra att färgavskrap sprids med vinden till miljön. Personen som utför skrapningen bör även använda lämplig personlig skyddsutrustning.

Skrapningen ska ske i åtta punkter på skrovet med fyra punkter på styrbord respektive babord sida. Punkterna bör vara jämnt fördelade längs sidorna och placerade en bit nedanför vattenlinjen. För båtar med akterspegel mäts tre punkter på vardera sida, samt två punkter på akterspegeln (se Figur 3a). Antalet punkter är valt för att överensstämma med rekommendationerna för XRF-mätning²⁶.

På varje punkt skrapas färgmaterial från en yta på ca 4 x 4 cm. Analysen kräver ca tio gram prov, vilket motsvarar ungefär två teskedar färgflagor. Det är viktigt att skrapa hela vägen ner till primern på gelcoaten så att alla färglager på båten analyseras (se Figur 3b), då det oftast är de äldsta lagren som innehåller TOF. Färgflagorna från de åtta punkterna utgör ett skrapprov, vilket läggs i en förslutningsbar plastpåse och skickas in för analys.



Figur 3. a) Rekommendation för placering av de åtta skrappunkterna. b) En korrekt skrapning når hela vägen ned till primern (vit streckad linje) med en jämn skrapning från alla färglager.

4.2. KEMISK ANALYS

4.2.1. Kvantifieringsgräns

I denna rapport används begreppet kvantifieringsgräns för att ange över vilken halt TOF som ALS Scandinavia med säkerhet kan både detektera och kvantifiera halten TOF i provet. Att använda kvantifieringsgränsen, snarare än detektionsgränsen, för att bedöma förekomst av TOF gjordes för att säkerställa att eventuell förekomst av TOF kan bekräftas med en hög grad av säkerhet. Proverna som analyserades inom detta projekt användes för att hitta en lämplig kvantifieringsgräns för ALS Scandinavias analys, vilken sattes vid 100 mg/kg för samtliga TOF i skrapproverna. Detektionsgränsen för TOF är lägre än 100 mg/kg, men eftersom kvantifieringsgränsen tar hänsyn till osäkerhetsaspekten i analysen påverkas den av mängden prov som används. En större mängd prov ger en mindre osäkerhet och därmed lägre kvantifieringsgräns, men vid mycket höga halter TOF kan endast en liten mängd prov användas, eftersom analysinstrumentet annars riskerar att bli överbelastat. Eftersom skrapproverna kan innehålla väldigt höga halter TOF användes endast 0,02g prov vid analysen. För koppar- och silikonfärgerna vägdes tio gånger mer material in (0,2g), vilket gjorde att de fick en lägre kvantifieringsgräns (10 mg/kg), vilket var särskilt önskvärt för dessa prover där frågan gällde detektion av eventuella spårmängder av TOF. I ALS Scandinavias standardförfarandet vid framtida analys av skrapprover kommer analysen av TOF att utföras med 0,02 g prov och kvantifieringsgränsen kommer därför att vara <100 mg/kg.

4.2.2. Färgflagor med tennorganiska föreningar

För de analyserade skrapproven visade analysen förekomst av TBT i samtliga prov och förekomst av MBT, DBT, MPHT och TPhT i vissa prov (Tabell 3). ALS Scandinavias analys konstaterade därmed förekomst av TOF i samtliga skrapprover med känd förekomst av TOF, vilket indikerar att analysen kan användas för att detektera förekomst av TOF från färgflagor av båtbottnfärg från fritidsbåtsskrov. Av föreningarna utöver TBT var det trifenylyltenn (TPhT) som förekom i högst halt, vid tre tillfällen i högre halter än TBT (Tabell 3). Detta är som förväntat, då det främst var TBT och TPhT som tillsattes som biocider i båtbottnfärg, och övriga föreningar är orenheter eller biprodukter^{7,27}.

Tabell 3. Halt totaltenn och tennorganiska föreningar i de analyserade proverna (numrerade från 1–22), samt andelen tenn som utgörs av TOF (d v s organiskt tenn). Halter under kvantifieringsgränsen är indikerade med asterisk. Den interna analysosäkerheten för de presenterade värdena är $\pm 20\%$ av det angivna värdet.

	Prov nr.	MBT (mg/kg)	DBT (mg/kg)	TBT (mg/kg)	TTBT (mg/kg)	MPhT (mg/kg)	DPhT (mg/kg)	TPhT (mg/kg)	Totalhalt tenn (mg/kg) ¹	% TOF av totalhalt tenn ²
Skrapprover från fritidsbåtar	1	*	*	152	*	*	*	*	79.4	78%
	2	*	*	111	*	*	*	*	74.8	61%
	3	*	*	370	*	*	*	*	233	65%
	4	*	*	1 080	*	*	*	*	357	124%
	5	211	136	1 190	*	1 210	*	13 950	5 210	118%
	6	*	1 150	27 800	*	*	*	*	12 400	96%
	7	*	*	337	*	*	*	*	215	64%
	8	*	*	752	*	*	*	*	815	38%
	9	*	*	11 900	*	307	*	*	6 390	79%
	10	*	*	7 370	*	126	*	136	3 520	89%
	11	*	*	3 050	*	*	*	9 370	14 200	31%
	12	*	*	6 290	*	*	*	16 210	4 550	177%
	13	*	322	8 630	*	*	*	2 050	7 760	57%
	14	*	*	16 900	*	*	*	*	6 950	100%
Tennorganisk färg	15 ³	*	2 150	53 400	*	*	*	*	48 800	47%
Godkända kopparfärger	16	**	**	**	**	**	**	**	122	0%
	17	**	**	**	**	**	**	**	122	0%
	18	**	**	**	**	**	**	**	23.8	0%
	19	**	**	**	**	**	**	**	264	0%
	20	**	**	**	**	**	**	**	351	0%
Silikonfärger	21	**	**	**	**	**	**	**	1.7	0%
	22	**	**	**	**	**	**	**	3.58	0%

