



Sammanfattningar och presentationer från

Symposium om risker med koppar och zink i samhälle och miljö – särskilt båtbottnfärg

Arrangerat av

Svenska Båtunionen, Svenska Kryssarklubben, DGE Mark och Miljö

Roland Örtengren Lennart Falck Per Ivarsson

Teknikparkens Konferenscentrum, Chalmers

2019-02-01



Förord

Avsikten med symposiet är att ge en kunskapsredovisning om egenskaper, förekomst och användning av koppar och i viss mån zink baserad på mätningar och aktuell vetenskap.

Målet är att visa på förekomst och tillförsel av koppar- och zinkföreningar från olika källor, belysa egenskaper och reaktioner, framför allt i havsvatten, och de risker för levande organismer och miljö som är förenat med det, samt något diskutera behovet av eventuella åtgärder. Symposiets presentationer är tänkta att tjäna som en utgångspunkt för en framtida mer övergripande diskussion på nationell nivå där användningens nyttoaspekter kan vägas mot miljöpåverkan i vid mening.

Symposiet ägde rum den 1 februari (fredag) 2019, i Teknikparkens Konferenscentrum, Sven Hultins Gata 9 C, Chalmers, Göteborg, med ett antal inbjudna experter som föreläsare och ett förtital övriga deltagare

Denna sammanställning utgör dokumentationen från symposiet. Den består av några korta inledande texter samt sammanställningar av de olika presentatörernas bilder. I presentationerna finns hänvisningar till relevant litteratur. Det finns ingen separat referenslista, men en mer omfattande litteraturlista kan komma senare om behov finns.

Vi vill här framföra ett varmt tack till våra presentatörer, främst för att ni tog er tid och ställde upp med intressanta och tankeväckande anföranden. Genom er erfarenhet av forskning och praktik och miljöregelverk på området fick framförandena högt kunskapsinnehåll och hög relevans som vi hoppas ska bidra till en fortsatt diskussion på hög nivå framdeles. Ett stort tack också till vår diskussionsledare som med sin kunnighet ledde fram till relevanta och tillspetsade frågeställningar.

Arrangörer av symposiet är SBU:s miljökommitté och SXX:s miljönämnd med Roland Örtengren (SBU) och Lennart Falck (SXX) samt Per Ivarsson, DGE Mark och Miljö, Göteborg, som organisatörer. Inbjudan mejlades ut till potentiellt intresserade personer verksamma inom området inklusive berörda myndigheter och organisationer. Övriga var välkomna i mån av plats

Roland Örtengren,

Epost roland@ortengren.nu
Mobil 070 308 80 82

Lennart Falck

Epost falck.lennart@gmail.com
Mobil 070 750 89 76

Per Ivarsson

Epost per.ivarsson@dge.se
Mobil 073 407 34 75

Innehåll	Sida
<i>Förord</i>	<i>2</i>
<i>Innehåll</i>	<i>3</i>
<i>Medverkande presentatörer</i>	<i>4</i>
<i>Inledning. Bakgrund</i>	<i>6</i>
Roland Örtengren, Svenska Båtunionens miljökommitté	
<i>Förekomst av koppar och zink i vatten och sediment, omsättning och spridning</i>	<i>8</i>
Anders Jönsson, COWI, Solna	
<i>Metallbudget och källfördelning för Vättern, kartläggning av miljöpåverkan 2010-2012</i>	<i>12</i>
Mats Tröjbom, Mats Tröjbom Konsult, Norrtälje, och Sara Grolander, Kemakta Konsult, Stockholm	
<i>Användning och spridning av koppar i samhället. Olika källors betydelse</i>	<i>27</i>
Pia Voutilainen, Scandinavian Copper Development Association, Espoo, Finland	
<i>Sveriges vatteninformationssystem VISS, statusklassning, övervakning och mätdata</i>	<i>43</i>
Martin Fransson, VISS support, Länsstyrelsen i Jönköping	
<i>Provtagning i hamnar och havet i Göteborg 2017 och 2018</i>	<i>58</i>
Per Ivarsson, DGE Mark och Miljö, Göteborg	
<i>Koppars uppträdande i saltvatten - komplexbildning och utfällning</i>	<i>73</i>
Mattias Bäckström, Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö, Örebro universitet	
<i>Spridning av koppar och zink till miljön från utomhuskonstruktioner</i>	<i>86</i>
Gunilla Herting, Yt- och korrosionsvetenskap, KTH, Stockholm	
<i>Toxicitet för koppar och zink för olika organismer. Upptag och reglering av koppar i växter och djur</i>	<i>95</i>
Daniel Ragnvaldsson, Envix Nord AB, Umeå	
<i>Antifoulingfärg med koppar: Urlakning, riskbedömning och koppar i miljön</i>	<i>107</i>
Eivind Berg, Jotun AS, Sandefjord, Norge	
<i>Koppar i miljön: Utvinning, reaktioner i vatten och utfällning</i>	<i>121</i>
Lars Tomasgard, Nordox AS, Oslo, Norge	
<i>Kunskapsläget för läckage av koppar- och zinkföreningar från fritidsbåtar</i>	<i>133</i>
Lennart Falck, SXX:s Miljönämnd och SXX:s Båttekniska nämnd, Västra Frölunda	
<i>Gränsvärden för koppar och zink i olika miljöer, miljökvalitetsnormer, identifiering och värdering av risker (EU och nationellt), vattendirektivet</i>	<i>149</i>
Daniel Ragnvaldsson, Envix Nord AB, Umeå	

Medverkande presentatörer

Anders Jönsson, aejs@cowi.com, 010 850 22 76

Fil. dr i Biogeokemi, Stockholms universitet.

Har arbetat med marina miljö tjänster som konsult. Har varit på IVL och är nu på Cowi i Solna.

Har bl.a. gjort undersökningar av vatten och sediment i Stockholm och Mälaren.

Mats Tröjbom, mats.trojbom@telia.com, 070-553 74 59

Sara Grolander, sara@kemakta.se, 08-617 67 44

Driver eget konsultföretag. Har gjort olika miljöundersökningar bl.a. Metallbudget och källfördelning för Vättern tillsammans med **Sara Grolander** från Kemakta Konsult.

Vätternstudien ser vi som bra exempel på hur en kartläggning ska gå till.

Pia Voutilainen, Pia.Voutilainen@cupori.com, 070 364 74 66

Har en Master i metallurgi och materialvetenskap från Helsingfors universitet. Hon har arbetat inom metallindustrin i Finland, bl.a. med miljöregler, cirkulär ekonomi och sustainability. Hon är nu direktor på Scandinavian Copper Development Association, SCDA, som har gjort en mängd undersökningar av bl.a. koppar och koppars inverkan på miljön

Martin Fransson, Martin.U.Fransson@lansstyrelsen.se, 010-223 64 00

Arbetar på Länsstyrelsen i Jönköping med Vatteninformationssystemet VISS, som är en databas med miljödata som täcker hela Sverige. VISS är ett viktigt hjälpmedel för den som vill veta hur tillståndet i miljön faktiskt är och till VISS rapporteras alla data. Men VISS är inte så lätt att ta till sig så därför har vi bjudit in Martin att berätta om VISS.

Per Ivarsson, per.ivarsson@dge.se, 073 407 34 75

Fil. Dr i kemisk ekologi, Göteborgs universitet

Han är miljökonsult på DGE Mark och chef för Göteborgs Kemanalys, ett ackrediterat laboratorium. Provningsledare för vattenmätningarna i göteborgsområdet sommaren 2017 och 2018.

Mattias Bäckström, mattias.backstrom@oru.se, 019 30 39 65

Docent i kemi vid Örebro universitet och verksam vid forskningscentrum för Människa-Miljö-Teknik. Han har arbetat med behandling av alkaliska lakvatten och efterbehandling av gruvavfall. Expert på komplexiteten i kopparföreningarnas kemiska uppträdande, speciellt i havsvatten.

Gunilla Herting, herting@kth.se, 08 790 99 21

Har doktorerat i korrosionsvetenskap vid KTH och är forskare på Yt- och korrosionsvetenskap, KTH. Arbetar huvudsakligen med atmosfärisk korrosion av koppar och korrosion i betong och dess miljöaspekter. Korrosion är en viktig orsak till att metaller sprids i miljön.

Daniel Ragnvaldsson, Daniel.Ragnvaldsson@envix.se, 073-843 67 76

Har doktorerat i miljö kemi vid Umeå universitet U och arbetar nu som konsult vid Envix Nord med ansvar för området vatten. Han har arbetat mycket med farliga ämnens inverkan på mark och vatten och toxicitet för organismer som lever där. Han har också deltagit i arbete med att ta fram regler och normer för farliga ämnen, även internationellt.

Eivind Berg, eivind.a.berg@jotun.no, +47 48 35 51 03

Kommer från Jotun i Sandefjord där han bl.a. arbetar med miljöregler i företaget och sammanhängande internationella kontakter. Jotun är en stor leverantör av antifoulingfärg, framför allt för fartygsbruk.

Lars Tomasgaard, lars.tomasgaard@nordox.no, +47 22 97 50 00

Arbetar på Nordox AS i Oslo och har samarbete med Jotun. Nodrox är världens största leverantör av dikopparoxid, det verksamma ämnet i kopparbaserad båtbottnfärg

Lennart Falck, 58falck.lennart@gmail.com, 070 750 89 76

Har doktorerat i oorganisk kemi vid Göteborgs universitet. Arbetade under många år med utprovningar och tester på Volvo Cars färglaboratorium. Mångårig medlem i Svenska Kryssarklubben och sitter med i Båttekniska nämnden och i Miljönämnden. Har ett stort miljöintresse och genomför olika miljörelaterade provningar och tester på spolplattor och bottenfärg med bas i Önnereds Båtlag, bl.a. i samarbete med Jotun. Är en av upphovsmännen till Måla mindre principen.

Claes Roxbergh, claes@roxbergh.se, 070-588 10 83

Ledare för den avslutande paneldiskussionen. Han är politiker från Askim med stort intresse för miljöfrågor. Som företrädare för Miljöpartiet har han suttit i riksdagen i flera omgångar och varit kommunalråd i Göteborg. Han har också varit verksam i näringslivet.

Inledning. Bakgrund

Roland Örtengren, Svenska Båtunionens miljökommitté

Symposiet gäller förekomst och användning av koppar i samhälle och miljö och det risker som är förknippade med det och något om behov av åtgärder. Inbjudna presentatörer vid symposiet var experter på sina respektive områden. Grunden till presentationerna är på mätningar och aktuell vetenskap från publicerade artiklar och rapporter. Fokus är huvudsakligen kopparföreningar men även zink tas upp i viss mån eftersom koppar och zink ofta förekommer tillsammans i t.ex. antifoulingfärg.

Idén till projektet kom upp för flera år sedan och när vi började läsa in oss på litteratur om kopparföreningar och deras miljöpåverkningar och vi deltog i olika konferenser och temadagar. Då blev det tydligt att mycket av diskussionen av koppars miljöfarlighet inte baserades på kunskap utan på åsikter vilket sedan resulterade i en förhärskande uppfattning baserad mer på åsikter än fakta. Detta förekom inte bara bland lekmän och allmänhet utan också, vilket är oroande, bland företrädare för myndigheter och andra organ på området. Mycket av den farlighet och de risker som är förknippad med konstaterat farliga ämnen som tributyltenn, diuren och irgarol, vars användning i båtbottnfärg nu är förbjuden, har antagligen spillt över på godkända båtbottnfärger. Båtbottnfärg med koppar räknas som biocidprodukt och för att få säljas och användas i Sverige måste den vara godkänd av Kemikalieinspektionen för aktuellt område. Idag förekommer praktiskt taget enbart dikopparoxid som verksam biocid i båtbottnfärg. Olika biocidfärger är godkända för västkusten och ostkusten. För Bottniska viken och insjöarna finns ingen godkänd biocidfärg.

Kopparföreningar som sådana är giftiga i jonform och vissa koncentrationer men bildar relativt snabbt komplex med andra ämnen i omgivningen eller utfällningar och biotillgängligheten reduceras avsevärt. Samtidigt är koppar ett essentiellt näringsämne som de flesta organismer inklusive människan inte kan klara sig utan. Koppar har alltid funnits och den giftverkan som koppar kan ha har organismerna lärt sig att hantera genom att utsöndra överskott som tagits upp. Gäller dock inte alla organismer.

Att åsikterna fått en starkare roll det allmänna medvetandet kan bero på ett allmänt minskat intresse för faktakunskaper i samhället, men också på som i fallet med koppar att koppar och kopparföreningars kemi är så komplex att få har tillräckliga kunskaper. Detta har tagits upp inom båtorganisationerna och för att i någon mån bidra till en rimlig hantering av komplexa frågor med många parter inblandade har några principer formulerats till vägledning, t.ex.

- Krav på helhetssyn och balans, så att t.ex. bidrag från skadliga utsläppskällor rangordnas, så att man först åtgärdar de som har störst inverkan,
- Nödvändigheten av att basera diskussioner och slutsatser på forskning och tillförlitliga empiriska undersökningar och att när underlag saknas se till att bristen avhjälpas,
- Konsekvensutredningar görs av tilltänkta beslut, inklusive kostnad-nytta-beräkningar. (Detta är myndigheterna skyldiga att göra enligt förordningen SFS 2007:1244.)
- Vara återhållsam och inte använda starkare medel än nödvändigt (t.ex. Måla mindre).

Det finns många områden inom båtmiljöområdet där vi behöver veta mer, se PM - Kunskapsbehov på båtmiljöområdet (<https://batunionen.se/dokument/pm-om-kunskapsbehov-pa-batmiljoomradet/>). Trots det finns det mycket kunskap att hämta från litteraturen och inte minst internet för den som söker. En bok som särskilt bör nämnas är Lars Landner och Rudolf Reuther: *Metals in the Society and in the Environment. A critical review of Current Knowledge on Fluxes, Speciation, Bioavailability and Risks for Adverse Effects of Copper Chromium, Nickel and Zinc* (utgiven av Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004). Den ger en både bred och djuplodande genomgång av metallerna, deras förekomst, egenskaper och effekter på miljö och organismer. Boken har några år på nacken men faktainnehållet är mycket aktuellt och står sig fortfarande. Boken utgör än idag den kanske viktigaste referensen på området och förtjänar att studeras igen.

En annan genomgång som förtjänar att nämnas är den om kopparhaltiga båtbottnfärgers miljöeffekter som gjordes inom Svenska Kryssarklubben åren 2004 och 2005 under ledning av dåvarande ordföranden marinbiologen Solgerd Björn Rasmussen. Resultaten av undersökningarna verkar ha gått förlorade i en datorkrasch men en broschyr *Fakta om Koppar - I havet och i båtbottnfärger* som sammanfattar resultaten finns kvar och kan erhållas från SXX Västskustkretsens kansli. Sammanfattningsvis visas att koppars miljöeffekter är väl kända och att faran att använda koppar som biocid i båtbottnfärg är liten och att koppar är ett bra antifoulingmedel.

Även i andra sammanhang har koppar viktiga användningsområden. Det betyder att man kan inte bara betrakta koppar som gift och säga att ämnet och dess föreningar ska tas bort för att uppfylla miljömålet Giftfri miljö. Det är alltför kortsiktigt. Man måste också titta på nyttan med koppar och kopparföreningar inom de olika användningsområdena i till exempel båtbottnfärg men samtidigt förhindra onödig spridning i miljön. Som båtägaren kan man t.ex. tillämpa principen Måla mindre som minskar åtgången av antifoulingfärg rejält utan att effekten påverkas negativt. Eller så kan man i områden eller för båtar som det passar för använda någon av de biocidfria metoder som lanserats. Tyvärr har de inte undergått någon systematisk utprovning.

Koppar är ett vanligt ämne och finns i jordskorpan både i gedigen form och som kemiska föreningar och i mineral. Det finns många källor till spridning av kopparföreningar. De naturliga källorna i skog och mark är dominerande i förhållande till de antropocena och nedfallet från luften är betydande. En uppskattning visar att fritidsbåtarnas bidrag endast utgör 1-2 procent.

Nedan följer presentationerna i ordning efter programmet. Efter i vissa fall en kort inledande text är presentatörens bilder inlagda.

Avslutningsvis hölls en paneldiskussion under ledning av Claes Roxbergh (MP) med lång erfarenhet av miljööområdet. Olika frågor riktades till presentatörerna och det kom också inlägg och frågor från deltagarna.

Förekomst av koppar och zink i vatten och sediment, omsättning och spridning
Anders Jönsson, COWI, Solna



Metallers geologiska cykel



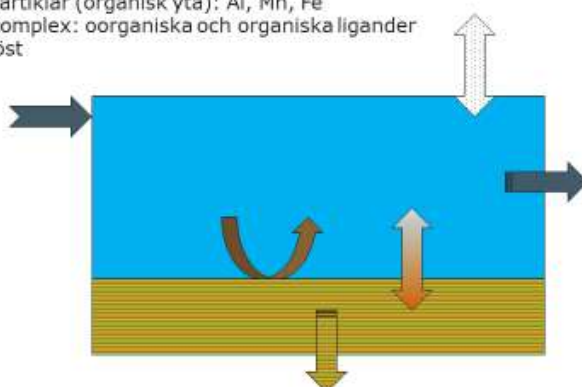
COWI

3

metallers biogeokemiska cykel i vatten

Speciering

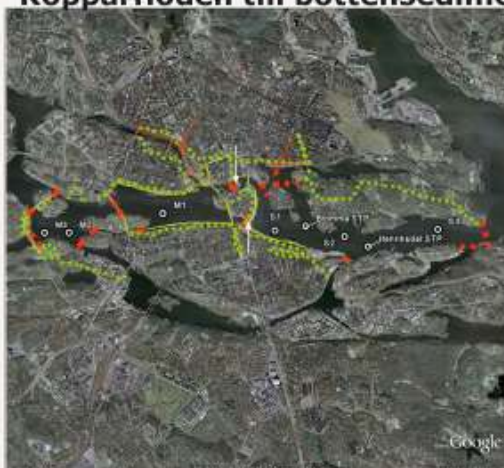
- fast fas
- Partiklar (organisk yta): Al, Mn, Fe
- komplex: oorganiska och organiska ligander
- löst



COWI

4

Kopparflöden till bottensediment i Stockholm



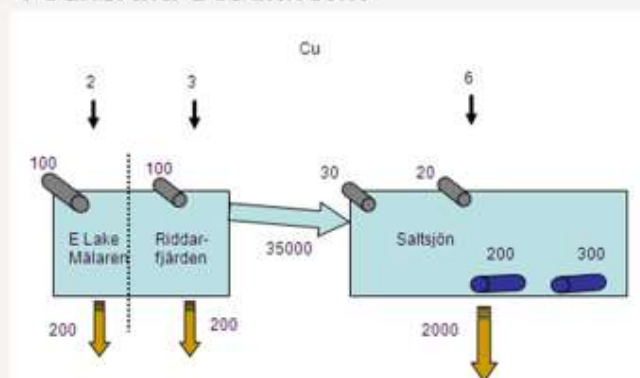
Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in sediments in the city-centre of Stockholm, Sweden.

Jönsson, 2011. IVL-B2013.

COWI

5

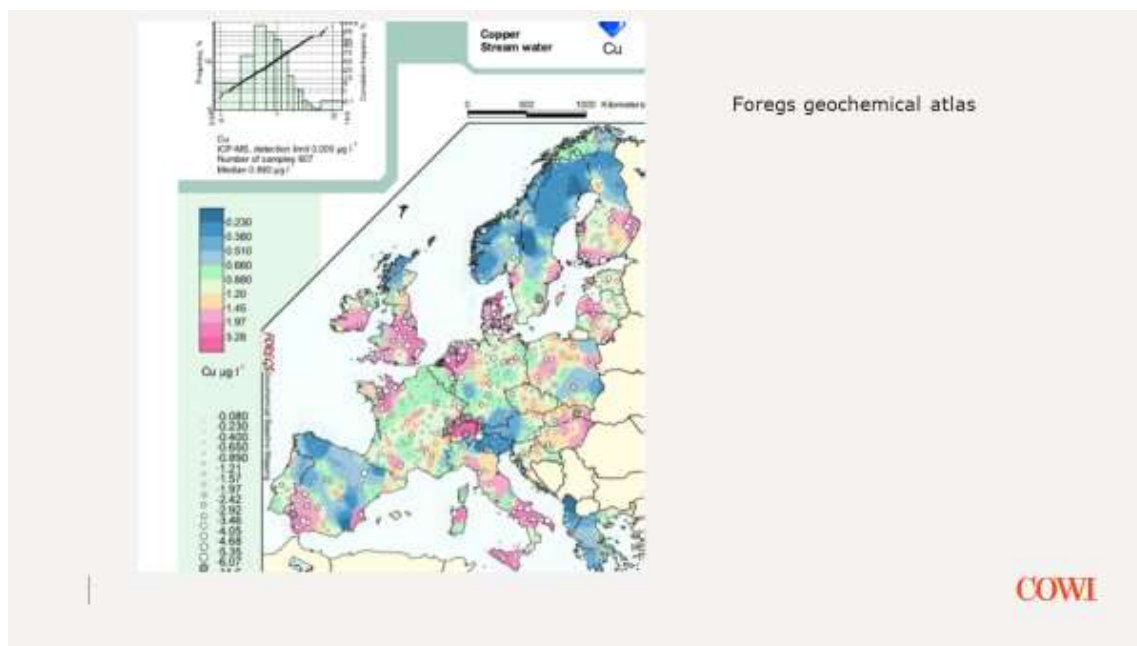
Kopparflöden (kg/år) till bottensediment i centrala Stockholm



Jönsson, 2011. IVL-B2013

COWI

6



7

Biotillgänglig koppar i botten sediment i Stockholm

Table 5. Results from the SEM-AVS analyses: Concentrations of AVS (acid volatile sulphides) in mmol/kg dw and metals (mg/kg dw) in the solid phase of the sediment samples, concentrations of simultaneously extracted metals (SEM) in mmol/kg dw and the ratio of SEM to AVS.

	S1a (mmol/ kg dw)	S1b (mmol/ kg dw)	S2 (mmol/ kg dw)	S3 (mmol/ kg dw)	M1a (mmol/ kg dw)	M1b (mmol/ kg dw)	M2 (mmol/ kg dw)	M3a (mmol/ kg dw)	M3b (mmol/ kg dw)
dw %	18.3		19.1	22.7	22.9		24.9	21.3	
TOC (%C dw)	7.87		6.76	5.87	5.86		5.88	5.5	
AVS	91	110	130	170	100	100	130	150	140
As	21		20	17	12		18	14	
Cd	4.6		4.7	3.1	2.8		4.1	1.5	
Cr	130		126	119	117		118	102	
Cu	377		370	248	223		249	164	
Pb	339		289	226	292		304	199	
Ni	51		54	47	66		74	55	
Zn	607		632	470	540		680	451	
SEM									
Cd	0.024	0.025	0.025	0.015	0.015	0.015	0.022	0.01	0.01
Cr	0.39	0.39	0.39	0.26	0.41	0.41	0.44	0.29	0.31
Fe	199	212	164	241	331	339	322	330	329
Cu	0.76	0.3	0.22	0.6	0.84	0.83	0.41	0.37	0.21
Pb	1.3	1.4	1.1	0.88	1.1	1.1	1.1	0.73	0.66
Mn	1.8	1.9	1.8	2.7	5.1	5	5.9	9.9	9.5
Ni	0.19	0.2	0.19	0.16	0.39	0.39	0.43	0.36	1.7
Zn	6	6.5	6.2	4.2	6.3	6.4	8.2	5	4.7
SEM/AVS	8.664	8.815	8.125	6.135	9.255	9.145	10.602	6.76	7.59
AVS	0.095	0.080	0.063	0.036	0.093	0.091	0.082	0.045	0.054

Jönsson, 2011. IVL-B2013

COWI

8

Metallbudget och källfördelning för Vättern, kartläggning av miljöpåverkan 2010-2012

Mats Tröjbom, Mats Tröjbom Konsult, Norrtälje, och Sara Grolander, Kemakta Konsult, Stockholm

Metaller i Vätterns avrinningsområde

Sara Grolander, Kemakta konsult AB och Mats Tröjbom, Mats Tröjbom konsult AB

Det huvudsakliga syftet med denna studie har varit att kvantifiera de största källorna för en lång rad metaller i Vätterns avrinningsområde och att ta reda på hur metallerna transporteras och var i landskapet de slutligen hamnar. Ett viktigt moment i arbetet har varit att skapa en modell som kopplar ihop en stor mängd information från avrinningsområdet. Det är metallhalter i nederbörd, vattendrag och sjöar i kombination med vattenflöden och nederbördsmängder, tillförsel från punktkällor såsom industrier och kommunala reningsverk, tillförsel från diffusa källor som dagvatten från trafik och tätort, samt landskapsinformation om vattendragens hydrologiska nätverk och sjöars geometrier. Den högupplösta så kallade Metallbalansmodellen har varit ett viktigt redskap vid upprättandet av de källfördelningar som omfattar hela avrinningsområdet kring Vättern, liksom för de budgetar som summerar tillförsel, fastläggning och bortförsel av metaller i enskilda sjöar eller något av de 308 studerade delavrinningsområdena.

Ett av huvudresultaten från modellen är kvantifierade massflöden för ett antal metaller i Vätterns avrinningsområde, samt en beskrivning av källors och sänkors relativa betydelse i olika delavrinningsområden. Modellen ger en bild av hur totalhalter av metallerna uppträder i landskapet utan hänsyn till deras eventuella miljöskadlighet. Resultaten visar också tydligt att mönstren på landskapsnivå skiljer sig markant mellan olika metaller beroende på deras inneboende egenskaper och ursprung.

Tillförseln av koppar till Vätterns avrinningsområdet som helhet domineras av atmosfärisk deposition (59% på markområden och 24 % på sjöytor). Punktkällor och okända källor står tillsammans för 7 % av den totala tillförseln medan trafik står för 10 %. 90 % av all tillförd koppar fastläggs i landskapet antingen i markområden, i sediment eller lokalt i dikeskanter. För enbart sjön Vättern (alltså ej omkringliggande markområden) så ser bilden något annorlunda ut. Den största tillförseln är deposition på sjöytan motsvarande 53 % av den totala tillförseln till sjön, 44 % tillförs via tillrinnande vattendrag och endast 3 % släpps ut direkt i sjön från punktkällor. Av den sammanlagda mängd koppar som tillförs Vättern fastläggs 70 % i bottensedimenten medan 30 % lämnar Vättern via utflödet i Motala ström. För en mindre sjö, tex Munksjön i centrala Jönköping kan källfördelningen se helt annorlunda ut. Punktkällor står här för 56 % av den totalt tillförda mängden koppar, medan 43 % tillförs via vattendrag och endast 1 % härrör från deposition på sjöytan. Detta visar att beroende på vilken vattenförekomst man tittar på kan källfördelningen se mycket olika ut.

Rapporten där alla resultat, underliggande data och beräkningar redovisas finns på Vätternvårdsförbundets hemsida, www.vattern.org, (rapport nr 123).

Frågor? Hör av er till oss på sara@kemakta.se eller mats.trojbom@telia.com

Metaller i Vätterns avrinningsområde

Sara Grolander, Kemakta konsult AB
Mats Tröjbom, Mats Tröjbom konsult AB



1

Syfte: Att utreda källor och sänkor för metaller i Vätterns avrinningsområde och ta fram metallbudgetar.

Uppdragsgivare: Vätternvårdsförbundet

Utförare:

Mats Tröjbom, Mats Tröjbom Konsult AB
Sara Grolander, Kemakta Konsult AB
Lennart Lindeström, Svensk MKB AB, projektledare

Christer Loftenius och Axel Herzog på Golder Associates AB - separat underlag om metaller i dagvatten

VVF Rapport 123

Finansiärer

Askersunds kommun
Försvarets materielverk, FMV
Försvarmakten
Habo kommun
Hjo kommun
Jönköpings Energi AB
Jönköpings kommun
Karlsborgs kommun
Motala kommun
Nammo Varisverken AB
Munksjö Aspa Bruk AB
Munksjö Paper AB
Skaraborgsvatten
Tasman Metals AB
Trafikverket
Vadstena kommun
Vätternvårdsförbundet
Zinkgruvan Mining AB
Ödeshögs kommun



2

Källor



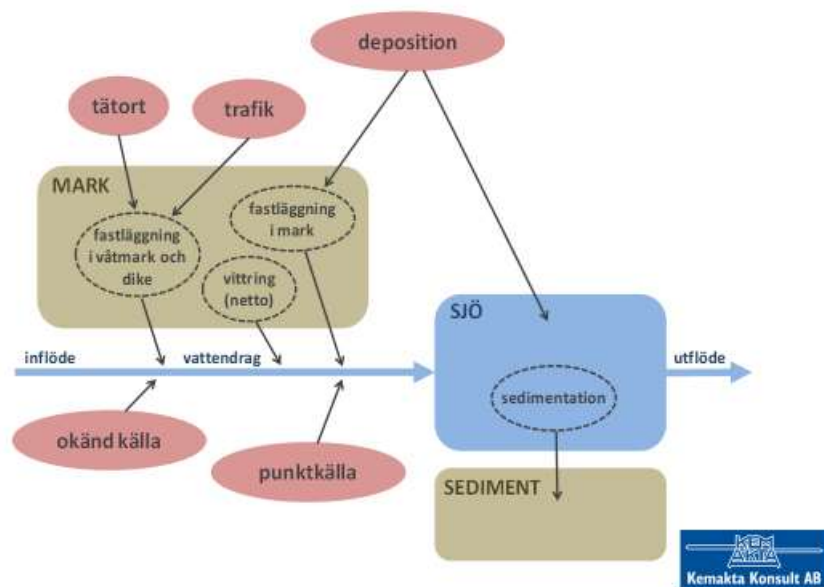
3

Sänkor



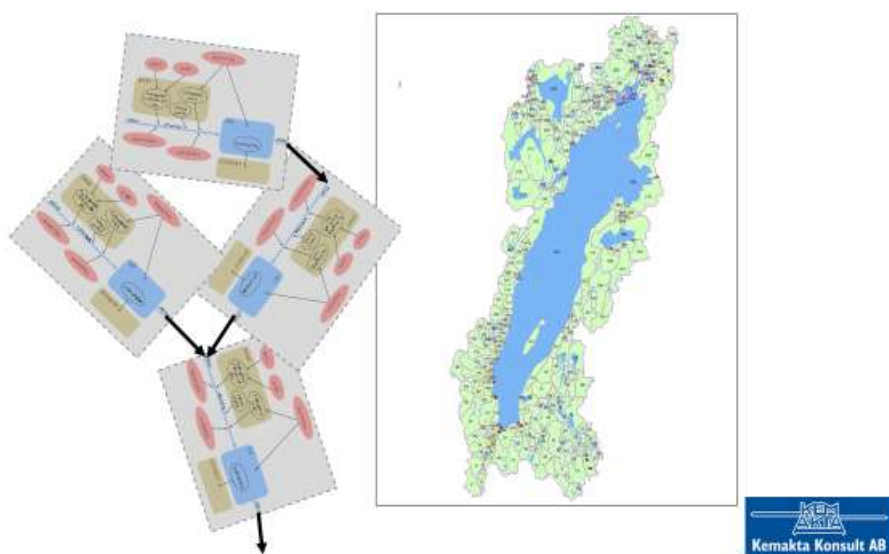
4

Metallbalansmodellen



5

Vätterns avrinningsområde 308 delavrinningsområden



6



Många grundämnen i studien

1 1H 1.008																	18 18Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																				
2 4He 4.003																																																																																																																																																																																																																																																					
3 6Li 6.941	4 9Be 9.012																	19 19K 39.098																																																																																																																																																																																																																																			
5 11Na 22.990	6 12Mg 24.305	7 13Al 26.982	8 14Si 28.086	9 15P 30.974	10 16S 32.06	11 17Cl 35.45	12 18Ar 39.948																	36 36Kr 83.798																																																																																																																																																																																																																													
13 27Al 26.982	14 28Si 28.086	15 29P 30.974	16 30S 32.06	17 31Cl 35.45	18 32Ar 39.948	19 33K 39.098	20 34Ca 40.078	21 35Sc 44.956	22 36Ti 47.88	23 37V 50.942	24 38Cr 51.996	25 39Mn 54.938	26 40Fe 55.845	27 41Co 58.933	28 42Ni 58.693	29 43Cu 63.546	30 44Zn 65.38	31 45Ga 69.723	32 46Ge 72.63	33 47As 74.922	34 48Se 78.96	35 49Br 79.904	36 50Kr 83.798																																																																																																																																																																																																																														
37 85Rb 85.468	38 86Sr 87.62	39 87Y 88.906	40 90Zr 91.224	41 91Nb 92.906	42 92Mo 95.94	43 93Tc 98.906	44 94Ru 101.07	45 95Rh 102.91	46 96Pd 106.42	47 97Ag 107.87	48 98Cd 112.41	49 99In 114.82	50 100Sn 118.71	51 101Sb 121.76	52 102Te 127.6	53 103I 126.91	54 104Xe 131.29	55 105Cs 132.91	56 106Ba 137.33	Lanthanide Series				72 108Hf 178.49	73 109Ta 180.95	74 110W 183.85	75 111Re 186.21	76 112Os 190.23	77 113Ir 192.22	78 114Pt 195.08	79 115Au 196.97	80 116Hg 200.59	81 117Tl 204.38	82 118Pb 207.2	83 119Bi 208.98	84 120Po 209	85 121At 210	86 122Rn 222																																																																																																																																																																																																															
87 137Fr 223	88 138Ra 226	Actinide Series				104 132Rf 261	105 133Db 262	106 134Sg 263	107 135Bh 264	108 136Hs 265	109 137Mt 266	110 138Ds 267	111 139Rg 268	112 140Cn 269	113 141Nh 270	114 142Fl 271	115 143Uu 272	116 144Uu 273	117 145Uu 274	118 146Uu 275	119 147Uu 276	120 148Uu 277	121 149Uu 278	122 150Uu 279	123 151Uu 280	124 152Uu 281	125 153Uu 282	126 154Uu 283	127 155Uu 284	128 156Uu 285	129 157Uu 286	130 158Uu 287	131 159Uu 288	132 160Uu 289	133 161Uu 290	134 162Uu 291	135 163Uu 292	136 164Uu 293	137 165Uu 294	138 166Uu 295	139 167Uu 296	140 168Uu 297	141 169Uu 298	142 170Uu 299	143 171Uu 300	144 172Uu 301	145 173Uu 302	146 174Uu 303	147 175Uu 304	148 176Uu 305	149 177Uu 306	150 178Uu 307	151 179Uu 308	152 180Uu 309	153 181Uu 310	154 182Uu 311	155 183Uu 312	156 184Uu 313	157 185Uu 314	158 186Uu 315	159 187Uu 316	160 188Uu 317	161 189Uu 318	162 190Uu 319	163 191Uu 320	164 192Uu 321	165 193Uu 322	166 194Uu 323	167 195Uu 324	168 196Uu 325	169 197Uu 326	170 198Uu 327	171 199Uu 328	172 200Uu 329	173 201Uu 330	174 202Uu 331	175 203Uu 332	176 204Uu 333	177 205Uu 334	178 206Uu 335	179 207Uu 336	180 208Uu 337	181 209Uu 338	182 210Uu 339	183 211Uu 340	184 212Uu 341	185 213Uu 342	186 214Uu 343	187 215Uu 344	188 216Uu 345	189 217Uu 346	190 218Uu 347	191 219Uu 348	192 220Uu 349	193 221Uu 350	194 222Uu 351	195 223Uu 352	196 224Uu 353	197 225Uu 354	198 226Uu 355	199 227Uu 356	200 228Uu 357	201 229Uu 358	202 230Uu 359	203 231Uu 360	204 232Uu 361	205 233Uu 362	206 234Uu 363	207 235Uu 364	208 236Uu 365	209 237Uu 366	210 238Uu 367	211 239Uu 368	212 240Uu 369	213 241Uu 370	214 242Uu 371	215 243Uu 372	216 244Uu 373	217 245Uu 374	218 246Uu 375	219 247Uu 376	220 248Uu 377	221 249Uu 378	222 250Uu 379	223 251Uu 380	224 252Uu 381	225 253Uu 382	226 254Uu 383	227 255Uu 384	228 256Uu 385	229 257Uu 386	230 258Uu 387	231 259Uu 388	232 260Uu 389	233 261Uu 390	234 262Uu 391	235 263Uu 392	236 264Uu 393	237 265Uu 394	238 266Uu 395	239 267Uu 396	240 268Uu 397	241 269Uu 398	242 270Uu 399	243 271Uu 400	244 272Uu 401	245 273Uu 402	246 274Uu 403	247 275Uu 404	248 276Uu 405	249 277Uu 406	250 278Uu 407	251 279Uu 408	252 280Uu 409	253 281Uu 410	254 282Uu 411	255 283Uu 412	256 284Uu 413	257 285Uu 414	258 286Uu 415	259 287Uu 416	260 288Uu 417	261 289Uu 418	262 290Uu 419	263 291Uu 420	264 292Uu 421	265 293Uu 422	266 294Uu 423	267 295Uu 424	268 296Uu 425	269 297Uu 426	270 298Uu 427	271 299Uu 428	272 300Uu 429	273 301Uu 430	274 302Uu 431	275 303Uu 432	276 304Uu 433	277 305Uu 434	278 306Uu 435	279 307Uu 436	280 308Uu 437	281 309Uu 438	282 310Uu 439	283 311Uu 440	284 312Uu 441	285 313Uu 442	286 314Uu 443	287 315Uu 444	288 316Uu 445	289 317Uu 446	290 318Uu 447	291 319Uu 448	292 320Uu 449	293 321Uu 450	294 322Uu 451	295 323Uu 452	296 324Uu 453	297 325Uu 454	298 326Uu 455	299 327Uu 456	300 328Uu 457	301 329Uu 458	302 330Uu 459	303 331Uu 460	304 332Uu 461	305 333Uu 462	306 334Uu 463	307 335Uu 464	308 336Uu 465	309 337Uu 466	310 338Uu 467	311 339Uu 468	312 340Uu 469	313 341Uu 470	314 342Uu 471	315 343Uu 472	316 344Uu 473	317 345Uu 474	318 346Uu 475	319 347Uu 476	320 348Uu 477	321 349Uu 478	322 350Uu 479	323 351Uu 480	324 352Uu 481	325 353Uu 482	326 354Uu 483	327 355Uu 484	328 356Uu 485	329 357Uu 486	330 358Uu 487	331 359Uu 488	332 360Uu 489	333 361Uu 490	334 362Uu 491	335 363Uu 492	336 364Uu 493	337 365Uu 494	338 366Uu 495	339 367Uu 496	340 368Uu 497	341 369Uu 498	342 370Uu 499	343 371Uu 500

