



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>	2
<i>Innehåll</i>	3
<i>Medverkande presentatörer</i>	4
<i>Inledning. Bakgrund</i>	6
Roland Örtengren, Svenska Båtunionens miljökommitté	
<i>Förekomst av koppar och zink i vatten och sediment, omsättning och spridning</i>	8
Anders Jönsson, COWI, Solna	
<i>Metallbudget och källfördelning för Vättern, kartläggning av miljöpåverkan 2010-2012</i>	12
Mats Tröjbom, Mats Tröjbom Konsult, Norrtälje, och Sara Grolander, Kemakta Konsult, Stockholm	
<i>Användning och spridning av koppar i samhället. Olika källors betydelse</i>	27
Pia Voutilainen, Scandinavian Copper Development Association, Espoo, Finland	
<i>Sveriges vatteninformationssystem VISS, statusklassning, övervakning och mätdata</i>	43
Martin Fransson, VISS support, Länsstyrelsen i Jönköping	
<i>Provtagning i hamnar och havet i Göteborg 2017 och 2018</i>	58
Per Ivarsson, DGE Mark och Miljö, Göteborg	
<i>Koppars uppträdande i saltvatten - komplexbildning och utfällning</i>	73
Mattias Bäckström, Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö, Örebro universitet	
<i>Spridning av koppar och zink till miljön från utomhuskonstruktioner</i>	86
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>	95
Daniel Ragnvaldsson, Envix Nord AB, Umeå	
<i>Antifoulingfärg med koppar: Urlakning, riskbedömning och koppar i miljön</i>	107
Eivind Berg, Jotun AS, Sandefjord, Norge	
<i>Koppar i miljön: Utvinning, reaktioner i vatten och utfällning</i>	121
Lars Tomasgard, Nordox AS, Oslo, Norge	
<i>Kunskapsläget för läckage av koppar- och zinkföreningar från fritidsbåtar</i>	133
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>	149
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. Nordox 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 miljöpåverkan 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 förekommer 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 miljöområdet. 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



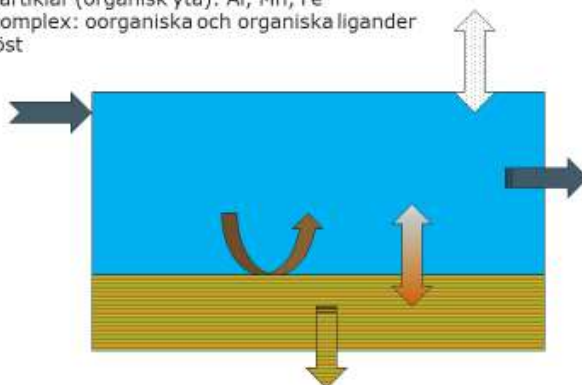
COWI

3

metallers biogeokemiska cykel i vatten

Speciering

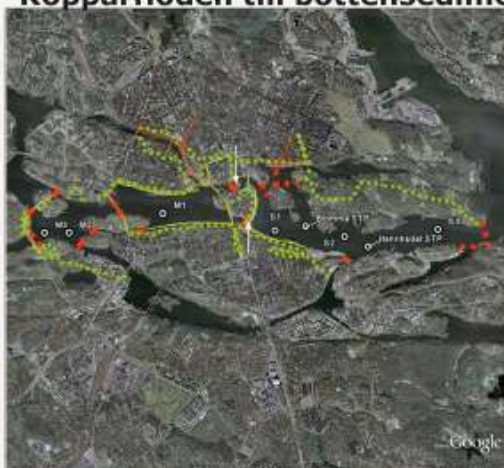
- fast fas
- Partiklar (organisk yta): Al, Mn, Fe
- komplex: oorganiska och organiska ligander
- löst



COWI

4

Kopparflöden till bottensediment i Stockholm



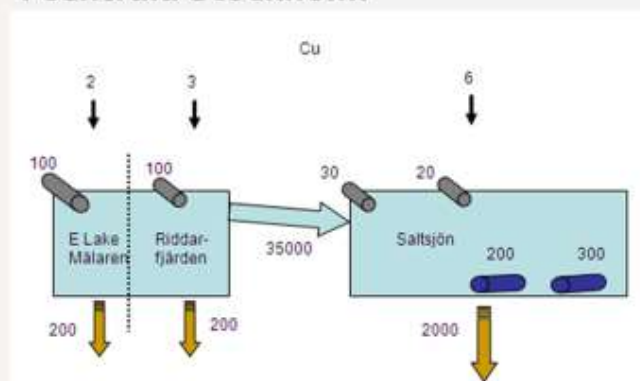
Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in sediments in the city-centre of Stockholm, Sweden.

Jönsson, 2011. IVL-B2013.

COWI

5

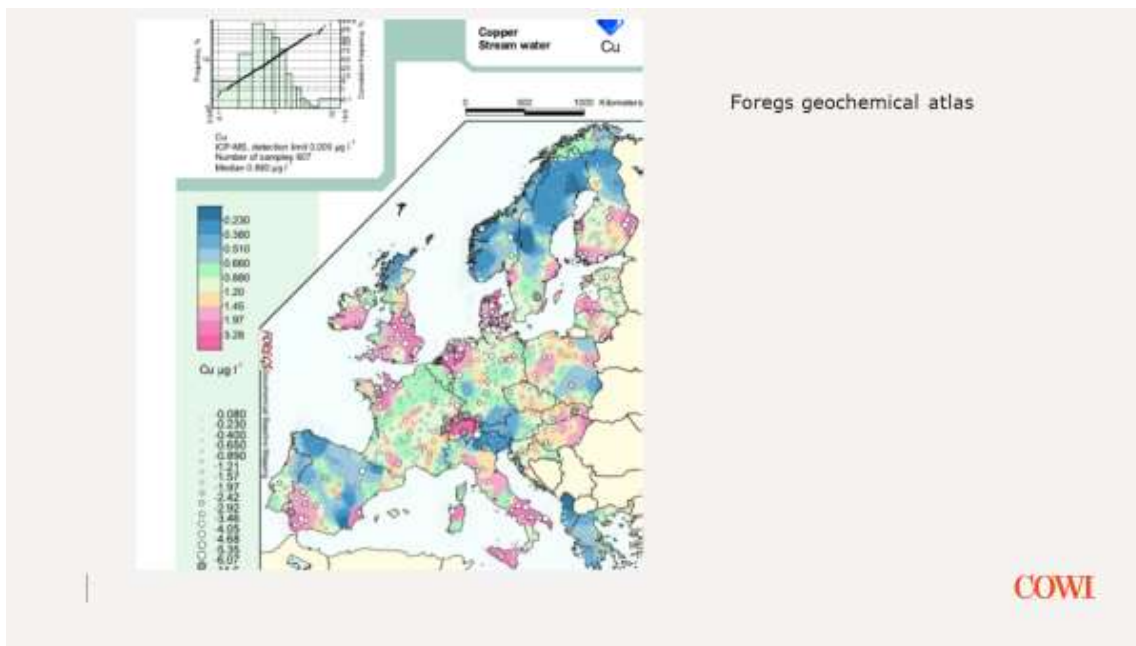
Kopparflöden (kg/år) till bottensediment i centrala Stockholm



Jönsson, 2011. IVL-B2013

COWI

6



7

Biotillgänglig koppar i bottensediment i Stockholm

Table 5. Results from the SEM-AVS analyses: Concentrations of AVS (acid volatile sulphides) in mmoles/kg dw and metals (mg/kg dw) in the solid phase of the sediment samples, concentrations of simultaneously extracted metals (SEM) in mmoles/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 SEM/ AVS	8.664 0.095	8.815 0.080	8.125 0.063	6.135 0.036	9.255 0.093	9.145 0.091	10.602 0.082	6.76 0.045	7.59 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.trojbm@telia.com

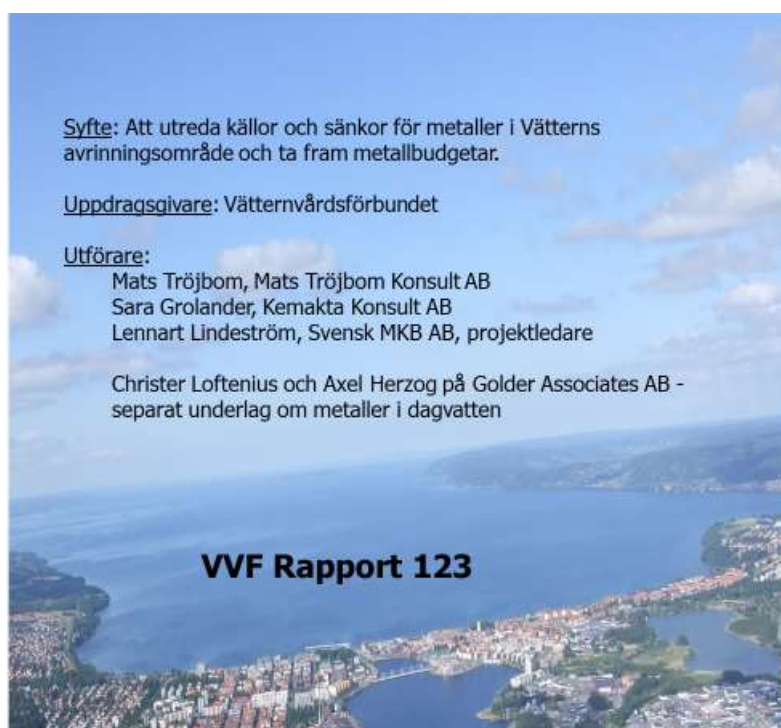


Metaller i Vätterns avrinningsområde

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
Försvarsmakten
Habo kommun
Hjo kommun
Jönköpings Energi AB
Jönköpings kommun
Karlsborgs kommun
Motala kommun
Nammo Vanäsverken AB
Munksjö Aspa Bruk AB
Munksjö Paper AB
Skaraborgsvatten
Tasman Metals AB
Trafikverket
Vadstena kommun
Vätternvårdsförbundet
Zinkgruvan Mining AB
Ödeshögs kommun