¹Från den preliminära totaltennsanalysen, inkluderar både oorganiskt tenn och tennorganiska föreningar.
²Andel (%) av den analyserade totala tennhalten som utgörs av tennorganiska föreningar. Eftersom endast en del av föreningarnas vikt utgörs av tenn är mängden organiskt tenn lägre än mängden tennorganiska föreningar. Detta värde är därför framtaget genom att beräkna viktandelen tenn i de tennorganiska föreningarna (normalisera med avseende på tenn) och sedan summera samtliga kvantifierade värden över kvantifieringsgränsen. I de fall då andelen överstiger 100% beror detta sannolikt på underskattning av den totala tennhalten.
³Outspädd tennorganisk färg.
*Värdet under kvantifieringsgränsen <100 mg förening/kg prov.
** Värdet under kvantifieringsgränsen <10 mg förening/kg prov.

Från halterna av de kvantifierade TOF beräknades andelen av den totala tennhalten som återfanns som TOF (kolumn längst till höger i Tabell 3). Resultaten visar att i genomsnitt 84% av den totala mängden tenn i proverna

förekom som TOF. Den höga andelen tenn i form av TOF gör att extraktionsgraden från färgproverna kan anses vara fullgod. I tre prover utgjorde andelen TOF mer än 100 % av totalhalten tenn. Detta är troligtvis relaterat till svårigheten att extrahera allt tenn från provet vid syrauppslutning, vilket leder till att totaltennhalten kan underskattas (se 2.4.1). Om extraktionen vid analysen av TOF är mer effektiv kan totalhalten av TOF därmed överstiga den bestämda totalhalten av tenn. För de prov med lägre andel tenn i organisk form (t ex prov 8 och 11), är det möjligt att en andel av tennet förelåg som oorganiskt tenn (se 2.4.2).

Vid höga halter TOF i provet överlappade vissa av ALS Scandinavias internstandarders toppar med en stor bakgrundstopp som troligtvis härstammade ifrån orenheter i provet. Detta gjorde det svårt/omöjligt att kvantifiera de TOF vars internstandarder skymdes, och för dessa fall har halterna rapporterats som under kvantifieringsgränsen, då de inte med säkerhet kunnat kvantifieras. Detta problem var framför allt påtagligt för de di-alkylerade föreningarna, vars internstandard (diheptyltenn) överlappade med bakgrundstoppen. Diheptyltenntoppen överlappade även ibland med DBT-toppen, vilket ytterligare försvårade kvantifieringen. Detta reflekterades även i analysresultaten, då ALS Scandinavias analys kvantifierade färre prov för DBT och DPhT jämfört med den tidigare analysen²⁷. Analysresultaten indikerar också att ALS Scandinavias metod har svårt

att kvantifiera TTBT, då den aldrig kvantifierades i ALS Scandinavias analys men förekom frekvent och i relativt höga halter i den tidigare analysen av proverna²⁷.

Proverna som skickades inom ramen för detta projekt var redan malda och därmed homogeniserade. ALS Scandinavia har angett att de i deras standardförfarande för kemisk analys av TOF i färgflagor framöver kommer att mala proverna före analys, då deras egna tester visade god reproducerbarhet av analysresultaten med den förbehandlingen.

4.2.3. Godkända färger (kopparfärg och silikonfärg)

I analysresultaten från de godkända kopparfärgerna och silikonfärgerna visade både totaltennsanalysen och XRF-mätningarna förekomst av tenn (1,7–351 mg/kg), men samtliga undersökta TOF var under kvantifieringsgränsen (<10 mg/kg) (Tabell 3). Av de sju analyserade TOF är det endast DBT som används som katalysator vid silikonfärgstillverkning³³ och halterna är då låga (0,066–13 mg/kg)³². Både resultaten i denna rapport och tidigare analyser indikerar att om DBT tillsatts som katalysator kommer halterna troligtvis att ligga långt under kvantifieringsgränsen på 100 mg/kg. Sammantaget indikerar detta att risken för falska positiva resultat som visar förekomst av TOF (DBT) orsakade av godkända kopparfärger eller silikonfärger är mycket låg.

4.3. TOLKNING OCH BEDÖMNING AV ANALYSRESULTATEN

Vid tolkning av analysresultatet ska bedömning göras utifrån alla sju analyserade TOF. Om någon av de analyserade föreningarna förekommer i halter över kvantifieringsgränsen (>100 mg TOF/kg) innebär det en konstaterad förekomst av TOF i provet. Om samtliga föreningar har halter under kvantifieringsgränsen innebär det inte att föreningen inte förekommer i provet, utan att analysen inte med säkerhet har kunnat kvantifiera en mängd över 100 mg TOF/kg prov. I praktiken innebär det dock att förekomst av TOF inte kunnat bekräftas.