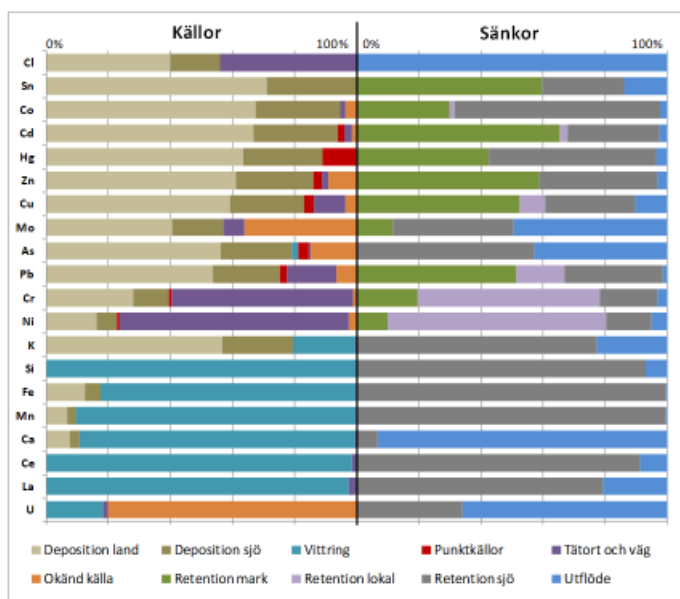
Några viktiga förutsättningar

- Studien utgör en bakgrund till förståelsen av metallernas ursprung och flöden i landskapet, men säger inget om förekomstformer, biotillgänglighet eller toxicitet
- Flödena baseras i regel på totalanalyser av ofiltrerade prover t. ex. deposition och ytvatten, genomsnitt för 2010-2012



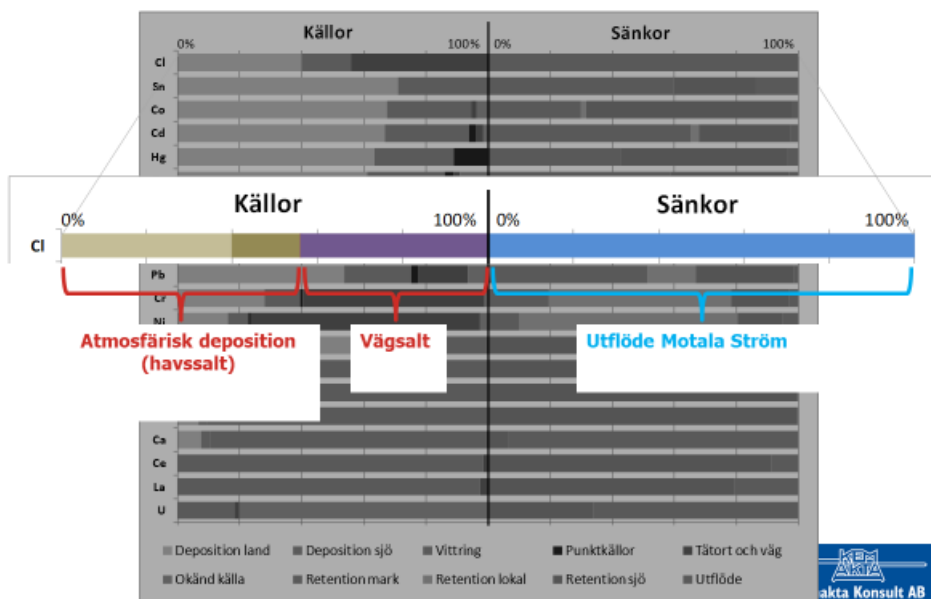
9

Källor och sänkor för hela avrinningsområdet

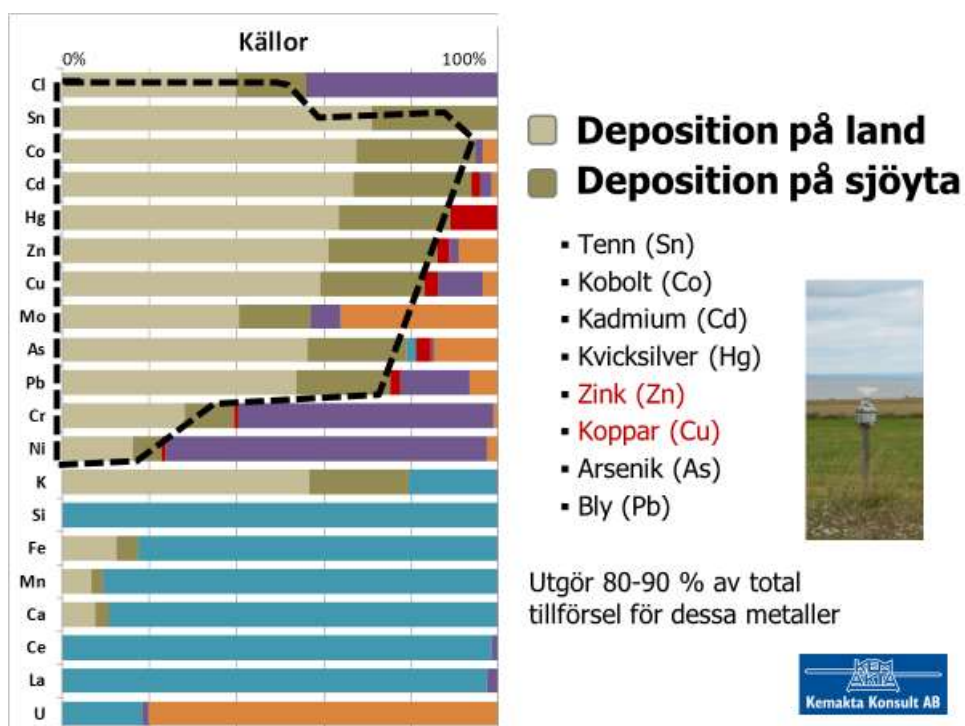


10

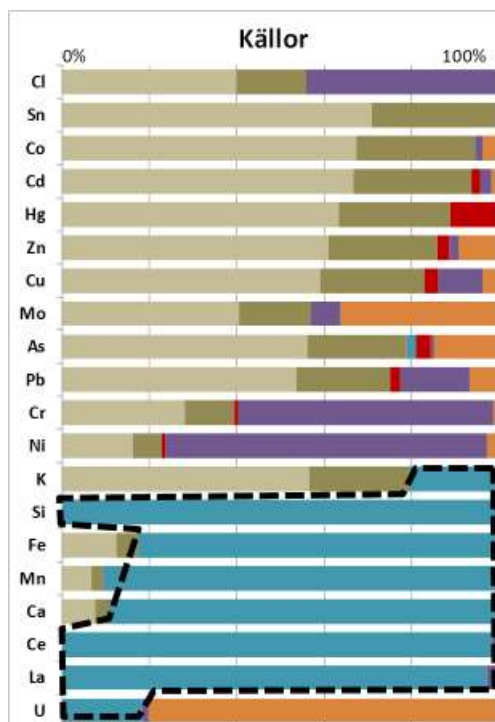
Källor och sänkor för hela avrinningsområdet



11



12



Vittring i jord och berg

- Kisel (Si)
- Järn (Fe)
- Mangan (Mn)
- Kalcium (Ca)
- Cerium (Ce)
- Lantan (La)

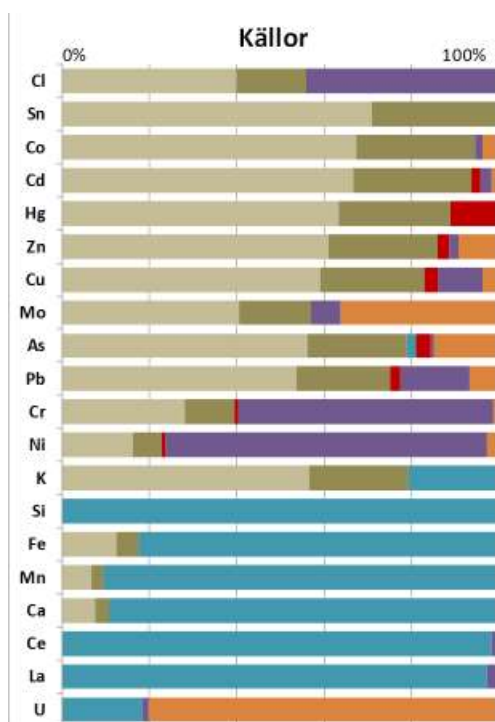
Utgör 80-100 % av total tillförsel



Foto Markinfo/SLU



13



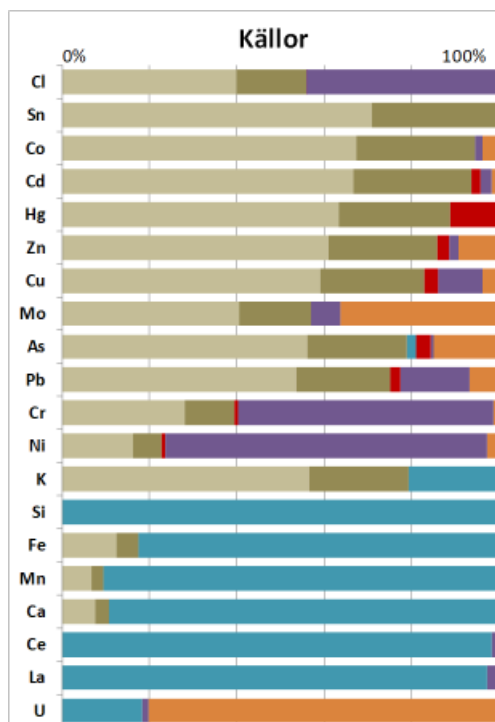
Tätort, väg, trafik

- Nickel (Ni)
- Krom (Cr)
- Bly (Pb)
- **Koppar (Cu)**
- Molybden (Mo)
- Klor (Cl)

För krom och nickel 60-80 % av total tillförsel



14



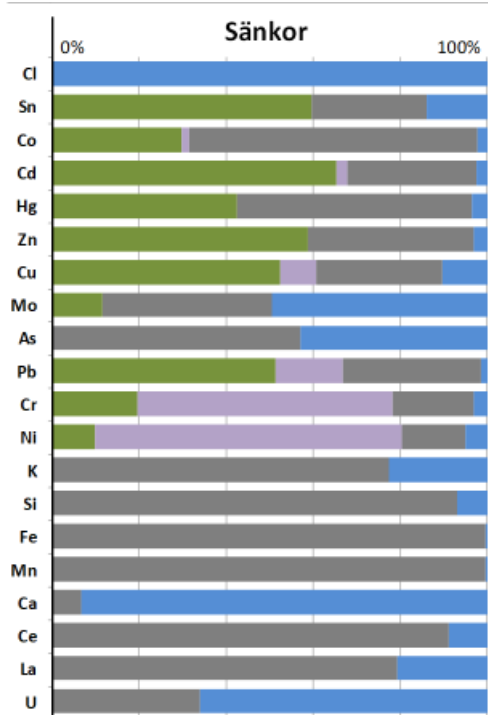
Punktkällor

- Kvicksilver (Hg)
- Arsenik (As)
- Koppar (Cu)
- Zink (Zn)
- Kadmium (Cd)
- Bly (Pb)
- Gruvindustri
- Pappersindustri
- Avloppsreningsverk
- Övrig industri
- Försvarsrelaterade verksamheter (ammunition)



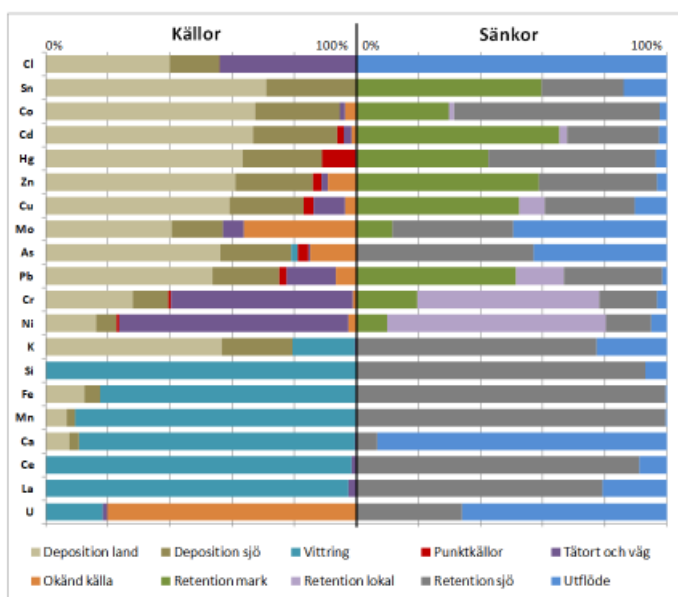
15

- Fastläggning mark
- Fastläggning dike
- Fastläggning sjö
- Utflöde



16

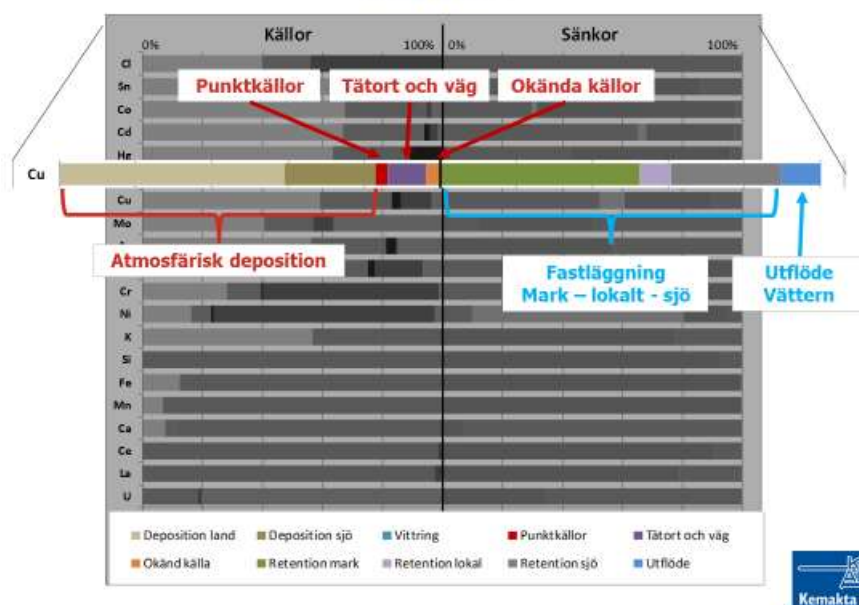
Källor ≠ sänkor



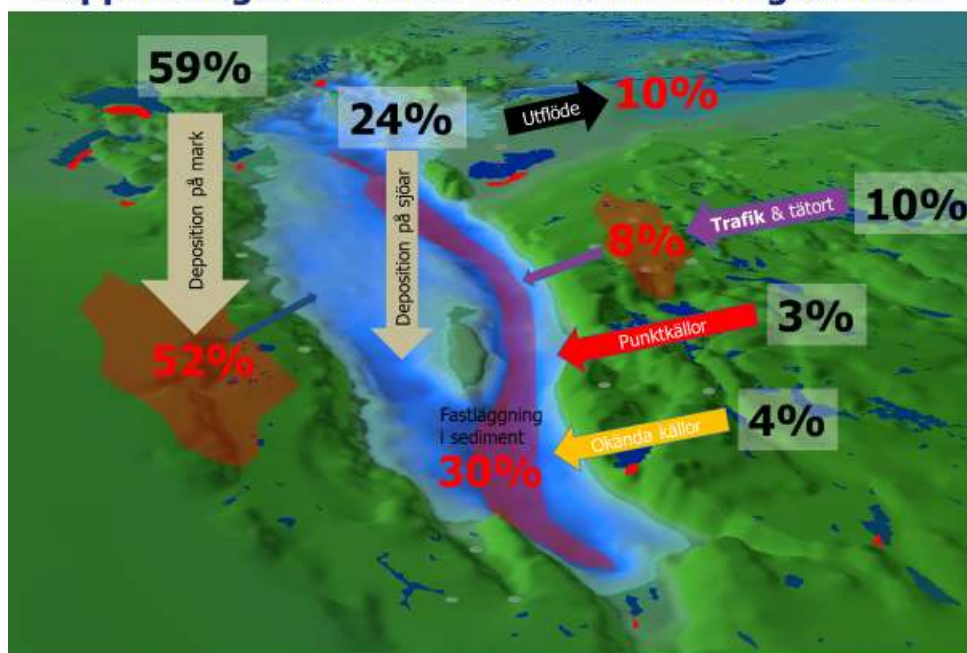
Okända källor

- Cu 4%
- Zn 9%

Koppar

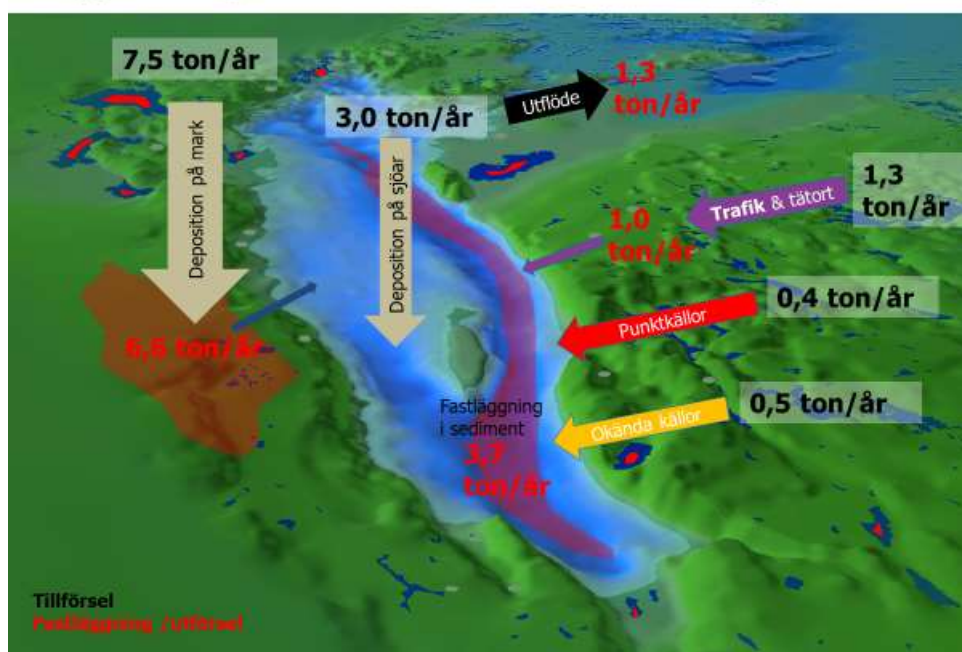


Kopparbudget för Vätterns hela avrinningsområde



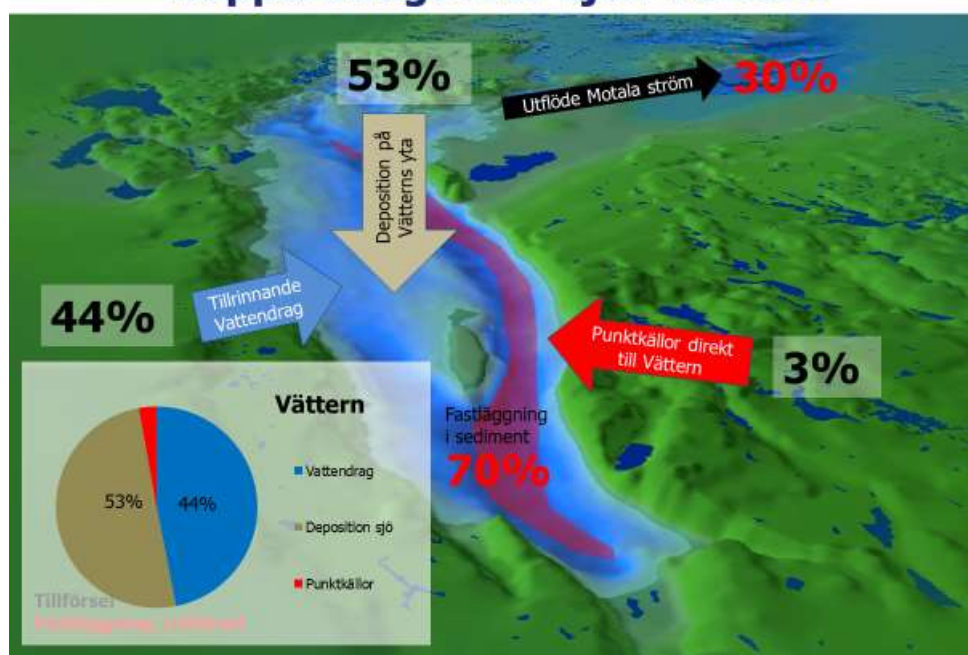
19

Kopparbudget för Vätterns hela avrinningsområde

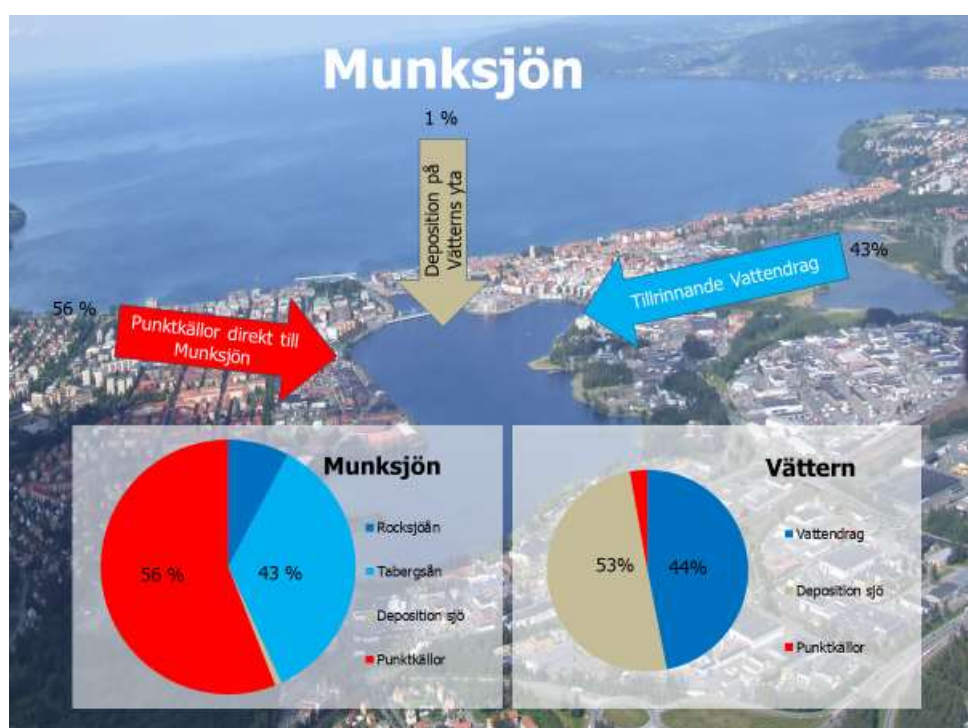


20

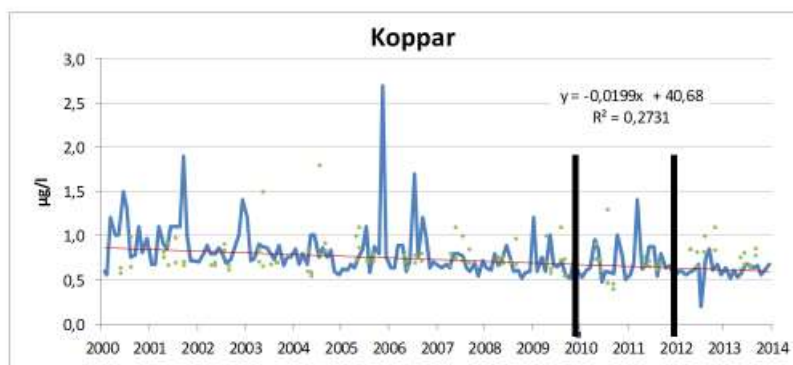
Kopparbudget för sjön Vättern



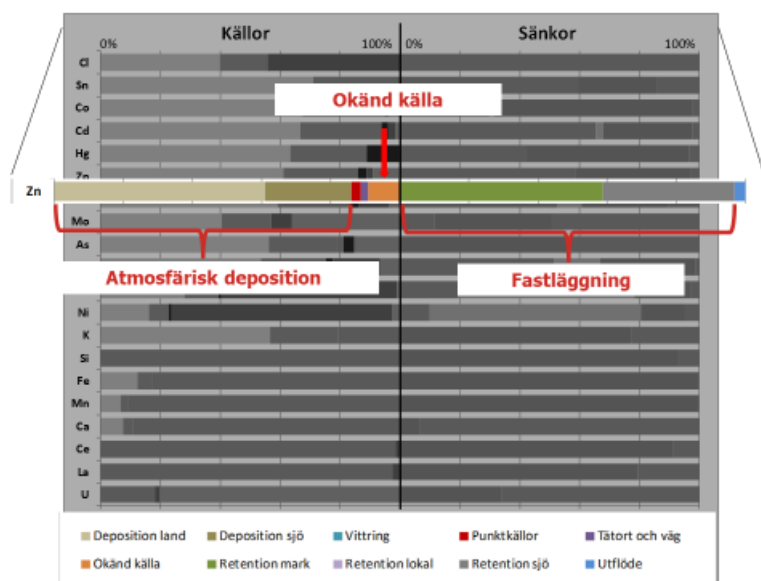
21

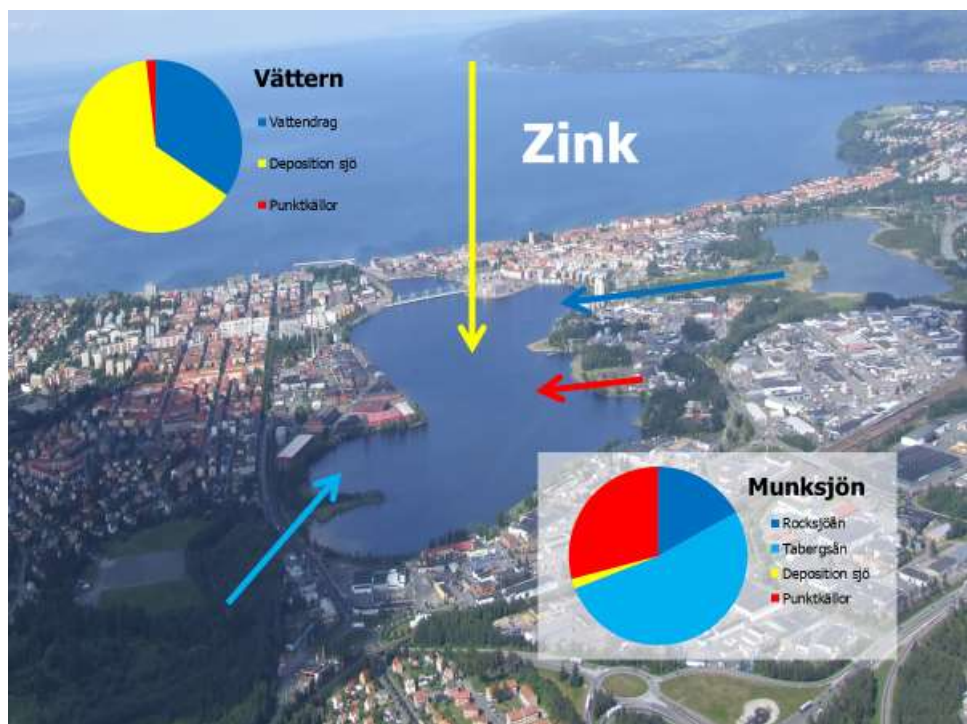


22



Zink





25

Slutsatser koppar och zink

- Till Vätterns avrinningsområde utgör atmosfärisk deposition den största källan för koppar med närmare 83% eller 10,5 ton/år
- En stor del av den koppar som hamnar på land fastläggs i marken (90%), medan resten når vattendrag och sjöar
- I Vättern fastläggs 70% av tillförd koppar i bottensedimenten
- Tillförsel från trafik och tätort (dagvatten) utgör 10% av den totala tillförseln av koppar i landskapet, men merparten av denna (80%) fastläggs innan den når vattendragen
- Punktkällor och okända källor utgör sammanlagt 7% av tillförseln i Vätterns avrinningsområde
- Mönstret för zink är likartat på landskapsnivå, men okända källor (främst gruvavfall) står för en större andel jämfört med koppar
- Systemavgränsningarna är avgörande för de olika källornas relativa betydelse!

26

Veta mer?

- VVF Rapport 123 – www.vattern.org
- sara@kemakta.se



Användning och spridning av koppar i samhället. Olika källors betydelse.

Pia Voutilainen, Scandinavian Copper Development Association, Espoo, Finland

Koppar är en naturlig del av jordskorpan och vår miljö. Metaller förekommer inte bara i jord och bergarter utan också vatten och biosfären samt i växter, djur och människor. Koppar rör sig i naturliga cykler genom miljön. Regn, snö, is, sol och vind leder till erosion av bergarter och jord. Vind och vatten bär med sig koppar till floder, sjöar och hav, där de lagras i sediment eller transporteras vidare. Varje år transporterar en medelstor svensk flod över tio ton koppar till havet genom naturlig nötning och urlakning från berggrund och jord.

Metallrika mineraler bryts ur gruvor och förädlas till metaller som sedan används i mängder av olika varor och tillämpningar i vårt samhälle. En del tillämpningar leder till diffus spridning i miljön, genom nötning eller korrosion som kan frigöra metall. Den metall som frigörs binds dock snabbt igen i mark och sediment där den åter mineraliseras.

Koppar är en essentiell metall, vilket innebär att den är livsnödvändig för människor, djur och växter. För denna typ av metaller har organismer ett eget reglersystem, som gör att upptaget regleras av behovet. För att en metall ska kunna tas upp av organismer så krävs det att den är biotillgänglig. Den metall som är bunden i svårlösliga föreningar är inte biotillgänglig, vilket innebär att den inte kan tas upp av organismer och därmed har liten eller ingen inverkan på miljön. Vattenlevande organismer kan påverkas av för höga halter av metaller i vatten och sediment, om metallen förekommer i biotillgänglig form. Av denna anledning mäts metallhalter kontinuerligt för att säkerställa att dessa är under de nivåer där en effekt kan ses.

Koppar är inte cancerframkallande, mutagen, reproduktionstoxisk, bioackumulerande och inte heller SVHC-ämne (Substance of Very High Concern), eller kandidatämne till SVHC. Koppar ingår inte heller på den så kallade SIN-listan av International Chemicals Secretariat.

Koppar är väl undersökt metall runtom i världen. Lokala utsläpp i Stockholm har studerats, med avseende på deras spridning och risk för miljöpåverkan. På Kungliga Tekniska Högskolan i Stockholm har man studerat vad som händer med koppar som exponeras i utomhusmiljö. Studierna har visat att den största delen av bildade korrosionsprodukter är starkt bundna till metallytorna. Merparten av den metall som frisätts binds snabbt upp till en svårtillgänglig kemisk form av organiskt och oorganiskt material i dagvattnet. Även fasta ytor som tex. trottoarmaterial och betong i dagvattensystemen fungerar som effektiva sänkor för frisatta metaller.

Inga negativa effekter av kopparanvändningen i produkter har konstaterats. Bidrag i form av naturliga bakgrundsemissioner är dominerande och de är även mycket större utsläppskällor än de av produkterna.



Användning och spridning av koppar i samhället – olika källors betydelse

1. februari 2019 Göteborg

1

Koppar och kopparlegeringar

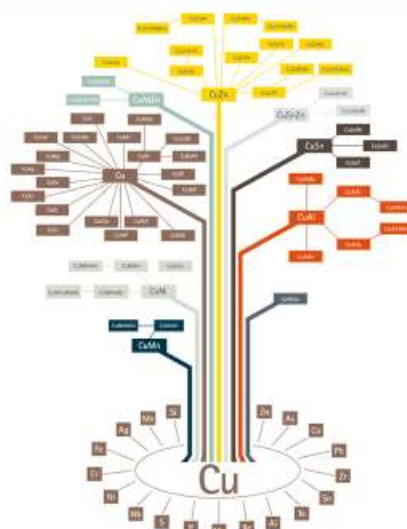
Cu

Koppar och kopparlegeringar är tillåmpliga och skräddarskydda för att tåla

- Kyla och hetta
- Tunga laster
- Korroderande ämnen
- Skurning och nötning
- Vibration
- Svarvning och borrar

Det finns över 400 tekniska kopparlegeringar utvecklade under ett århundrade

Bronsåldern nämndes enligt tennbrons i 5000 år sedan



2

Koppar och kopparlegeringar möjliggör tekniska utvecklingen av samhället

Cu

Egenskaper listade på förra sidan är oersättliga i samhällets utveckling mot hållbar framtid

Koppar och dess legeringar används i:

Elproduktion, transformation och distribution

Värmeväxlings-, kondensations- och avsaltningsanläggningar

Transport av värme, vatten och information

Distribution av gas och vätskor; rör, pumpar, ventiler, kopplingar och kranar

Elektronik och elektriska apparater

Motorer och trafikmedel inklusive el- och hybridbilar

Arkitektoniska lösningar



3

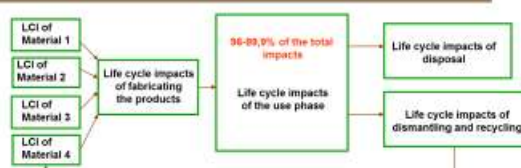
Koppar i kampen mot klimatförändring

Cu

I byggnaders livscykel är det användningsfasen som har största miljöpåverkan

Koppars suveräna värme- och elledningsegenskaper kan ge enorma vinster i användningsfasen av applikationer

Koppar är oersättlig i många applikationer i klimatkampen – luft- och jordvärmepumpar, värmeväxlare, solenergi, vindkraft etc.



1 MW vindturbin
Innehåller 2 ton koppar
och sparar 16 000 ton CO₂

1 MW solceller
innehåller 4 ton koppar
och sparar 12 000 ton CO₂



4

REACH, CLP, WFD, DWD och Giftfri Miljö



Koppar har genomgått en EU miljö- och hälsoriksbedömning, först enligt ESR-direktivet och sedan tillämpad till Reach registreringskrav

-> Inga risker till människan eller miljön av användningen av nuvarande produkter

Koppar är inte cancerframkallande, mutagenisk eller reproduktionstoxisk, inte heller hormonstörande

Enligt CLP-förordningen har massiv koppar inga faromärkningar

Inte SVHC eller på kandidatförteckning, inte på SIN-listan, inte PBT eller vPvB

Inte prioriterad under vattenramdirektivet, inte heller nationellt prioriterad, utfasnings- eller riskminskningsämne

Ingår inte i målsättningar av Regeringens program Giftfri Miljö

Godkänd för dricksvattenanvändning av WHO och EU, nationella typgodkännningar i nordiska länder och 4 medlemsstaters (s.k. 4MS system) godkännande för dricksvattenmaterial

Inom svensk lagstiftning finns det inga begränsningar för koppar vid användning som byggprodukt

5

Koppar är ett SFÅ i Sverige HaV: Målsättningar för olika ämnen



Prioriterade ämnen

- Minska

Farliga prioriterade ämnen

- Elimineras/kraftigt reducera



SFÅ ≠ utfasningsämnen

Särskilda förorenande ämnen ska inte betraktas som "särskilt farliga ämnen".