2

Källor



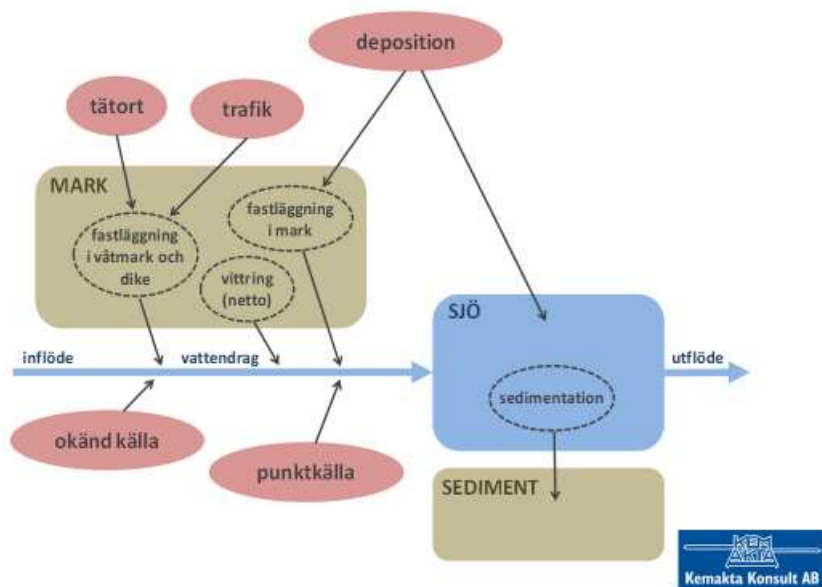
3

Sänkor



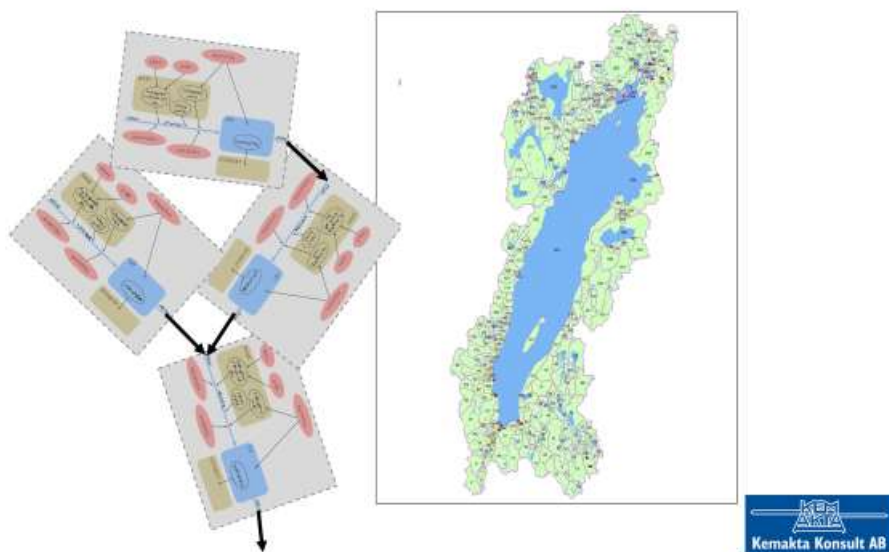
4

Metallbalansmodellen



5

Vätterns avrinningsområde 308 delavrinningsområden



6



Många grundämnen i studien

1 1IA H Hydrogen 1,00794	2 2A He Helium 4,002602																	13 3A B Boron 10,811	14 4A C Karbon 12,0107	15 5A N Stickstoff 14,00644	16 6A O Syre 15,999	17 7A F Fluor 18,9984032	18 8A Ne Neon 20,1797				
3 Li Litium 6,941	4 Be Beryllium 9,012182																	5 Al Aluminium 26,9815386	6 Si Silicium 28,0855	7 P Fosfor 30,973762	8 S Svavel 32,06	9 Cl Klor 35,453	10 Ar Argon 39,948				
11 Na Natrium 22,98976928	12 Mg Magnesium 24,304	13 Al Aluminium 26,9815386	14 Si Silicium 28,0855	15 P Fosfor 30,973762	16 S Svavel 32,06	17 Cl Klor 35,453	18 Ar Argon 39,948	19 K Kalium 39,0983	20 Ca Kalcium 40,078	21 Sc Skandium 44,955912	22 Ti Titan 47,88	23 V Vanadium 50,9415	24 Cr Krom 51,9961	25 Mn Mangan 54,938045	26 Fe Järn 55,845	27 Co Kobolt 58,933195	28 Ni Nickel 58,6934	29 Cu Koppar 63,546	30 Zn Zink 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,630	33 As Arsen 74,9216	34 Se Selen 78,96	35 Br Brom 79,904	36 Kr Krypton 83,80		
37 Rb Rubidium 85,4678	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Ytterbium 88,90584	40 Zr Zirkon 91,224	41 Nb Niobium 92,90638	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technetium 98,90625	44 Ru Rutenium 101,07	45 Rh Rhenium 101,07	46 Pd Palladium 106,36	47 Ag Silver 107,8682	48 Cd Kadmium 112,411	49 In Indium 114,818	50 Sn Tin 118,710	51 Sb Antimon 121,757	52 Te Tellur 127,6	53 I Jod 126,90547	54 Xe Xenon 131,29	55 Cs Cesium 132,90545196	56 Ba Baryum 137,327	57-71 Lantanidserien La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	57 Fr Francium [223]	58 Ra Radium [226]	59-103 Aktinidserien Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr	60 Po Polonium [209]	61 At Astat [210]	62 Rn Radon [222]	63 Uuo Ununoktium [286]