4.4. OSÄKERHETER

4.4.1. Osäkerhet vid provtagning

Den största osäkerheten vid provtagningen är relaterad till hur skrapningen genomförs. Om det inte skrapas lika mycket från alla färglager på båten kommer provet inte vara representativt för all färg som förekommer på skrovet. Det är extra viktigt att få med de understa lagren, eftersom färger innehållande TOF oftast har målats över flertalet gånger och en ojämn skrapning innebär därför en risk att TOF halten underskattas. Det är också viktigt att punkterna som skrapas på skrovet väljs på ett representativt sätt, då färgen inte alltid förekommer i ett jämt lager över hela skrovet. Skrapning bör heller inte genomföras vid stark vind, då det finns risk att delar av de skrapade flagorna blåser bort och att provet inte längre blir representativt.

4.4.2. Kemiska analysens osäkerhet

Såsom nämnt tidigare används kvantifieringsgränsen, snarare än detektionsgränsen, för att med en högre grad av säkerhet kunna bedöma förekomst av TOF. För den framtagna metoden av ALS Scandinavia sattes kvantifieringsgränser på 100 mg/kg för alla föreningar. Detta betyder att enskilda TOF som förekommer i en halt > 0,01 vikt% i ett färgprov kan kvantifieras. Metoden bedöms således vara tillräckligt känslig för att bedöma förekomst av TOF i färgavskrap. För att illustrera metodens känslighet kan analysresultaten från den tennorganiska färgen (Prov nr. 15, Tabell 3) användas. Efter beräkning uppskattas att ett lager av den tennorganiska färgen med en torrtjocklek på 10 µm behöver vara övermålat med nästan 230 lager ovanpåliggande färg (à 45 µm styck) för att analysresultaten för TBT skulle falla under kvantifieringsgränsen på 100 mg/kg. Notera dock att detta förutsätter att provtagningen lyckats få med hela restlagret med tennorganisk färg.

I teorin är det möjligt att sänka kvantifieringsgränsen, dock till en ökad analyskostnad eftersom det skulle innebära mer upparbetning av provet och även förbruka mer reagens. Att försöka sänka kvantifieringsgränsen är i dagsläget inte något som ALS Scandinavia eftersträvar såvida inte behovet skulle uppstå. Resultaten för de inskickade skrapproverna (Prov nr. 1-14) visar att de föreningar som främst riskerar att falla under kvantifieringsgränsen är de som förekommer som orenheter eller biprodukter i färgen. De huvudsakliga biociderna (TBT och TPhT) var dock kvantifierbara i alla prov som de förekom eftersom de återfinns i relativt högre halter. Att sänka kvantifieringsgränsen skulle således främst innebära en förbättrad kvantifiering av eventuella biprodukter. Kan dock förekomsten av TBT och/eller TPhT bekräftas redan med en kvantifieringsgräns på 100 mg/kg, uteblir nyttan att förfina metoden ytterligare.

Den kemiska analysen har, enligt ALS Scandinavia, en intern mätosäkerhet på ca 20 %. Det innebär att felmarginalen på de kvantifierade värdena i Tabell 3 är ± 20 %. Mätosäkerheten har dock ingen bäring på bedömningen i de fall förekomst över kvantifieringsgränsen har konstaterats. Vidare hade analysmetoden som användes i detta projekt begränsad möjlighet att kvantifiera några av de analyserade föreningarna när det var höga halter TOF i provet (såsom i den outspädda tennfärgen TF1). I de 14 skrapproverna från båtar som analyserades förekom dock inga svårigheter att kvantifiera TOF, vilket indikerar att denna metodbegränsning troligtvis inte skulle beröra mer "typiska" prov från fritidsbåtar.

4.5. JÄMFÖRELSE MELLAN KEMISK ANALYS AV TOF OCH XRF-MÄTNING

För att undersöka om TOF kan förekomma på ett båtskrov finns, utöver kemisk analys av skrapprov, även möjligheten att mäta på skrovet med ett XRF-instrument. Såsom beskrivet utförligt i en tidigare rapport²⁶, går metoden ut på att mäta tennhalten i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ i åtta punkter på skrovet. Dessa jämförs sedan individuellt med ett föreslaget riktvärde på 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ för att bedöma om indikation om TOF kan konstateras någonstans på skrovet. Metoderna använder sig av två olika tillvägagångssätt och är förknippade med olika kostnader (Tabell 4). Dessa diskuteras här, liksom förutsättningarna för likvärdig bedömning enligt båda metoder.

Tabell 4. Jämförelse mellan kemisk analys av färgflagor och XRF-analys av ett skrov.

	Kemisk analys av färgflagor	XRF-analys av skrov
Typ av analys	Direkt <i>Mätning av tennorganiska föreningar</i>	Indirekt <i>Mätning av tenn som en proxy för tennorganiska föreningar</i>
Analyter	Tennorganiska föreningar, Cu, Zn, Pb	Sn, Cu, Zn, Pb
Provtagning	Ja <i>Skrapning av färg i flera provpunkter, ger åverkan på skrovet</i>	Nej <i>Mätning direkt på skrovet med icke-destruktiv analysteknik</i>
Antal provpunkter på skrovet	8 <i>Med inskickning av ett samlingsprov</i>	8 <i>Analys i 8 enskilda punkter</i>
Tidsåtgång	12–14 dagar <i>Från skrapning till analysresultat</i>	ca 5–10 minuter <i>Gäller enbart tiden för mätning av den enskilda båten, ej att gå utbildning i att använda XRF-instrumentet vilket ibland kan krävas.</i>
Kostnad per båt	3500 SEK <i>Avser endast kostnad för kemisk analys (uppskattad kostnad från ALS, december 2023) och ej återställning av färgskiktet på skrovet.</i>	Svenska Båtunionen: 250 SEK <i>Gäller vid uthyrning till Svenska Båtunionens medlemsklubbar, där mätning utförs av internt utbildade och certifierade mätförare.</i> Västerås Stad: 0 eller 500 SEK <i>Gratis mätning har erbjudits all som hyr båtplats av staden. Annars är kostnaden 500kr/båt.</i> Happy Boat AB: 400–1000 SEK <i>Priset varierar med antalet båtar från 400 kr (≥ 100 båtar) till 1000 kr (≤ 5 båtar) per båt. Till priset tillkommer inställelsekostnad (1200 kr plus moms) samt resekostnad för mätkonsulten.</i>
Tillgänglighet	Mycket god <i>Alla har möjlighet att skrapa och skicka in ett prov</i>	God <i>Kräver tillgång till ett XRF-instrument och någon som vet hur man mäter med det</i>