- Men CMR, PBT och vPvB ämnen kan ingå

Identifieras lokalt (i en eller flera vattenförekomster)

- Om de släpps ut i betydande mängd eller tillförs på annat sätt

6

Koppar - miljöanpassad byggmaterial

Cu

- Riskbedömning accepterad av EU
- Byggvarudeklarationer (BVD3) sedan 2009
- Livscykelanalyser och EPDer tillgängliga
- BREEAM, LEED, BASTA, Miljöbyggnad, Green building (EU), EU Blomman godkänd
- Litet underhåll
- Hållfast: tål sol, hetta, kyla, snö och is
- Brandsäker
- Lång livslängd: tak och fasader århundraden, rörsystem årtionden
- Kan 100 % återvinnas och återanvändas till samma ändamål



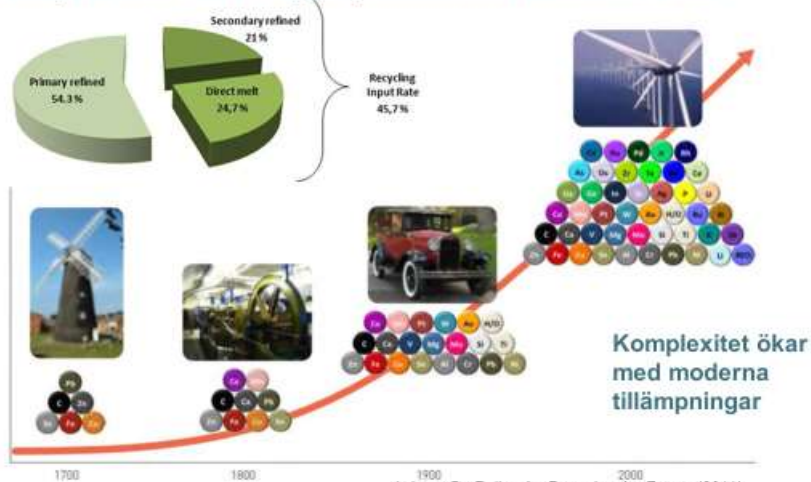
Pori Simhall
Kopparfasad med inbyggd solvärmeutvinning

7

Användning av metaller genom århundraden Koppar kan återvinnas 100 %

Cu

I Europa är över 45% av koppar producerad av återvunnet skrot



Achzet, B., Reller, A.: Powering the Future (2011)
Reuter, M.A., Kojo, I.V.: Challenges of Metal Recycling Materia 2/2012

8

Återvinning och återanvändning

Cu



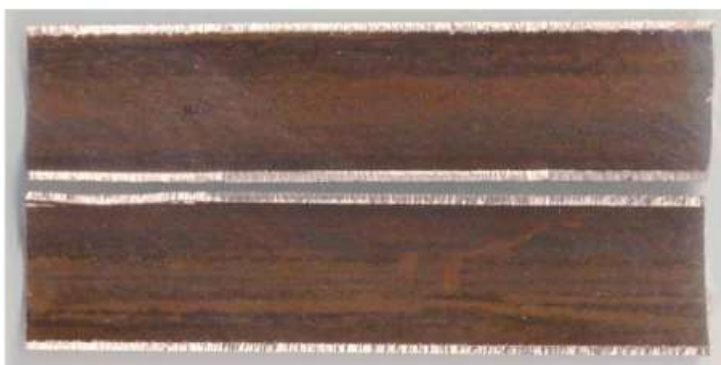
Åbo läns administrationsbyggnad i Åbo, Finland, har klätts om med samma kopparmaterial som användes i den ursprungliga installationen på 1960-talet

9

Kopparrör som har tagits ur bruk i Stockholm efter 60 år i tjänst

Cu

- Livslängd flera årtionden
- Löser ut enbart koppar som är ett livsnödvärdigt näringsämne
- Släpper inga främmande ämnen genom



10

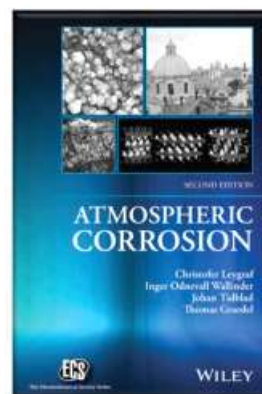
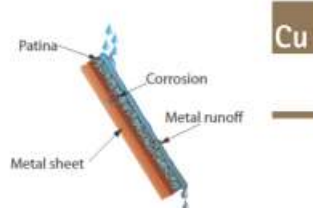
Växelterkan med miljö

Alla byggmaterial växelterkar med omgivningen – korrosion, vittring, föråldring, förruttelse

Byggnader och byggmaterial måste skyddas mot korrosion och förruttelse – oftast med någonting som anses vara miljöfarligt

Metaller bildar själv en skyddande skikt mot korrosion, med svårslösliga föreningar som förekommer som mineraler i naturen

Mycket myter om metallers spridning och miljöfarlighet lever kvar trots att spridning, halter i miljön och effekter har forskats årtionden



11

Immobilisering av kopparjoner gör dem oskadliga till organismer

Det är bra att märka att allt koppar som frigörs, skadar inte naturen direkt. Kopparjoner som löser från metallytan blir snabbt bundna till partiklar, ytor, andra ämnen i dagvatten t.ex. organisk material och kalcium, magnesium och andra mineraler. När koppar blir bunden, är den inte biotillgänglig till organismer och därför inte kan skada naturen. En stor del aldrig når en sådan recipient som skulle bli skadad, koppar fastnar snabbt till exempel på järn eller betong i dagvattenledningar eller rännor. Då formar koppar stabila mineraler, samma som förekommer i naturen.

Koppar kan vara toxisk till vattenlevande organismer i för höga halter som organismer inte kan tåla. Sådana halter finns inte i Sverige, förutom i historiska industri-, varv- och gruvområden



12

Immobilisering av kopparjoner gör dem oskadliga till organismer

Cu

Det är bra att märka att allt koppar som frigörs, skadar inte naturen direkt. Kopparjoner som löser från metallytan blir snabbt bundna till partiklar, ytor, andra ämnen i dagvatten t.ex. organisk material och kalcium, magnesium och andra mineraler. När koppar blir bunden, är den inte biotillgänglig till organismer och därför inte kan skada naturen. En stor del aldrig når en sådan recipient som skulle bli skadad, koppar fastnar snabbt till exempel på järn eller betong i dagvattenledningar eller rännor. Då formar koppar stabila mineraler, samma som förekommer i naturen.

Koppar kan vara toxisk till vattenlevande organismer i för höga halter som organismer inte kan tåla. Sådana halter finns inte i Sverige, förutom i historiska industri-, varv- och gruvområden

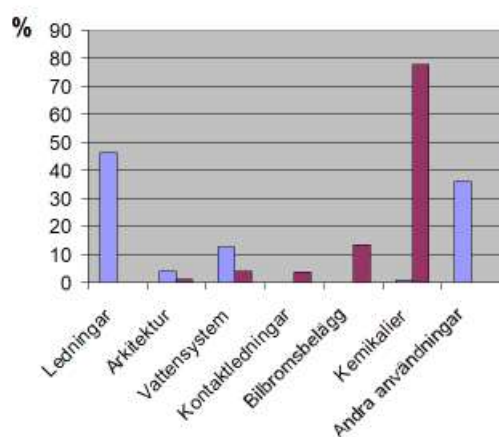


13

Diffus spridning av koppar från produkter i EU Voluntary Risk Assessment Report 2008

Cu

<https://echa.europa.eu/se/copper-voluntary-risk-assessment-reports>



Kemikalier:

- Växtskyddsmedel (67%) (spec. vinodling)
- Foder (23%)
- Gödsel
- Träskyddsmedel
- Målarfärg
- Fyrverkeri

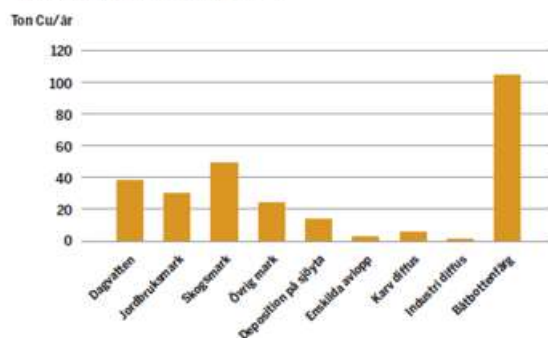
14

SMED-rapport 106 2012; diffusa kopparutsläpp (SCDA har inte verifierat grafiken)

Cu

Emissioner av koppar till mark och luft uppgick år 2012 till totalt 281 ton. Största enskilda källa utgör båtbottnfärger med 104 ton. Läckage från skogsmark, övrig mark och jordbruksmark uppgår till ca 100 ton, dagvatten 38 ton och deposition på sjöyta 14 ton. Enskilda avlopp, kommunala avloppsreningsverk och industri står för en liten del med 2,5 ton, 5,5 ton respektive 1 ton.

Emissioner av koppar i Sverige 2012



15

Mest aktuella artikeln om kopparflöden i Stockholm av erfarna forskare

Cu

RESEARCH AND ANALYSIS

Monitoring Urban Copper Flows in Stockholm, Sweden

Implications of Changes Over Time

Jennie Annoklev, Anna Augustsson, Louise Sörme, and Bo Bergbäck

Keywords:

copper
consumption
diffuse emissions
industrial ecology
substance flow analysis
urban

Supporting information is linked to this article on the jfL website

Summary

In this study a substance flow analysis (SFA) for copper (Cu) was conducted, in which the inflow, stock, and outflow (in the form of diffuse emissions to soil and water) for Stockholm were estimated for 2013 and compared with a previous study from 1995, hence allowing a discussion on changes over time. A large number of applications containing Cu were analyzed (including power cables, copper alloys, heavy electrical equipment, tap water systems, roofs, cars, various consumer electronics, wood preservatives, and contact cables for the railroad). The results show that the inflow of Cu to Stockholm has increased between 1995 and 2013, both in total and per person, mainly as the result of an increase in heavy electrical equipment, power cables, and cars. The stock remains relatively unchanged, whereas the outflow has increased. For the outflow, the emission increase from brake linings is of greatest quantitative importance, with an estimated 5.8 tonnes annual emission of Cu to the environment of Stockholm in 2013 compared to 3.9 tonnes in 1995. Given that increasing inflows of limited resources drive the global demand, continuous monitoring of flows through society and management of outflow routes are crucial, including improvement of national legislation and regional environmental plans as well as efforts to increase resource-use efficiency and recycling.

16

Koppar i produkter i bruk i Stockholm

Cu

Table 2 Table 2 Cu stock in 1995 and 2013 in Stockholm, Sweden (tonnes of Cu) and stock per person (kg of Cu/person), sorted by size

Application	Stock (tonne of Cu)		Stock (kg of Cu/person)	
	1995 ^a	2013	1995 ^c	2013 ^d
Power cables in infrastructure and buildings	28,000	32,000	39	36
Copper alloys	22,000	15,000	31	17
Heavy electrical equipment	8,400 ^b	17,000	12	19
Tap water system	6,500	7,600	9.1	8.5
Telephone cables	4,200	120	5.9	<1.0
Roofs, walls	4,200	4,200	5.9	4.7
Cars	3,100	4,800	4.4	5.3
Large consumer electronics	2,700	2,800	3.8	3.1
Electronics, TVs, VCRs, PCs	970	1,200	1.4	1.3
Wood preservative	570	710	<1.0	<1.0
Telephone stations	500	74	<1.0	<1.0
Electrical grounding	430	1,100	<1.0	1.2
Contact cables Swedish Rail	200	410	<1.0	<1.0
Total	82,000 ^b	87,000	110	100

Note: The stock per person is calculated from the point estimates in the left-hand columns.

^aSörme and colleagues (2001a).

^bOriginal amount has been adjusted; see the Supporting Information on the Web.

^cBased on a population of 710,000.

^dBased on a population of 900,000.

Cu = copper; TVs = televisions; VCRs = video cassette recorders; PCs = personal computers; kg = kilograms.

17

Diffusa utsläpp

Cu

Table 4 Calculated emissions from Cu goods (kg/yr) as well as receivers, Stockholm 1995 and 2013

Application	Emission (kg/yr)		Initial receiver ^b
	1995 ^a	2013	
Heavy electrical equipment	Negligible	Negligible	—
Power cables in infrastructure and buildings	Negligible	Negligible	—
Copper alloys	Potential	Potential	W/WTP
Tap water system	4,300	3,500	W/WTP
Telephone cables	Negligible	Negligible	—
Roofs	1,200	1,200	SW
Cars (not including brake linings and tires)	Potential	Potential	SW
Large consumer electronics	Negligible	Negligible	—
Electronics, TVs, VCRs, PCs	Negligible	Negligible	—
Wood preservative	Potential	Potential	SW/water/soil
Telephone stations	Negligible	Negligible	—
Electrical grounding	470 ^b	1,100	Soil
Contact cables Swedish Rail	1,200	2,000	SW/soil
Antifouling agents for boats	700	1,500	Water/soil
Asphalt wear	400	1,000	SW/soil
Brake linings	3,900	5,800	SW/soil
Tires	200 ^c	0.91	SW/soil
Total	12,000 + ?	16,000 + ?	

^aSörme and colleagues (2001b).

^b40–900 kg/yr in Sörme and colleagues (2001b). Mean value was used here.

^cEmissions overestimated for 1995 due to poor data quality.

Cu = copper; kg/yr = kilograms per year; TVs = televisions; VCRs = video cassette recorders; PCs = personal computers; W/WTP = wastewater treatment plant; SW = stormwater.

18

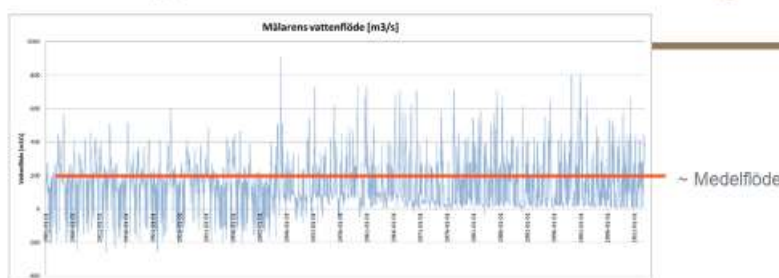
Kopparflöden i Stockholm

Naturliga tillförsel från Mälaren är dominant



19

Hur mycket bidrar kopparutsläpp från tak och rör till kopparhalter i Stockholms vattendrag?



200 m³ flöde per sekund motsvarar 6 307 200 000 m³ per år.

Total kopparavrinning från tak i Stockholm är 600 kg per år. Maximalt 200 kg flöder direkt till vattendrag.

$$200 / 6\,307\,200\,000 \text{ kg/m}^3 = 3,17 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3 = \mathbf{3,17 \times 10^{-5} \mu\text{g/l}}$$

Urlakning från rör = utsläpp från reningsverk är 400 kg per år.

$$400 / 6\,307\,200\,000 \text{ kg/m}^3 = 6,34 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3 = \mathbf{6,34 \times 10^{-5} \mu\text{g/l}}$$

20

"Ett 30-tal fiskarter gör Strömmen till det artrikaste fiskevattnet i Stockholmsregionen. Mest känt är fisket efter havsöring under höst, vinter och vår och lax på sommaren och hösten. Nors, strömming, braxen och abborre finns i stor mängd under lektiden på våren. Abborre, gös och stor gädda fiskas främst under senvintern fram till sommaren."



21

Kopparhalter enl. VISS

Översikt koppar

Koppar i byggprodukter

Elis Bellén, Carina Loh Lindhult



Kopparhalter enl. VISS 2017-09



Figur 1: Vattenförekomster i Sverige där beräkningar gjorts för biotillgänglig halt koppar. Röda markeringar indikerar att gränsvärdet för god status överskrids avseende koppar, gröna markering indikerar att vattendraget har god status och ingen färg (vit) indikerar att data saknas för att göra beräkningar. Data hämtat från Vatteninformationssystem i Sverige (VISSSM), 2017-09.

22

Stockholms avloppsreningsslam



Cu

Vattnets väg: Privatkund Företagskund Skolan Press Aktuellt Om oss Kontakt

- Dricksvatten
- Avloppsvatten
- Restprodukter
 - Biogas
 - Slam
 - Sjö- och vattenvård

Slam

När avloppsvattnet renas avskiljs material i form av slam från vattnet. Varje år bildas 70 000 ton avvattnat slam vid Stockholm Vattens reningsverk. Slammet innehåller mycket näringsämnen som fosfor och kväve men även oönskade miljöfarliga ämnen. Stockholm Vatten har länge arbetat för att slammet ska vara så rent att det kan komma till användning på olika sätt.

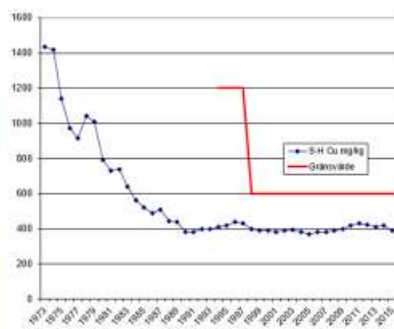


Du kan påverka slammets kvalitet genom att använda miljömärkt produkten.

Krav förbättrar kvaliteten

Allt slam från Stockholm Vattens reningsverk klarar med god marginal lagstiftningens krav för användning på åkermark. För att få så bra kvalitet på slammet som möjligt ställer Stockholm Vatten krav på förbehandling av avloppsvattnet från verksamheter som industrier, biltvättar och tandläkare.

Koppar i Henriksdals slam Cu mg/kg TS



23

Kopparhalter i slam i förhållande till olika gränsvärden

Cu

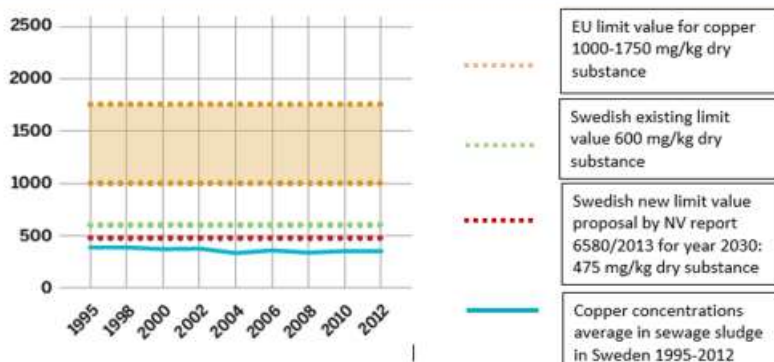
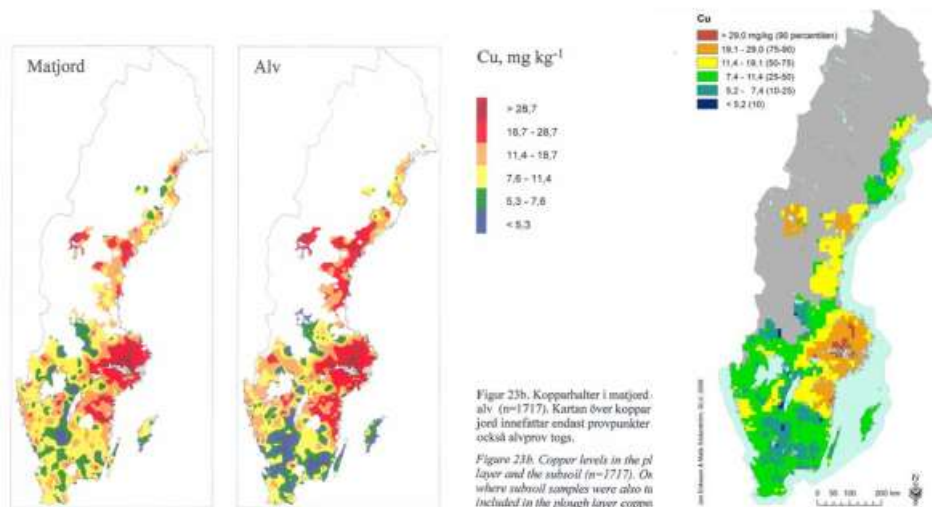


Figure 2. Copper concentration statistics in sewage sludge against EU and Swedish limit values and a proposal for new stricter value for 2030 by the Swedish EPA report 6580/2013 (The Environment Ministry who has ordered the study, has not taken position on the report)

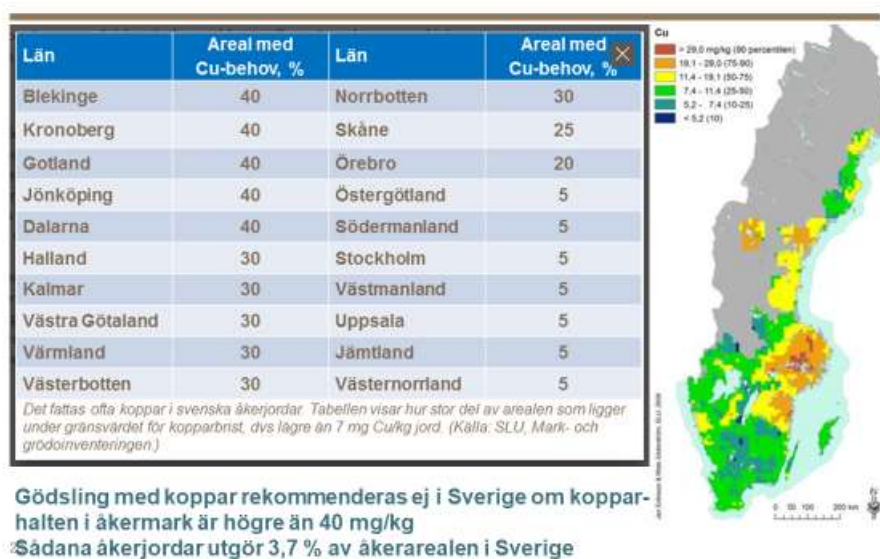
24

Kopparhalter i matjord och alv 1997 och i matjord 2009



25

Åkerarealen med kopparbrist



26

Sura sulfidjordar med hög metallutlösning

Cu



The coastal areas below sea level after the ice had melted

> Littorina sea (saline water, warm climate) >8 000 years ago until today

Organic debris + sulfur + iron + bacteria → FeS, FeS₂ (sulfides)

> > Sulfide-bearing sediments like gyttja / clay / silt / fine sand

Isostatic rebound (land uplift)

> Acid effluent waters (pH 3-4) and high Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, U ...
 > 10 -100 higher metal concentrations than in Finnish streams on average
 > More metals to surface waters than from the entire Finnish industry (AA)

Peter Edén 2013



27

Koppar i gödsel, 1990-talet

Cu

Mineralberikad handelsgödsel 35 ton/år

Stallgödsel 52 ton/år

Slam 28 ton/år

Atmosfäriskt nedfall 15 ton/år

Källa: Landner & Lindeström, Koppar i samhälle och miljö, 1999

Koppar (Cu-HCl)

Koppar är lättast tillgängligt vid pH 5-6. Brist uppstår främst på mull- och sandjordar. Korn, havre och vete är känsliga grödor. Gränsen för brist är 6-8 mg/kg torr jord. Antingen förrådsgödsas enligt tabellen nedan eller bladgödsas årligen. I båda fallen används Coptrac. Även Gramitrel innehåller koppar, se sid 59.

Jordanalysvärde Cu-HCl mg/kg jord	Coptrac	
	Cu kg/ha	Produkt l/ha
<3	10	20
3	10	20
4	7,5	15
5	5	10
6	2,5	5

Vid gödsling med Coptrac i växande gröda får högst 0,5 l/ha användas var 14:e dag.

© Yara Gödslingsråd 2014

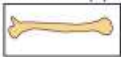
28

Koppar är essentiellt för hälsa

Koppar är en viktig antioxidant
Immunförsvaret behöver koppar



Många viktiga enzymer är beroende av koppar, som medverkar till exempel till:

- Hjärnans funktion 
- Hjärtats och blodkärlens uppbyggnad och elasticitet 
- Benbildning 
- Hudbildning och elasticitet 
- Bildandet av röda blodkroppar
- Muskelbildning 

Ingen bioackumulering –upplagras ej i näringskedjan eller kroppen

29

Tack!

Mer info:

Pia Voutilainen pia.voutilainen@copperalliance.se 070 364 74 66

www.copperalliance.se
www.faktaomkoppar.se



30

Sveriges vatteninformationssystem VISS, statusklassning, övervakning och mätdata

Martin Fransson, VISS support, Länsstyrelsen i Jönköping

VISS - Ett verktyg för att nå bättre vatten

VISS (VattenInformationSystem Sverige) är en databas som har utvecklats av vattenmyndigheterna, länsstyrelserna och Havs och vattenmyndigheten. VISS förvaltas idag av Länsstyrelsen i Jönköping.

I VISS finns klassningar och kartor över alla Sveriges större sjöar, vattendrag, grundvatten och kustvatten. För att alla ska veta vilket vatten som avses och för att tillståndet i ett vatten ska kunna beskrivas och jämföras med andra vatten och över tid är Sveriges större vatten indelade i enheter som kallas [vattenförekomster](#). Vattenförekomster är därför en viktig enhet i VISS. Om du söker på startsidan är det första du får träffa på just vattenförekomster. För dessa vattenförekomster kan du i VISS bl.a. hitta information om:

Statusklassning. Här finner du bland annat en övergripande bedömning av hur vattnet mår (ekologisk status och kemisk status) men även underliggande bedömningar på till exempel fisk och förurning.

Miljökvalitetsnormer. Bestämmelser om kraven på kvaliteten i vattnet. Miljökvalitetsnormer är styrande för myndigheter och kommuner när de tillämpar lagar.

Miljöövervakning. För att ta reda på hur vattnet mår, tas olika prover vid utpekade platser, så kallade övervakningsstationer. VISS är ett metadataregister över Sveriges vattenrelaterade miljöövervakning. Så här finner du den miljöövervakning som sker i nationell och regional regi. VISS innehåller inte uppgifter om mätvärden utan bara data om var och vad som mäts inom olika miljöövervakningsprogram.

Skyddade områden. VISS har register över skyddade områden som ingår i vattenförvaltningsförordningen. VISS är dock inte huvudansvarig för originaluppgifterna utan det ligger på en rad andra myndigheter.

Åtgärder. Föreslagna och genomförda åtgärder för respektive vattenförekomst presenteras. Åtgärderna följer åtgärdskategorierna i [VISS åtgärdsbibliotek](#), som beskriver olika typer av åtgärder inklusive schablonvärden för dessa.

Rapporteringen till EU. Uppgifterna som matas in i VISS används till att rapportera till EU hur Sveriges vatten mår.

Vattenmyndigheternas introduktion. Du kan lära dig mer om vattenförvaltning och hur den bedrivs i Sverige i [Vattenmyndigheternas introduktion till vattenförvaltning](#).

Fiskevattenägarna har tagit fram en [folder](#) som innehåller bra förklaringar av vattenförvaltningen, se från sida 18.

VISS-Hjälp. Mycket av informationen som finns i VISS kan vara svår att förstå om man inte är insatt i vattenförvaltningsarbetet och alla termer som används inom vattenförvaltningen. Därför finns VISS-hjälp som förklarar innehållet i VISS och olika begrepp. På sidan [Lär dig söka i VISS](#) finns information om hur du använder och söker i VISS.

I VISS finns det länkar till relevant sida i VISS-hjälp, dessa hittar du genom att trycka på ?-symbolerna. VISS kan du också trycka på i-symboler för att få förklaringar till begrepp och funktioner direkt i VISS. Se också [Länk till VISS-Hjälp](#).



VattenInformations System Sverige VISS

www.viss.lansstyrelsen.se

Vattenförvaltning

- EG's ramdirektiv för vatten beslutades år 2000
- Helhet - Allt vatten
- Avrinningsområdet i fokus
- Samverkan

Mål:

- God status 2015
- Ingen försämring
- Mildra effekterna av översvämningar och torka





3



4

VISS är ett verktyg för

- Kommuner
- Konsulter
- Myndigheter
- Vattenråd och allmänheten

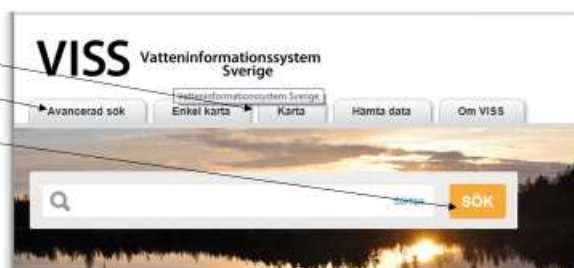
... som arbetar med Vattenförvaltning

Vad innehåller VISS?

- Statusklassning
- Miljökvalitetsnormer
- Miljöövervakning
- Register över skyddade områden
- Länkar till annan vatteninformation
- Områdesstatistik
- Åtgärder, förbättringsbehov och Åtgärds kategorier
- Referensregister
- VISShjälp
- Rapporteringen till EU

Hur söker man i VISS?

- Sök via karta
- Avancerad sök
- SÖK-knappen



Olika kartgalleri att välja på



- Vattenkartan
- Enkla kartan
- Ämnesspecifika kartor

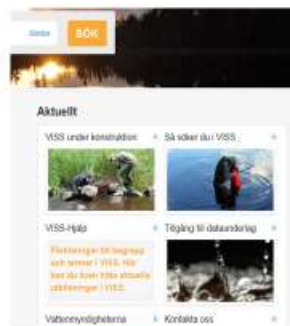
Tillgång till geodata

- Geodata från VISS som shapefiler finns på Länsstyrelsernas geodatakatalog:

[Länk till geodatakatalogen VM ansvarig](#)

<https://ext-geodatakatalog.lansstyrelsen.se/GeodataKatalogen>

- Se under ansvarig organisation Vattenmyndigheterna
- Här finns statusklassningar samt miljökvalitetsnormer 2016-2021
- Länk till WMS-tjänster finns i metadatat
- passa på att söka/utforska övriga Länsstyrelsens geodata
- Geodatakatalogen är nyligen driftsatt så innehållet kommer öka efterhand.
- Manual till katalogen finns här:
<http://ext.lansstyrelsen.se/gm/Sv/Pages/Geodatakatalogen.aspx>



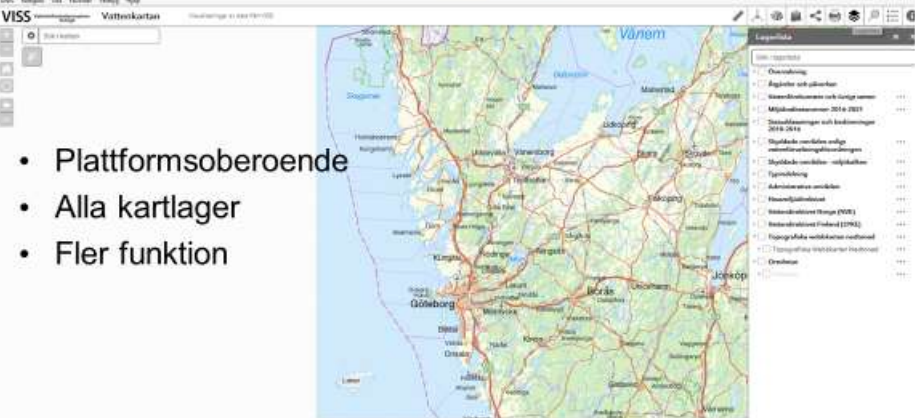
Enkel karta

- Enkel karta – sedan 2014
- Är plattformsoberoende
- Optimerad för mobiler och surfplattor
- Anpassar utseende – ser annorlunda ut på mobilen



VATTENMYNDIGHETERNA

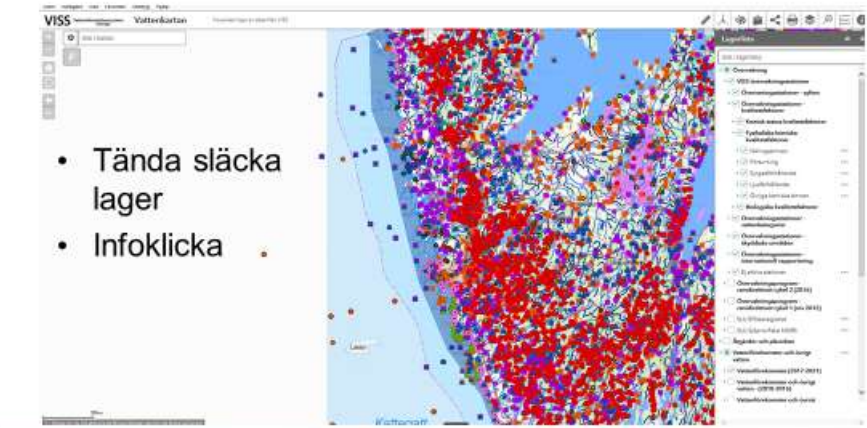
Vattenkartan



- Plattformsberoende
- Alla kartlager
- Fler funktion

VATTENMYNDIGHETERNA

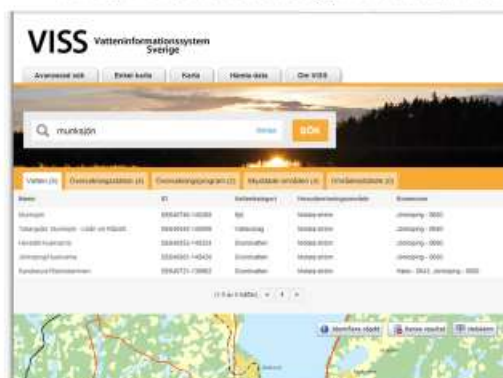
Vattenkartan



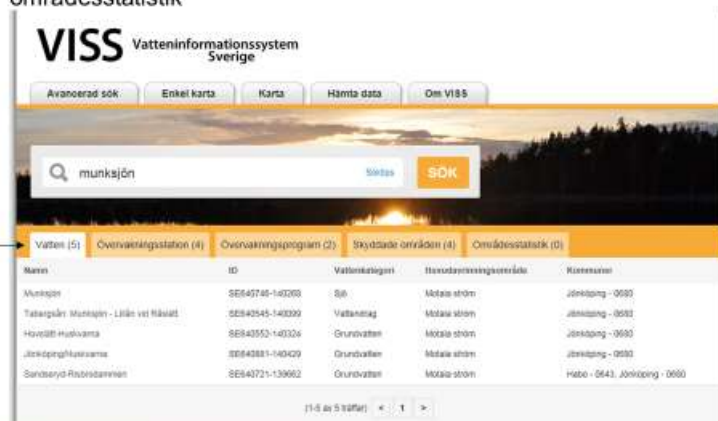
- Tända släcka lager
- Infoklicka

SÖK-knappen

- SÖK-knappen fungerar ungefär som google.
- Sök på vattenförekomst genom att till exempel fylla i vattnets namn.