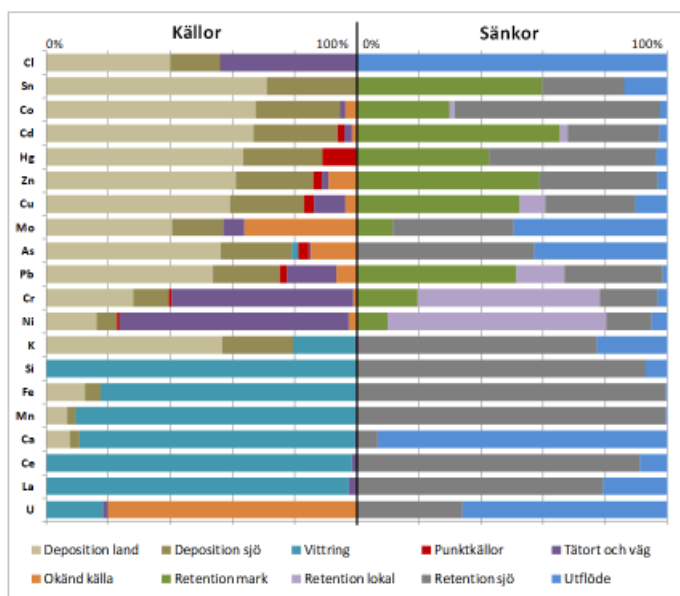
Några viktiga förutsättningar

- 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



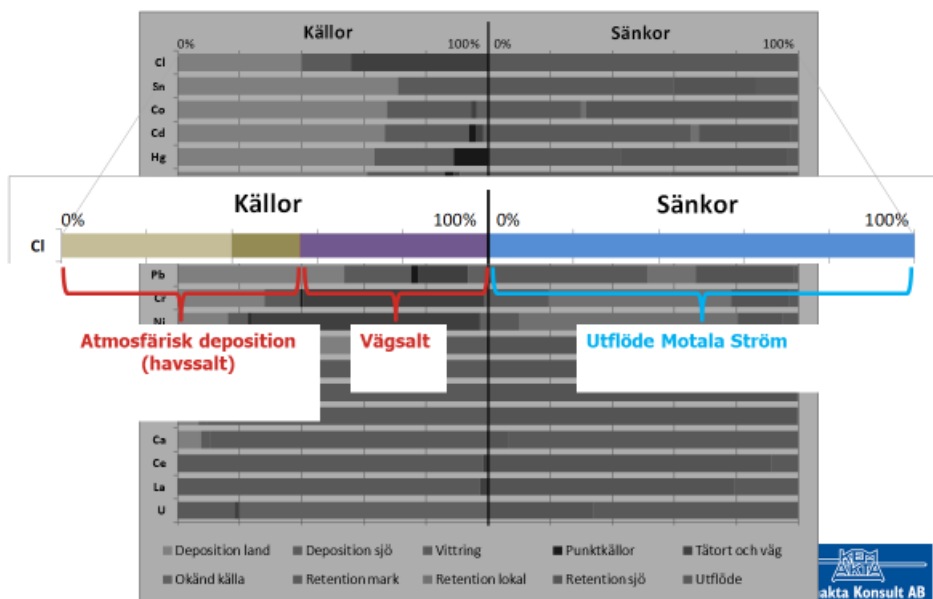
9

Källor och sänkor för hela avrinningsområdet

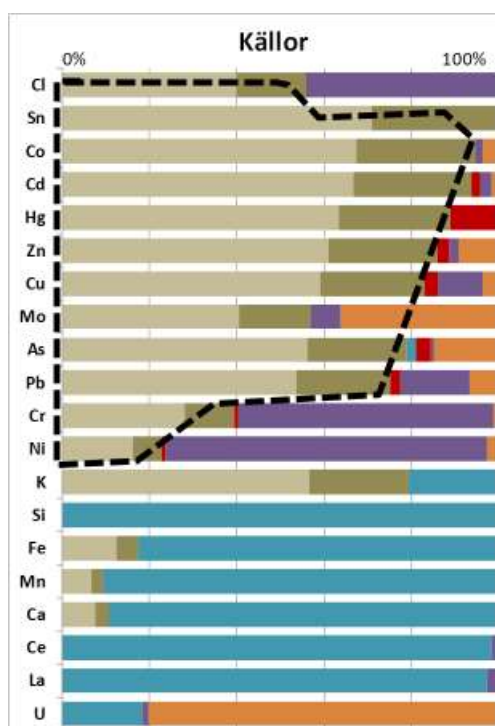


10

Källor och sänkor för hela avrinningsområdet



11



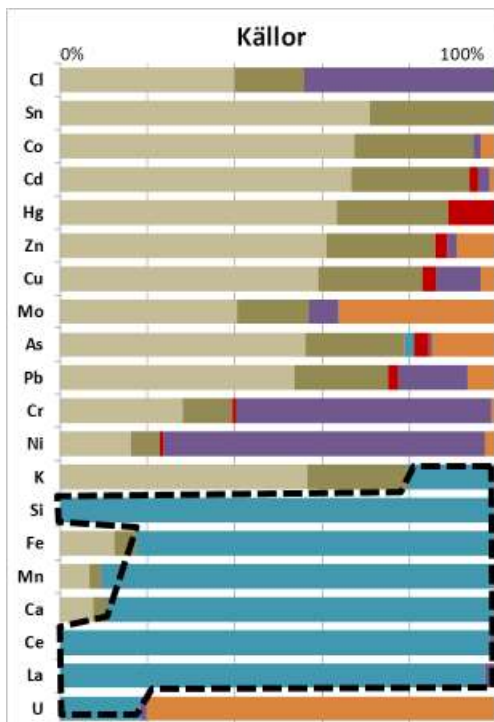
Deposition på land Deposition på sjöyta

- Tenn (Sn)
- Kobolt (Co)
- Kadmium (Cd)
- Kviksilver (Hg)
- Zink (Zn)
- Koppar (Cu)
- Arsenik (As)
- Bly (Pb)



Utgör 80-90 % av total tillförsel för dessa metaller

12



Vittring i jord och berg

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

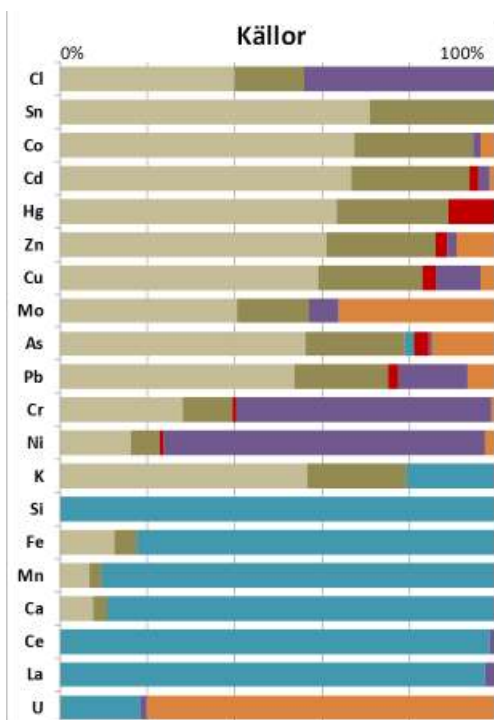
Utgör 80-100 % av total tillförsel



Foto Markinfo/SLU



13



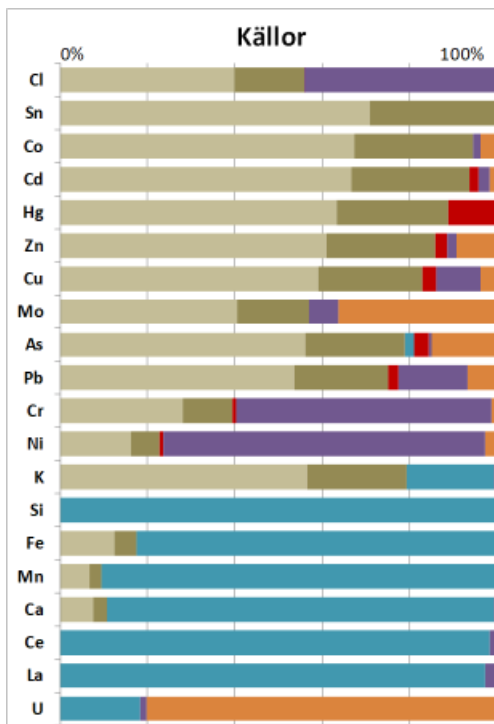
Tätort, väg, trafik

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

För krom och nickel 60-80 % av total tillförsel



14



Punktkällor

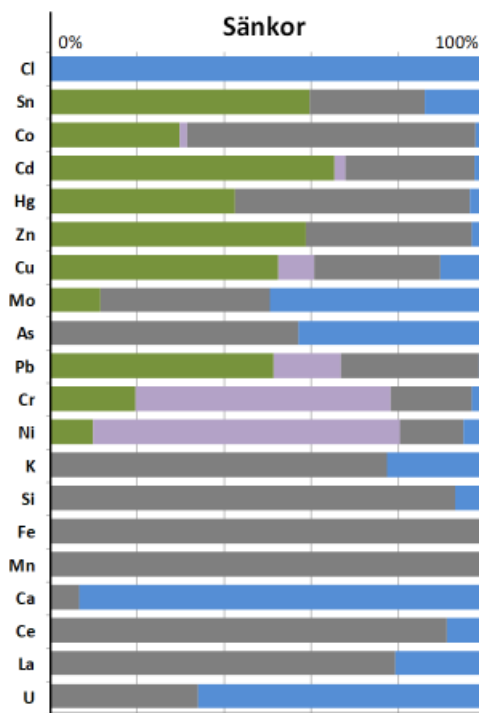
- Kvicksilver (Hg)
- Arsenik (As)
- Koppar (Cu)
- Zink (Zn)
- Kadmium (Cd)
- Bly (Pb)

- Gruvindustri
- Pappersindustri
- Avloppsreningsverk
- Övrig industri
- Försvarsrelaterade verksamheter (ammunition)