4.5.1. Kostnad, tidsåtgång och tillgänglighet

I Tabell 4 har prisuppgifter för mätning med ett XRF-instrument samlats in från tre olika aktörer. Uppgifterna visar att priset per båt och eventuella merkostnader skiljer sig mellan olika aktörer. Tydligt är dock att kemisk analysen av TOF i färgflagor är en betydligt dyrare metod. Tidsåtgången från analys till svar är också långsammare då svarstiden för kemisk analys av TOF typiskt ligger på 10 dagar efter att provet inkommit labbet. Den största fördelen med kemisk analys är dock att analysens tillgänglighet är mycket god eftersom alla båtägare kan skrapa och skicka in ett prov, oavsett var de har sin båt. För XRF-analys är tillgängligheten relativt god, men sannolikt bättre för båtägare som har sin båt på en båtklubb (eftersom det möjliggör ett lägre pris) eller i en kommun eller stad som erbjuder XRF-mätning av båtar (exempelvis Västerås Stad). För båtägare med egen båtplats går det att få mätning utförd av fristående konsultfirma (exempelvis Happy Boat), men då närmar sig troligtvis kostnaden den för kemisk analys som därmed kan vara att föredra eftersom den analysen ger ett direkt svar på förekomst av TOF.

4.5.2. Förutsättning för likvärdig bedömning

De två metoderna, kemisk analys av färgavskrap och XRF-analys av ett målat skrov, skiljer sig väsentligt i tillvägagångssätt och är därför förknippade med olika typer av osäkerheter. Vid kemisk analys av färgavskrap är själva kemiska analysen mycket känslig, vilket gör att även små mängder TOF (> 0.01 vikt%) kan detekteras. Den största osäkerheten med den kemiska analysen ligger därför istället i själva provtagningen av färgen eftersom detta moment avgör om eller hur mycket av ett eventuellt inre färglager av tennorganisk färg som kommer med i avskrapet som skickas på analys. Vid XRF-analys finns inte denna osäkerhet eftersom analys sker direkt på skrovet. Här är det istället just detektion som kan vara utmanande. Detta beror dels på mängden övermålning på ett eventuellt skikt av tennorganisk färg, dels på hur stora restmängder av en tennorganisk färg som finns på skrovet. Tjocka lager ovanpåliggande färg kan minska möjligheten att detektera förhöjda tennhalter på grund av absorptionseffekter. För att minimera denna risk finns därför flertalet rekommendationer i föregående rapport och handbok om XRF-mätning som är viktiga att följa²⁶. Exempelvis ska bedömning göras på enskilda punkter och inte på det uppmätta medelvärdet. Mätning kan även med fördel göras på områden där undre färglager är synliga.

Enligt vad som nämnts i tidigare avsnitt skulle övermålning med uppskattningsvis ca 230 lager färg ($\approx 45 \mu\text{m}$) krävas för att få halten av TBT (den högst förekommande föreningen) i tennorganiska färgen TF1 att falla under kvantifieringsgränsen vid kemisk analys. Detta i ett grovt räkneexempel där $10 \mu\text{m}$ av tennfärgen antas finnas på skrovet (se 4.4.2). Vid XRF-mätning av samma mängder kvarvarande färg på ett skrov, skulle det på motsvarande sätt krävas övermålning med ungefär 11 färglager ($\approx 45 \mu\text{m}$) för den uppmätta tennhalten att falla under det föreslagna riktvärdet för XRF på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Med båda metoder krävs således ganska stora mängder färgövermålning för att halten ska falla antingen under kvantifieringsgränsen eller det föreslagna riktvärdet för XRF. Den kemiska analysen är dock en klart känsligare metod, varvid även mycket låga halter i ett kvarvarande lager skulle kunna detekteras. Om färgprovet tas korrekt, skulle kemisk analys kunna påvisa förekomst av TOF på ett större antal båtar jämfört med om endast XRF-metoden används. Den högre känsligheten för den kemiska analysen innebär även att analys av ett samlingsprov anses fullgott och ur ett kostnadsperspektiv anses det heller inte motiverat att kräva analys av åtta enskilda prov per båt. Detta kan ställas i relation till XRF-metoden, där den lägre känsligheten gör att utvärdering bör vara baserat på åtta enskilda mätpunkter och inte deras medelvärde.

5. SLUTSATSER

Denna rapport beskriver och utvärderar hur kemisk analys av färgavskrap från båtskrov kan användas för att bedöma förekomst av förbjudna TOF. I tillägg till rapporten har en handbok tagits fram, vilken i korthet beskriver provtagningsförfarandet och hur analysresultatet ska tolkas för att avgöra om TOF förekommer i provet.