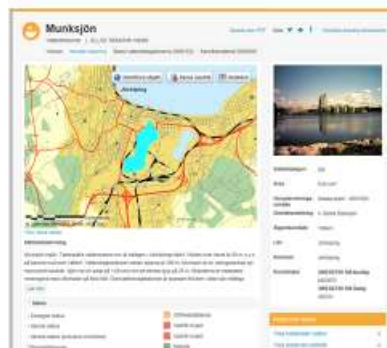


- Nu kan du välja att titta på olika information av sökresultatet: vatten, provtagningsstation, övervakningsprogram, skyddade områden och områdesstatistik



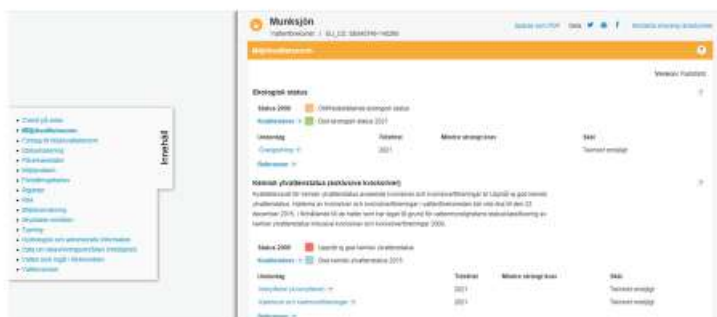
Första delen på ett vatten

- Sidan börjar med en kort sammanfattning.
 - Karta
 - Status
 - Geografisk info
- Klassningar vid olika tider
- Kontakta ansvarig länsstyrelse
- Lämna samrådssynpunkter
- Relaterade länkar



Miljökvalitetsnormer

- Bestämmelser om kraven på kvaliteten i vattnet. MKN är styrande för myndigheter och kommuner när de tillämpar lagar



Statusklassning

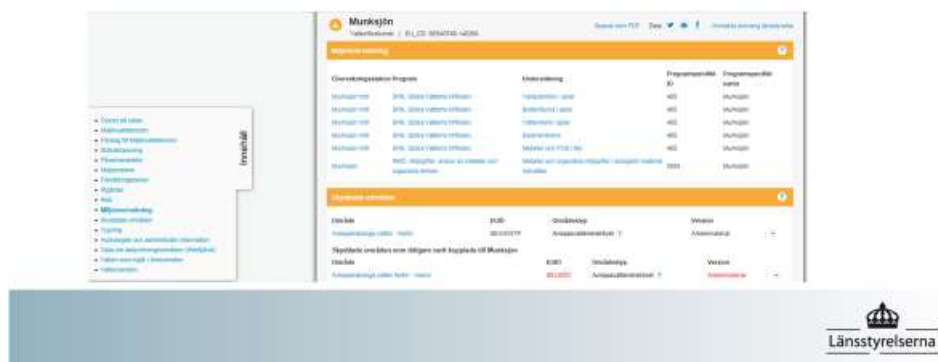
- Bedömning av hur vattnet mår
- Ekologisk status
- Ekologisk potential
- Kemisk status
- Kvantitativ status



17

Miljöövervakning

- Övervakningsprogram
 - Kommunal miljöövervakning (KMÖ)
 - Samordnad recipientkontroll (SRK)
 - Regional miljöövervakning (RMÖ)
 - Nationell miljöövervakning (NMÖ)



18

Övervakningsstation

 Deep Trend Omställningsplan 1 - WBS ID: CE-564811-176762		Egenes namn: TSP   		Lägg till person Formulär omställningsplan 1 - Omställning	
Program	Umsättning	Kvalitetstakt	Personer	Fokuserad	Stärkt
 Program	 Umsättning	 Kvalitetstakt	 Personer	 Fokuserad	 Stärkt
 Program	 Umsättning	 Kvalitetstakt	 Personer	 Fokuserad	 Stärkt
 Program	 Umsättning	 Kvalitetstakt	 Personer	 Fokuserad	 Stärkt
 Program	 Umsättning	 Kvalitetstakt	 Personer	 Fokuserad	 Stärkt
 Program	 Umsättning	 Kvalitetstakt	 Personer	 Fokuserad	 Stärkt

19

Nationella datavärddar

[illegible]

- Alla data som samlas in med hjälp av skattemedel är allmänt tillgängliga.
- Data används och kommer till nytta.
- Alla insamlade data levereras till någon datavärd.
- Alla data är tillgängliga via webben.
- Kvalitetsinformation finns för alla data.

20

Skyddade områden

- Vilka skyddade områden (enligt vattendirektivet) som berör vattnet.
- Exempel på områden:
 - Art- och habitatdirektivet (92/43/EEG)
 - Badplatser (Badvattendirektivet 2006/7/EG den 24 mars 2008)
 - Dricksvattenförekomster - grundvatten (2000/60/EG artikel 7)
 - Dricksvattenförekomster - ytvatten (2000/60/EG artikel 7)



Länsstyrelserna

21

Avancerad sök

- Om du vill göra en detaljerad sökning.
- Om du vill söka på övrigt vatten.



 Länsstyrelserna

22



- Här kan du välja mellan nio olika sökfunktioner uppdelade i fyra kategorier.



23



Områdesstatistik

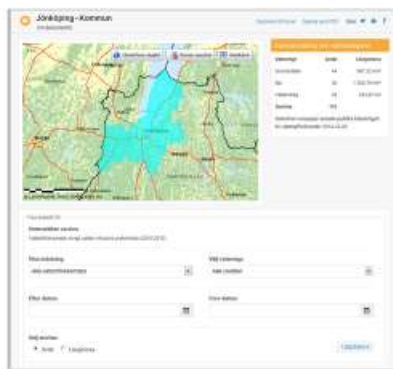
- Välj typ av område
- Skriv in namnet på det du vill söka efter
- Klicka på sök
- Klicka på sökresultatet



24

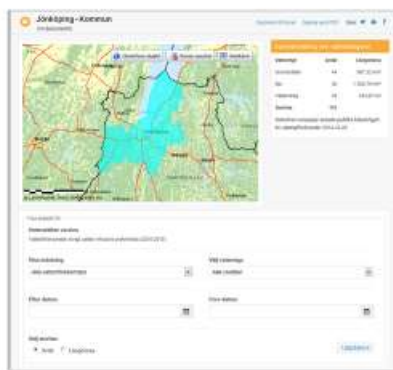
Områdesstatistik

- Sammanfattande information
 - Karta
 - Antal vatten
- Vattenskiptsversion
- Indelning/vattentyp
- Datumfilter
- Antal eller storlek
- Uppdatera



Områdesstatistik

- Sammanfattande information
 - Karta
 - Antal vatten
- Vattenskiptsversion
- Indelning/vattentyp
- Datumfilter
- Antal eller storlek
- Uppdatera



Tack för oss!

viss_support@lansstyrelsen.se



Provtagning i hamnar och havet i Göteborg 2017 och 2018

Per Ivarsson, DGE Mark och Miljö, Göteborg

DGE har utfört provtagningar och analyser i olika marinor runt Göteborg sommaren 2017 och 2018. Avsikten med studierna var att kartlägga om och hur båtbottnfärg förorenar vattenmassan i marinorna.

Sent i augusti 2017 undersöktes förekomsten av koppar och zink i vattnet i marinorna Björlanda Kile, Torslanda Lagun, Fiskebäck och Gottskär. I Torslanda Lagun mättes också TBT (tributyltenn). Den biotillgängliga delen av ämnena mättes under tvåveckor med passiva vattenprovtagare, DGT för koppar och zink samt SPMD för TBT. Som referens togs koppar- och zinkprover vid Stora Rödsjär väster om Fiskebäck.

Passiv provtagning är en etablerad metod för haltbestämning. DGT (diffusive gradients in thin films) provar metaller eller anjoner. SPMD (semipermeable membrane device) provar organiska föreningar. Endast den biotillgängliga fraktionen, dvs. det som organismer kan ta upp, ackumuleras av provtagaren.

Ingen TBT påträffades i vattnet i Torslanda Lagun (halten var under detekteringsgränsen). TBT är förbjudet sedan 1989 på fritidsbåtar och det bryts ner relativt snabbt i vatten. I marinorna har man tidigare funnit TBT i sedimenten där det har en längre halveringstid.

Koppar- och zinkhalterna i marinorna varierande. Inga av kopparhalterna översteg EU:s EQS-värde (Environment Quality Standard) för vatten som är 4 µg/l. Dock var det den biotillgängliga delen som uppmätts i den här studien. Koppar bildar många komplex och andra föreningar men det är bara den fria kopparjonen som kan tas upp av levande organismer. Gränsvärdet för god status i ytvatten i Västerhavet för den biotillgängliga fraktionen är 2,6 µg/l för koppar och 3,4 µg/l för zink (HVMFS 2013:19, sid 180). Detta innebär att kopparhalten i Torslanda Lagun ligger något för högt (3,4 µg/l) men att vattnet i de övriga marinorna kan klassas som god vattenstatus med avseende på koppar. För zink ligger värdena över riktvärdet i Björlanda Kile och Fiskebäck. I Gottskär var både zink- och kopparhalterna betydligt lägre än i övriga marinor. En möjlig förklaring kan vara att där finns inga vinteruppställningsplatser för båtar i närheten. Halterna vid referensen Stora Rödsjär var 0,1 µg/l för koppar och under detekteringsgränsen för zink.

Det fanns ingen korrelation mellan kopparhalten i marinorna och antalet båtar. Om all koppar kommer från båtskroven skulle halten/båt vara ungefär lika. Det varierar en del beroende på storlek och typ av båt (segel resp. motor) men fördelningen är ungefär densamma i alla marinorna. De halter/båt vi får varierar mellan 0,51 och 8,8 ng/båt. Detta är nästan en faktor 20 och det visar att vi måste söka en eller flera andra källor, t.ex. impregnerat virke i förtöjningspålar och bryggor. Dagvatten är en given källa och ju större en marina är desto större uppställningsområde och parkeringsplats har den. Dagvatten i våra städer ligger på en kopparhalt av 10–300 µg/l (Stormtac 2014). Kopparbidraget i avrinningen från denna yta och dagvatten från de mer urbana delarna av staden kan vara betydande. Även trafiken kan vara en stor källa och kopparbidraget (från bilarnas bromsar) är starkt beroende av trafikbelastningen.

Under sommaren 2018 utfördes två provtagningsomgångar (14-28 juni och 12-26 september) i Björlanda Kile och Fiskebäck samt vid Kornhalls färja i Nordre älv. Dessutom mättes dagvatten och regnvatten i Björlanda Kile. Både totalhalt koppar och biotillgänglig halt koppar mättes upp som stickprov respektive med DGT-provtagare (medelhalt under 2 veckor).

Björlanda Kile är en av Europas största småbåtshamnar med platser för 2 400 båtar. På försäsongen ligger totalhalten koppar i hamnbassängen på EU:s EQS-värde för vatten 4 µg/l. Senare på säsongen stiger den något till 5,5 µg/l vilket är högre än EQS-värdet. Den biotillgängliga delen som mätts upp med DGT-provtagarna (1,65 µg/l) ligger dock under gällande riktvärde på 2,6 µg/l.

Applicerar vi BLM-metoden blir mängden biotillgänglig koppar ännu lägre, 0,2-0,4 µg/l. Detta kan närmast beskrivas som spårmängder. BLM-metoden är inte kalibrerad för saltvatten men visar ändå hur den höga halten kalcium och totala mängden organiskt kol (TOC) i vattnet reducerar biotillgängligheten för koppar

I Fiskebäck ligger halterna av biotillgänglig koppar också under riktvärdet. För alla tre mätplatserna noteras att den biotillgängliga halten ökar något från försäsong till eftersäsong. För koppar är halterna 2018 ungefär samma som 2017 medan zinkvärdena ligger högre 2018.

För att avgöra om båtbottnfärgen är den viktigaste källan till kopparhalten i hamnbassängen undersöktes också bidrag från Nordre älv, dagvatten och atmosfäriskt nedfall via regn. Nordre älv visade en halt på 0,2 och 0,6 µg/l biotillgänglig koppar vilket är relativt låg halt men ändå en kraftig ökning från för- till eftersäsong. Nordre älv transporterar ca 300 m³ vatten per sekund, vilket innebär att över 70 kg koppar transporteras ut ur Nordre älv varje vecka.

Regnmätarna visade en biotillgänglig halt på strax över 2 µg/l så bidraget från atmosfäriskt nedfall är betydande med tanke på att det är samma storleksordning som den halt vi funnit i hamnbassängen.

Den verkligt höga halten återfanns dock i dagvattnet. Detta vatten samlas upp från en stor hårdgjord yta, vilken används som båtuppställningsplats på vintern och för bilparkering på sommaren. På försäsongen var halten biotillgänglig (DGT) koppar 97 µg/l och mot slutet av säsongen 186 µg/l. Dagvattnet är den i särklass största källan till koppar även om bidraget från Nordre älv och atmosfäriskt nedfall är betydande. I jämförelse verkar den koppar som löses ut från bottenfärgen på båtarna när de ligger i hamnen vara försumbar.

Koppar undergår snabb omvandling i havsvatten och det är tänkbart att den stora tillförseln av biotillgänglig koppar snabbt omvandlas till svårösliga salter, binder till partiklar och lämnar vattenmassan till sedimenten. Här bildar koppar sulfidsalter som är helt olösliga och inerta. Om all koppar kommer från båtskroven skulle halten/båt vara ungefär lika. Det varierar en del beroende på storlek och typ av båt (segel resp. motor) men fördelningen är ungefär densamma i alla marinorna. De halter per båt vi får varierar mellan 1,7 och 3,5 ng/båt med dubbelt så mycket koppar per båt i Fiskebäck som i Björlanda Kile. Detta är ytterligare ett värde som talar för att det finns viktigare källor till kopparhalten i vattnet.

Biotillgänglig halt av koppar och zink i vatten är ganska lätta att mäta och bör därför användas som den viktigaste kontrollparametern för att utvärdera god vattenstatus och inte totalhalt av koppar som annars är vanlig att mäta. Koppar i båtbottnfärger är en källa till biotillgänglig koppar i marinornas vatten, men andra källor såsom dagvatten och regnvatten är förmodligen än mer betydelsefulla för den totala belastningen. Resultaten tyder på att den största källan till kopparhalten i småbåtshamnar kommer från landavrinning och inte från båtskrovets bottenfärg när de ligger i vattnet. Detta kan dels vara från biltrafiken i hamnen och från slipning / skrapning av båtskrov när de ligger på land. Även koppar från sediment kan bidra men det återstår att undersöka.

Undersökningar av halter koppar och TBT i småbåtshamnar 2017 och 2018

- Man har tidigare undersökt halter av koppar och TBT på båtskrov, marken vid upptagningsplatser och sediment
- Vi ville veta hur mycket som finns i det fria vattnet, runt båtarna



dge.se 1

Provtagningspunkter

- Stora Rödsjär är referensstation
- Björlanda Kile är Europas största småbåtshamn (2 400 båtar)



dge.se 2

Upplägg 2017

Provtagningar utfördes med passiva provtagare under augusti/september 2017. Dessa placerades så centralt i hamnen som möjligt



Exempel Björlanda Kile

Passiva vattenprovtagare



DGT, för metaller (jonform)



SPMD, för organiska ämnen som TBT.

- Ligger i vattnet under 2-4 veckor vilket ger ett bra medelvärde under denna tid
- Efterliknar upptaget hos vattenlevande organismer (växter och djur). Halterna motsvarar därför den del som är biotillgänglig

Resultat 2017

Provplats	Koppar ($\mu\text{g/l}$)	Zink ($\mu\text{g/l}$)	TBT (ng/l)
Björlanda Kile	2,35	3,76	<0,10
Torslanda Lagun	3,40	3,37	<0,065
Fiskebäck	2,54	4,96	-
Gottskär	0,193	0,934	-
St Rödkär	0,108	<1	-

Det biotillgängliga gränsvärdet för god ekologisk status i ytvatten i Västerhavet är 2,6 $\mu\text{g/l}$ för koppar och 3,4 $\mu\text{g/l}$ för zink (HVMFS 2013:19). Alla hamnar förutom Torslanda lagun klarar gränsvärdena.

TBT påträffades inte alls trots att höga halter detekterats i sedimenten.

Halveringstiden i vatten är kort (1-3 veckor) för TBT medan den är mer stabil i sediment



Var kommer kopparn ifrån?

Provplats	Koppar ($\mu\text{g/l}$)	Antal båtar	Halt/båt (ng/l)
Björlanda Kile	2,35	2 400	0,98
Torslanda Lagun	3,4	385	8,8
Fiskebäck	2,54	1 380	1,8
Gottskär	0,193	381	0,51

Dålig korrelation

Kan det finnas en annan viktigare källa till koppar?



Urban miljö?

Landsbygd 0,98 ng/l/båt

Tung industri 8,8 ng/l/båt

Urban miljö 1,8 ng/l/båt

Landsbygd 0,51 ng/l/båt

Trafikmängd	Koppar
Årsmedeldygn	µg/l
<5000	22-30
5000-10000	30-38
10000-15000	38-47
15000-30000	47-72
>30000	72-225



dge.se

7

Andra källor?

Trafikbelastning och kopparhalt i dagvattnet (StormTac 2014)

Trafikmängd	Koppar
Årsmedeldygn	µg/l
<5000	22-30
5000-10000	30-38
10000-15000	38-47
15000-30000	47-72
>30000	72-225

Kopparmängden per år i Göta älv är 35 ton. Halten vid Alelyckan anges till 1 µg/l. (Länsstyrelsen i Västra Götalands län, Rapport 2003:57). Nordre älv 1,2-1,4 µg/l



dge.se

8

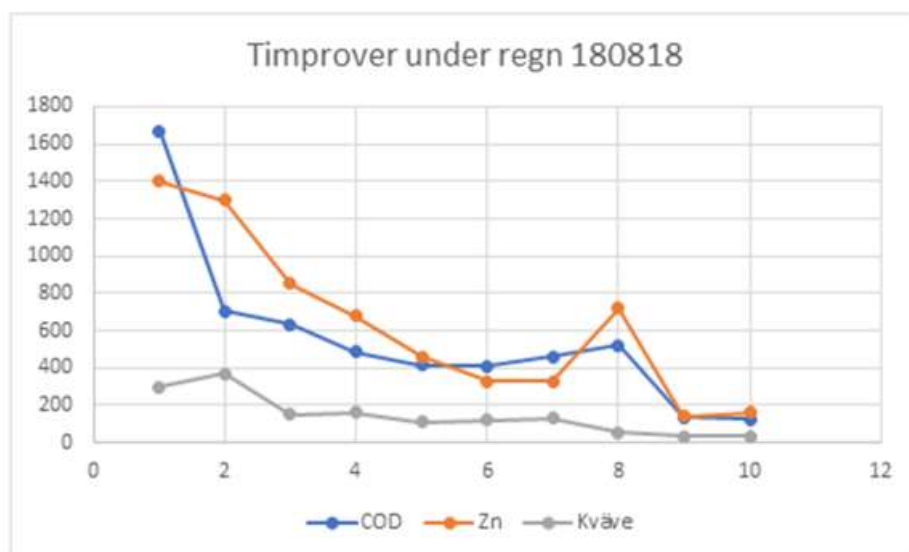
Inför säsongen 2018

- Två perioder, försäsong och eftersäsong
- Stickprover samtidigt med DGT
- Andra källor: dagvatten, Nordre älv och regn
- Analys av DOC, Ca, och pH för att kunna jämföra med BLM-modellen
- Provtagningspunkter: Björlanda kile, Fiskebäck och Kornhalls färja (Nordre älv)

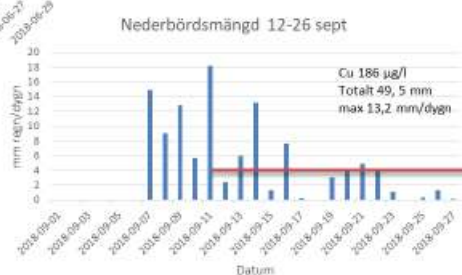
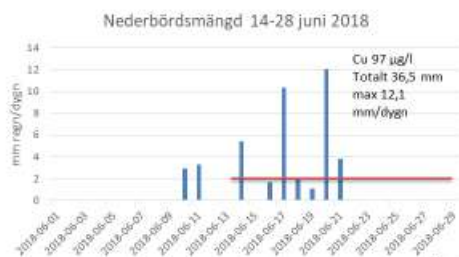
Resultat 2018

- Något högre på eftersäsongen 12-36%
- DGT-värdena är 40-45% av totalhalten.
- Regnmätarna visade en halt på 2,1 respektive 2,2 $\mu\text{g}/\text{l}$

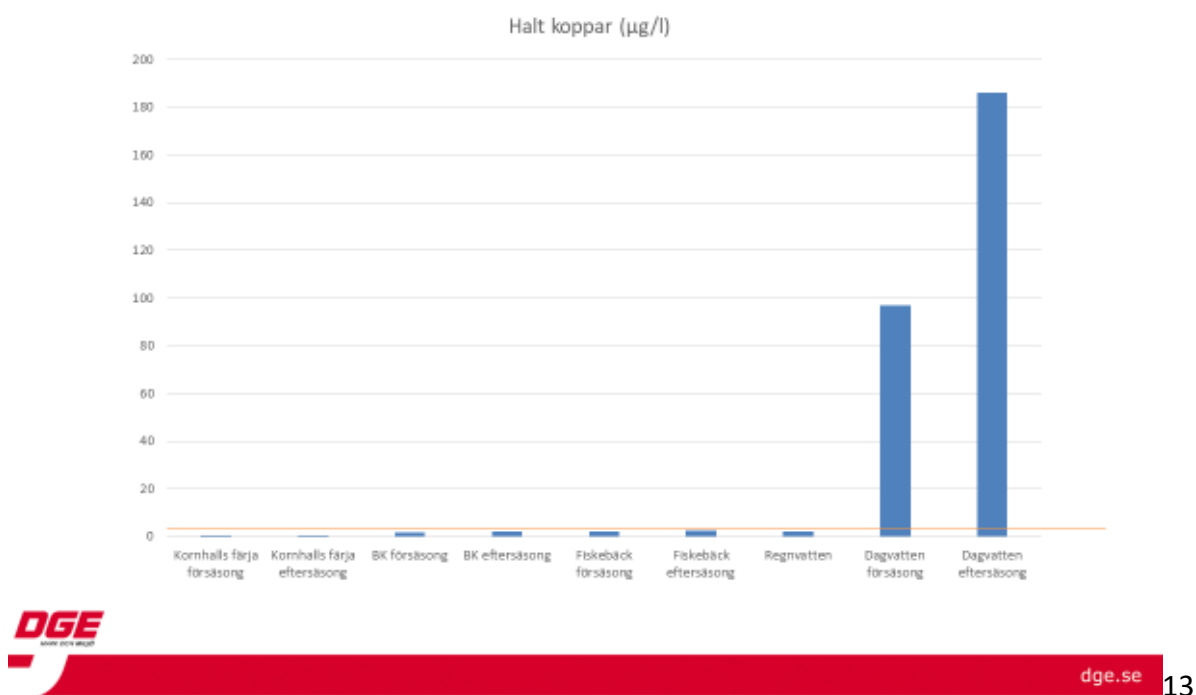




Dagvatten 2018



Resultat 2017/2018



Koppar i vattnet per båt

Provplats	Koppar ($\mu\text{g/l}$)	Antal båtar	Halt/båt (ng/l)
Björlanda Kile	4,0	2 400	1,7
Fiskebäck	4,8	1 380	3,5

Riskvärdering

- Risk=
- toxicitet, giftighet, farlighet * tillgänglighet, sannolikhet

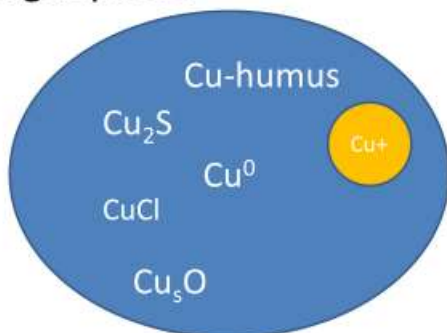


Biotillgänglighet upptag

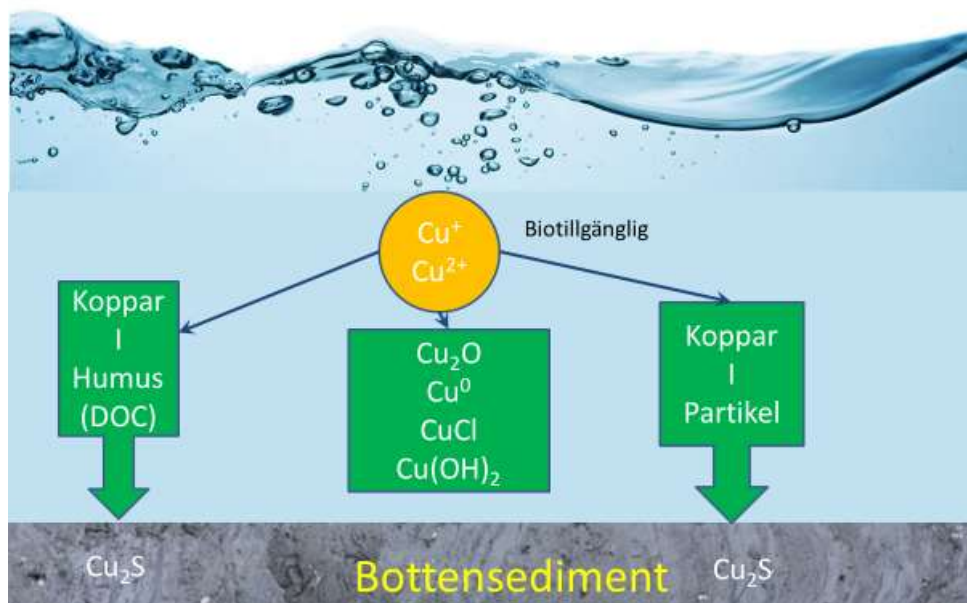
- EU har tagit fram Biotic ligand model (BLM) för att beskriva upptag av koppar i biologiska organismer.
- Modellen bygger på 10 000-tals undersökningar i *sötvatten* och överensstämmer bra med verkligheten.
- De viktigaste parametrarna är kalcium-halt, pH och DOC-halt (löst organiskt kol)
- Kalcium konkurrerar med upptaget, pH och låg DOC ökar tillgängligheten

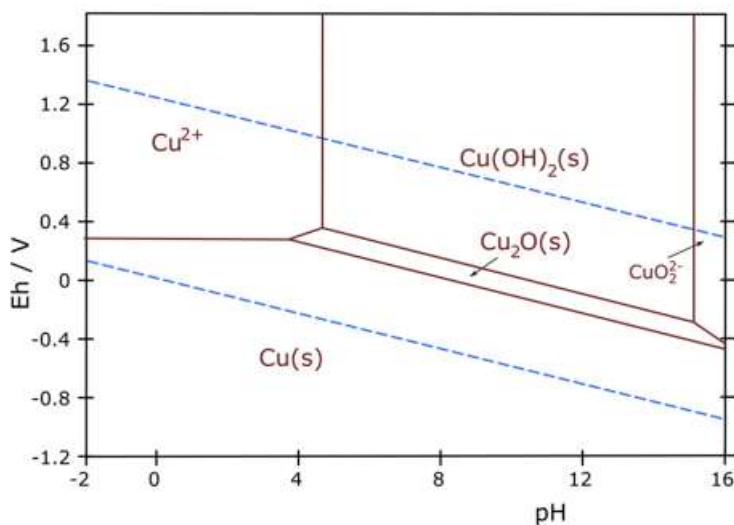
Biotillgänglighet (sannolikhet)

- Endast kopparjonen kan tas upp av vattenlevande organismer (Cu^+ , Cu^{2+})
- Resten är olösliga specier



Båtbottenfärg





Slutsatser

- Biotillgängliga kopparhalter i de undersökta hamnbassängerna är låga, strax under eller strax över gränsvärdet för god ytvattenstatus
- Dagvattnet innehåller mycket höga halter. Förmodligen bidrag från slipning och underhåll på land
- Den högre salthalten i havsvattnet ändrar förmodligen formen hos koppar.
- Bidraget från bottenmålade fritidsbåtar kan vara ett mindre bidrag till biotillgänglig koppar i vattenpelaren

2019?

- Läckage från tryckimpregnerade gröna stolpar i bryggorna.
- Mätning på fler dagvattenbrunnar. Parkering?
- Analyser av uppvirvlat vatten jämfört med stilla. Hur mycket släpper sedimenten när båtarnas propellrar virvlar upp det?
- En fortsättning i Björlanda Kile.
- Mätning av biotillgänglig koppar på olika avstånd från ett båtskrov.



Koppar är både bra och dåligt

Hur mycket koppar behöver vi varje dag?

Det rekommenderade dagliga intaget skiljer sig mellan olika åldersgrupper:

Kön/Grupp/Ålder	Rekommenderat dagligt intag/koppar
Spädbarn 0-6 månader	0,01 milligram
Barn 4-8 år	1 milligram
Kvinnor	0,9 milligram
Män	0,9 milligram
Gravida	1,0 milligram
Ammande	1,3 milligram



Koppar är både bra och dåligt

- **Kopparbrist**
- Brist på koppar är ovanligt och uppstår mest vid vissa tarmsjukdomar. Brist på koppar kan ge anemi, blodbrist, och störd benbildning hos barn, liksom störd hjärnfunktion hos vuxna.
- **Kan man få i sig för mycket koppar?**
- Ett för högt intag av koppar påverkar mag-tarmkanalen akut, vilket kan medföra kräkningar och diarréer. På längre sikt kan ett för högt kopparintag leda till leverskador. Nyfödda är särskilt känsliga för höga kopparhalter då kroppens ämnesomsättning inte är fullt utvecklad. Risken för att bli sjuk av för mycket koppar genom till exempel dricksvattnet är liten.
- Gränsvärdet för dricksvatten är 200 µg/l
- För spolvatten från bottenvätt är det 400 µg/l filtrerat



Koppar i miljön

- ECHA (Europeiska kemikaliemyndigheten) klassar koppar som toxiskt för vattenlevande organismer (H400/410)
- Gränsvärden för koppar i sjöar och vattendrag
EQS (EU) 4µg/l (jmf dricksvatten 200 µg/l)
- Dagvatten, Göteborg och Stockholm 10-40 µg/l
- Spillvatten (Sv Vatten P95): 200 µg/l



Förhållanden i havet

- pH 7-8
- DOC 5 mg/l (högre närmare kusten)
- Kalciumhalt beror på salthalten östkusten 117
Västkusten 292 mg/l
- BLM visar att 5-10% av den totala
kopparhalten är biotillgänglig

•

Koppars uppträdande i saltvatten - komplexbildning och utfällning

Mattias Bäckström, Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö, Örebro universitet



Koppars uppträdande i saltvatten – komplexbildning och utfällning

Mattias Bäckström
mattias.backstrom@oru.se

2019-03-04

1

1



Naturliga vatten - sammansättning

	Havsvatten	Ytvatten	Grundvatten
Na (mg/L)	10 800	35	24
K (mg/L)	392	25	4.8
Mg (mg/L)	1 290	12	32
Ca (mg/L)	411	140	525
Cl (mg/L)	19 400	70	
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	880	10-100	20-200
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	145	120	1
Organiskt	0,1	10	1
pH	8,1	6	7-8
Cu	0,03-1	1-5	

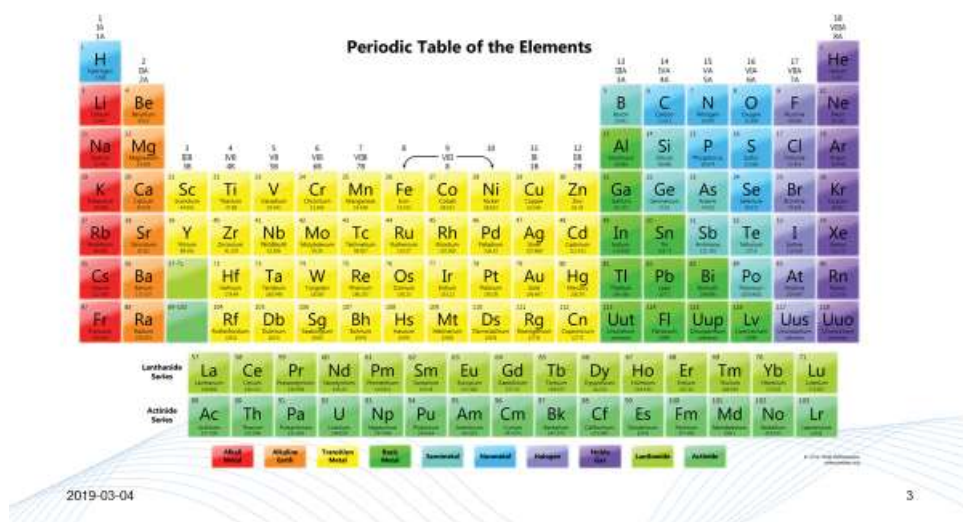
2019-03-04

2

2

Grundämnen

Periodic Table of the Elements



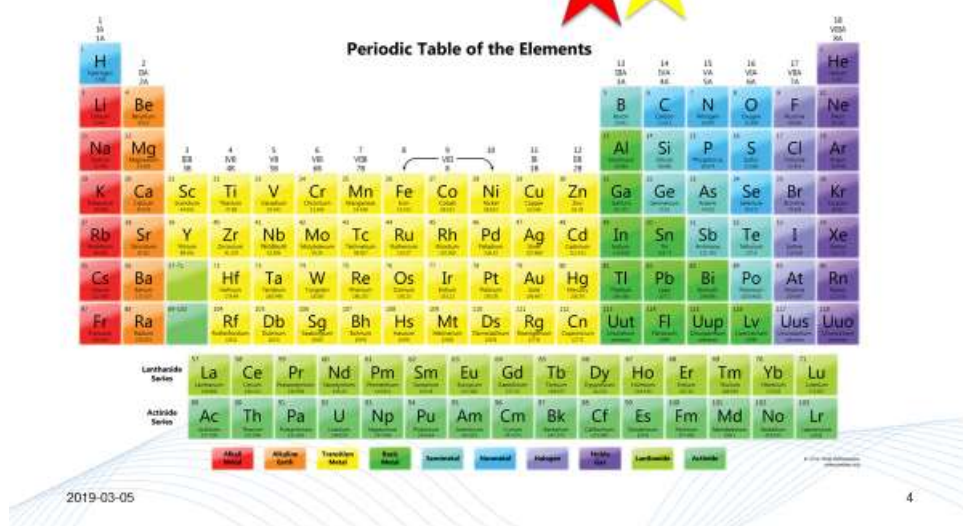
2019-03-04

3

Periodiska systemet 150 år - 2019



Periodic Table of the Elements



2019-03-05

4



Grundämnen, grundläggande information av betydelse

Elektronkonfiguration
Atomradie
Jonradie
Oxidationstal
Jonladdning

2019-03-04

5

5



Elektronkonfiguration

- s-p-d-blocket = grupp nr 1-18
- f-block = grupp nr 3f-16f
- Valenselektroner
- Vanligtvis samma antal som gruppnumret (i p-blocket detsamma som sista siffran i gruppen)
- S (grupp 16) => 6 valenselektroner
- Ni (grupp 10) => 10 valenselektroner
- Ca (grupp 2) => 2 valenselektroner
- Cu (grupp 11) => 11 valenselektroner

2019-03-04

6

6



Elektronkonfiguration II

- Valenselektronkonfiguration
- Ca, $4s^2 \Rightarrow Ca^{2+}$
- Bi, $6s^2 6p^3 \Rightarrow Bi^{5+}$
- Cu, $[Ar] 3d^{10} 4s^1$
- En del element kommer dock inte att förlora samtliga valenselektroner