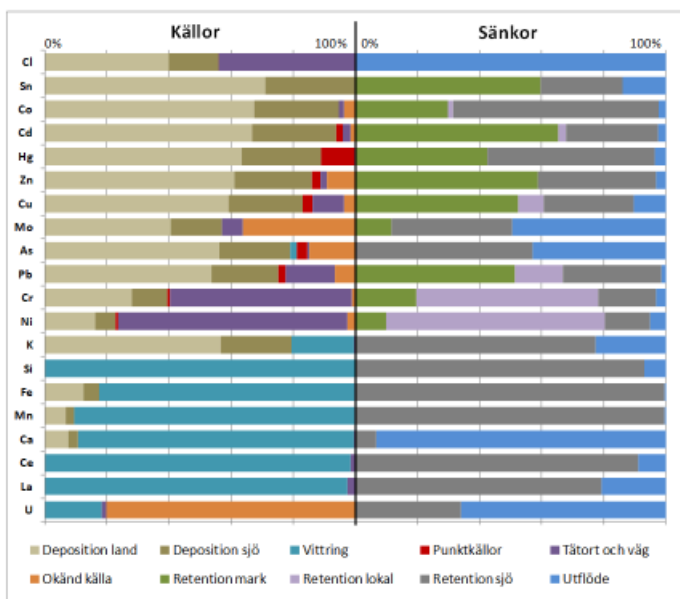
15

- Fastläggning mark
- Fastläggning dike
- Fastläggning sjö
- Utflöde



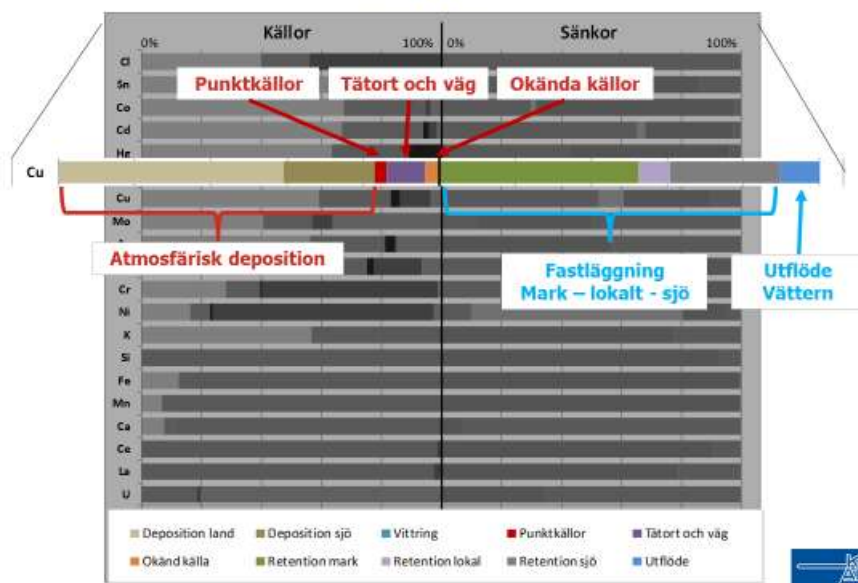
16

Källor ≠ sänkor



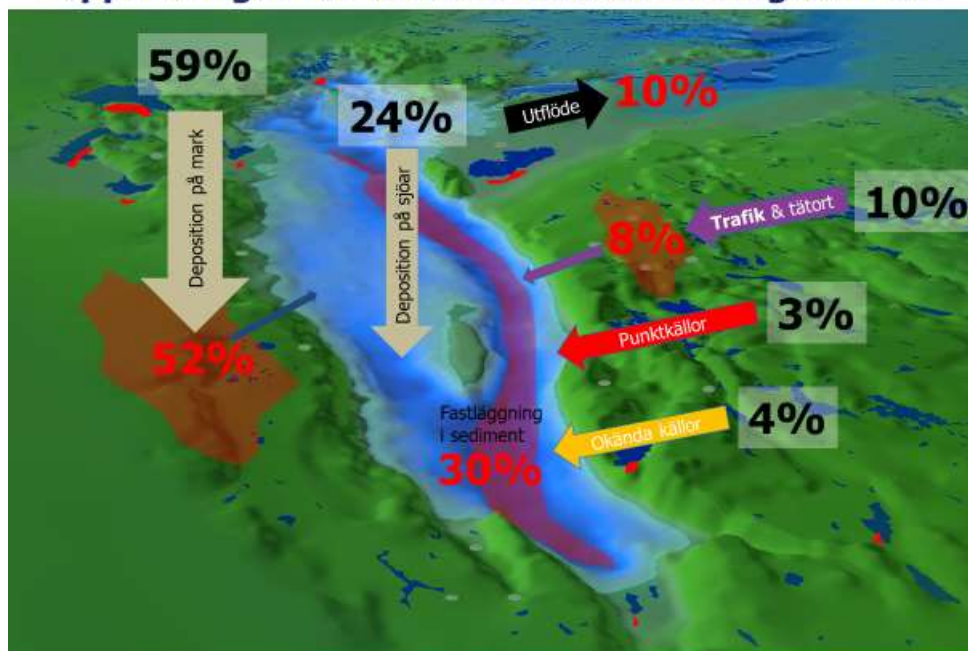
17

Koppar



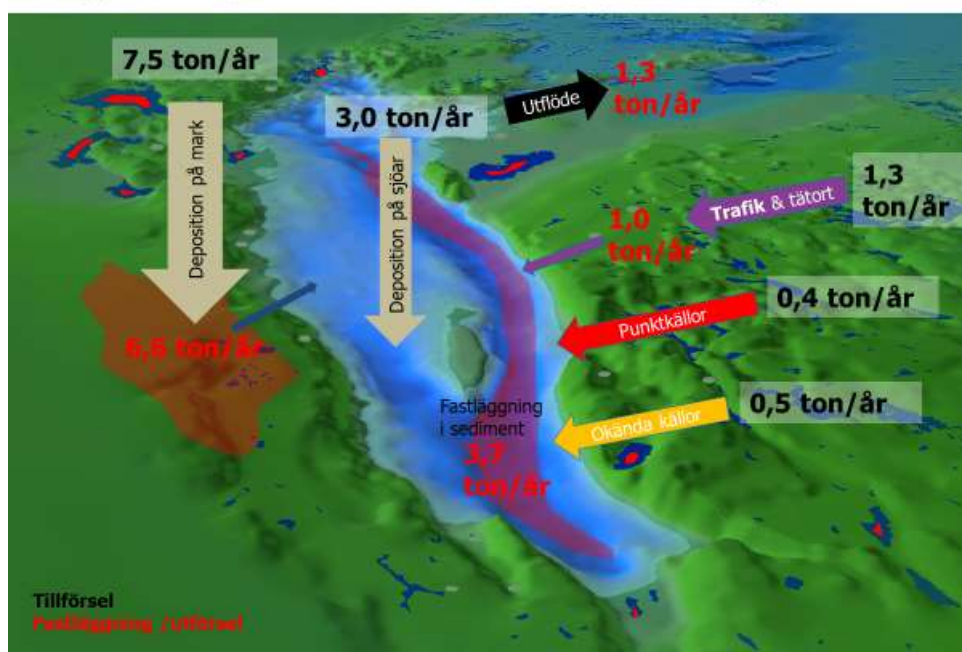
18

Kopparbudget för Vätterns hela avrinningsområde



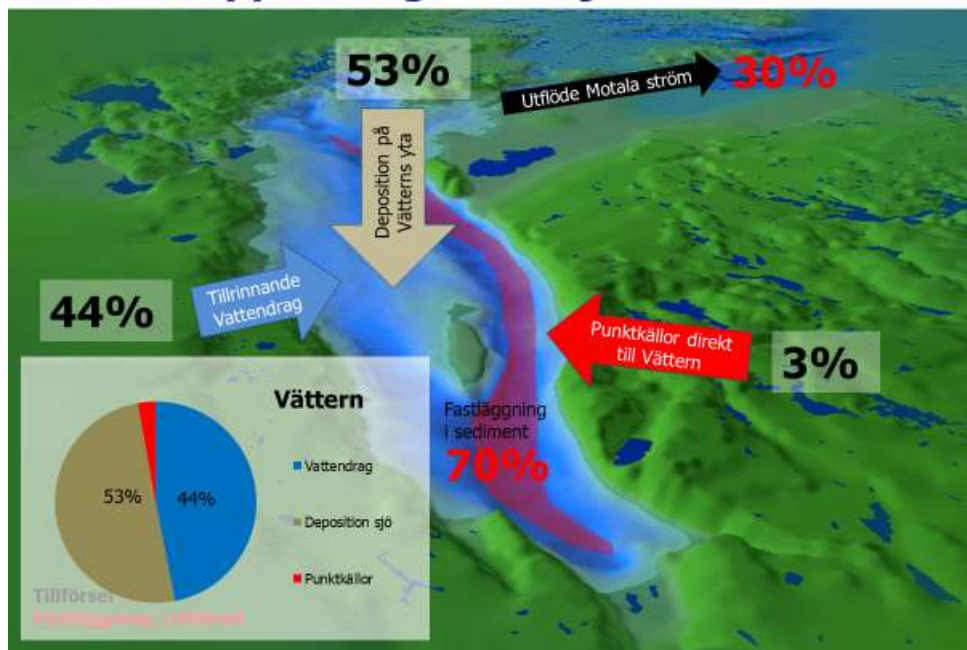
19

Kopparbudget för Vätterns hela avrinningsområde

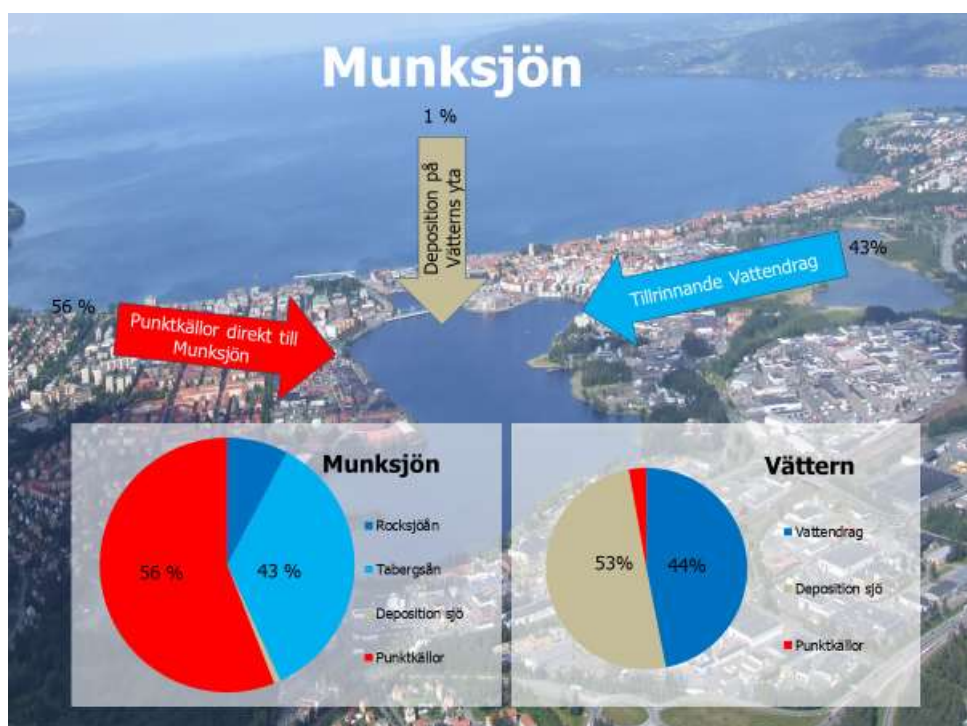


20

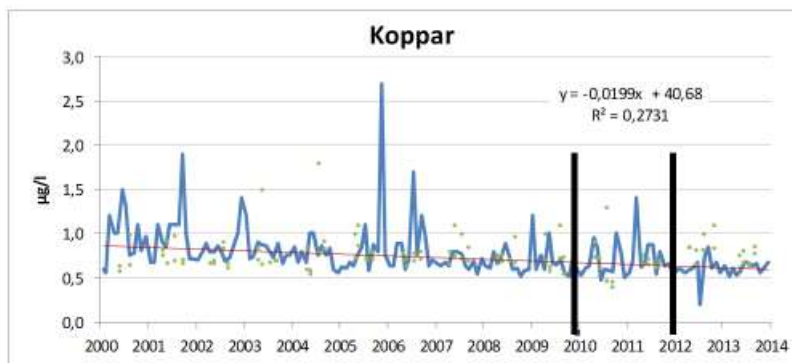
Kopparbudget för sjön Vättern



21

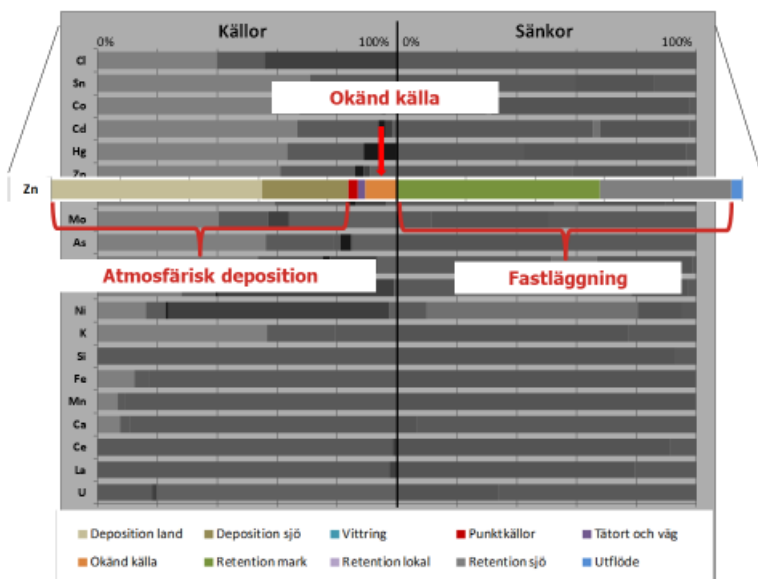


22

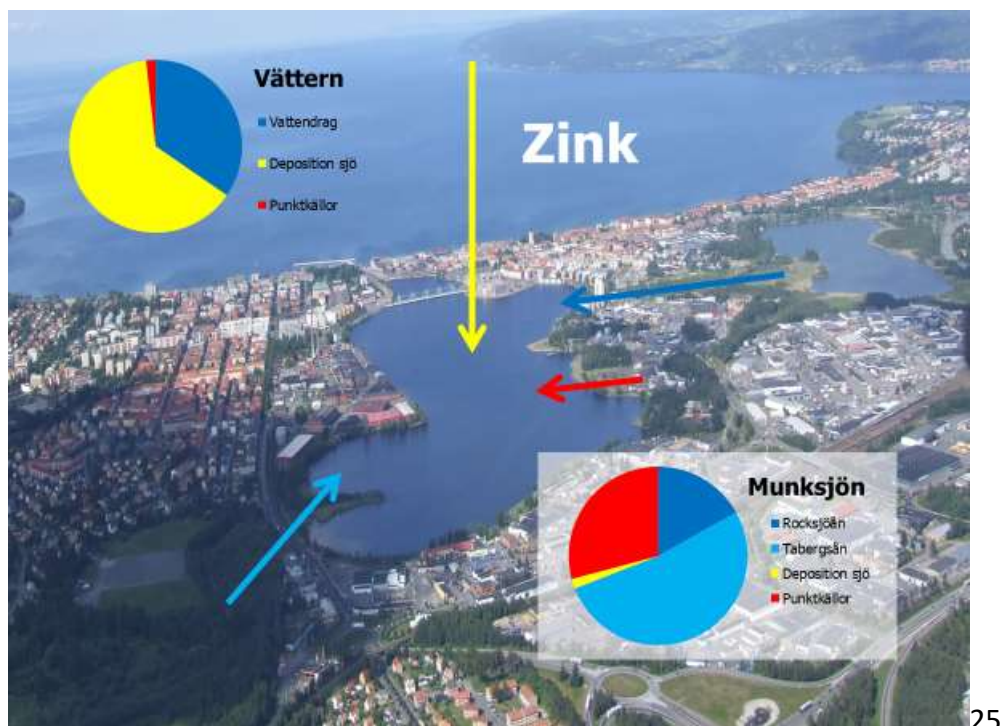


23

Zink



24



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 regleringsystem, 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 svårösliga 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.



Koppar och kopparlegeringar

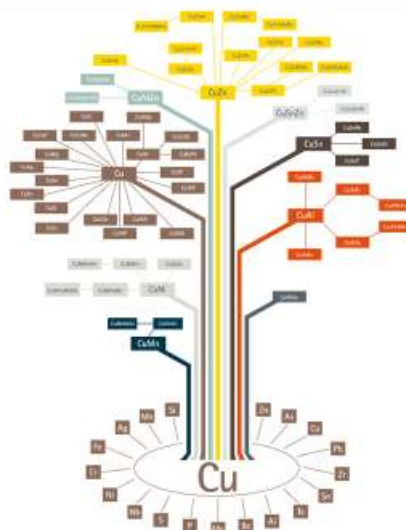
Cu

Koppar och kopparlegeringar är
tillämpliga och skräddarsydda för att
tåla

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

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

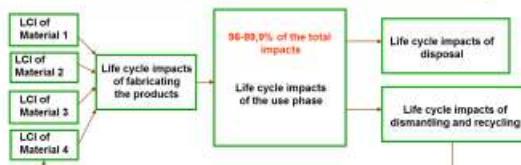
Koppar i kampen mot klimatförändring

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

Cu