Resultaten presenterade i denna rapport visar att den analysmetod som ALS Scandinavia har utvecklat i samband med detta projekt, är ändamålsenlig för att analysera förekomst av TOF i färgavskrap från båtskrov. Analysen inkluderar sju olika TOF och har en kvantifieringsgräns på 100 mg/kg för varje enskild förening. Detta innebär att det är möjligt att kvantifiera alla TOF som förekommer i så låga halter som ≥ 0.01 vikt% i ett prov. Metoden bedöms därför vara tillräckligt känslig för ändamålet, det vill säga identifiera båtar där TOF förekommer på skrovet. För de 14 analyserade skrapproverna från fritidsbåtar var andelen av det totala tennet som förelåg som TOF i genomsnitt 84%, vilket indikerar att analysen har en fullgod extraktionsgrad av TOF för att kunna detektera förekomst i skrapprover. Analysen av antifoulingfärger på marknaden idag, det vill säga de två silikonfärgerna och fem kopparfärgerna, visade att inga kvantifierbara spårhalter av TOF kunde konstateras, ens med en lägre kvantifieringsgräns på 10 mg/kg. Detta resultat, tillsammans med tidigare konstaterade halter av TOF i silikonfärger, indikerar en låg risk att det föreslagna analysförfarandet skulle ge falska positiva resultat.

Den största osäkerheten med den föreslagna metoden ligger i en ojämn skrapning vid provtagningen då det kan resultera i ett falskt negativt resultat. Om skrapningen inte når ända ner till det understa färglagret innebär det en risk att färglager med förekomst av TOF inte kommer med i skrapprovet, och därmed inte inkluderas i analysen.

I jämförelse med kemisk analys av TOF, är XRF-analys ett billigare alternativ men kräver tillgång till ett instrument och en person utbildad i XRF-mätning. Den kemiska analysen är däremot tillgänglig för alla oavsett var man har sin båt. Båda metoder bedöms fullgoda för att kunna indikera båtar med TOF på skrovet givet att de framtagna handböckerna för båda metoder efterföljs, men den kemiska analysen är betydligt känsligare och kan därmed påvisa förekomst av TOF vid lägre halter. Utifrån ett kostnadsperspektiv, är den relativt billigare XRF-metoden att föredra. Den kemiska analysen kan dock med fördel användas när XRF-mätning inte går att genomföra eller för att verifiera en bedömning utifrån XRF-analys.

REFERENSER

- (1) Almeida, E., T.C. Diamantino, and O. de Sousa, *Marine paints: The particular case of antifouling paints*. Progress in Organic Coatings, 2007. **59**(1): p. 2-20. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.017>.
- (2) Yebra, D.M., S. Kiil, and K. Dam-Johansen, *Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*. Progress in Organic Coatings, 2004. **50**(2): p. 75-104. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
- (3) Hoch, M., *Organotin compounds in the environment — an overview*. Applied Geochemistry, 2001. **16**(7): p. 719-743. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00067-6).
- (4) Champ, M.A., *A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits*. Science of The Total Environment, 2000. **258**(1): p. 21-71. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00506-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00506-4).
- (5) Lagerström, M. and E. Ytreberg, *Utveckling av analysverktyg för att bedöma påverkan från tributyltinn (TBT) i svenska vattenförekomster*. 2018, Chalmers tekniska högskola.
- (6) Evans, S.M., T. Leksono, and P.D. McKinnell, *Tributyltin pollution: A diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints*. Marine Pollution Bulletin, 1995. **30**(1): p. 14-21. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00181-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00181-8).
- (7) Müller, M.D., L. Renberg, and G. Rippen, *Tributyltin in the environment - sources, fate and determination an assessment of present status and research needs*. Chemosphere, 1989. **18**(9): p. 2015-2042. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90484-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90484-0).
- (8) Alzieu, C., *Environmental impact of TBT: the French experience*. Science of The Total Environment, 2000. **258**(1): p. 99-102. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00510-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00510-6).
- (9) Stewart, C., et al., *Imposex in New Zealand neogastropods*. Marine Pollution Bulletin, 1992. **24**(4): p. 204-209. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90531-A](https://doi.org/10.1016/0025-326X(92)90531-A).
- (10) Matthiessen, P. and P.E. Gibbs, *Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks*. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998. **17**(1): p. 37-43. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170106>.
- (11) Batista, R.M., I.B. Castro, and G. Fillmann, *Imposex and butyltin contamination still evident in Chile after TBT global ban*. Science of The Total Environment, 2016. **566-567**: p. 446-453. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.039>.
- (12) Sousa, A.C.A., et al., *History on organotin compounds, from snails to humans*. Environmental Chemistry Letters, 2014. **12**(1): p. 117-137. 10.1007/s10311-013-0449-8.
- (13) Tanabe, S., et al., *Butyltin Contamination in Marine Mammals from North Pacific and Asian Coastal Waters*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(2): p. 193-198. 10.1021/es970543h.
- (14) Havs- och vattenmyndigheten, *Marin strategi för Nordsjön och Östersjön Åtgärdsprogram för havsmiljön 2022-2027 enligt havsmiljöförordningen. Rapport 2021:20*. 2021. 351.
- (15) Miljöförvaltningen Stockholms Stad. *Regler för båtklubbar*. 2023 2023-09-19 [cited 2023 2023-11-24]; Available from: <https://tillstand.stockholm/tillstand-regler-och-tillsyn/fritid-och-underhallning/batklubbar/>.
- (16) Miljöförvaltningen Göteborgs Stad. *Miljöregler för dig som har fritidsbåt*. 2023 2023-02-23 [cited 2023 2023-11-24]; Available from: <https://goteborg.se/wps/portal/start/uppleva-och-gora/idrott-motion-och-friluftsliv/friluftsliv/fritidsbat-batplats-gasthamnar/miljoregler-for-fritidsbatar-och-fritidsbatshamnar/miljoregler-for-dig-som-har-fritidsbat>.
- (17) Moksnes, P.-O., et al., *Fritidsbåtars påverkan på grunda kustekosystem i Sverige. Havsmiljöinstitutets Rapport nr 2019:3*. 2019.
- (18) Magnusson, M. and J. Bergkvist, *R2021:07 Effekter av tennorganiska föreningar - En undersökning i sju småbåtshamnar i Göteborg 2020*. 2020: Miljöförvaltningen Göteborgs Stad.
- (19) Filipkowska, A., G. Kowalewska, and B. Pavoni, *Organotin compounds in surface sediments of the Southern Baltic coastal zone: a study on the main factors for their accumulation and degradation*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. **21**(3): p. 2077-2087. 10.1007/s11356-013-2115-x.
- (20) HELCOM. *TBT and imposex*. HELCOM core indicator report. 2023 2023-08-02 [cited 2023 2023-11-24]; Available from: <https://indicators.helcom.fi/indicator/tbt-and-imposex/>.
- (21) Batista-Andrade, J.A., et al., *From TBT to booster biocides: Levels and impacts of antifouling along coastal areas of Panama*. Environmental Pollution, 2018. **234**: p. 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.063>.