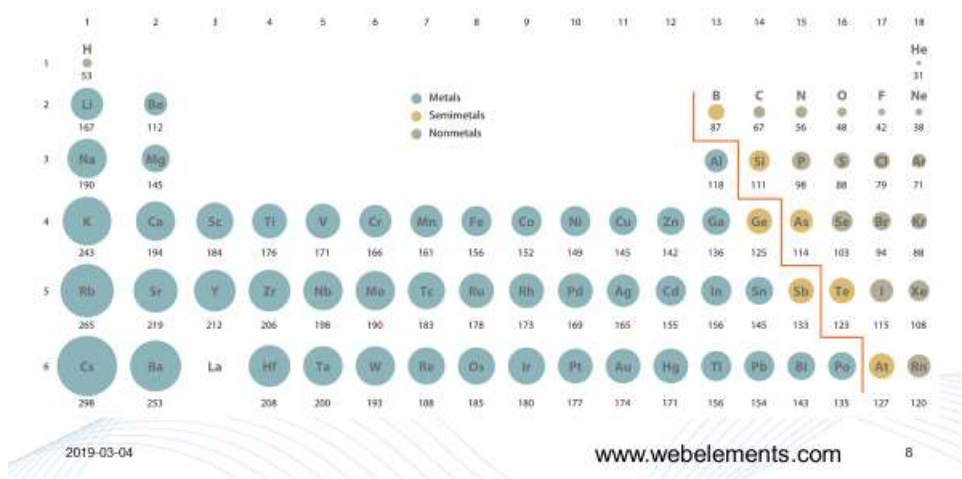
2019-03-04

7

7



Atomradie

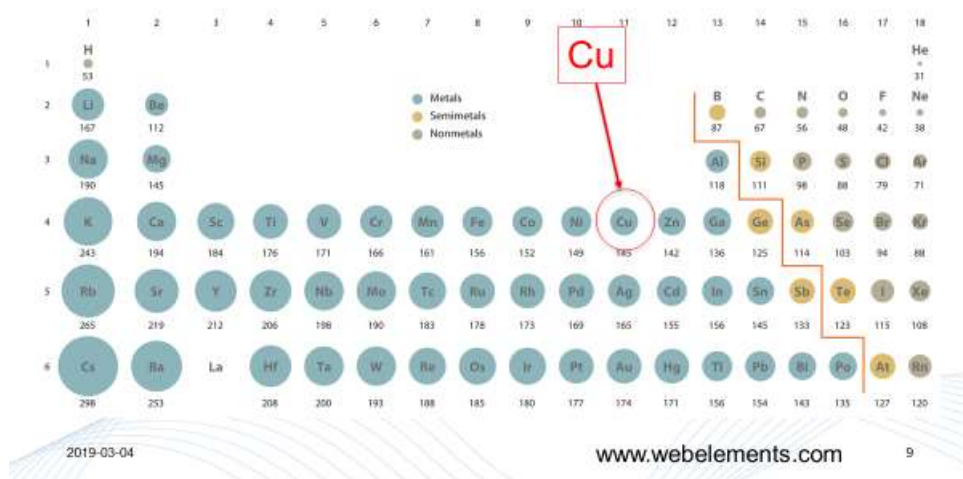


2019-03-04

8

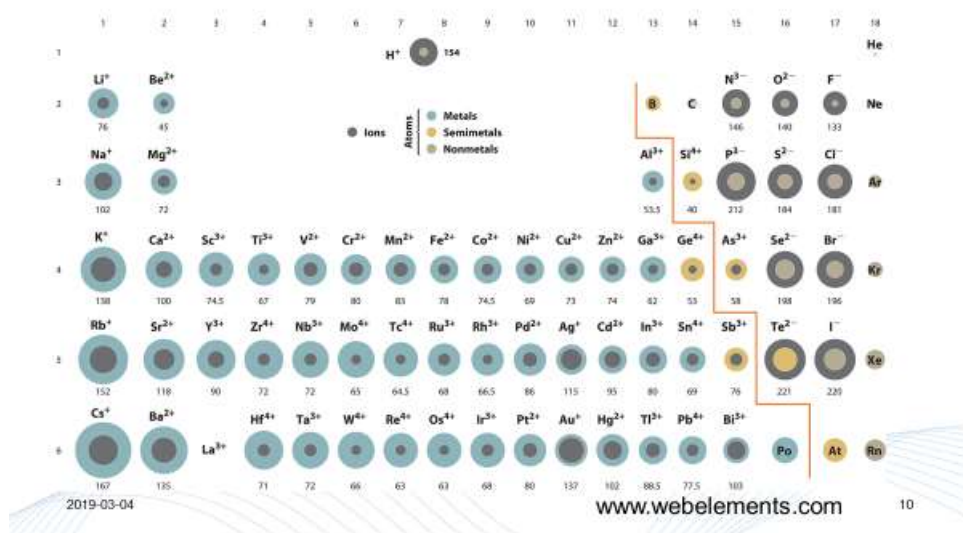
8

Atomradie



9

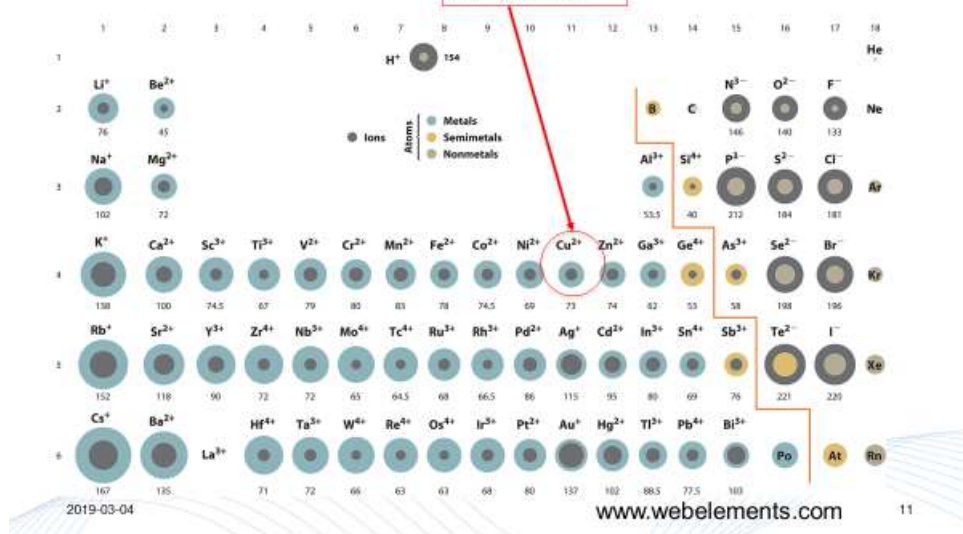
Jonradie



10

Jonradie

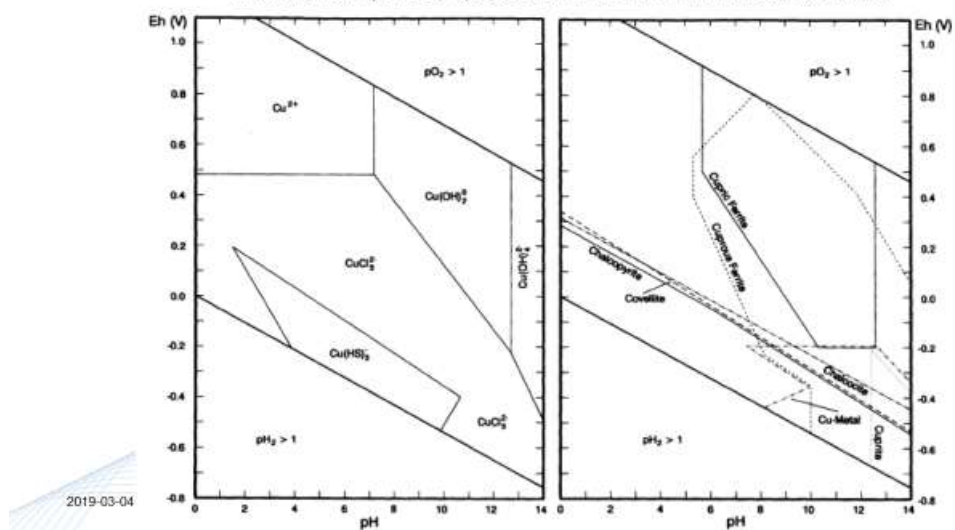
Cu^{2+} dominerar
 Cu^+ existerar



11

Pourbaixdiagram koppar djupt havsvatten

Distribution of aquatic Cu-species and mineral stabilities for seawater at 2°C



12



Aciditet (surhet)

- Aciditeten för M^{2+} ökar när
 - Z ökar
 - Jonradien minskar
- Koppar tämligen liten jon; både Cu(I) och Cu(II) förekommer (Cu(I) dock inte termodynamiskt stabil över något större område)
- Nästan alla metallkationer bildar sex-koordinerade komplex (med H_2O , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} etc); dvs fri koppar (Cu^{2+}) är egentligen $Cu(H_2O)_6^{2+}$

2019-03-04

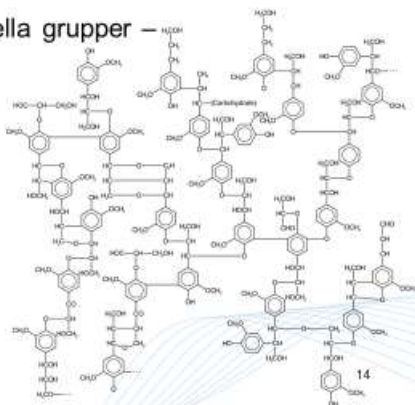
13

13



Naturligt organiskt material

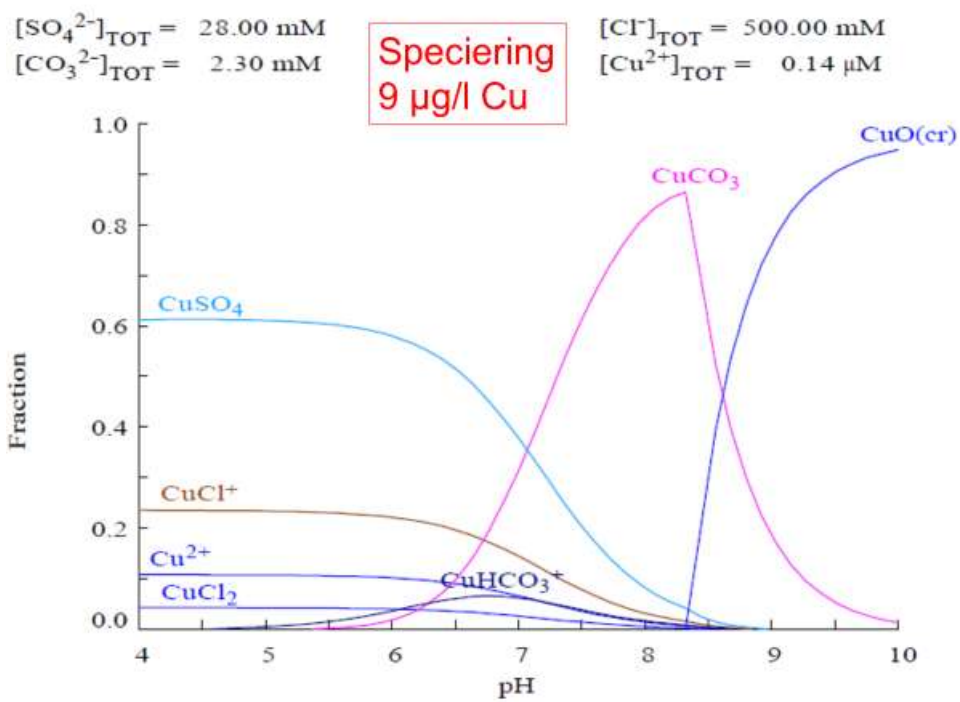
- Löst organiskt material (DOM eller DOC)
- Vanligtvis hög molekylvikt (minst 700 dalton)
- Baserad på lignin och cellulosa etc
- Dåligt definierad struktur med funktionella grupper – såsom OH och $-COOH$
- Hydrofobisk struktur (också!)
- Stark komplexbildningsförmåga
- Mindre strukturer; fulvosyror
- Större strukturer; humussyror (faller ut under pH 2)



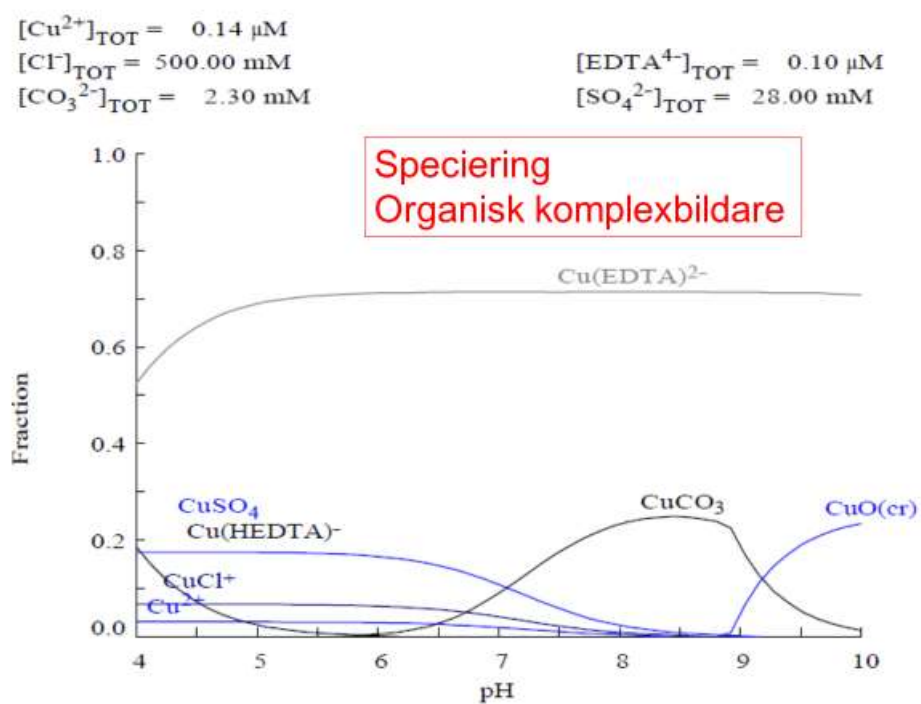
2019-03-04

14

14



15



16



Komplexbunden koppar

Tabell 1. Exempel på koncentrationer av fri Cu^{2+} , total-Cu och L1-ligander (fri och Cu-bunden).

Plats	Fri Cu^{2+} (nM)	Totalt löst Cu (nM)	L1 (nM)
Öppna havet ¹	1.4×10^{-5} – 0.01	0.5–2.2	0.8–2.4
Marin kust ²	0.0001–0.25	4–55	10–33
Marin kust ³	0.001–0.06	3–9	1.5–7
Olika sjöar ⁴	6×10^{-5} – 4×10^{-6}	9–23	20–60

1. Coale och Bruland, 1988; 2. Moffett et al., 1997; 3. Muller, 1999; 4. Xue och Sunda, 1997.

Den fria halten koppar är därmed ofta mycket låg (nästan alltid <1%)

2019-03-04

17

17



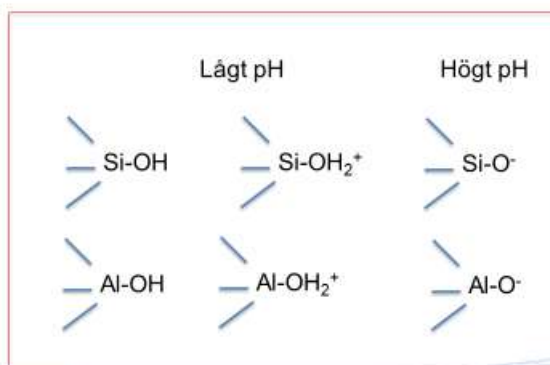
Ytreaktioner

Lösning



Leror
Oxider
Organiskt material

2019-03-04



Ytladdningen är med andra ord pH-beroende

18

18



Partikelsammansättning

- **Partiklar i ytvatten**
 - mineralpartiklar (erosion)
 - organiska partiklar
 - utfälda partiklar (Al, Fe, Mn)
- **Suspenderade partiklar**
- **Kolloidala partiklar** (sedimenterar inte....).
Kolloidstabiliteten beror på Gouylagrets tjocklek, vilket i sin tur beror på potentialen utanför Sternlagret och jonstyrkan
- Om $I \uparrow \Rightarrow$ Gouylagret $\downarrow \Rightarrow$ elektrostatiska krafter mellan partiklarna $\downarrow \Rightarrow$ van der Waals interaktionen tar över $\Rightarrow$ agglomeration (utsaltning)

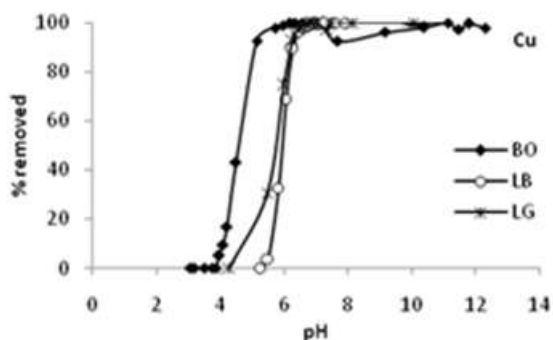
2019-03-04

19

19



Sorption av koppar

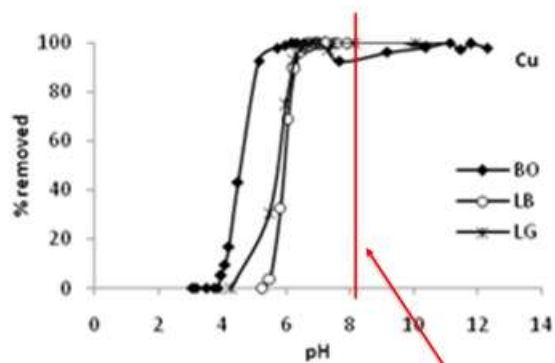


2019-03-04

20

20

Sorption av koppar



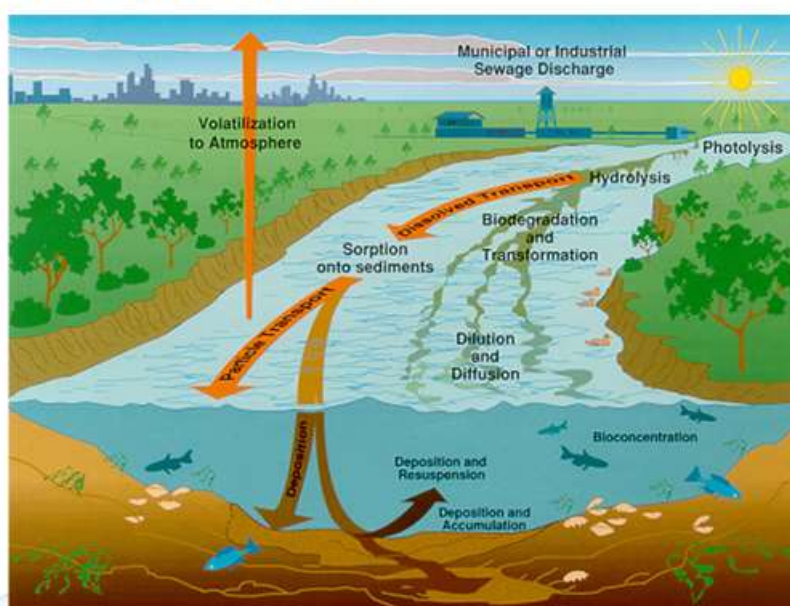
pH havsvatten

2019-03-04

21

21

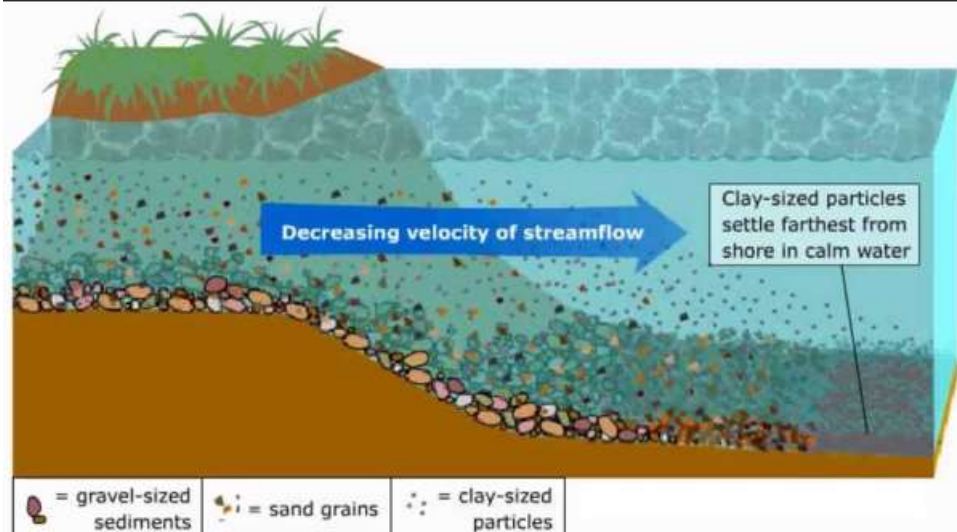
Konceptuell modell



USGS.gov

22

Sediment – sedimentation

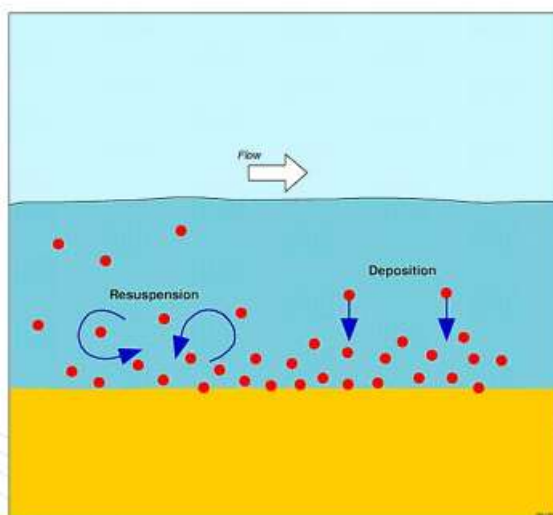


23



Sediment – fysikaliska mekanismer

- Sedimentation
- Resuspension
 - Djup
 - Vågpåverkan



2019-03-04

24



Sammanfattning

- Koppar är en tämligen sur jon
- Koppar binder mycket starkt till organiska molekyler i lösning => minskar biotillgängligheten
- Koppar binder mycket starkt till förekommande ytor i vattenmassan
- Transport sker antingen löst bundet till organiska molekyler eller bundet till suspenderade eller kolloidala partiklar
- I gränzonen mellan sött och salt vatten kommer en stor andel av kopparen sedimentera till följd av utsaltning (både organiska och partikulära agglomerat)

Spridning av koppar och zink till miljön från utomhuskonstruktioner

Gunilla Herting, Yt- och korrosionsvetenskap, KTH, Stockholm



Spridning av koppar och zink till miljön från utomhuskonstruktioner

Gunilla Herting, Inger Odnevall Wallinder
KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
herting@kth.se; ingero@kth.se



1



Diffusa källor



2



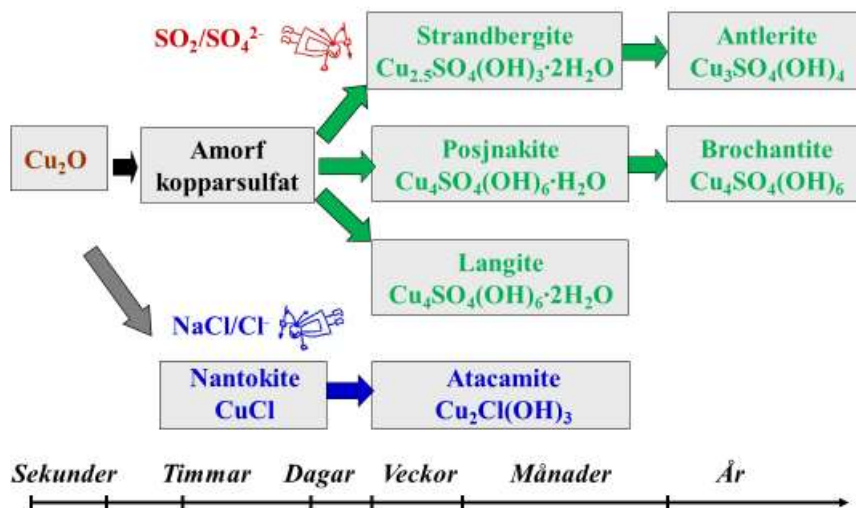
Korrosion är en naturlig del av metallers kretslopp/livscykel



3



Kopparpatinats bildande och utveckling

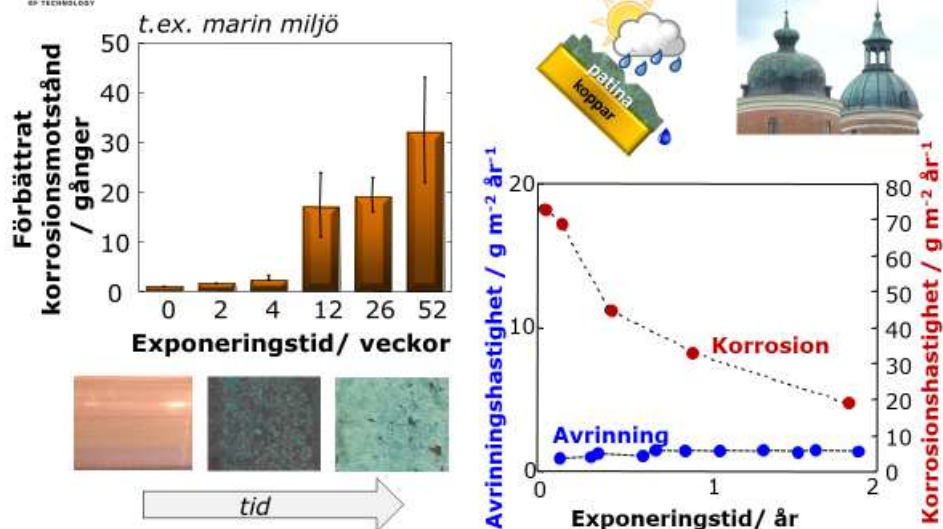


C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, Atmospheric Corrosion, BOOK, Wiley, 2016

4



Korrosionsmotståndet ökar med tiden - förbättrade barriäregenskaper hos patinan

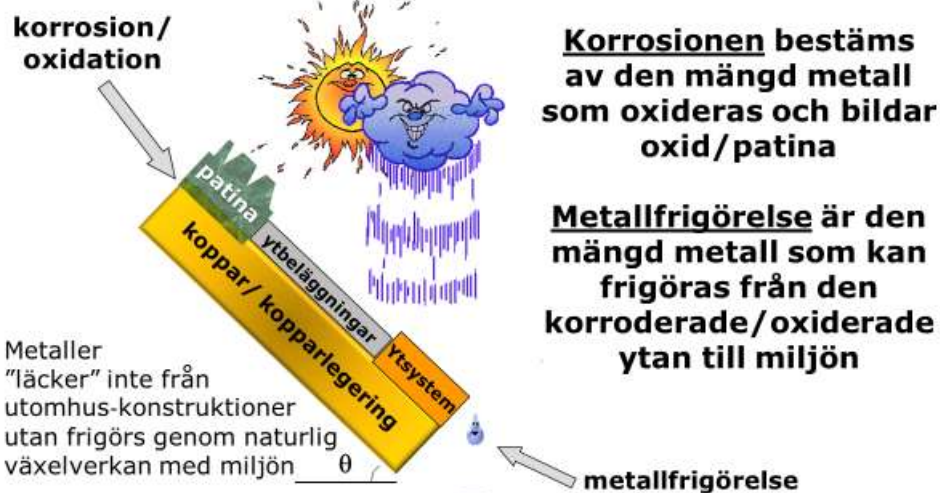


J. Sandberg, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, N. Le Bozéc, Corros. Sci., 48(12), 4316, 2006

5



Korrosion och avrinning är sammankopplade men äger rum oberoende av varandra



ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, Wiley, 2016

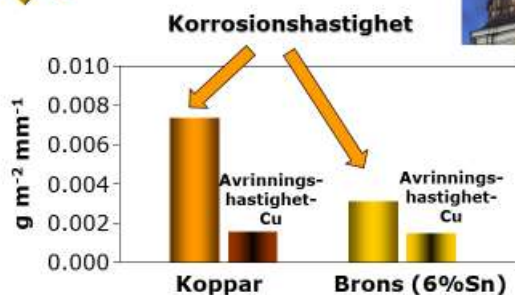
6



Korrosionshastigheter kan inte användas för att bestämma mängden frigjord metall



Milano, Italien
1 år

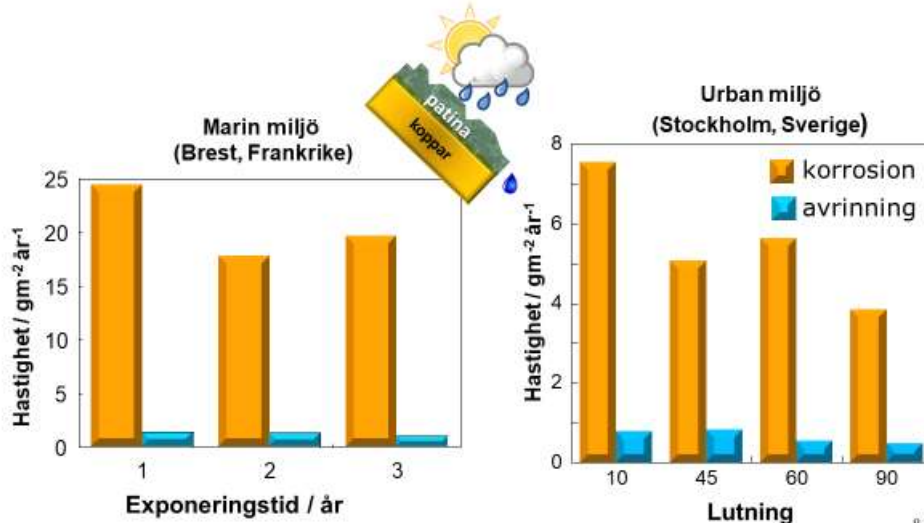


ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, John Wiley & Sons, 2016

7



Den årliga avrinningshastigheten är betydligt lägre än korrosionshastigheten under de första åren

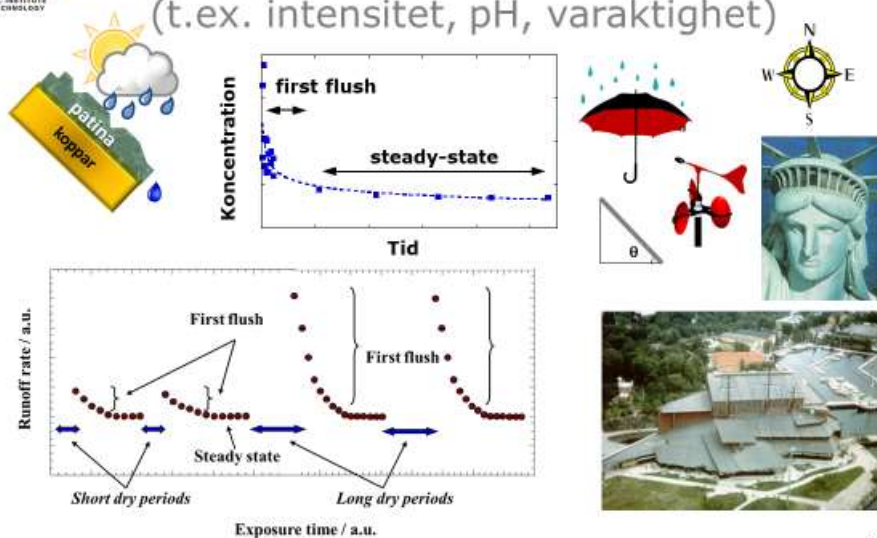


Y. S. Hedberg, S. Goldanich, G. Herting, I. Odnevall Wallinder, *Env. Poll.*, 196, 363, 2015
ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, Wiley, 2016

8



Karaktären av de enskilda regnperioderna styr avrinningsprocessen (t.ex. intensitet, pH, varaktighet)

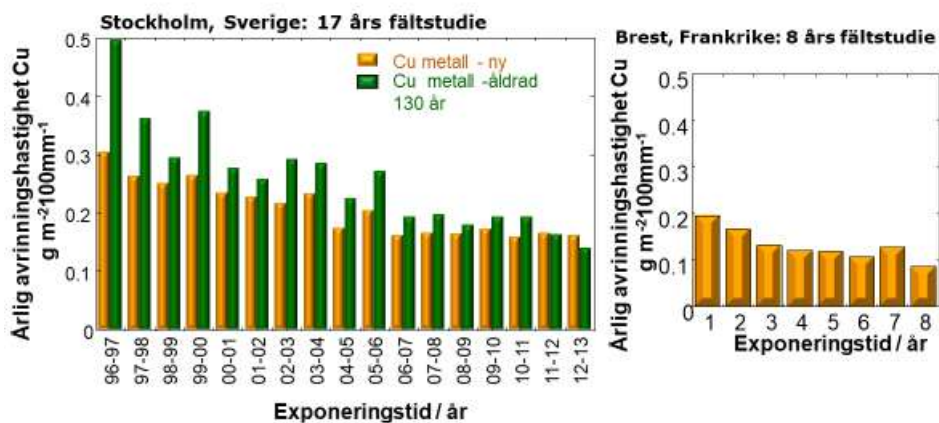


Y. S. Hedberg, S. Goidanich, G. Herting, I. Odnevall Wallinder, *Env. Poll.*, 196, 363, 2015
W. He, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 43(1), 127, 2001

9



Mängden frigjord koppar från naturligt patinerad koppar minskar med tiden tack vare patinats förbättrade barriäregenskaper



ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, John Wiley & Sons, 2016

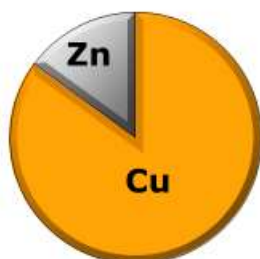
10



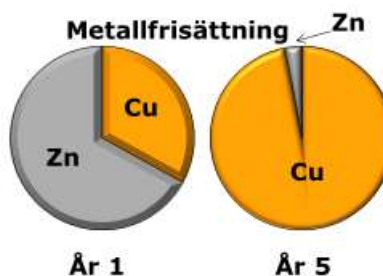
Andelen frigjorda metaller från en legering skiljer sig betydligt från bulksammansättningen

t.ex. mässing 15% Zn

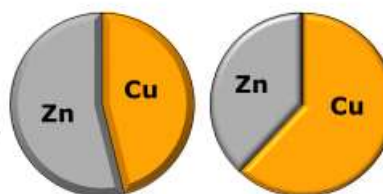
Bulksammansättning



Marin miljö
(Brest, Frankrike)



Urban miljö
(Stockholm, Sverige)



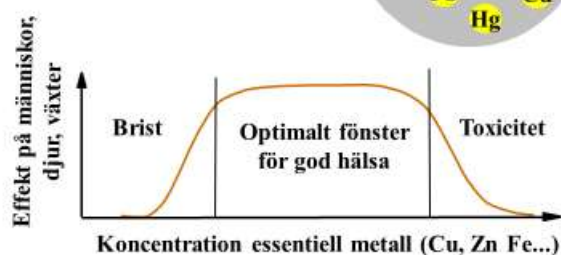
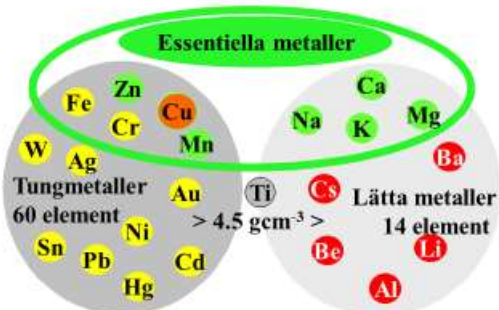
S. Goidanich, J. Brunk, G. Herting, M.A. Arenas, I. Odnevall Wallinder, Sci. Total Environ., 412-413, 46-57 (2011)

11



Metalltoxicitet är beroende av kemisk form, sammansättning, dos, etc.

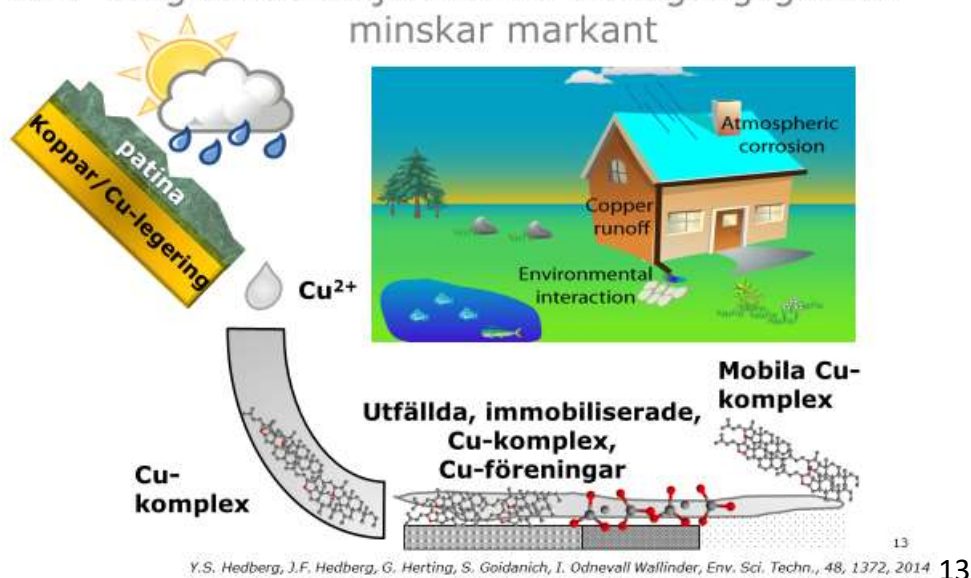
Definitionen "tungmetall" har inget att göra med toxicitet



12 12



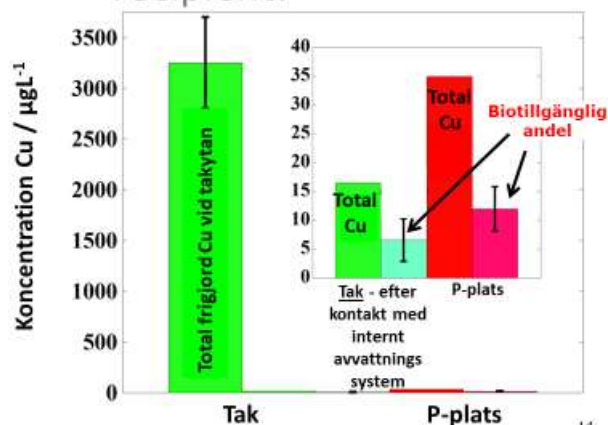
Den kemiska formen av frisatt koppar förändras snabbt i kontakt med den omgivande miljön varvid biotillgängligheten minskar markant



13



Olika materialtyper i avvattningssystemet, på trottoaren, i dagvattensystemet i en byggnads omedelbara närhet fungerar som effektiva sänkor för frigjord koppar från t.ex. tak. Marginellt bidrag till recipient.