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 medlemstater (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

Cu

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



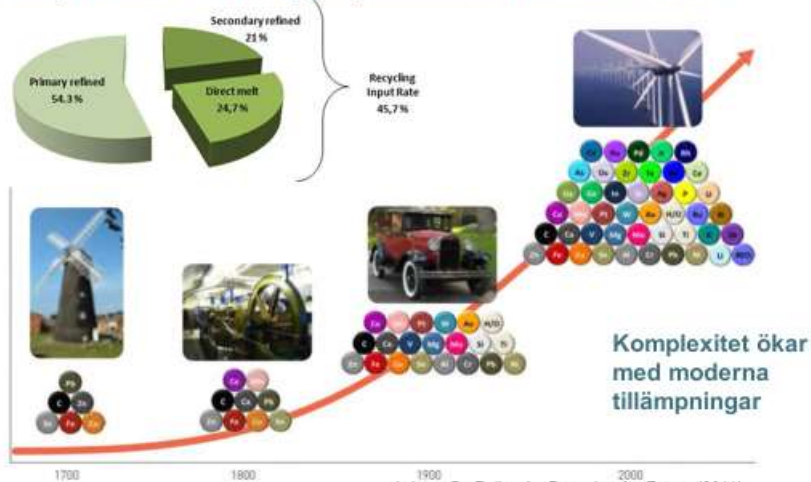
Pori Simhall
Kopparfasad med inbyggd solvärmeutvinning

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

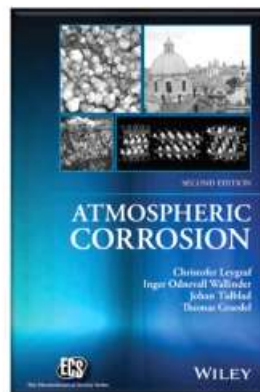
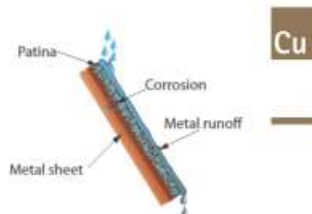
Växelverkan med miljö

Alla byggmaterial växelverkar 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

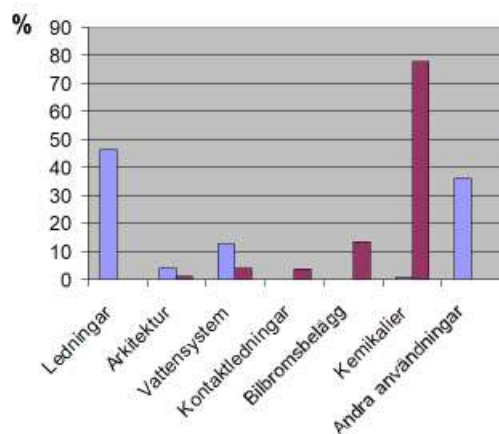


13

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

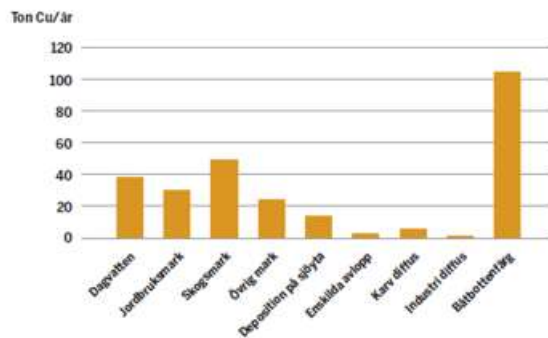
14

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



Källa: Naturvårdsverket

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 Amnell, Anna Augustsson, Louise Sörme, and Bo Bergbäck

Keywords:

copper
consumption
diffuse emissions
industrial ecology
substance flow analysis
urban

Supporting information is linked to the article on the journal 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	WWTP
Tap water system	4,300	3,500	WWTP
Telephone cables	Negligible	Negligible	—
Roofs	1,200	1,200	KTH: 600 kg 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; WWTP = wastewater treatment plant; SW = stormwater.