- (22) Ytreberg, E., et al., *XRF measurements of tin, copper and zinc in antifouling paints coated on leisure boats*. Environmental Pollution, 2016. **213**: p. 594-599. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.029>.
- (23) Lagerström, M., et al., *Identification of commercial and recreational vessels coated with banned organotin paint through screening of tin by portable XRF*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **362**: p. 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.038>.
- (24) Ytreberg, E., *Spridning av biocider från båtar: undersökning av olika källor och dess bidrag*. 2012: Institutionen för tillämpad miljövetenskap [Stockholms universitet].
- (25) Eklund, B., M. Elfström, and H. Borg, *Tributyltin originates from pleasure boats in Sweden in spite of firm restrictions*. Open Environmental Sciences Journal, 2008. **2**(1).
- (26) Lagerström, M., E. Ytreberg, and J. Näsström, *Kvalitetssäkring av XRF-mätningar av tenn på fritidsbåtar - för en harmoniserad och likvärdig bedömning av tennhalter på fritidsbåtar 2023*: Chalmers tekniska högskola.
- (27) Lagerström, M., et al., *Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls*. Environmental Pollution, 2017. **220**: p. 1333-1341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.001>.
- (28) Sunday, A.O., B.A. Alafara, and O.G. Oladele, *Toxicity and speciation analysis of organotin compounds*. Chemical Speciation & Bioavailability, 2012. **24**(4): p. 216-226.
- (29) Blunden, S.J. and C.J. Evans, *Organotin Compounds*, in *Anthropogenic Compounds*. 1990, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-44. 10.1007/978-3-540-46211-8_1.
- (30) Champ, M.A. and P.F. Seligman, *An Introduction to Organotin Compounds and Their Use in Antifouling Coatings*, in *Organotin: Environmental fate and effects*, M.A. Champ and P.F. Seligman, Editors. 1996, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-25. 10.1007/978-94-009-1507-7_1.
- (31) Suzuki, T., et al., *Chemical species of organotin compounds in sediment at a marina*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999. **47**(9): p. 3886-3894. 10.1021/jf9900433.
- (32) Watermann, B.T., et al., *Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings*. Chemosphere, 2005. **60**(11): p. 1530-1541. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.066>.
- (33) Lejars, M., A. Margailan, and C. Bressy, *Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings*. Chemical Reviews, 2012. **112**(8): p. 4347-4390. 10.1021/cr200350v.
- (34) Carlier-Pinasseau, C., G. Lespes, and M. Astruc, *Determination of Butyltin and Phenyltin by GC-FPD Following Ethylation by NaBEt₄*. Applied Organometallic Chemistry, 1996. **10**(7): p. 505-512. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199609\)10:7<505::AID-AOC508>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199609)10:7<505::AID-AOC508>3.0.CO;2-T).
- (35) Brunori, C., et al., *New trends in sample preparation methods for the determination of organotin compounds in marine matrices*. Antifouling paint biocides, 2006: p. 51-70.
- (36) Staniszewska, M., et al., *Analytical methods and problems related to the determination of organotin compounds in marine sediments*. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 2008. **88**(11): p. 747-774.
- (37) Turner, A., et al., *Metals in boat paint fragments from slipways, repair facilities and abandoned vessels: An evaluation using field portable XRF*. Talanta, 2015. **131**: p. 372-378. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.012>.
- (38) Lagerström, M., et al., *Förekomst av förbjuden tennfärg på fartygs- och fritidsbåtsskrov – Utveckling av XRF-metod för mätning av tenn & förslag på riktvärde*, 2017.