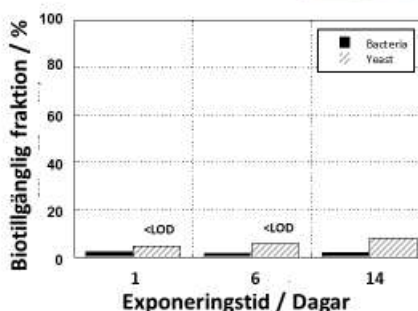
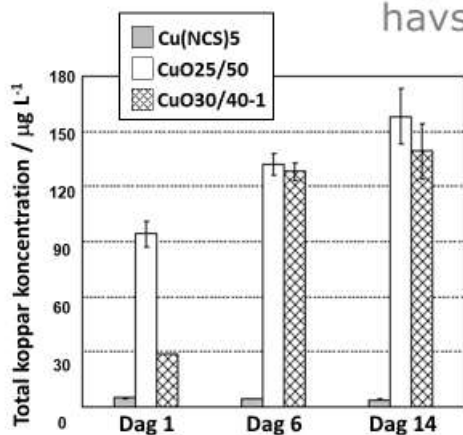


I. Odnevall Wallinder, Y. Hedberg, P. Dromberg, *Water Research*, 43, 5031, 2009

14



Endast en mycket liten andel av den totalt frisatta mängden koppar från båtbottnfärger är biotillgänglig i havsvatten



J. Sandberg, I. Odneval Wallinder, C. Leygraf, M. Virta, Materials and Corrosion, 58, 165, 2007

15

15



Risikobedömning av frisatta metaller från utomhuskonstruktioner kräver tvärvetenskaplig kunskap om deras växelverkan med miljön



16

16



Toxicitet för koppar och zink för olika organismer. Upptag och reglering av koppar i växter och djur

Daniel Ragnvaldsson, Envix Nord AB, Umeå



Toxicitet från koppar och zink för olika organismer Upptag och reglering av koppar i växter och djur



Daniel Ragnvaldsson
Envix Nord AB

www.envix.se

1



Daniel Ragnvaldsson, AO Miljöteknik
FD Toxikologisk miljökemi



- Umeå Universitet, 1996-2001, MSc kemi
- Doktorand/Forskningsingenjör/konsult vid FOI Umeå från 2001-2007, EU-projekt Marksaneringscentrum Norr (MCN)
- FD Toxikologisk Miljökemi, 2007
- Miljökonsult, miljöspecialist
 - Sweco Environment AB 2007-2011
 - Envix 2011-
- Förorenad mark och vatten, avfall, gruvor, FoU
 - Miljö och hälsoriskbedömningar
 - Processförståelse miljökemi, lakning, biotillgänglighet, exponering, toxicitet
 - Risk = fara * exponering



www.envix.se

2



Koppar och zink är essentiella grundämnen

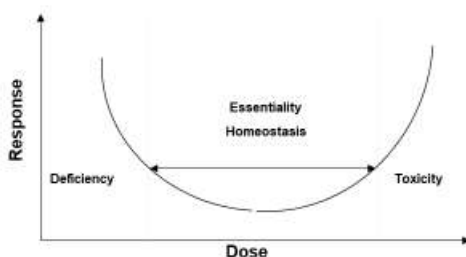
- Essentiella/ Icke essentiella
- Essentiella - ämnen som människor, djur
- och/eller växter måste få i sig för att upprätthålla livsviktiga processer
 - Essentiell funktion hos koppar och zink i alla djur och växter
 - Makroämnen: Natrium, Kalium, Kalcium, Magnesium
 - Spårämnen ex: järn, **koppar, zink**, kobolt, mangan, selen och molybden
 - Fler metaller med essentiella funktioner upptäcks fortfarande
- Koppar ingår i många proteiner
 - flertalet viktiga enzymer ($\text{Cu}^I/\text{Cu}^{II}$)
 - ingår komponent i många makromolekyler där koppar är viktig deras struktur och därmed normala funktion, bl.a. skydd mot oxidativ stress
 - Koppar viktig roll i gentranskription
 - Koppar mycket viktig bl.a. för fosterutveckling och tillväxt, funktion hos immunförsvar, hjärnans utveckling och funktion, styrkan hos ben, metabolism för järn, kolesterol- och glukos mm.
- Zink ingår i likhet med koppar i ett stort antal biomolekyler
 - viktig byggsten i strukturen hos cellmembran
 - ingår i > 300 enzymer
 - Viktig för metabolism av proteiner och nukleinsyror

www.envix.se

3



Koppar och zink är essentiella grundämnen Men när är de farliga?



- Eftersom essentiella metaller både kan ge skador vid bristsymptom och vid överskott (toxicitet) har organismer utvecklat strategier för reglering av metaller.
- Samma mekanismer kan även fungera som skydd vid exponering för icke essentiella metaller
 - Aktiv reglering
 - Minskat upptag, ökad utsöndring vid överskott - bibehållen homeostas/balans
 - Intern lagring/ackumulation i icke toxiska/inaktiva former bundet till olika bärarmolekyler (t.ex. metallothionein), lever eller vakuoler.
 - Kombination av ovanstående
 - Vanligt med exempel i litteraturen på acklimatisering, tolerans, adaption för Zn och Cu

www.envix.se

4



Upptag av koppar och zink

- Upptag hos människor och djur
 - Upptag primärt i magsäck/övre del av tunntarm (föda, vätska)
 - Upptag i jonform eller via bärarprotein
 - upptag genom hud och via lungor mycket lågt.
 - Utsöndring främst via galla/avföring (urin, svett, saliv liten andel)
- Upptag hos bentiska (sedimentlevande) organismer
 - Upptag via lösta former (fria joner/små lösta komplex (?)) över membran i andningsorgan
 - Upptag via partiklar (föda) i mag-tarm-kanal
- Upptag hos växter
 - Vid överskott, växterna begränsar sitt metallupptag genom ökad syntes av metallbindande molekyler och ökar produktion av skyddsproteiner mot oxidativ stress.
 - Vid underskott, utsöndrar komplexbindande molekyler som ökar upptag av metaller från jord/porvatten i rotzonen.
- Upptag hos akvatiska organismer
 - Upptag direkt över andningsorgan (fri jon, små komplex(?))
 - Via föda/partiklar i mag-tarmkanal

www.envix.se

5



Löslighet /Biotillgänglighet för koppar och zink

- Biotillgänglighet beror av interaktionen mellan det undersökta ämnet/metallen, undersökt medium (jord, vatten, sediment) och organismer i mediet.
- Biotillgänglighet är ämnes-, plats-, och organismspecifik.
- Ex. faktorer som påverkar biotillgänglighet :
 - ✓ pH
 - ✓ DOC
 - ✓ Hårdhet
 - ✓ Partiklar
 - ✓ typ av partiklar (OC, Fe-, Mn mfl)
 - ✓ Storleksfördelning (små partiklar har stor specifik bindningsyta)
- Biotillgänglighet styrs av de ytor/områden i mediet som binder/kapslar in föroreningen hårdare än vad omgivande biota förmår att frigöra/tillgängliggöra sig.
- Biotillgänglighet kan vi idag i relativt väl uppskatta, mäta och modellera.
- Biotillgänglighet och indirekt även toxicitet kan skattas utifrån (vatten)kemiska data om man har processförståelsen för olika ämnen

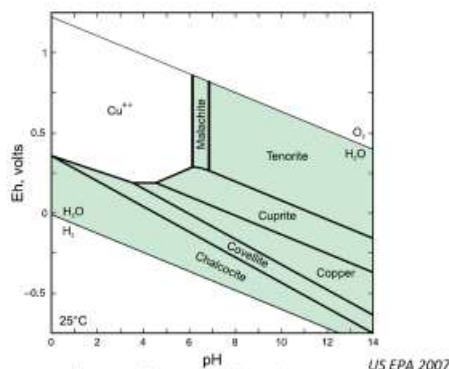
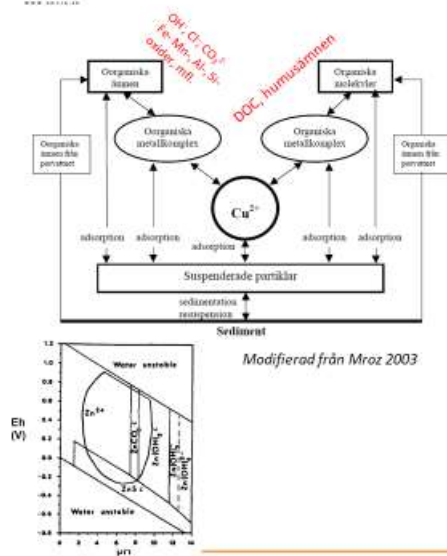
www.envix.se

6



Förekomstform, löslighet och biotillgänglighet

- Miljöförhållanden styr



- Endast en liten andel av koppar förekommer i fri löst form i naturliga vatten
- Fasta faser och komplexbunden form dominerar
- I klara vatten med lågt pH ökar andelen biotillgänglig koppar → ökad risk
- I sediment med reducerade förhållanden dominerar svårlösliga sulfidformer

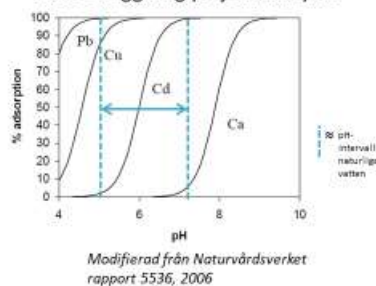
7



Förekomstform och biotillgänglighet

Interaktion med andra ämnen

Ex. fastläggning på järnoxidytor



Järn är mycket vanligt förekommande i miljön, t.ex. mark, vatten, sediment, material

- Regnvatten är surt (hög löslighet för koppar), men minskar med ökande pH
- pH ökar i kontakt med t.ex. mark, betong, annat naturligt vatten med högre pH, eller aktivt anlagda metallfällor.
 - Koppar övergår i fasta mineral/binder till partikelytor och andelen som löst form minskar i vattenfasen (sedimentation)

www.envix.se

8



Essentialitet vs toxicitet

- När blir metallen giftig - förekommer exponering i skadliga nivåer?
- Graden av exponering för växter, djur och människor styrs av:
 - koncentration i mediet
 - fördelning av olika förekomstformer (species) i vatten
 - Löst (fri jonform) $\approx$ biotillgänglig andel
 - löst komplexbunden (labile complexes)
 - fast fasen och dess egenskaper.
 - Förmåga att upprätthålla homeostas
 - mobilitet – förutsättning för transport t.ex. i grundvatten
- Det är komplicerat att beakta ovanstående faktorer!
- Det finns därför stora praktiska fördelar att generalisera riskbedömning och anta generella begränsningsvärden!
- För att riskbedöma enskilda platser måste kunskap om platsspecifika förhållanden inhämtas som påverkar metallers förekomstformer och därmed deras biotillgänglighet.
- Verktyg för platsspecifika bedömningar finns idag att tillgå för ökad precision i riskbedömning

www.envix.se

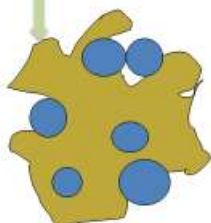
9



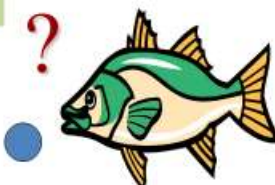
Biotillgänglighet och toxicitet

- Miljöförhållanden styr metallers förekomstform i vattenmiljön

Suspenderat partikulärt material



Metall X



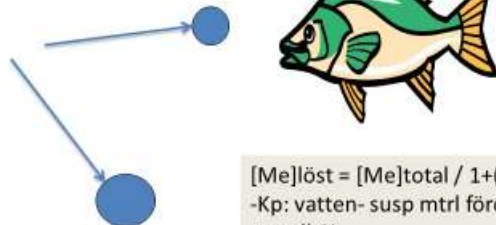
- Totalhalt metall har ingen/svag koppling till toxicitet
- Endast en liten andel av metallerna förekommer i fri löst jonform i naturliga vatten
- Fasta faser och komplexbunden form dominerar
- I klara vatten med lågt pH ökar andelen biotillgänglig metall (koppar/zink) → ökad risk
- DOC och konkurrerande joner påverkar biotillgänglighet och risk

www.envix.se

10

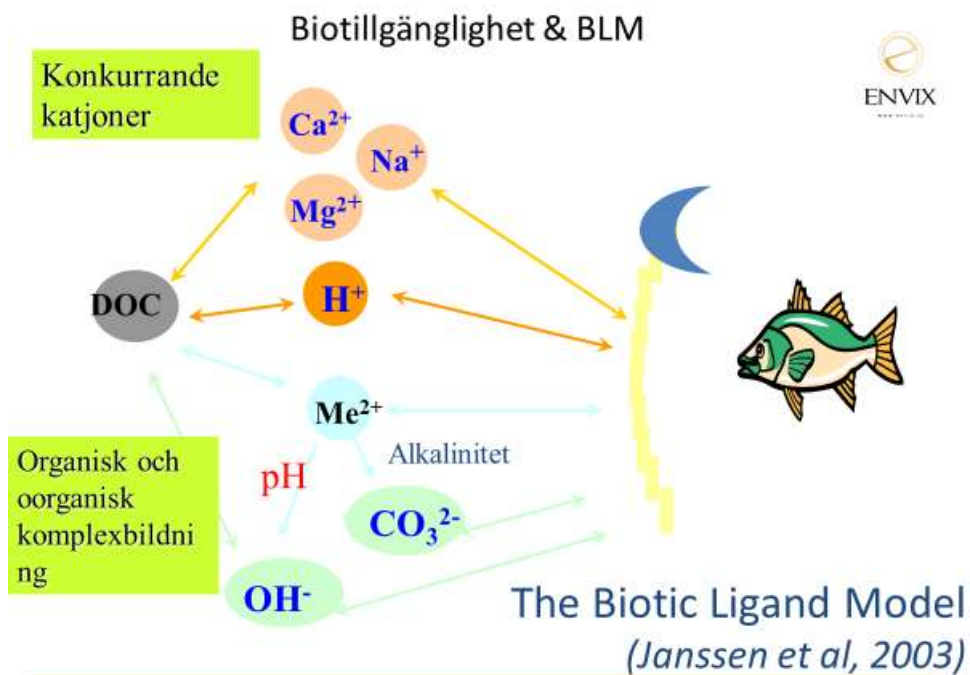
Biotillgänglighet

Löst metall
utgör aktiv
fraktion

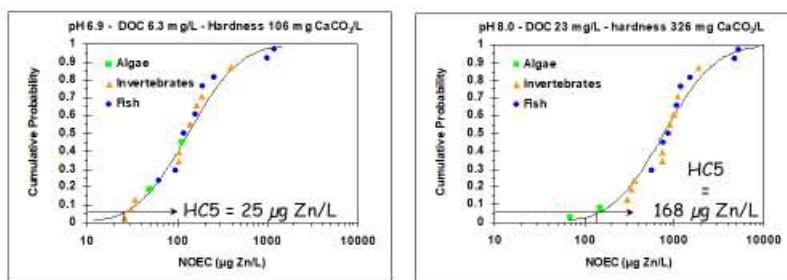


$$[Me]_{\text{öst}} = [Me]_{\text{total}} / (1 + (K_p \cdot C_s))$$

-K_p: vatten- susp mtrl fördelningskoefficient för metall X
-C_s = susp mtrl koncentration



Biotillgänglighetens inverkan på toxisk effekt – ex. zink



Från De Schampelaere 2007

- Effektskröveln för zink förskjuts uppåt med ökande pH, DOC-halt och hårdhet.
- Fenomen liknande för andra katjoniska metaller t.ex. Cd, Cu, Pb

www.envix.se

13

Toxicitet från koppar och zink

- Koppar och zink är ej klassificerade som cancerframkallande, mutagena, reproduktionstoxiska eller bioackumulerande.
- Räknas inte till SVHC-ämnen (Substances of Very High Concern).

Effekter hos mark-, sediment och marina/akvatiska organismer:

- Stor variation i känslighet hos olika organismer och olika taxonomiska
- Utfall beroende på hur tester utförts (standardisering, GLP, statistik)
 - Kvalitetssäkring för bestämning av effektnivåer viktigt
- Ekotoxikologiska underlag har utökats på senare år genom införande av t.ex. REACH.
- Riskbedömningar inom ramen för REACH utgör de mest omfattande underlagen för koppar (VRAR 2007) och zink (RAR 2008).
 - Bygger på omfattande review och kvalitetsgranskning av nyttjade källor
- Vid formulering av GENERELLA gränsvärden styr alltid de känsligaste arterna för att ge ett generellt skydd!

www.envix.se

14



PNECs (≈toxicitetsnivåer) för koppar i olika medier

Sötvatten: 139 individuella NOEC-värden, 27 olika arter (fisk, ryggradslösa djur och alger). Intervall för PNECs 7.8 to 27.2 $\mu\text{g Cu/L}$
7,8 μg löst Cu/L valdes som generellt PNEC. AF=1

Marint vatten: 56 individuella EC10-värden, 24 olika arter (fisk, ryggradslösa djur och alger). **2,6 $\mu\text{g Cu/L}$** valdes som generellt PNEC med AF=2. *Har ändrats till 5,2 $\mu\text{g Cu/L}$ med AF=1 efter komplettering med mesocosmstudie*

Sediment: 61 individuella NOEC-värden, 6 olika arter. 4 mesocosmstudier beaktade. Sötvatten: **87 mg Cu/kg TS**, valdes som generellt PNEC, 5 % OC, enbart data med lågt AVS-innehåll (konserverativt). AF=1. PNEC Flodmynningar 144 mg/kg TS och marina sediment 338 mg/kg TS.

Jord: 252 individuella NOEC/EC10 för kronisk effekt (växter, ryggradslösa djur, mikrober). 10P-90P av jordens varierande egenskaper täcks (pH, OC, CEC, bakgrundshalter). HC50 värden inom EU varierade mellan **20 to 173 mg Cu/kg** (sandiga leriga, organiska jordar). Dessa föreslogs som PNECs i den övergripande riskbedömningen.

Cu VRAR 2008.

www.envix.se

15



PNECs (≈toxicitetsnivåer) för koppar i jordbruksmark

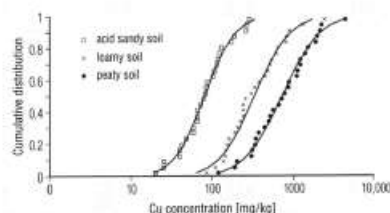
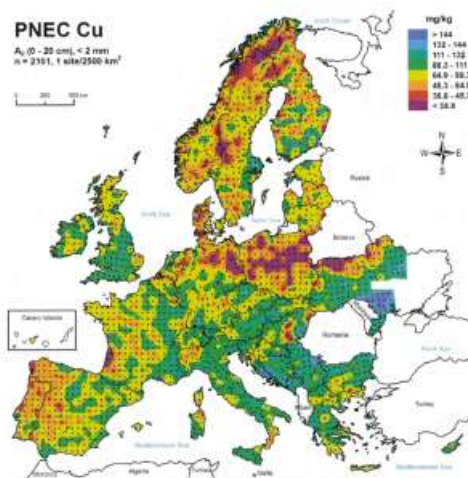


Fig. 12.5: Species sensitivity distributions (SSD) for the effects of Cu on plants, soil invertebrates and micro-organisms, normalised for bioavailability in 3 different soil types: **sandy soil:** pH 4.8, 2.8% organic matter, 7% clay and cEC: 2.4 cmolc/kg; **loamy soil:** pH 7.5, 2.2% organic matter, 26% clay and cEC: 20 cmolc/kg; **peaty soil:** pH 4.7, 40% organic matter, 24% clay and cEC: 35 cmolc/kg.



GEMAS: Use of monitoring data for risk assessment of metals in soil. Oorts & Schoeters 2014

www.envix.se

16



PNECs (≈toxicitetsnivåer) för zink i olika medier

Sötvatten: $HC5_{50} = 15,6 \mu\text{g Zn/L}$. **7,8 μg löst Zn/L** valdes som generellt $PNEC_{add, aquatic}$. AF=2. Eget värde för mjuka vatten $PNEC_{add, aquatic}$ **3.1 $\mu\text{g/L}$** . Uppdaterat dataunderlag och beräkning har föreslagit ett $PNEC_{add, aquatic}$ på **10,9 $\mu\text{g Zn/L}$ biotillgänglig halt**. AF=1.

Marint vatten: marint PNEC om **6,76 $\mu\text{g Zn /l}$** . AF=1 efter komplettering med mesocosmstudie.

Sediment: sediment i sötvatten $PNEC_{add}$ of **49 mg/kg TS**. AF=10 (Lägst NOEC-värde var 488 mg/kg TS). Inget marint sediment $PNEC_{add}$ har beräknats. Få data på marina organismer.

Jord: $PNEC_{mikrobiologiska funktioner}$ **27 mg/kg TS (AF=1)**,
 $PNEC_{add, jord}$ **26 mg/kg TS (AF=2)**.

Zn RAR 2008. och
kompletteringar

www.envix.se

17

Projektexempel efterkontroll EBH åtgärder - Hornträsket 2016

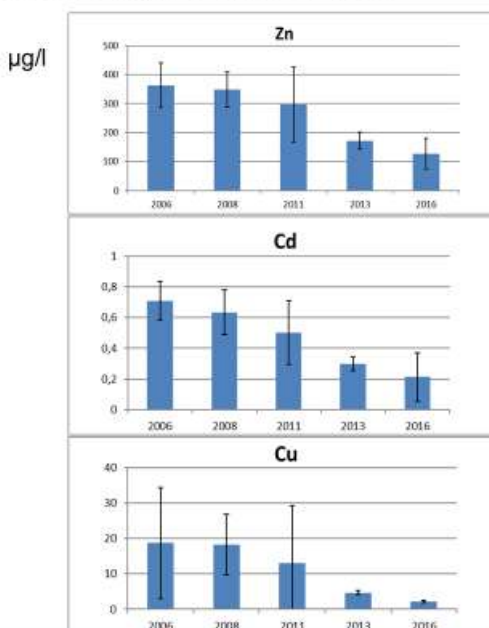


DGT-provtagning sedan 2006 visar kraftigt sjunkande halter i sjön i takt med EBH åtgärdernas utförande.

EBH sista etapp klar dec 2011

Zink och koppar primära metaller som varit förhöjda i sjön efter närliggande gruvverksamhet

3 års omsättningstid på sjön, fortsatt uppföljning görs löpande av Boliden.



www.envix.se

18



Biologi kontroll Horsträsket 2013

- Lägre metallhalter har avspeglats i biologisk uppföljning.
- Fiskpopulationer (abborre och gädda) går mot normaltillstånd.
 - Abundans
 - Storleksfördelning (reproduktion konstaterad)
 - Vävnadshalter låga, fisken är ätlig
- Bottenfauna- och påväxtsamhället visar också tecken på återhämtning, men fortsatt också på att störningar finns kvar (påverkan från förorenade sediment?).



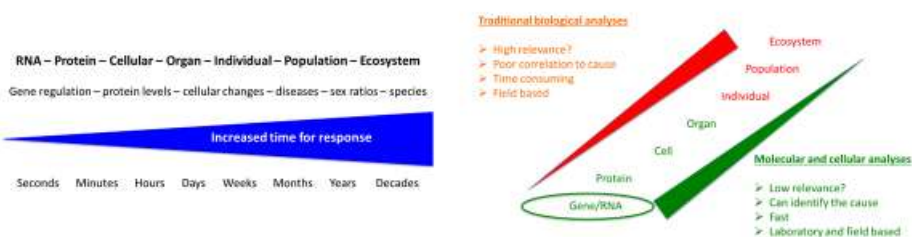
www.envix.se

19



FOU-projekt Horsträsket

- För fördjupad förståelse av biologiska effekter i Horsträsket har under flera år studier utfört i samarbetsprojekt Envix, Örebro Universitet, BioImpakt, Boliden, MTC mfl.
- Utveckling av genetiska analysmetoder och ett protokoll för hur resultaten ska tolkas för att ge en förbättrad bild av kopplingen mellan exponering och effekt
 - Matriseffekter vs biotillgänglighet
 - samverkans effekter



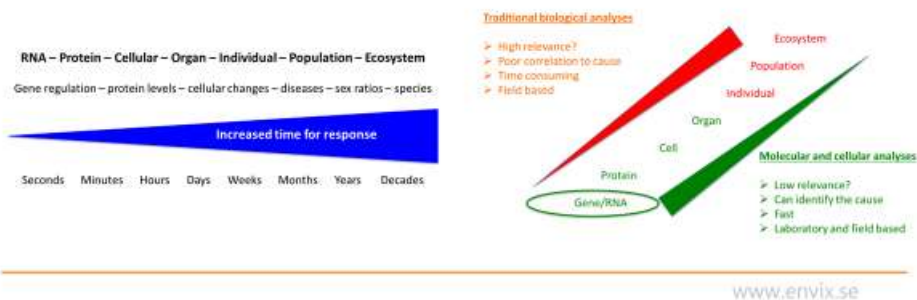
www.envix.se

20



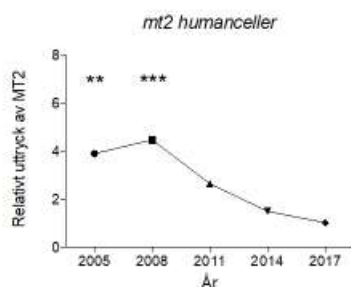
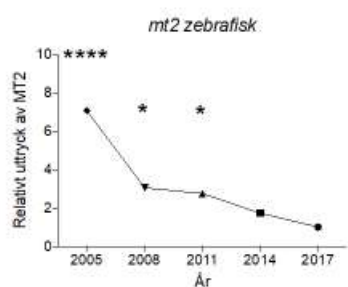
FOU-projekt Hornträsket

- För fördjupad förståelse av biologiska effekter i Hornträsket har under flera år studier utfört i samarbetsprojekt Envix, Örebro Universitet, BioImpakt, Boliden, MTC mfl.
- Utveckling av genetiska analysmetoder och ett protokoll för hur resultaten ska tolkas för att ge en förbättrad bild av kopplingen mellan exponering och effekt
 - Matriseffekter vs biotillgänglighet
 - samverkans effekter



21

Effekt analys 2017



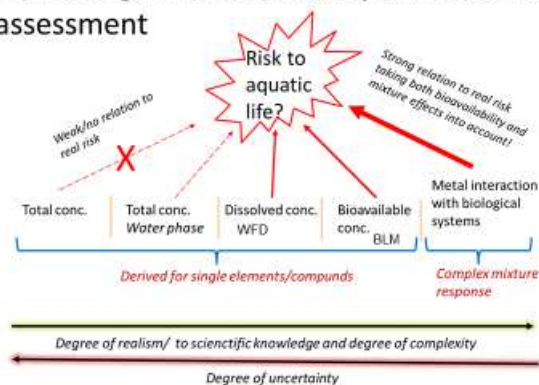
www.bioimpakt.com

22



FOU-projekt Hornträsket

Correcting for bioavailability in metals risk assessment



Publikationer från projektet

Comparative Analysis of Stress Induced Gene Expression in Caenorhabditis elegans following Exposure to Environmental and Lab Reconstituted Complex Metal Mixture. (2015) Kumar R, Pradhan A, Khan FA, Lindström P, Ragnvaldsson D, Ivarsson P, Olsson PE, Jass J. PLoS One 10(7):e0132896

Transcriptional responses of zebrafish to complex metal mixtures in laboratory studies overestimates the responses observed with environmental waters. Pradhan A, Ivarsson P, Ragnvaldsson D, Berg H, Jass J, Olsson P-E (2017) Sci Total Environ. 2017 Apr 15;584-585:1138-1146. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.174. Epub 2017 Jan 31.

www.envix.se

Antifoulingfärg med koppar: Urlakning, riskbedömning och koppar i miljön

Eivind Berg, Jotun AS, Sandefjord, Norge, och Lars Tomasgard, Nordox AS, Oslo, Norge

Sammendrag av presentasjon

Urlakning och riskbedömning (och koppar i miljön*)

(* *Koppar i miljön* presenteres av Lars Tomasgaard)

Moderne bunnstoffer har en kontrollert, kontinuerlig og gradvis utlekking av aktive forbindelser. I Sverige brukes ingen organiske biocider i bunnstoff til fritidsbåter, men kun kobberforbindelser. Dette fordi det i miljørisikovurderingen kreves at potensiell effekt på organismer i havet fra organiske biocider må adderes til potensiell effekt av kobber. Dette på tross av at virkemåten i organismene er helt ulik.

Biocidutlekkingen er betydelig høyere når en båt er i fart enn når den ligger stille i en marina. Dette fordi skjærkrefter mellom båt bunnen og sjøvannet bidrar til bunnstoffenes selvpolerende egenskaper og til erosjon av bunnstoffets ytterste skikt som er utarmet på biocid (kobber). Det ytterste utarmede delen av bunnstoffmalingen kalles ofte «leached layer». Konsentrasjonen av kobber i dette skiktet er mindre enn 10 % av opprinnelig konsentrasjon. (I et rødbrunt bunnstoff vil dette laget likevel være rødt fordi jernoksid løses ut i langt mindre grad enn kobberoksid.)

Bunnstoff påføres for å hindre begroing. Den viktigste fordel ved dette er betydelig redusert drivstoff-forbruk. Vi Båtgere har i en test (2013) sammenliknet en båt med noe rur- og algebegroing med en ren båt. Forskjellen i forbruk var mer enn 40 %. I Norge har Statistisk sentralbyrå estimert utslippet fra fritidsbåter til 700 000 tonn CO₂ per år. I Sverige er antallet fritidsbåter noe høyere enn i Norge. Klimaforskere mener nå at de kan ha underestimert havets opptak av CO₂. Havets pH er allerede redusert fra 8,2 til 8,1 (European Environment Agency). Dette tilsvarer 30 % økning i surhetsgrad (fordi pH er en logartimisk skala). Forsuringen de siste tiårene er mer enn 100 ganger raskere enn over de foregående 55 millioner år. Forsuringen går raskere i nordlige farvann enn for det globale gjennomsnittet.

Det er enighet i dag om at klimaendringer er vår tids største miljøutfordring og at den truer alle jordens økosystem og menneskelig sivilisasjon. Sammenliknet med dette er myndighetenes strenge kontroll med biocider til bunnstoffer til fritidsbåter og skip fullstendig ute av proposisjon. De organiske biocidene som er godkjent for bunnstoffer, er raskt nedbrytbare. Kobber er, som Lars vil fortelle om, et nødvendig sporstoff som organismer i havet selv kan regulere nivå sitt av. Menneskelig aktivitet biderar med kun en brøkdel av tilførslen til havet og selv inne i marinarer er effekter i svært liten grad dokumenterbare. Det mest dramatiske ved havforsuring er at produksjonshastigheten for plankton med kalkskall synker. Skader på korallrev har vært mest omtalt når det gjelder havforsuring. Også i våre nordlige farvann er rev på havbunnen viktige yngleplasser for fisk.

En annen miljøeffekt av bunnstoffer er bidraget til å hindre spredning av fremmede arter. Når en art først er innført, viser studier fra Storbritannia at for mange av dem bidrar fritidsbåter og annen kysttrafikk betydelig i viderespredningen langs kysten.

Det er mange grunner til at industrien mener at EU-landenes miljørisikovurdering av bunnstoffer er over-konservativ. Med mange *worst-case*-forutsetninger lagt oppå hverandre og fjerner bedømmingen seg fra virkeligheten. Det er ikke dokumentert at Østerjøenes lave biodiversitet gjør miljøet mer sårbart. Noen forskere har argumentert for det motsatte: At livet i Østersjøen som har vært stresset av varierende miljøbetingelser gjennom de siste 10 000 årene, er spesielt robust. Fordi Østersjøen er klassifisert av FN som et *Particularly Sensitive Sea Area*, har Kemikalieinspeksjonen lagt en ekstra sikkerhetsfaktor – i tillegg til dem det allerede er vanlig å bruke – inn i sine miljørisikovurderinger av bunnstoffer til fritidsbåter for bruk på Östkusten.

Selv om miljøeffekter av kobberutslipp fra båter knapt er dokumenterbart, anbefaler industrien tiltak for å hindre punktutslipp fra båtvedlikehold. Enkle og billige tiltak kan eliminere nærmest alt utslipp fra båtpuss. Dyre tiltak slik som spyleplating med påfølgende sedimentasjon av spylevannet gir liten effekt med mindre marinaen håndterer svært mange båter. Ytterligere rensing av spylevannet utover sedimentasjon gir en minimal gevinst i følge en studie publisert av den danske Miljøstyrelsen og Dansk Sejlunion (2003).

Antifoulingfärg med koppar: Urlakning, riskbedömning och koppar i miljön



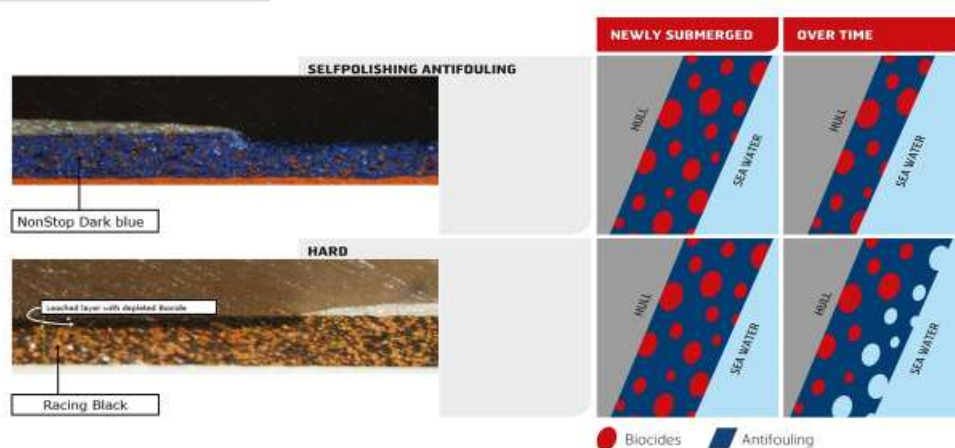
Foto: CHANGE

Eivind A. Berg / Koppersymposium – Göteborg 1. februar 2019



1

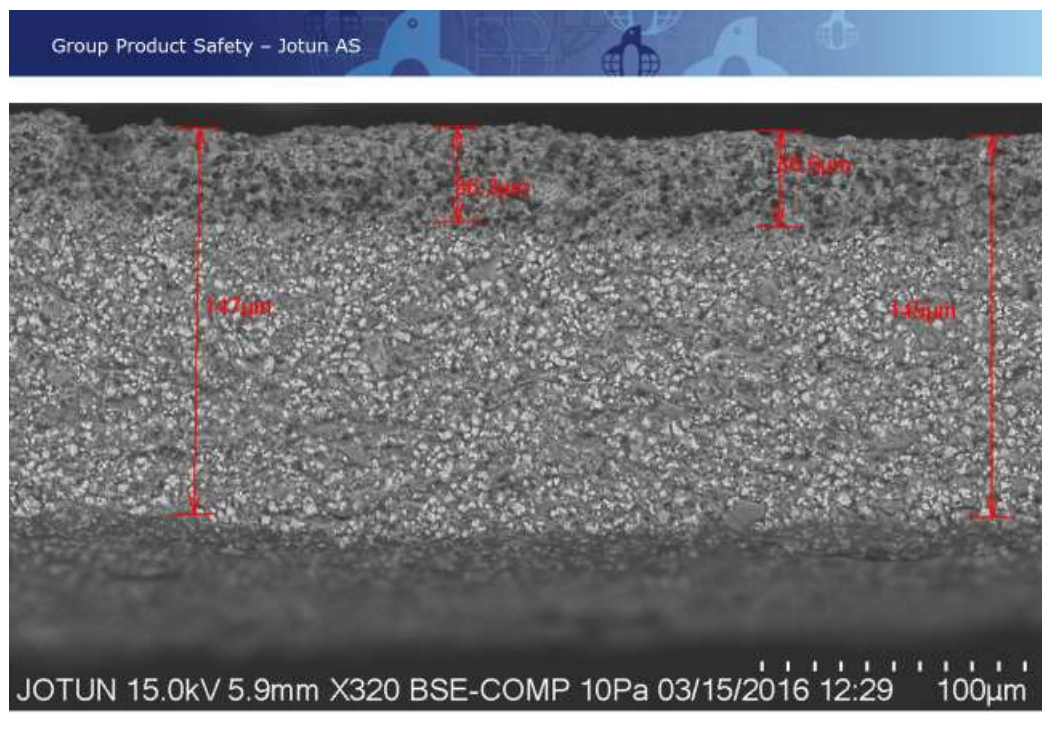
Virkemåte selvpolerende vs. hardt bunnstoff



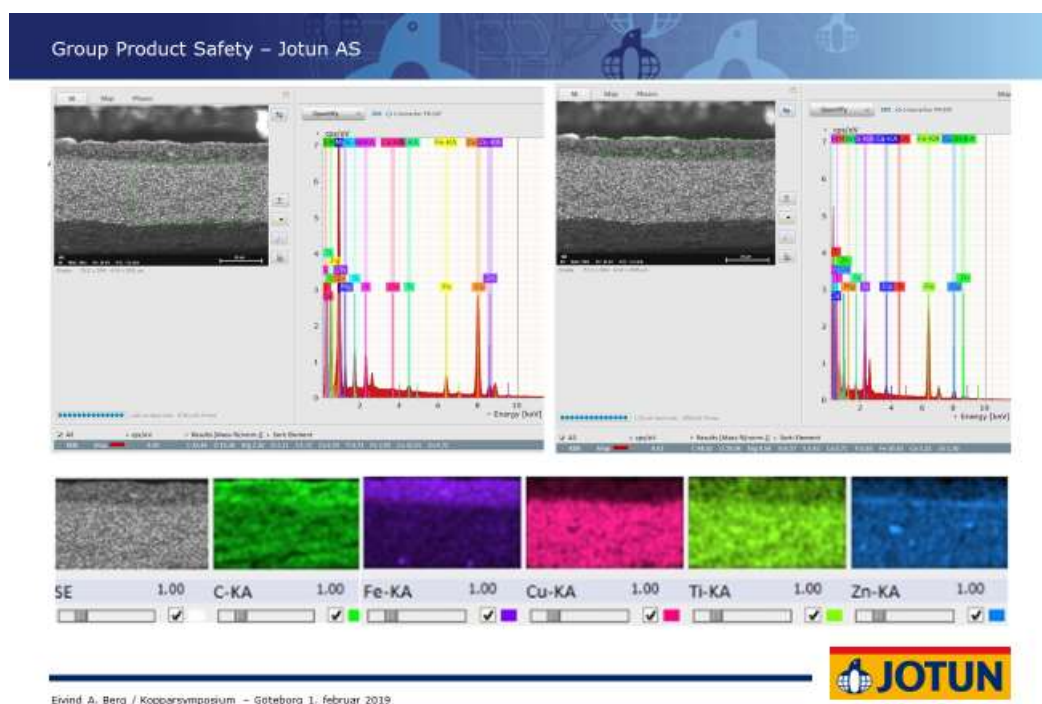
Eivind A. Berg / Koppersymposium – Göteborg 1. februar 2019



2



3



4

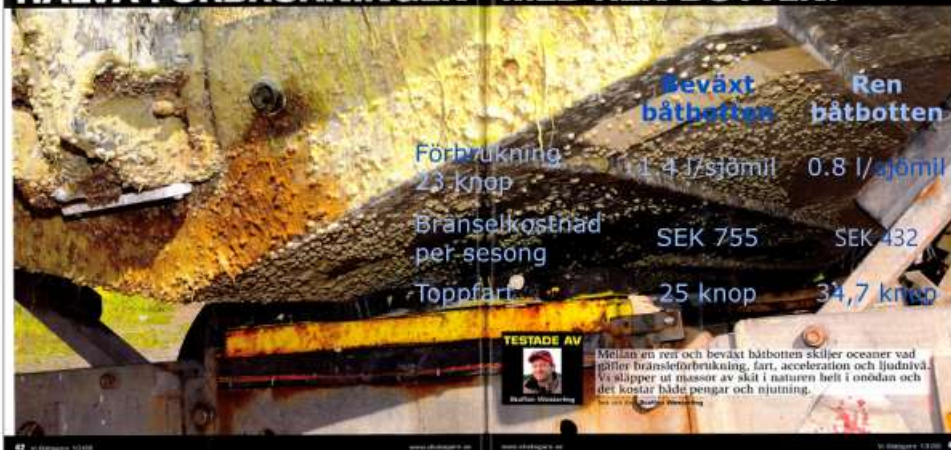


SYFTET MED BOTTENFÄRG ÄR ATT:

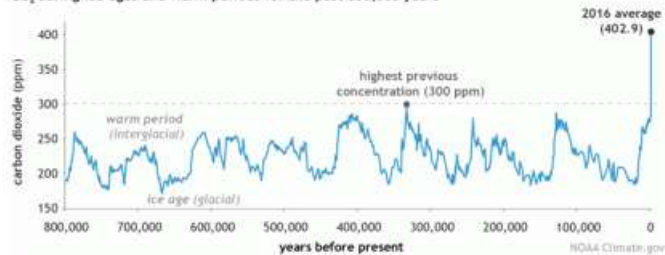
- 1 förhindra eller begränsa beväxning
- 2 säkra låg friktion och därmed maximal hastighet
- 3 minska bränsleförbrukningen genom att minska vattenmotståndet
- 4 undvika att skador uppkommer på färgsystemet och skydda skrovet.