18

"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."



Sportfiske i Stockholms ström

Utvecklingsstadier hos havsöring

Välkommen till fritt handredskapsfiske i Stockholms ström

www.stromstararna.se

21

Kopparhalter enl. VISS

Översikt koppar

Koppar i byggprodukter



Figur 1: Vattenförekomster i Sverige där beräkningar gjorts för biotillgänglig hall 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 avloppsreningslam

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. Slammets innehåller mycket näringsämnen som fosfor och kväve men även oönskade miljöfarliga ämnen. Stockholm Vatten har länge arbetat för att slammets ska vara så rent att det kan komma till användning på olika sätt.

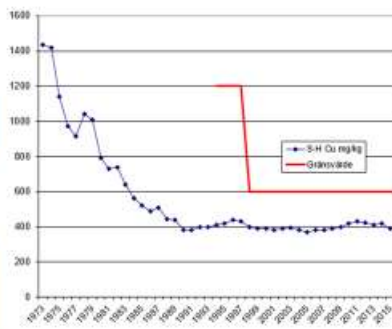


Du kan påverka slammets kvalitet genom att använda miljömärkta produkter.

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 slammets 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

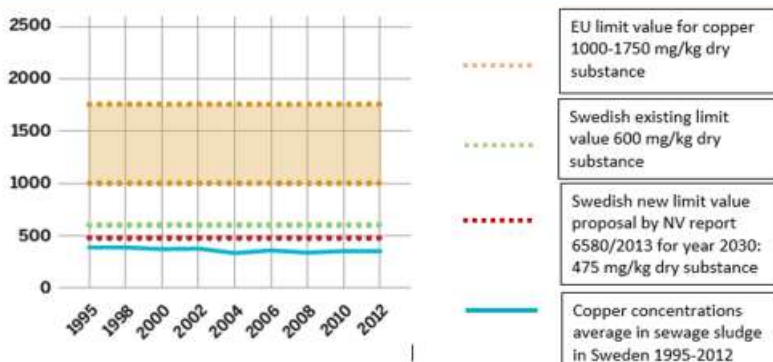
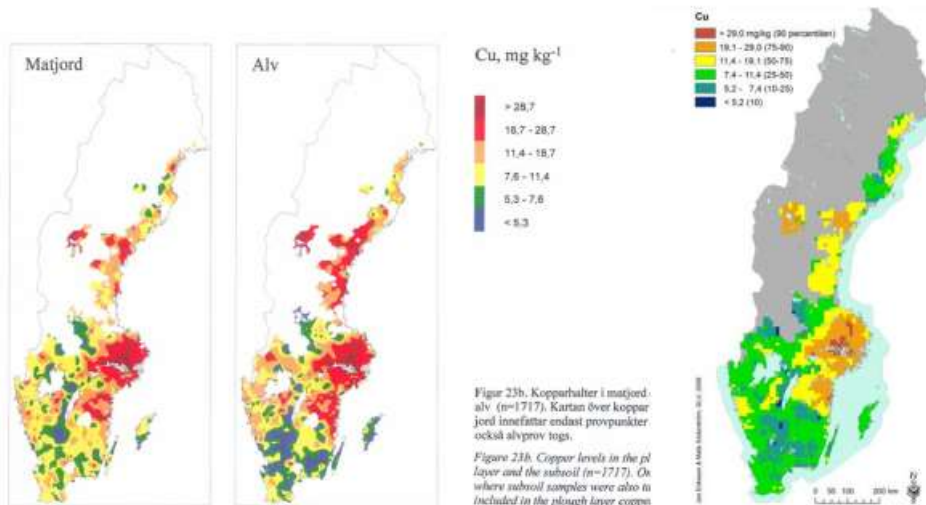


Figure 2. Copper concentration statistics in sewage sludge against EU and Swedish limit values and a proposal for new stricter value for 2030 by the Swedish EPA report 6580/2013 (The Environment Ministry who has ordered the study, has not taken position on the report)

24

Kopparhalter i matjord och alv 1997 och i matjord 2009

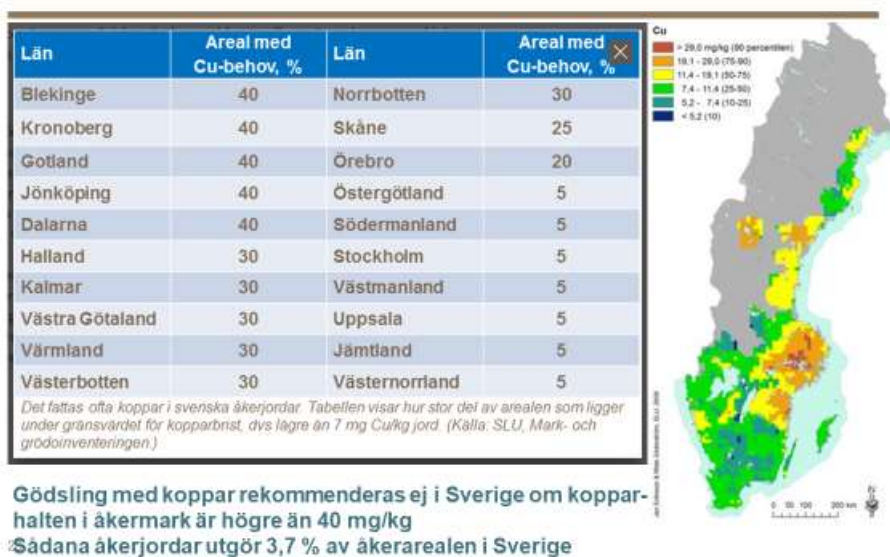
Cu



25

Åkerarealen med kopparbrist

Cu



26

Sura sulfidjordar med hög metallutlösning



- 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)

27

Koppar i gödsel, 1990-talet

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 förräds gödslas enligt tabellen nedan eller bladgödslas 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 försurning.

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](#).



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



VATTENMYNDIGHETERNA

Administrativ organisation



- Regering
- Havs- och vattenmyndigheten
- Sveriges Geologiska Undersökning
- Fem vattenmyndigheter
- Länsstyrelserna
- Kommuner
- Vattenråd

Länsstyrelserna

3

VATTENMYNDIGHETERNA

Förvaltning i cykler



6-årig cykel

Samverkan

Kartlägga och analysera

Ange miljömål och normer

Förvaltningsplan och rapportering

Övervaka miljöståndet

Forma länsprogram

Länsstyrelserna

4

VISS är ett verktyg för

- Kommuner
- Konsulter
- Myndigheter
- Vattenråd och allmänheten

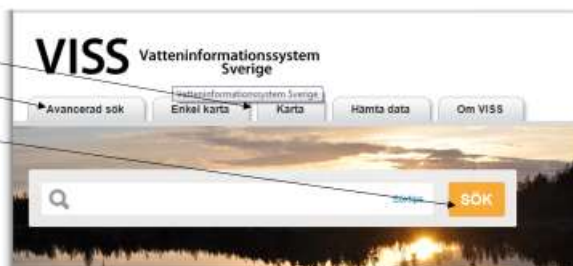
... som arbetar med Vattenförvaltning

Vad innehåller VISS?

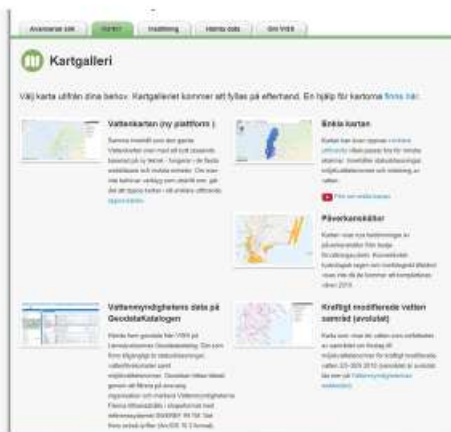
- Statusklassning
- Miljökvalitetsnormer
- Miljöövervakning
- Register över skyddade områden
- Länkar till annan vatteninformation
- Områdesstatistik
- Åtgärder, förbättringsbehov och Åtgärds kategorier
- Referensregister
- VISShjälp
- Rapporteringen till EU

Hur söker man i VISS?