Bilaga A. Kemisk analys för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet

- Handbok för skrapning och analys av båtbottnfärger

Kemisk analys för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet

- *Handbok för skrapning och analys av båtbottnfärger*



Bakgrund

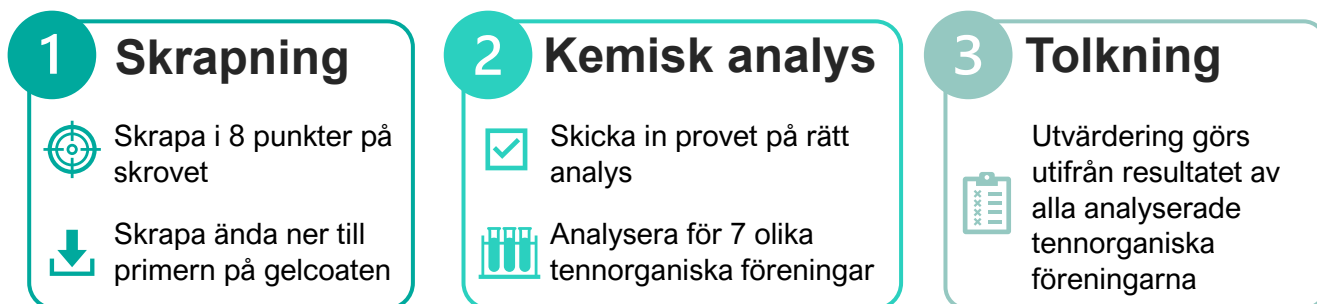
Tennorganiska föreningar är mycket giftiga för vattenlevande organismer och är sedan 1989 otillåtna att använda i båtbottnfärger för fritidsbåtar. Ofta nämns endast föreningen tributyltenn (TBT), men förbudet innefattar alla tennorganiska föreningar. Trots det långvariga förbudet är föreningar som TBT och trifenylyltenn fortfarande vanliga på båtskrov och riskerar därför att spridas till naturen. När tennorganiska föreningar väl släppts ut blir de ofta kvar länge och i svenska vatten är koncentrationerna fortfarande så höga att de utgör en risk för miljön. Föreningarna är hormonstörande och påverkar t ex ostron och olika arter av snäckor så att de inte kan föröka sig. Negativa effekter har även observerats hos fiskar och däggdjur.

För att halten av tennorganiska föreningar i havsmiljön ska minska, måste nytillförseln stoppas. En viktig del i det arbetet är att kunna identifiera de fritidsbåtar som fortfarande har färger innehållande tennorganiska föreningar på sitt skrov.

Den här handboken beskriver hur kemisk analys av färgflagor kan användas för att bedöma förekomst av tennorganiska föreningar på båtskrov och vänder sig till fritidsbåtagare och tillsynsmyndigheter.

Handboken är indelad i 3 delar (Skrapning, Kemisk analys och Tolkning) och beskriver kortfattat de olika stegen från provtagning till analysresultat (**Figur 1**). Tolkningen är avgränsad till att avgöra om tennorganiska föreningar förekommer eller inte i det analyserade skrapprovet. Handboken tar inte upp om eller hur denna bedömning ska ligga till grund för eventuella åtgärder.

En utförlig beskrivning av de olika stegen och analyserna som ligger till grund för rekommendationerna i handboken finns att läsa i rapporten *"Tennorganiska föreningar i färgavskrap från fritidsbåtar - Provtagning, kemisk analys och bedömning av resultat"*.



Figur 1 Schematisk översikt av förfarandet vid provtagning, kemisk analys och tolkning av analysresultat av tennorganiska föreningar i färgavskrap från fritidsbåtsskrov.

1 Skrapning

Denna del beskriver hur skrapningen av skrovet ska genomföras för att få ett så representativt prov som möjligt.

Redskap och material

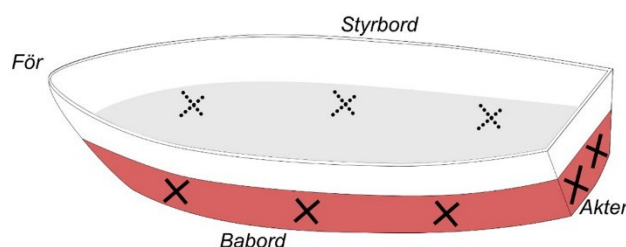
Till skrapningen behövs en vass färgskrapa, en behållare för att samla upp avskrapet (t ex en hink eller plastpåse) och en förslutningsbar plastpåse. Provtagning bör ske under vindstilla förhållanden för att underlätta insamlingen av provet och förhindra att färgavskrap sprids med vinden till miljön. Personen som utför skrapningen bör även använda lämplig personlig skyddsutrustning.

Skrapa i 8 punkter på skrovet

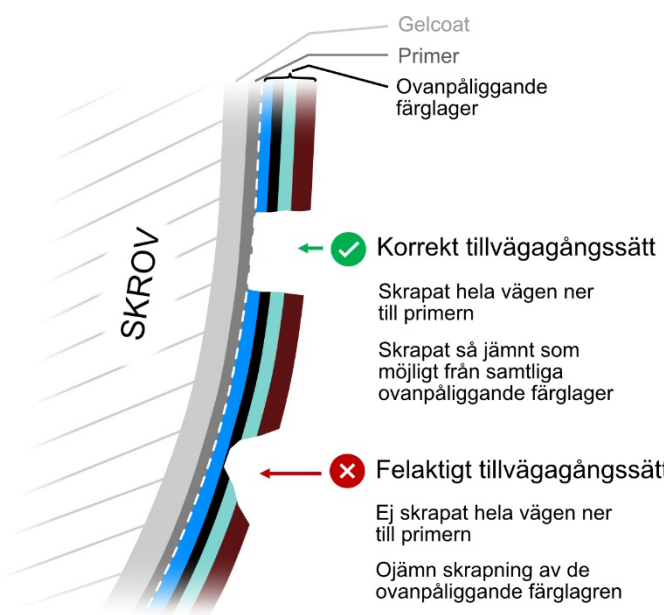
Skrapa av färgmaterial från en yta motsvarande ca 4 x 4 centimeter i åtta olika punkter på skrovet, med fyra punkter på styrbord respektive babord sida. Punkterna bör vara jämnt fördelade längs sidorna och placerade en bit nedanför vattenlinjen. För båtar med akterspegel mäts tre punkter på vardera sida, samt två punkter på akterspegeln (**Figur 2**). Efter skrapning förs färgflagorna över till en förslutningsbar plastpåse som skickas på analys. Till analysen behövs ungefär tio gram prov, vilket motsvarar ungefär två teskedar färgflagor.