Ett rent skrov genom hela säsongen reducerar bränsleförbrukningen och därmed skadliga koldioxidutsläpp.

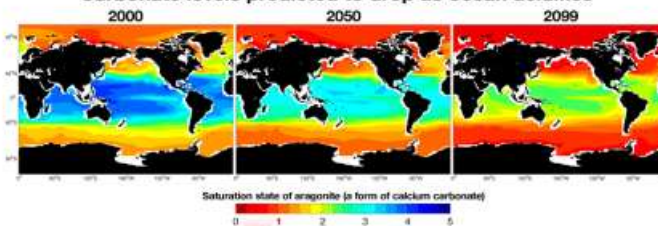
Bunnstoff sparer drivstoff og utslipp av klimagasser

HALVA FÖRBRUKNINGEN MED REN BOTTEN!

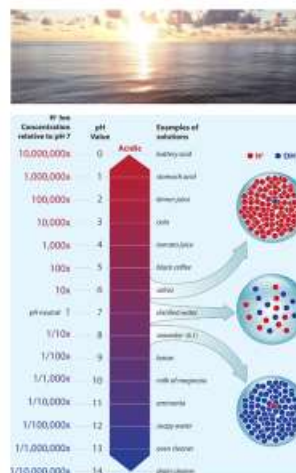
Group Product Safety – Jotun AS

CO₂ during ice ages and warm periods for the past 800,000 years

Carbonate levels predicted to drop as ocean acidifies



Exposed shells and skeletons likely to dissolve



Eivind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019



7

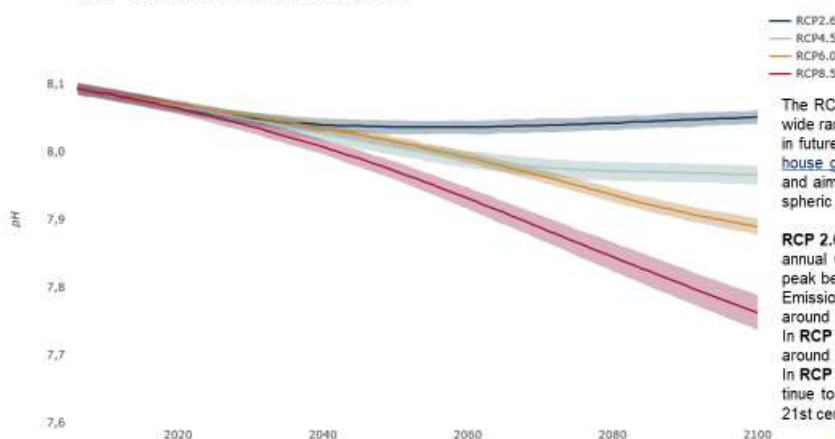
European Environment Agency

Topics Countries Data and maps Indicators Publications

Data and maps Indicators Ocean acidification Ocean acidification

Ocean acidification

Chart – Projected change in global ocean surface pH



The RCPs are consistent with a wide range of possible changes in future anthropogenic **greenhouse gas** (GHG) emissions, and aim to represent their atmospheric concentrations

RCP 2.6 assumes that global annual GHG emissions peak between 2010–2020. Emissions in **RCP 4.5** peak around 2040, then decline. In **RCP 6**, emissions peak around 2080, then decline. In **RCP 8.5**, emissions continue to rise throughout the 21st century.

Eivind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019



8



Exemplen av organismer påverkade av havsforsurning:

- Röd korall
(Foto: Jim Barry, MBARI)
- Sjöborre
(Foto: Jim Barry, MBARI);
- Foramaniferer
(Foto: Howard Spero, University of California)
- Korall och sjöborre
(Foto: Susan Roberts, NRC)
- Havgräs
(Foto: Richard Zimmerman, Old Dominion University)
- Tropisk korallrev och fisk
(Foto: Susan Roberts, NRC)
- Coccolitoferer
(Foto: Mitch Covington, BugWare Inc.)
- Djuphavskorall (Gorgonian bubblegum)
(Foto: MBARI);
- Pteropoder
(Foto: Russ Hopcroft, University of Alaska, Fairbanks)



Eivind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019

9

havet.nu

Surare hav kan gynna inkräktare



Försurning påverkar bakteriers omsättning radikalt. Då bakterierna spenderar mer energi på att skydda sig mot försurningen så sjunker produktionen av vitaminer åt växtplankton och nedbrytningen av löst organiskt material minskar.



Eivind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019

10

Group Product Safety – Jotun AS

Havs och Vatten myndigheten

UK: Darwin's barnacle (*Austrominius modestus*)

UK: Wakame (*Undaria pinnatifida*) Ramsgate Marina 2018

UK: Carpet sea squirt (*Didemnum vexillum*)

Observationer 2015 av japanskt jätteostron

JOTUN

Ervind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019

11

Group Product Safety – Jotun AS

Biocidproduktreguleringen

PEC = **P**redicted **E**nvironmental **C**oncentration

PNEC = **P**redicted **N**o **E**ffect **C**oncentration

Akseptabel risiko dersom $PEC/PNEC < 1$

$$RQ_{\text{Product}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{PEC}{PNEC} \right)_i$$

Vil miljørisikovurderingen bli realistisk eller over-konservativ?:

PEC: Vil realistisk marinadimensjon (åpning), tidevann, strøm, vind, etc. bli brukt?

PNEC: Ekstra svensk faktor for Østersjøen (*Particularly Sensitive Sea Area*)?

Conclusion

Based on these arguments KemI has considered it appropriate to use an additional AF=2 for organic substances and an AF=3 for metals when deriving the $PNEC_{\text{biocid}}$ from the $PNEC_{\text{marine}}$, except when $PNEC_{\text{marine}}$ has been derived from the $PNEC_{\text{freshwater}}$ with an extra AF=10.

12

Er det så farlig?

Argumenter for at svaret er **NEI**
endrer lite –

Miljømyndigheter har besluttet at
svaret er **JA**

Derfor trengs det tiltak!



Fotos: Ren Marina



Tiltak (åtgärder) for ansvarlig bruk av bunnstoffer

Påstand:

Enkle og billige tiltak kan eliminere nesten alt av utlipp
fra båtvedlikehold

Hvordan?



Sliping, pussing og sandblåsing

Vakuumslicing og vakuumskraperjern



Fotos: Tornado ACS

- Utstyr koblet til støvsuger
- Hvis manuell sliping/skraping eller våtpussing, bruk dekkeplast
- Unngå å pusse for hånd - og puss aldri med tørt sandpapir

Sliping, pussing og sandblåsing

Redskap til utlån i marinaen

- Redskap koblet til støvsuger reduserer avfall til nærmest null
- Pris: NOK 6 -12 000 (10 – 30 liter støv)
- Suger også vann og partikler fra hardt dekke



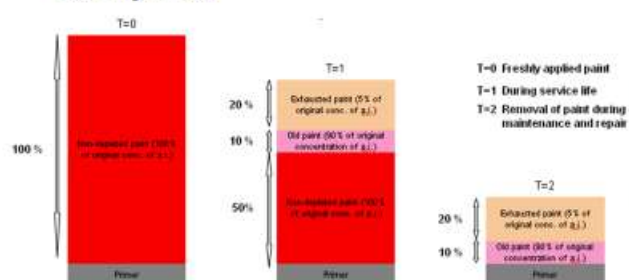
Fotos: Ren Marina

Maling



Spyling

- Høytrykksspyling fjerner begroing og det utarmede øverste sjiktet med bunnstoff
- Derfor er det kun en liten brøkdel av den biocidmengden som opprinnelig ble påført som fjernes



Spyling



+


**DANSK
SEJLUNION**

Miljøprojekt Nr. 772 2003

Afvaskning og afslibning af biocidholdig bundmaling i forbindelse med vedligeholdelse af lystbåde på land

4.5.1.1 Vurdering af miljøgevinsten

Som udgangspunkt bør det vurderes, om miljøgevinsten står mål med investeringen i at etablere systemer til opsamling og rensning af vaskevandet. Det er konstateret, at der under afspuling kun afvaskes **1½-7 promille** af den mængde kobber, der påføres pr. båd pr. sæson. Hovedparten afgives i løbet af sejlsæsonen. Den gevinst, der kan opnås ved at opsamle og rense vaskevandet, er derfor ud fra en helhedsbetragtning minimal. Pr. 100 både kan der opsamles 60 g kobber.

Eivind A. Berg / Koppersymposium – Göteborg 1. februar 2019



19

Spyling

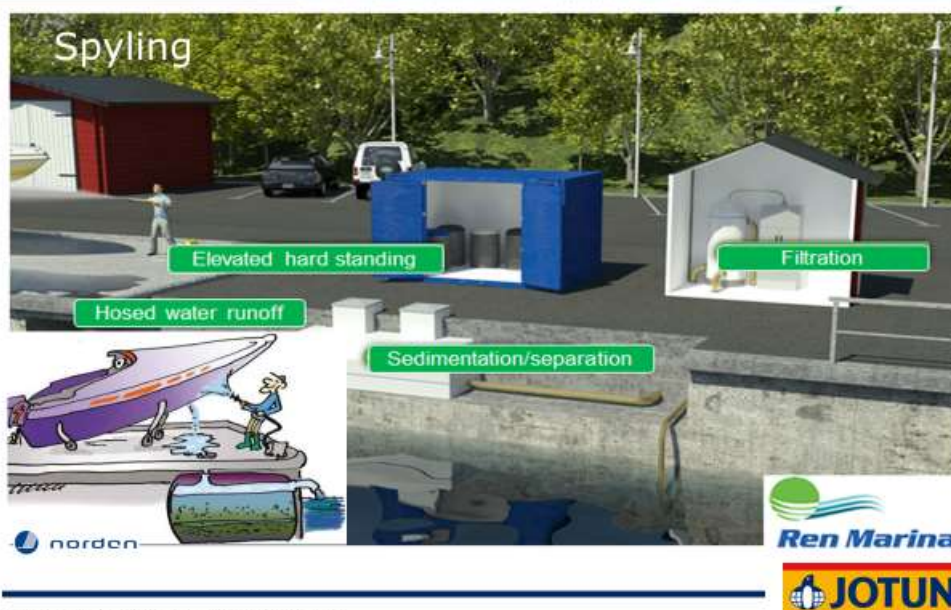

SPYLETRALLE: Innretningen er fleksibel og kan trilles etter behov.

Foto: Sandefjords Blad

Eivind A. Berg / Koppersymposium – Göteborg 1. februar 2019



20



Ervind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019

21

Avfall



Foto: Ren Marina



Foto: Nordisk ministerråd



Foto: NGI

- 4,2 kg per båt per sesong (Olje, batterier, malingsbokser, malingsavfall, etc.)
- Avfallshåndteringssystem i en marina:
 - Investering: NOK 200-400/båt
 - Årlig ≈ NOK 100/båt

(Alle tall fra Ren Marina fra utvalgte marinaer nær Oslo i 2010)



Ervind A. Berg / Kopparsymposium – Göteborg 1. februar 2019

22

- og ikke glem helsa: Personlig beskyttelsesutstyr

VAR RÄDD OM HUD OCH ÖGON

- Använd alltid skyddsglasögon (ev ansiktsskärm) och kemikaliebeständiga handskar.
- Använd gärna långt skaft för pensel och/eller rulle.
- Undvik att ha ansiktet rakt under området som skrapas, slipas eller målas.
- Använd tvål och vatten (inte förtunning) för att tvätta bort färg från huden.
- Byt omedelbart kläder som blivit nedsmutsade med färg eller förtunning.



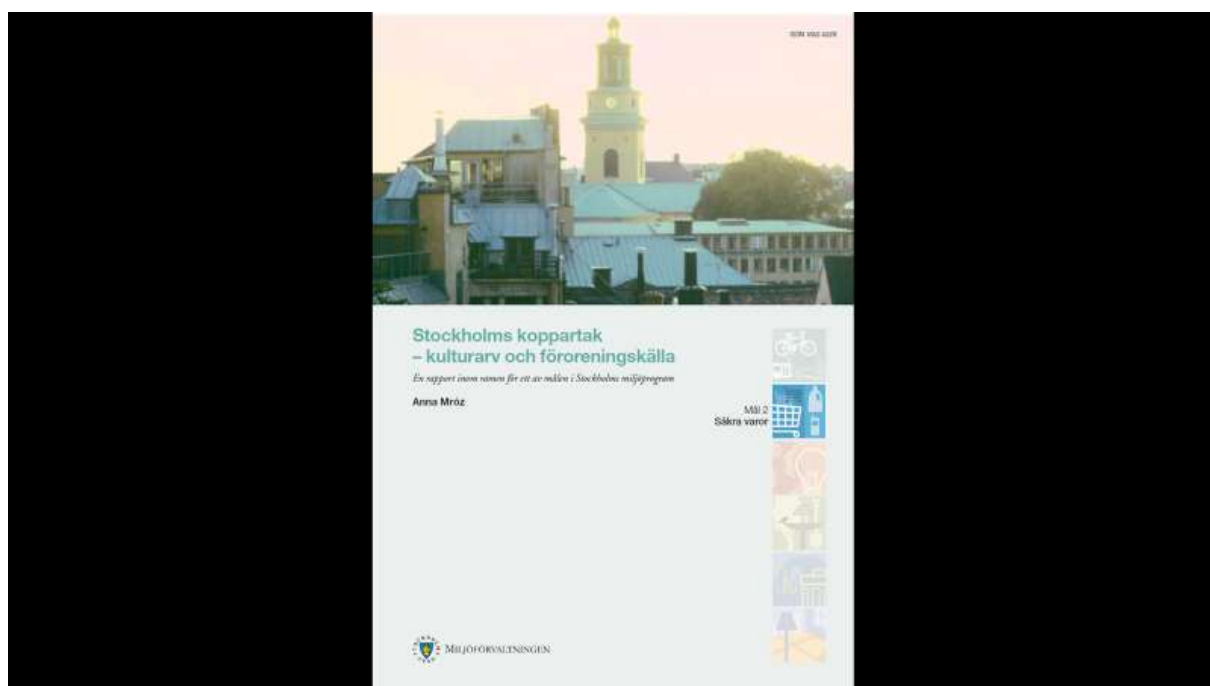
Koppar i miljön: Utvinning, reaktioner i vatten och utfällning

Lars Tomasgaard, Nordox AS, Oslo, Norge



Lars Tomasgaard
Siv. Ing. Elektrokjemi
Nordox AS

1



2

Tabell 2: Brytvärda kopparmalmer och deras användningsområden.
Efter Balsberg m fl, 1981.

Benämning	Kemisk formel	Användning
Koppar(II)acetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Galvanisering, färgämne.
Malakit, grön kopparmalm	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Viktigt mineral för kopparframställning.
Kopparlazar, azurit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Viktigt mineral för kopparframställning, färgpigment.
Kuprit, röd kopparmalm	Cu_2O	Viktigt mineral för kopparframställning, i båtbottnfärger.
Kuprioxid, tenorit	CuO	Avsvavling av petroleum, färgning av glas och emalj.
Koppar(II)sulfat	CuSO_4	Bekämpning av alger och svampar.
Kopparvitriol, blåsten	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Framställning av konstsidan, elektrolytiska bad, träimpregnering.
Kopparglans	Cu_2S	Viktigt mineral för kopparframställning.
Kopparkis, kalkopyrit	CuFeS_2	Viktigt mineral för kopparframställning.

3

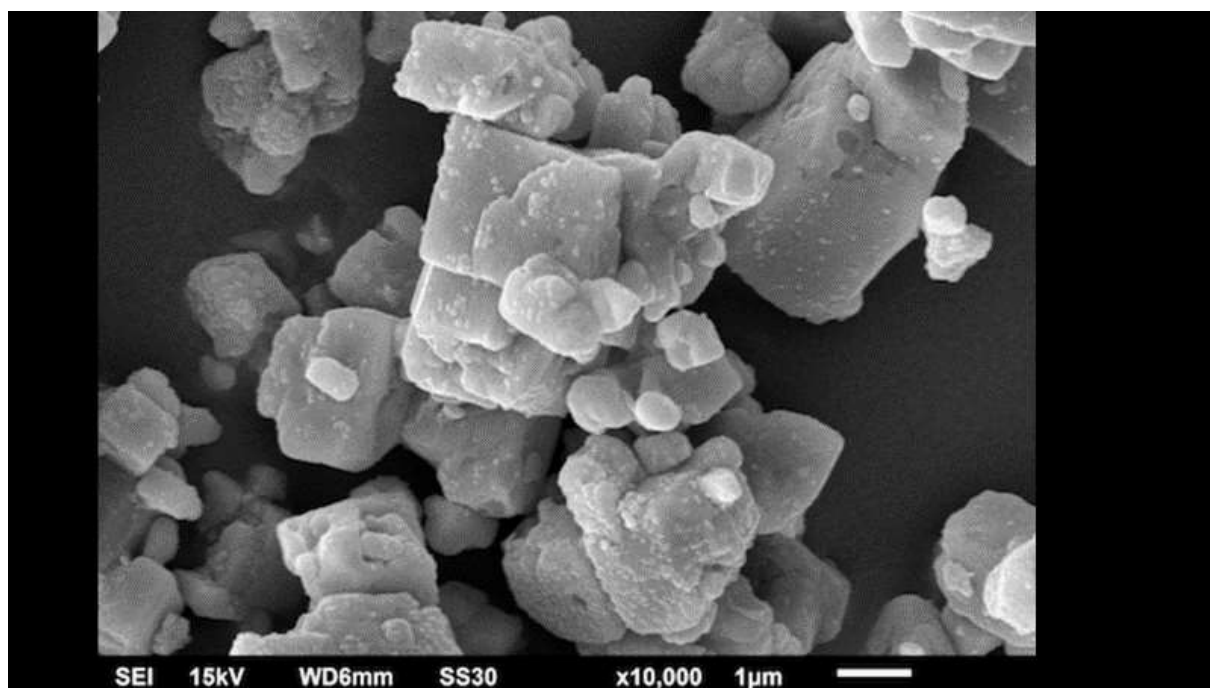
Tabell 2: Brytvärda kopparmalmer och deras användningsområden.
Efter Balsberg m fl, 1981.

Benämning	Kemisk formel	Användning
Koppar(II)acetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Galvanisering, färgämne.
Malakit, grön kopparmalm	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Viktigt mineral för kopparframställning.
Kopparlazar, azurit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Viktigt mineral för kopparframställning, färgpigment.
Kuprit, röd kopparmalm	Cu_2O	Viktigt mineral för kopparframställning, i båtbottnfärger.
Kuprioxid, tenorit	CuO	Avsvavling av petroleum, färgning av glas och emalj.
Koppar(II)sulfat	CuSO_4	Bekämpning av alger och svampar.
Kopparvitriol, blåsten	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Framställning av konstsidan, elektrolytiska bad, träimpregnering.
Kopparglans	Cu_2S	Viktigt mineral för kopparframställning.
Kopparkis, kalkopyrit	CuFeS_2	Viktigt mineral för kopparframställning.

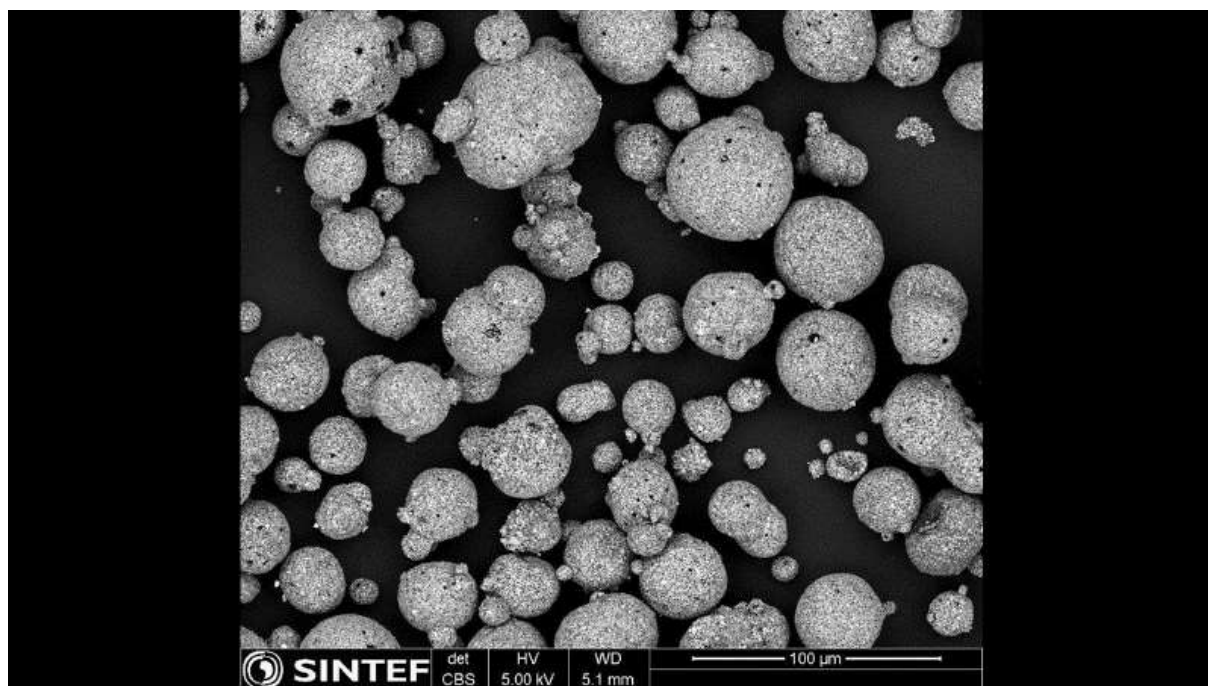
4



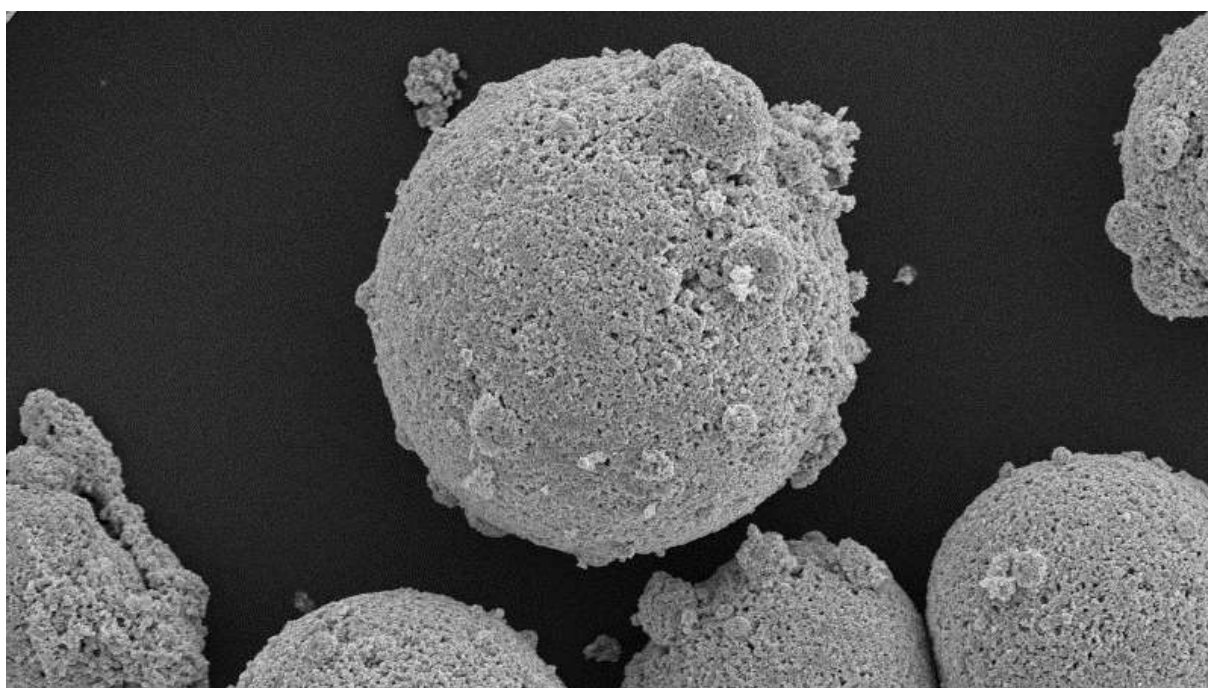
5



6

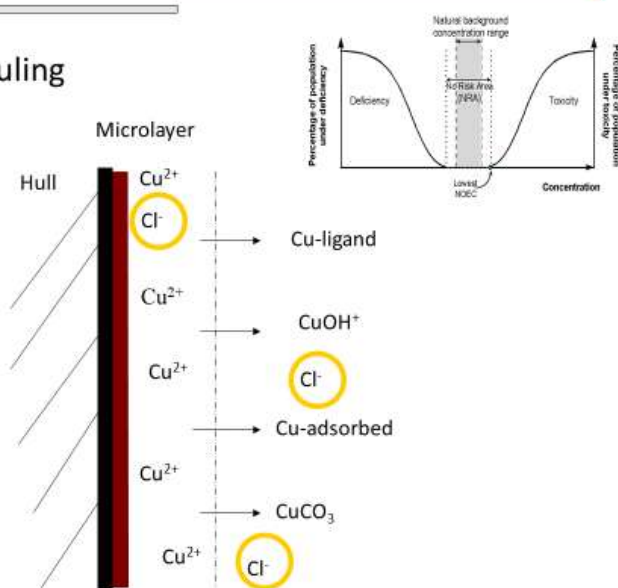


7



8

Copper in antifouling



9

Oppløsning av Cu_2O kan beskrives ved følgende reaksjoner i nøytralt til svakt sure løsninger:

- $$2 \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Cu}^+ + 4 \text{OH}^- \quad \Delta G_1^\circ = 340.8 \text{ kJ/mol}$$
- $$4 \text{Cu}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ = 4 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad E_2^\circ = 1.23 - 0.16 = 1.07 \text{ V}$$

$$\Delta G_2^\circ = -412.0 \text{ kJ/mol}$$

Cu_2O løses i vann etter reaksjon 1. Denne reaksjonen er langsom og er også sterkt forskjøvet mot venstre. Fritt Cu^+ oksideres videre av O_2 som befinner seg løst i vann, til Cu^{2+} som angitt ved reaksjon 2. Dette er en rask reaksjon, og likevekten mellom Cu^+ og Cu^{2+} vil derfor være etablert gjennom hele oppløsningsprosessen. Vi ser fra termodynamiske data at reaksjon 2 er sterkt forskjøvet mot høyre. Nesten alt fritt kobber vil derfor foreligge som toverdige ioner. Totalreaksjonen for dannelse av Cu^{2+} finnes ved å addere reaksjon 1 og 2:

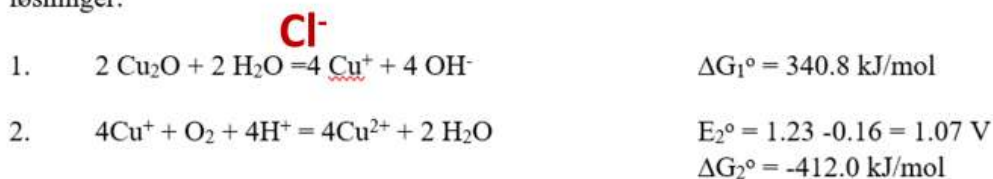
- $$2 \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + 4 \text{H}^+ = 4 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^- \quad \Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$= 340.8 + (-412.0) \text{ kJ/mol}$$

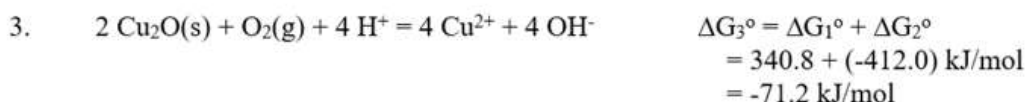
$$= -71.2 \text{ kJ/mol}$$

10

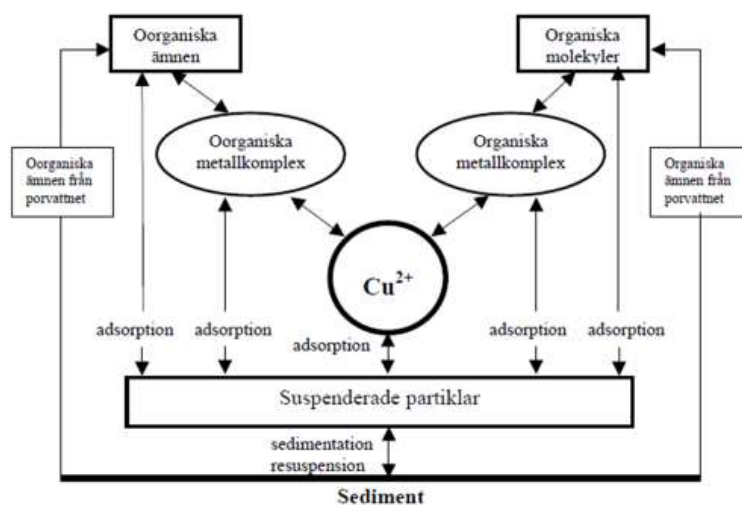
Oppløsning av Cu_2O kan beskrives ved følgende reaksjoner i nøytralt til svakt sure løsninger:



Cu_2O løses i vann etter reaksjon 1. Denne reaksjonen er langsom og er også sterkt forskjøvet mot venstre. Fritt Cu^+ oksideres videre av O_2 som befinner seg løst i vann, til Cu^{2+} som angitt ved reaksjon 2. Dette er en rask reaksjon, og likevekten mellom Cu^+ og Cu^{2+} vil derfor være etablert gjennom hele oppløsningsprosessen. Vi ser fra termodynamiske data at reaksjon 2 er sterkt forskjøvet mot høyre. Nesten alt fritt kobber vil derfor foreligge som toverdige ioner. Totalreaksjonen for dannelsen av Cu^{2+} finnes ved å addere reaksjon 1 og 2:

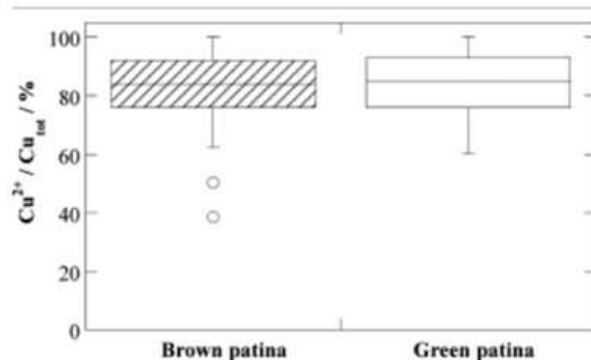


11



Figur 1: Översikt över de huvudsakliga processer och mekanismer som styr omfördelningen mellan en metalls olika faser i ytvatten. Modifierad figur efter förlaga från Salomons och Förstner, 1984.

12



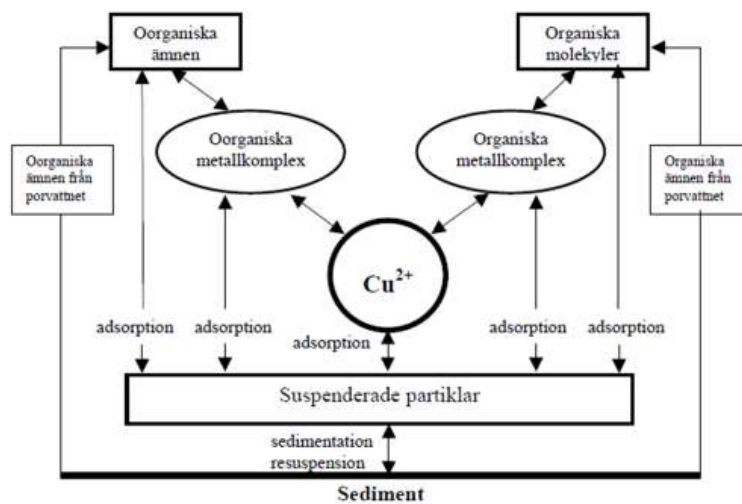
[Download full-size image](#)

Fig. 6. Fraction of the free cupric ion concentration compared to the total copper concentration released from naturally patinated copper during the first 2 years of the 3-year exposure period.

13

Koppar är ett livsnödvändigt ämne som behövs i små mängder i alla levande celler. En alltför hög dos kan emellertid orsaka förgiftning hos framför allt vattenlevande organismer. Den fria hydratiserade kopparjonen ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) är den mest biotillgängliga kopparformen och därmed även den mest toxiska. Studier visar att denna form av koppar också är den som initialt utgör huvuddelen av den totalt avrunna mängden (60-100%) i regnvatten som runnit över kopparplåt.