- Sök via karta
- Avancerad sök
- SÖK-knappen



Olika kartgalleri att välja på



- Vattenkartan
- Enkla kartan
- Ämnesspecifika kartor

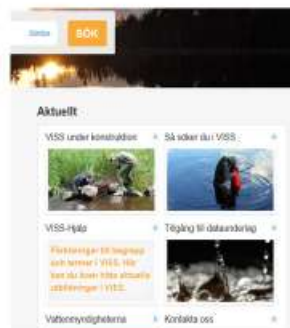
Tillgång till geodata

- 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-länster 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://extna.lansstyrelsen.se/gis/Sv/Pager/Geodatakatalogen.aspx>

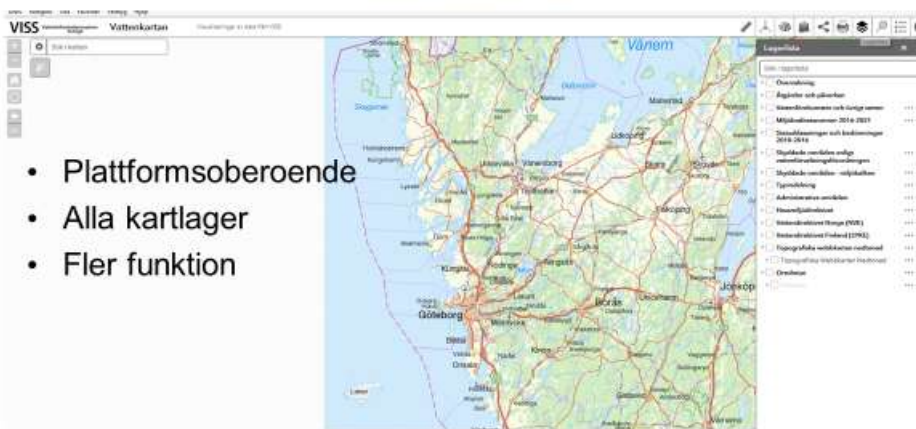


Enkel karta

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

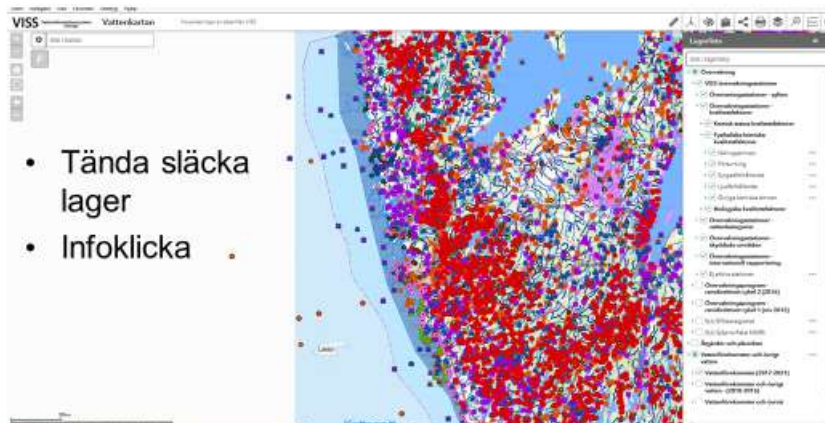


Vattenkartan



- Plattformsoberoende
- Alla kartlager
- Fler funktion

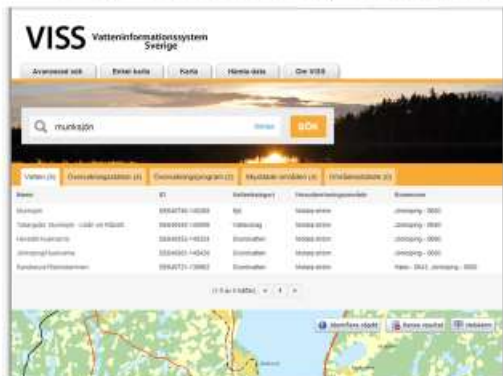
Vattenkartan



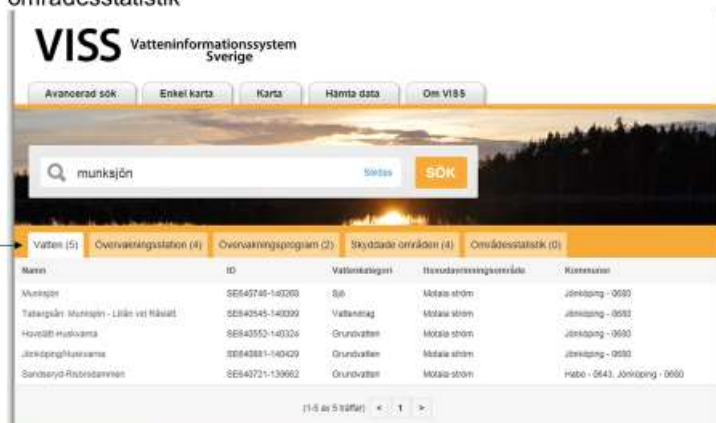
- Tända släcka lager
- Infoklicka

SÖK-knappen

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

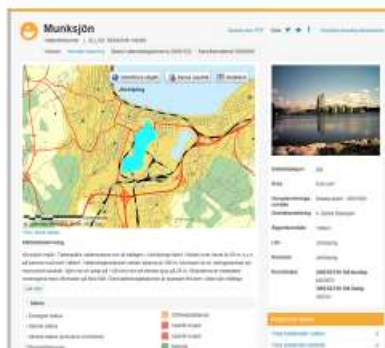


- Nu kan du välja att titta på olika information av sökresultatet: vatten, provtagningsstation, övervakningsprogram, skyddade områden och områdesstatistik



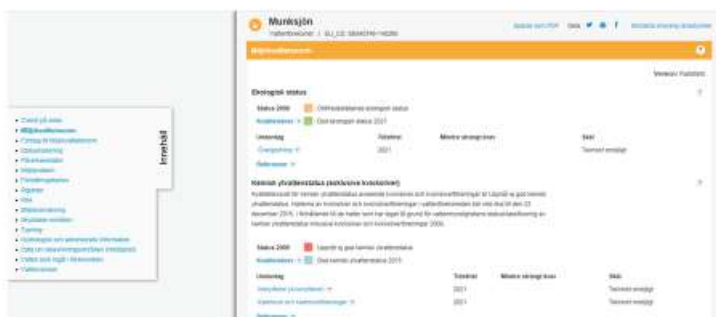
Första delen på ett vatten

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



Miljö kvalitetsnormer

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



Statusklassning

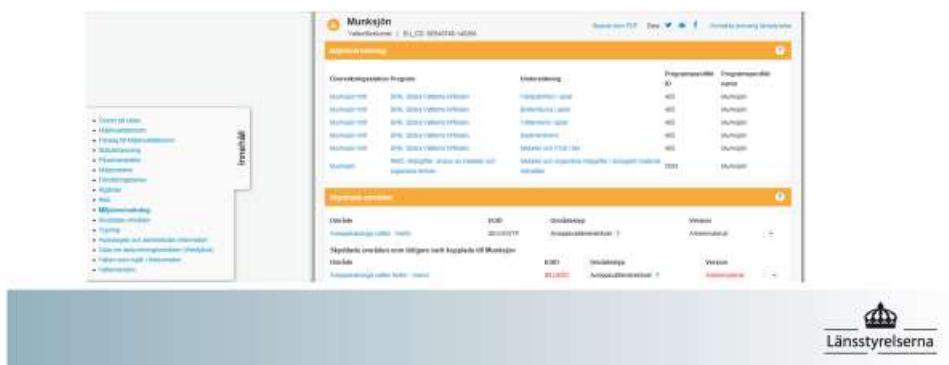
- Bedömning av hur vattnet mår
 - Ekologisk status
 - Ekologisk potential
 - Kemisk status
 - Kvantitativ status



17

Miljöövervakning

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



18

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.



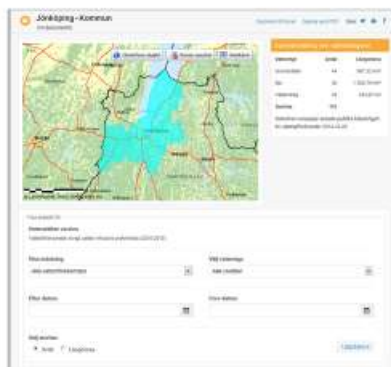
Områdesstatistik

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



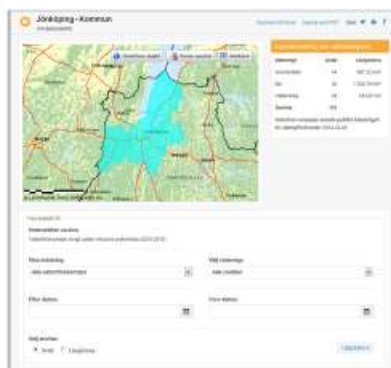
Områdesstatistik

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



Områdesstatistik

- Sammanfattande information
 - Karta
 - Antal vatten
- VattenskiKtsversion
- 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 båtupställningsplats 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 båtskrovens 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

Provtagningspunkter

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



Upplägg 2017

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



Exempel Björlanda Kile



dge.se 3

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



dge.se 4

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 Rödsjär	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?