Viktigt att skrapa ända ner

Det är viktigt att skrapa så att alla färglager på båten kommer med (ända ner till primern ovanpå gelcoaten), då det oftast är de äldsta lagren som kan innehålla tennorganiska föreningar. Skrapa som en kvadrat och inte som en kon (se **Figur 3**), så att det blir så jämt skrapat som möjligt från alla färglager.



Figur 2 Rekommendation för placering av de åtta skrappunkterna.



Figur 3 En korrekt skrapning når hela vägen ned till primern på gelcoaten (vit streckad linje), med en jämn skrapning från alla färglager.

2 Kemisk analys

Denna del beskriver vilken kemisk analys som skrapprovet skall skickas in på och vilka tennorganiska föreningar som inkluderas i analysen.

Skicka in provet på rätt analys

Det är viktigt att analysen är utvecklad för just färgflagor, då resultatet annars kan bli missvisande. I februari 2024 var ALS Scandinavia AB det enda kommersiella laboratorium i Sverige som erbjuder analys av tennorganiska föreningar i färgflagor. Samlingsprovet från de 8 skrapade punkterna märks och skickas in enligt laboratoriets anvisningar.

Analyserade tennorganiska föreningar

De tennorganiska föreningar som ingår i den kemiska analysen är listade i **Tabell 1**. Samtliga sju föreningarna har förekommit i båtbottnfärger där tennorganiska föreningar har tillsatts som biocid och ingen av dem får förekomma på båtskrov.

Kvantifieringsgräns

För varje prov bestäms halten (uttryckt i mg/kg) för de tennorganiska föreningar som överstiger kvantifieringsgränsen för analysen. Kvantifieringsgränsen är den halt över vilken den kemiska analysen med säkerhet kan både detektera och bestämma halten av en förening i färgprovet. Vid standardförfarandet av analysen hos ALS Scandinavia AB ligger kvantifieringsgränsen på 100 mg/kg för vardera av de sju föreningarna.

Om analysresultatet för en förening har hamnat under kvantifieringsgränsen innebär det att föreningen förekommer i så låga halter att den analysmetodik som använts inte med säkerhet kan kvantifiera den. Att en tennorganisk förening inte har kunnat kvantifieras betyder således inte att den inte förekommer i provet, utan endast att den inte med säkerhet går att kvantifiera.

Tabell 1 Lista på de sju tennorganiska föreningar som ingår i den kemiska analysen.

Fullständigt namn	Förkortning
Monobutyltenn	MBT
Dibutyltenn	DBT
Tributyltenn	TBT
Tetrabutyltenn	TTBT
Monofenyltenn	MPhT
Difenyltenn	DPhT
Trifenyltenn	TPhT

3

Tolkning

Denna del beskriver hur analysresultaten ska tolkas och vilken information som används för att svara på om den kemiska analysen kunnat visa på förekomst av tennorganiska föreningar i skrapprovet eller inte.

Analysresultatet

I analysresultatet kommer halterna för de 7 analyserade tennorganiska föreningar i **Tabell 1** att redovisas på olika sätt beroende på om de överstiger kvantifieringsgränsen eller inte.

För varje förening gäller följande:

- Vid halter under kvantifieringsgränsen anges halten endast som <100 mg/kg.
- Vid halter över kvantifieringsgränsen anges den uppskattade halten i mg/kg.

Utvärdera alla analyserade föreningar

Om någon av de 7 analyserade föreningarna har uppmätts i koncentrationer över kvantifieringsgränsen, d v s >100 mg/kg, innebär det en konstaterad förekomst av tennorganiska föreningar i provet (**Figur 4**). På motsatt vis kan förekomst inte konstateras om ingen förening förekommer i halter över kvantifieringsgränsen, d v s om samtliga är <100 mg/kg.

Har halter över kvantifieringsgränsen (>100 mg/kg) konstaterats för någon av de 7 analyserade tennorganiska föreningarna?

NEJ



Ingen förekomst av tennorganiska föreningar kan konstateras

JA



Förekomst av tennorganiska föreningar kan konstateras

Figur 4 Beslutsdiagram för utvärdering av uppmätta halter av tennorganiska föreningar i skrapprov från en fritidsbåt.

Denna handbok är framtagen som en del av projektet "Kemisk analys av tennorganiska föreningar på fritidsbåtar", finansierat av Havs- och vattenmyndigheten (Dnr 810–23). Handboken har tagits fram i dialog med Svenska Båtunionen och ALS Scandinavia.

En mer utförlig beskrivning och redovisning av hur rekommendationerna tagits fram finns att läsa i rapporten "*Tennorganiska föreningar i färgavskrap från fritidsbåtar - Provtagning, kemisk analys och bedömning av resultat*". Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten. Rapportens innehåll innebär inte något ställningstagande från Havs- och vattenmyndighetens sida.



CHALMERS

Chalmers Tekniska Högskola 2024
Amanda T. Nylund, Maria Lagerström