14



Figur 1: Översikt över de huvudsakliga processer och mekanismer som styr omfördelningen mellan en metalls olika faser i ytvatten. Modifierad figur efter förlaga från Salomons och Förstner, 1984.

15

Input via rivers

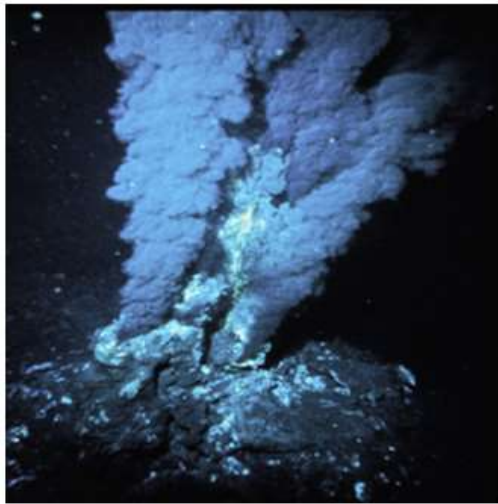
1,500 kt copper per year*



GESAMP 1989*

16

Some numbers:

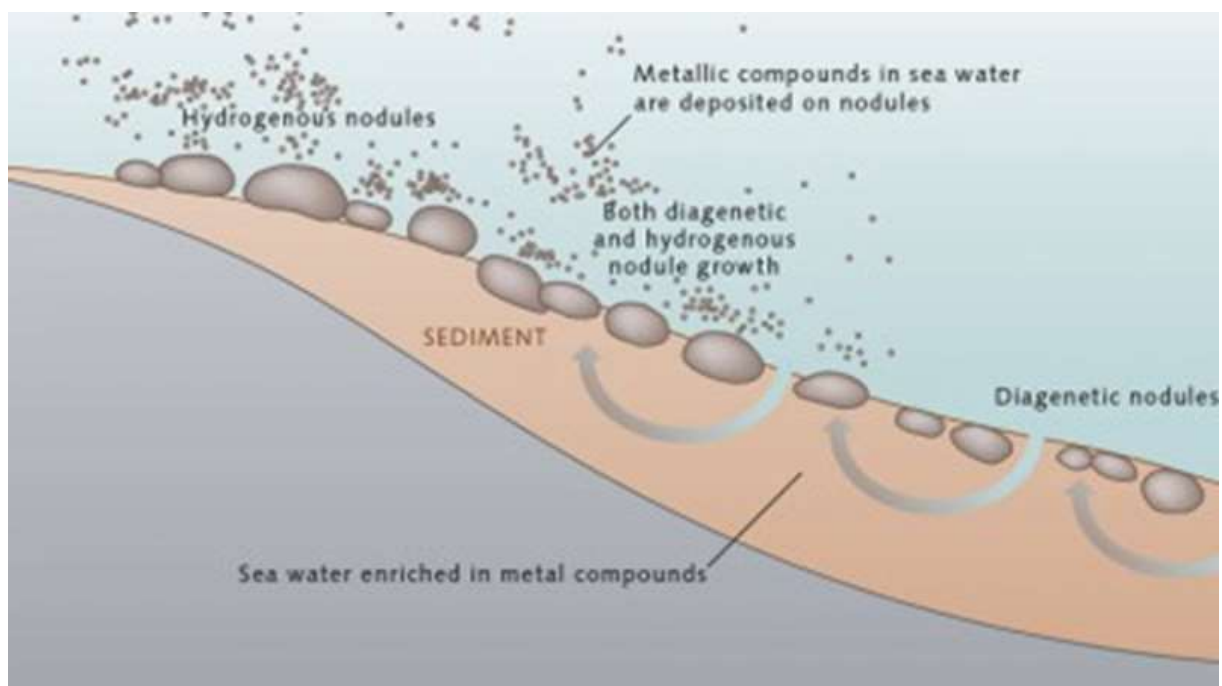


Hydrothermal activities

20kt copper per year*

*Garrett, R. G., 1998

17



18



19



20



© Aker Wirth GmbH

21

Fast-growing, shallow-water ferro-manganese nodules from the western Baltic Sea: origin and modes of trace element incorporation

S. Hlawatsch^{a,*}, T. Neumann^b, C.M.G. van den Berg^c, M. Kersten^d,
J. Harff^e, E. Suess^f

^a Institute for Science Education, Ohlshausenstrasse 62, D-24098 Kiel, Germany

^b Institute for Petrography and Geochemistry, University Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany

^c Oceanography Laboratories, University Liverpool, Liverpool L69 3BX, UK

^d Geoscience Institute, Gutenberg University, Becherweg 21, D-55099 Mainz, Germany

^e Baltic Sea Research Institute, Seestrasse 15, D-18119 Rostock, Germany

^f GEOMAR Research Center, Wischhofstrasse 1-3, D-24148 Kiel, Germany

Received 24 May 2000; accepted 10 August 2001

22



Kunskapsläget för läckage av koppar- och zinkföreningar från fritidsbåtar

Lennart Falck, SXX:s Miljönämnd och SXX:s Båttekniska nämnd, Västra Frölunda



1

Läckage av koppar och zinkföreningar från fritidsbåtar

Ett samarbetsprojekt mellan
SXX/CTH/Jotun

2

Containerfartyg ca 30kg koppar/dag



3

AF-åtgång ca 1, 3 l/ år, läckage ca 8 mikrogram/cm², dag,
Ca 300g/säsong
Vid högtryckstvättning totalt ca 4 gram koppar, noll CO₂

Tveksamt om något är bioaktivt



4



CTH/JOTUN/SXK PROJEKT

- Syfte: Att mäta läckage av koppar från fritidsbåtar under en säsong
- Ca 60 paneler med känt kopparinnehåll limmades fast på 14 båtar i Göteborg och Karlskrona
- Analyser av koppar utfördes före sjösättning och sedan efter upptagning.
- Differensen ger det totala läckaget . Antalet dagar i vattnet och seglad distans loggades.

Sammanfattning av ca 10 artiklar av läckagestudier

- 1 Panelstudier-statiska
- 2 Koppar och zink (grundämnena har analyserats)
- 3 Mätmetoder XRF och kemiska analyser
- 4 Olika fabrikat av AF-färger har analyserats med olika koppar och zinkinnehåll
- 5 Påväxttrycket har analyserats från Gävle till Strömstad (19 platser) under 2 säsonger
- 6 Inga studier av koppar och zinks jämvikts och komplexbildningsreaktioner har studerats
- 7 Inga paneler på fritidsbåtar

7

Sammanfattning av ca 10 artiklar av läckagestudier

- 9 Få undersökningar av miljöpåverkan
- 10 Korta exponeringstider max 2 säsonger
- 11 De senaste säsongerna har varit tämligen lika (undantag 2018)
- 12 Allmänt kan sägas att dagens godkända bottenfärger fungerar och är hyggligt robusta
- 13 Olika halter av zink och salthalter har studerats som funktion av kopparläckage
- 14 Otydlig målsättning, färgeffektivitet och ranking, men ej miljöbelastning

Sammanfattningsvis ett läckage på 5-15 µg/cm²/dag

8

Process

Slipa ytan med 180-papper

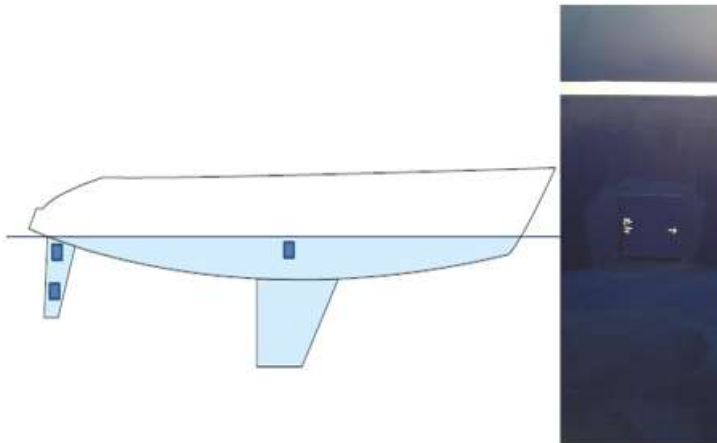


Lägg på PU-lim Tec 7 på baksidan



9

Två båtar hade paneler midskepps
med tanke på strömning



10

Paneltest SXX 2017



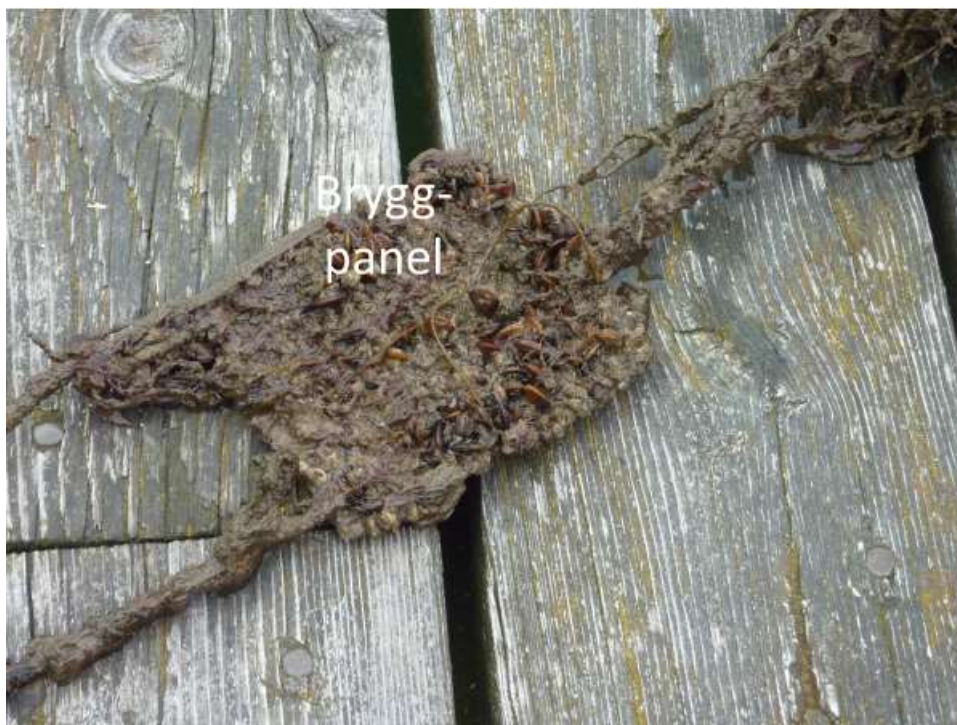
11



12

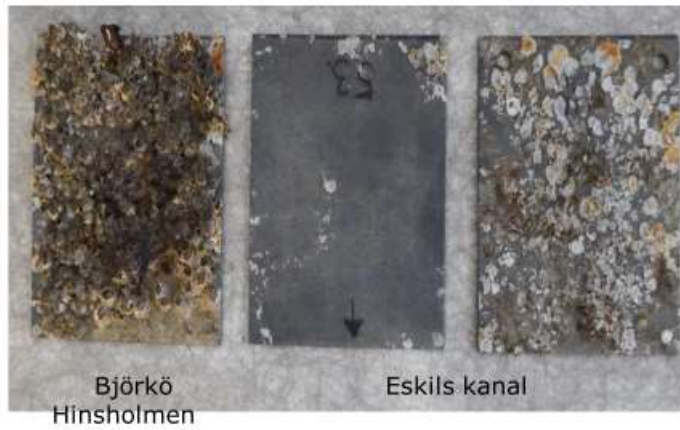


13



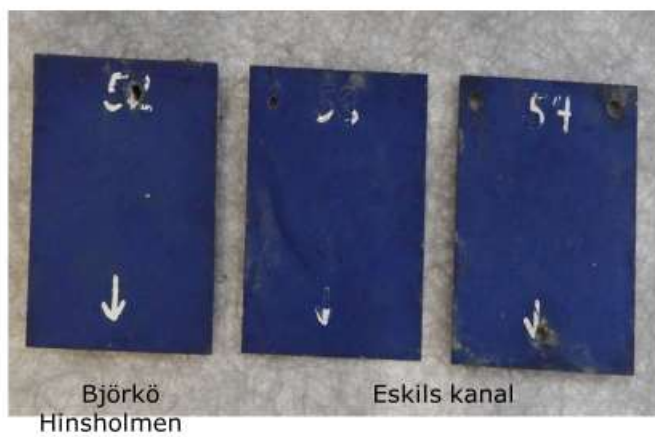
14

Statiska paneler baksidan



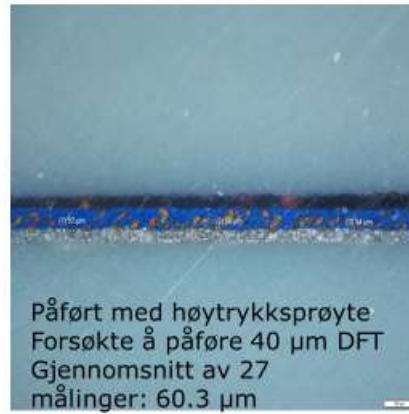
15

Statiska paneler



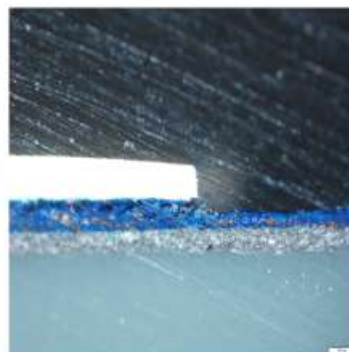
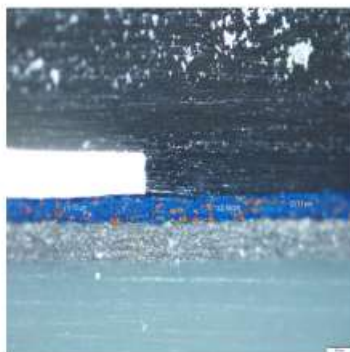
16

Före exponering



17

Efter exponering



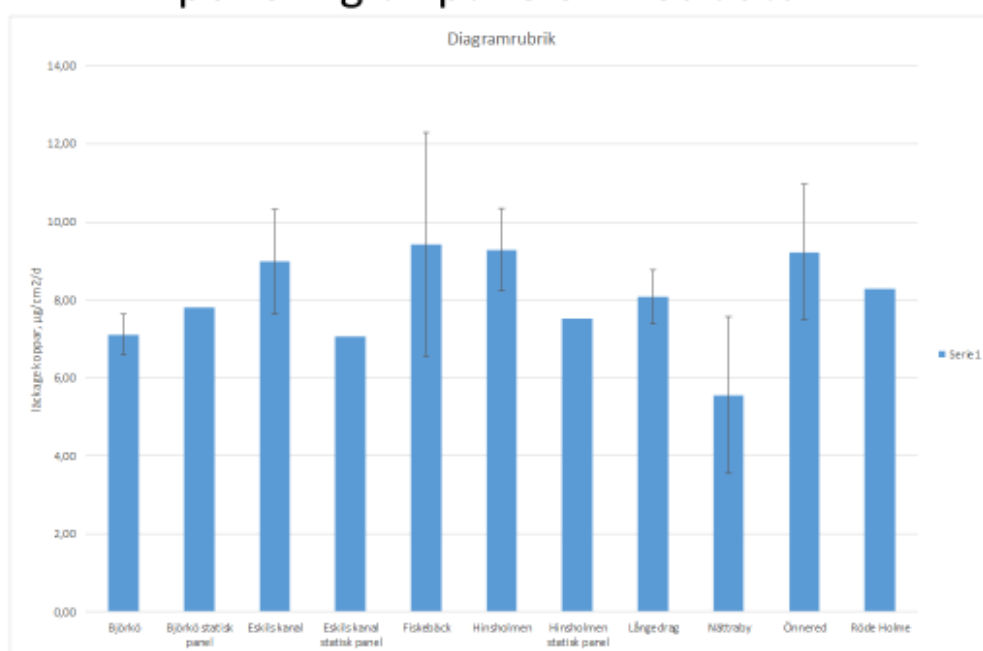
18

Chalmers mätte Cu-nivå med XRF



19

Exponering av paneler med Jotun VK



20

Läckagehastighet av koppar från Jotun NonStop VK

- Medelvärde för 47 exponerade paneler på 14 båtar:
 - XRF: $8.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$
 - Mikroskopering: $6.7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$
- ISO 10890: $6.0 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$

21

Korrelation mellan
bryggpaneler och
skrovpaneler är inte
så bra

Bryggpaneler kan
möjligen användas
för att rangordna
bottenfärger

22

Felkällor

- Bara punktmätningar. Det borde ha varit många fler mätpunkter
- Varierande färgskikt
- För högt torrskikt 60 μm jämfört med vad XRF fordrar dvs 40 μm
- PVC-paneler och inte PMMA-paneler

23

Felkällor

1 Naturliga påväxtvariationer

2 Lokala skillnader

3 Skiktvariationer

4 Användning av båten

5 Mätmetoderna

24

Slutsatser

- Lite påväxt i huvudsak brunslem. Dvs färgen fungerade väl
- Högre läckage från plattorna på båtarna jämfört med de statiska panelerna gäller mikroskopi mätningarana, men inte XRF
- Ingen signifikant skillnad mellan paneler på roder jämfört med skrov
- Stora skillnader mellan båtarna, som sannolikt beror på seglad distans bryggplats och tid i vattnet.

25

Läckage vid högtryckstvättning

Genomförda analyser av spolvatten

Önnereds spolplatta på Sjöbacka

Måla mindre projektet

Bryggsnacket

26



27

Räkneexempel

Läckage från Göteborgsregionens ca 20000 fritidsbåtar

Kopparläckage ca 7 mikrogram/cm²/dag

Målad yta ca 300000 m²

Skiktjocklek ca 50 μ m

Kopparinnehåll ca 40%

3780 kg Räknat som koppar. Högtryckstvättning
ca 80 kg Dvs 3860 kg

28

GRYAB

Koppar ca 1500 kg till recipienten/år
 6200 kg i form av slam, som sprids på skogs och åkermark/år
 Fritidsbåtarna ca 3860 kg/år
 Ett större containerfartyg ca 30 kg/dygn
 Naturligt utsläpp från Göta Älv ca 35000 kg /år
 Norrländska älvar ca 200 ton/år

HUR MYCKET ÄR BIOAKTIVT ??

29

Hypotes som borde undersökas närmare

Eftersom de yttre färgskikten innehåller uppskattningsvis 30% vatten, kan man anta att:

Upplösningen av koppar (I) oxid och dess omvandling till CuX-komplex sker delvis i själva skiktet

Färgskiktet och dessa komplex poleras vid färd bort i form av icke bioaktiva kopparföreningar

30

Projektförslag

- 1 "Hypotesen"
- 2 Mäta som bilindustrin gör
- 3 Vattenanalyser vid själva skrovytan
- 4 Mera BLM-mätningar i flera hamnar

31



32

Gränsvärden för koppar och zink i olika miljöer, miljökvalitetsnormer, identifiering och värdering av risker (EU och nationellt), vattendirektivet

Daniel Ragnvaldsson, Envix Nord AB, Umeå



Gränsvärden för koppar och zink i olika miljöer miljökvalitetsnormer, identifiering och värdering av risker (EU och nationellt)



Daniel Ragnvaldsson
Envix Nord AB

www.envix.se

1



Några begrepp

Risk = Önskad konsekvens av en händelse i relation till sannolikheten att den uppstår.

Riskbedömning= en uppskattning av sannolikheten att skadliga effekter ska uppstå från identifierade faror, t.ex. vid exponering av miljö- och hälsofarliga ämnen.

Fara = allt som potentiellt kan orsaka en oönskad konsekvens, t.ex. miljö- och hälsofarligtämne

Risk = ämnets farlighetsgrad * grad av exponering

www.envix.se

2



ENVIX
www.envix.se

Riskbedömning, exempel på avvägning vid fastställande av ett gränsvärde

En studie med mätning av sub-kronisk toxicitet visade ett LOAEL (lowest observed adverse effect level) på **50 mg/kg/dag**

Osäkerheter som beaktas vid formulering av ett rekommenderat gränsvärde för intag av ämnet i fråga:

- x10 för inomartsvariation
- x10 för mellanartsvariation
- x10 pga sub-kroniskt värde, ej kroniskt mått (exponeringstid)
- x10 pga av LOAEL-värde istället för NOAEL (nivå där inga effekter uppmäts).

Totalt tillämpas därför en säkerhetsfaktor (assessment factor) på $10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10\,000$

$$\text{RfD} = \frac{50 \text{ mg/kg/day}}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0.005 \text{ mg/kg/dag}$$

www.envix.se

3



ENVIX
www.envix.se

Hur bedöms risker?



- Traditionellt baserade på data om dödlighet där mest data funnits för olika ämnen, LC_{50} , LC_{10}
- Från LC-värden kan NOAEL eller PNEC beräknas
- Dödlighet är ett trubbigt mått och akuta effekter skiljer sig från kroniska effekter som uppträder vid lägre doser och längre exponering
- Underlagsdata från kroniska studier är därför att föredra om man ska minska osäkerheter och inte tvingas till ofta överkonserverativt stora AFs
 - Databasen för koppar och zink bland de mest omfattande av alla ämnen
- Osäkerheter ska alltid beaktas vid slutlig formulering av PNECs/ gränsvärden som ska ge ett generellt skydd.

www.envix.se

4



Hur bedöms risker?

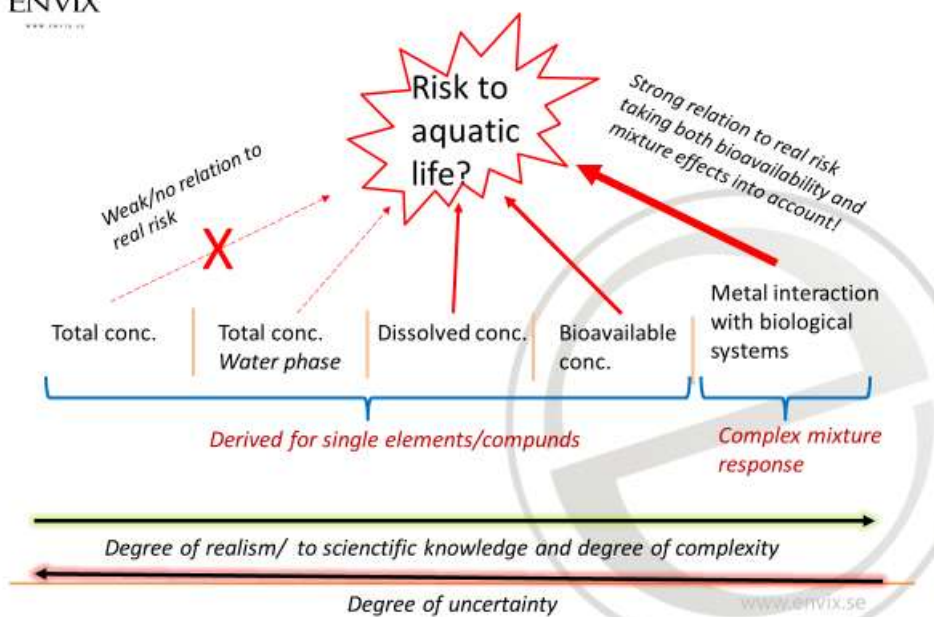
- Förenklad riskbedömning utförs genom att jämföra uppmätt halt i mediet mot tillgängliga gränsvärden för mediet
 - $RCR = MEC/PNEC_{alt}$
 - $RCR = PEC/PNEC$
 - RCR : risk characterization ratio
 - MEC : Measured environmental concentration
 - PEC : Predicted environmental concentration
 - $PNEC$ =predicted no effect level
- Om $RCR > 1$ går det inte att utesluta att det finns en risk vid rådande exponeringsnivå.
- För fördjupad riskbedömning krävs mätning av verklig exponering
- Biotillgänglighet spelar en central roll vid bedömning av risker
- Kombination av effektmätning i autentiska prover, mätning i ekosystem och beräkning/modellering av exponeringsnivåer och platsspecifika PNEC-värden.

www.envix.se

5



Correcting for bioavailability in metals risk assessment



6



Bakgrund miljö kvalitetsnormer (MKN)

➤ Vattendirektivet 2000:60 EC

- Ramverket för EUs åtgärder inom vattenpolitikens område
- Gemensamma krav på vattenkvalitet
 - God kemisk status innan 2015 (2021)
 - God ekologisk status innan 2015 (2021)
- Medlemsländerna rapporterar årligen till EU om hur arbetet med att uppfylla kvalitetskraven fortgår samt om vilka undantag man vill ange.
- Införlivad i svensk lagstiftning genom Vattenförvaltningsförordningen (2004:660) och Kap 5 §§ 1-11 Miljöbalken.

➤ Miljö kvalitetsnormer (MKN) ytvatten

- EU gemensamma krav på kvaliteten i vattnet.
- Miljö kvalitetsnormer är styrande för myndigheter och kommuner när de tillämpar lagar.
- Juridiskt har MKN större tyngd än riktvärden
- Hittills satta för en lista av 47 prioriterade ämnen/ämnesgrupper.
 - Hg, Pb, Ni, Cd

www.envix.se

7



Beslutade miljö kvalitetsnormer ytvatten

- Moderdirektiv VATTENDIREKTIVET 2000/60 EG
- SWE införlivning genom Vattenförvaltningsförordningen (2004:660) och Kap 5 §§ 1-11 Miljöbalken.
- Direktiv 2008/105 EG, formulering av miljö kvalitetsnormer för vissa metaller
- Direktiv 2013/39 EG (24 augusti 2013), revidering, biotillgängliga halter införs för Ni, Pb och Cd.
- Hav- och Vattenmyndigheten föreskrifter HVMFS 2013:19 (kons. 2017-01—01) bedömningsgrunder avseende biotillgängliga halter för Cu och Zn
 - Vägledning utgiven, se Havs och Vattenmyndighetens rapport 2016:26

Nr	Ämnets namn	CAS-nr	AA-MKN Inlandsytvatten µg/l	AA-MKN Andra ytvatten µg/l	MAC-MKN Inlandsytvatten µg/l	MAC-MKN Andra ytvatten µg/l	MKN Biota µg/kg våtvikt
-6	Kadmium och kadmium-föreningar (beroende på vattenhårdehets- klass	7440-43-9	≤ 0,08 (klass 1) 0,08 (klass 2) 0,09 (klass 3) 0,15 (klass 4) 0,25 (klass 5)	0,2	≤ 0,45 (klass 1) 0,45 (klass 2) 0,6 (klass 3) 0,9 (klass 4) 1,5 (klass 5)	≤ 0,45 (klass 1) 0,45 (klass 2) 0,6 (klass 3) 0,9 (klass 4) 1,5 (klass 5)	
-20	Bly och blyföreningar	7439-92-1	1,2 (7,2)	1,3 (7,2)	14	14	
-21	Kviksilver och kviksilverföreningar	7439-97-6	- (0,05)	- (0,05)	0,07	0,07	20
-23	Nickel och nickelföreningar	7440-02-0	4 (20)	8,6 (20)	34 (-)	34 (-)	

För kadmium och dess föreningar (nr 6) varierar miljö kvalitetsnormvärdet beroende på vattnets hårdhetsklass (klass 1: < 40 mg CaCO₃/l, klass 2: 40 till < 50 mg CaCO₃/l, klass 3: 0 till < 100 mg CaCO₃/l, klass 4: 100 till < 200 mg CaCO₃/l och klass 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l).

(a) AA = Annual Average, (b) MAC = Maximum Acceptable Concentration

www.envix.se

8



Beslutade miljö kvalitetsnormer ytvatten och bedömningsgrunder SFÄ

Parallellt med SFÄ har funnits MKN för Cu och Zn i fisk och musselvatten, se föreskrift NFS 2001:554, **Denna har upphört att gälla per 2019-01-11.**

- MKN i föreskrift 2001:554 för laxfiskevatten är:
- 12. Zink, totalt (Zn), 0,3 mg/l vatten; Värdet gäller vid en vattenhårdhet på 100 mg CaCO₃/l vatten. För andra vattenhårdheter anges gränsvärden nedan.

- 13. Upplöst koppar (Cu) 0,04 mg/l vatten Värdet gäller vid en vattenhårdhet på 100 mg/l CaCO₃/l. För andra vattenhårdheter anges riktvärden nedan.

Gränsvärden och riktvärden för andra fiskvatten:

- 12. Zink, totalt (Zn) 1,0 mg/l vatten Värdet gäller vid en vattenhårdhet på 100 mg CaCO₃/l vatten. För andra vattenhårdheter anges gränsvärden nedan

- 13. Upplöst koppar < 0,04 mg/l (cu) vatten > Värdet gäller vid en vattenhårdhet på 100 mg CaCO₃/l vatten. För andra vattenhårdheter anges riktvärde nedan.

www.envix.se

9



Beslutade miljö kvalitetsnormer ytvatten och bedömningsgrunder SFÄ

Gränsvärden för den totala mängden zink vid olika vattenhårdheter

	Vattenhårdhet (mg CaCO ₃ /l vatten)			
	10	50	100	500
Laxfiskevatten (mg Zn/l vatten)	0,03	0,2	0,3	0,5
Andra fiskvatten (mg Zn/l vatten)	0,3	0,7	1,0	2,0

Riktvärden för upplöst koppar vid olika vattenhårdheter

	Vattenhårdhet (mg CaCO ₃ /l vatten)			
	10	50	100	300
mg Cu/l vatten	0,005	0,022	0,04	0,112

www.envix.se

10



Beslutade miljökvalitetsnormer ytvatten och bedömningsgrunder SFÄ

- Förändring i nivå på MKN från 2008/105, 2013/39 till HVMFS 2013:19
- Trenden är att MKN blivit striktare
- Miljökvalitetsnormer för Cd, Ni och Pb, ej Cu och Zn.
- Cu och Zn ingår i gruppen särskilt förorenande ämnen, men används vid utvärdering av miljökvalitetsnormen God ekologisk status som en av flera kvalitetsfaktorer.
- Om bedömningsgrund baserad på biotillgänglig halt överskrids kan miljökvalitetsnorm för ekologisk status endast uppnå maximalt måttlig status.
 - Sämst styr

www.envix.se

11



Följder för verksamhetsutövare

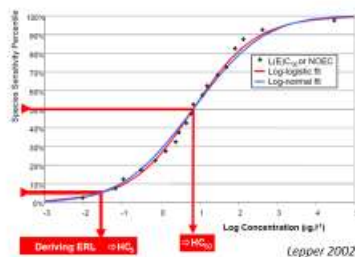
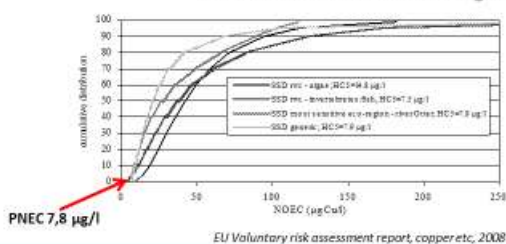
- Ev. ökade krav på utsläppsreduktioner
- Ev. ökade krav på vattenreningstekniker
- I fall där MKN eller gränsvärden inte kan nås krävs fördjupad myndighetsdialog
- Mer fokus mot processförståelse kring fastläggning, mobilisering, biotillgänglighet och platsspecifik risk.
 - Bedömning av risker och skador i enskilda fall
 - Omfattning av riskreducerande åtgärder
 - Fastställande av anpassade åtgärds mål
- En ökad processförståelse kommer vara värdefull i dessa eventuella diskussioner
- Ett bra kontrollprogram med uppföljning av rätt parametrar är viktigt

www.envix.se

12

Hur sätts gränsvärden, ex koppar sötvatten?

- Artkänslighetsfördelning (SSD) laboratorietester
- För koppar
 - 139 individuella NOEC
 - 27 olika arter
 - Fisk, ryggradslösa djur, alger
- PNEC vatten 7,8 µg löst Cu/l, AF=1.
(NV rapport 5799, 4 µg/l, AF=2)
- Riskbedömning koppar VRAR 2008
 - Underlaget bland det mest omfattande som finns för något



- Gränsvärden satta för att ge ett brett och generellt skydd
- Om ett gränsvärde överskrids innebär det inte nödvändigtvis att skada på ekosystemet uppstår
- Men sannolikheten ökar med ökande riskkvot!

www.envix.se

13

Svenska gränsvärden för koppar och zink

Koppar:

Sötvatten: 0,5 µg/l biotillgänglig halt, modelleras med Bio-Met

Kustvatten: Västerhavet 2,6 µg Cu/L, Östersjön 0,87 µg/L biotillgänglig halt, korrigeringsfaktor DOC enligt formel Uppmätt löst halt Cu/(DOC/2)^{0,6136}

Om värden för DOC saknas ska gränsvärden 4,3 µg löst Cu/l tillämpas för Västerhavet och 1,45 µg löst Cu/l för Östersjön. **BLM/Bio-Met ej tillämplig**

Mark: KM 80 mg/kg TS, MKM 200 mg/kg TS, miljö styrande. NV rapport 5976.

Grundvatten: riktvärde saknas, refvärden finns i SGU 2013:1 och 2

Dricksvatten: 2000 µg/l, gräns för otjänligt hos användare, LIVSFS 2017:2

Dagvatten: lokala värden (Göteborg, Sthlm), men SFÄ i vattenförekomst styr!

Sediment: 52 mg Cu/kg TS. Bakgrundshalt dras från uppmätt värde innan jmf.

Zink:

Sötvatten: 5,5 µg Zn/L biotillgänglig halt. AF=2.

Marina vatten: 3,4 µg löst Zn för Västerhavet 1,1 µg löst Zn/Lf för Östersjön
Bakgrund beaktas genom att dra bort bakgrundskonc. Från uppmätt värde innan jmf

Mark: KM 250 mg/kg TS, MKM 500 mg/kg TS, miljö styrande

Grundvatten: riktvärde saknas, refvärden finns i SGU 2013:1 och 2

Dricksvatten: saknas

Dagvatten: lokala värden (Göteborg, Sthlm), men SFÄ i vattenförekomst styr!

Sediment: Saknas svenska gränsvärden. Ref.värden finns. NV rapport 4913 (1999).

14

Vad innebär tillämpning av gränsvärden (SFÄ/MKN) i praktiken

Skilnad sötvatten och kustvatten – Exempel Stockholms ström

Data från SLU databas 2015 Vattenförekomst Kustvatten "Strömmen" SE658065- 162841			Biotillgänglig koppar (µg/L) beräknad med Bio-Met		Bestämning av riskkvoter jämfört mot bedömningsgrund	
			Metodik enligt	Metodik med DOC korrigering enligt HVMFS 2015:4 för	Riskkvoter mot 0,5	Riskkvoter mot 0,87
			Bio-Met V3.04	kustvatten	µg/L biotillgänglig Cu	µg/L biotillgänglig Cu
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-01-14	0,09	1,50	0,17	1,72
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-02-10	0,09	1,32	0,19	1,52
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-03-16	0,08	1,28	0,16	1,48
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-04-14	0,10	1,27	0,21	1,45
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-05-12	0,17	1,24	0,34	1,42
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-06-14	0,11	1,15	0,22	1,33
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-07-16	0,09	1,34	0,19	1,54
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-08-18	0,08	1,28	0,16	1,48
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-09-15	0,08	1,34	0,16	1,54
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-10-15	0,08	1,34	0,17	1,54
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-11-17	0,08	1,16	0,16	1,34
Stockholm Centralbron	SE658065-162841	2015-12-15	0,08	1,25	0,16	1,44
		Medel 2015	0,09	1,29	0,19	1,48

- Riskkvoten ökar nära 8 ggr när vatten färdas genom Stockholms ström.
- Halter av löst koppar i Mälaren och Saltsjön är ungefär desamma.
- Rimligt?
- Konsekvenser och orsaker?

Vad innebär tillämpning av gränsvärden (SFÄ/MKN) i praktiken

Skilnad sötvatten och kustvatten – Exempel Stockholms ström

- Svenskt gränsvärde för marina vatten baserar sig på ursprungligt PNEC – värde satt i Cu VRAR = 2,6 µg/l med en AF=2. Detta antogs för Västerhavet. Men för Östersjön som ansågs extra känslig sattes ytterligare en AF= på 3 på värdet 2,6. Därmed har svenska värdet 0,87 µg/L för kustvatten en inbyggt AF=6.
- Svenska gränsvärdet för sötvatten 0,5 µg/l biot. halt har en AF=2 inbyggt. Vid jämförelse skiljer sig därför riskkvoterna kraftigt mellan 2 punkter där ena definieras som sötvatten och den andra som kustvatten.
- Är sådan höjd risk motiverad? Kustvattnet får måttlig status som konsekvens, sötvatten i Mälaren uppströms = God status
- Om värden uppdateras enligt PNEC värde i VRAR (5,2 µg/l med AF=1) skulle Strömmen uppnå god status.
- Analogt fenomen finns för zink vid bedömning av kustvatten i Östersjön.