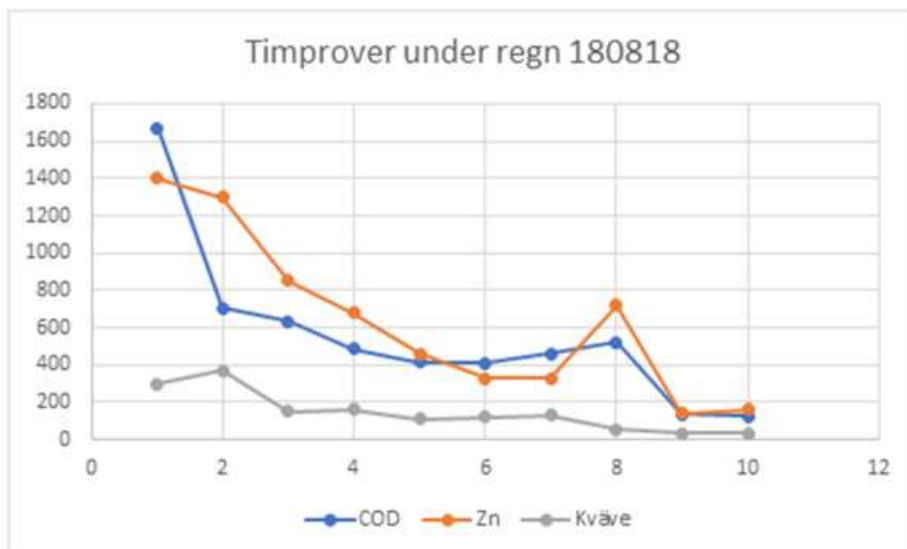
Inför säsongen 2018

- 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)

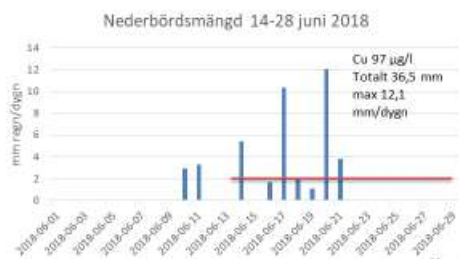
Resultat 2018

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

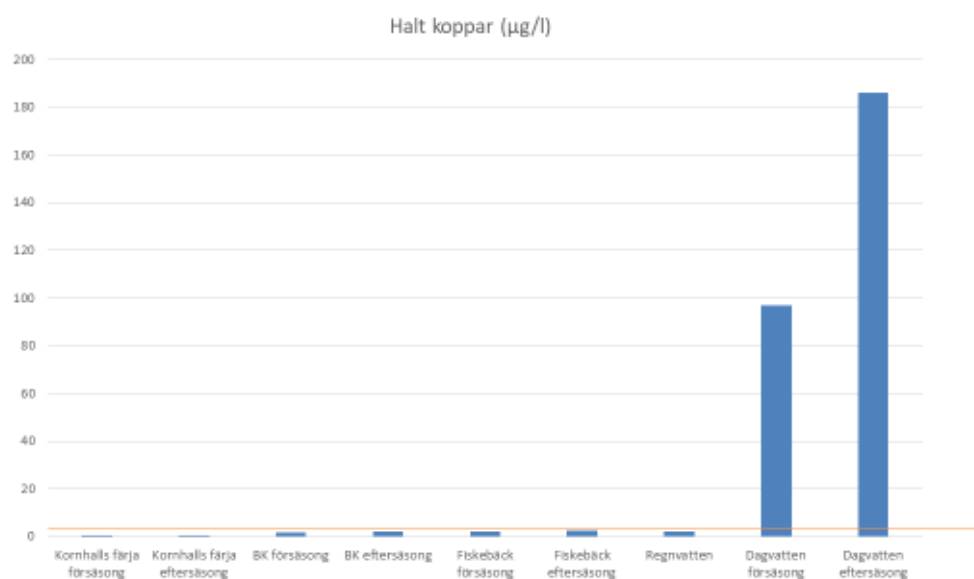




Dagvatten 2018



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

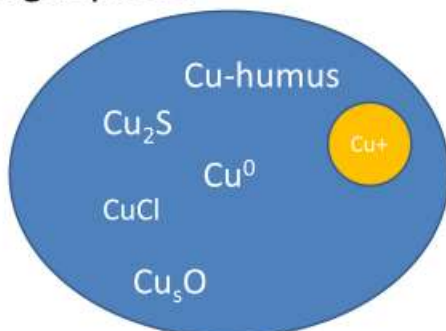


Biotillgänglighet upptag

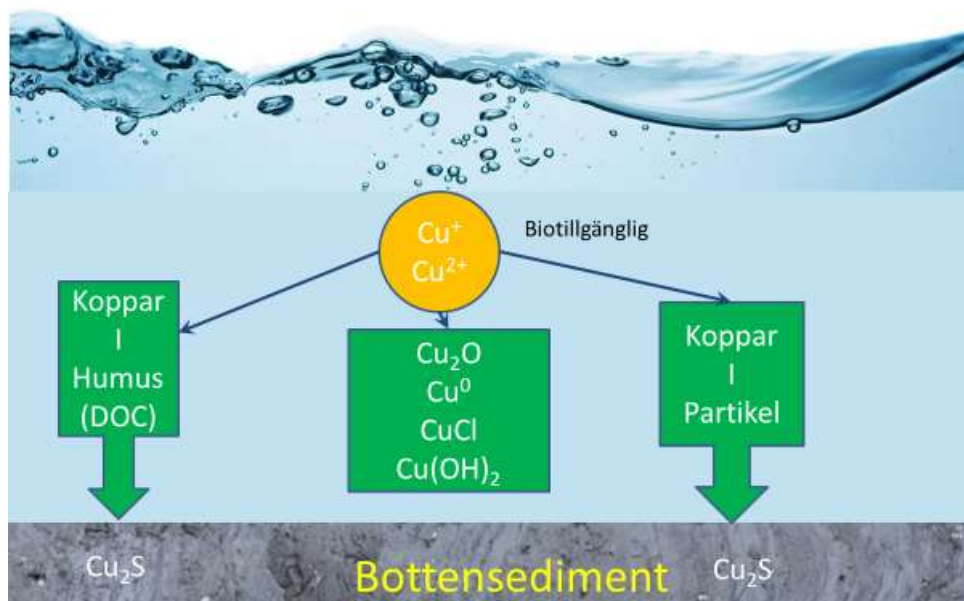
- EU har tagit fram Biotic ligand model (BLM) för att beskriva upptag av koppar i biologiska organismer.
- Modellen bygger på 10 000-tals undersökningar i *sötvatten* och överensstämmer bra med verkligheten.
- De viktigaste parametrarna är kalcium-halt, pH och DOC-halt (löst organiskt kol)
- Kalcium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

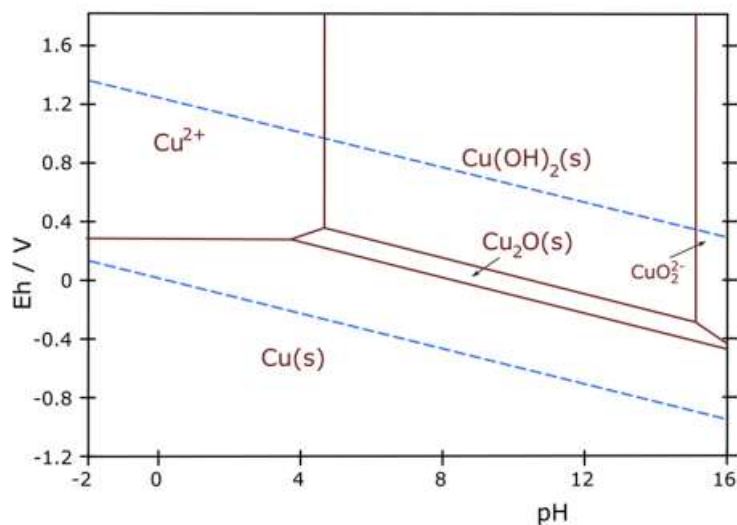
Biotillgänglighet (sannolikhet)

- 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

1 H Hydrogen	2 He Helium																	18 Vn Vanadium	
3 Li Litium	4 Be Beryllium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Fosfor	16 S Svavel	17 Cl Klor	18 Ar Argon		
11 Na Natrium	12 Mg Magnesium	13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Fosfor	16 S Svavel	17 Cl Klor	18 Ar Argon											35 Br Brom	36 Kr Krypton
19 K Kalium	20 Ca Kalcium	21 Sc Skandium	22 Ti Titan	23 V Vanadium	24 Cr Krom	25 Mn Mangan	26 Fe Järn	27 Co Kobolt	28 Ni Nickel	29 Cu Koppar	30 Zn Zink	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton		
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Ytterbium	40 Zr Zirkon	41 Nb Niobium	42 Mo Molibden	43 Tc Teknecium	44 Ru Rhenium	45 Rh Rhenium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Kadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimon	52 Te Tellur	53 I Jod	54 Xe Xenon		
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57 La Lantan	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodym	60 Nd Neodym	61 Pm Prometium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium			
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protaktinium	92 U Uran	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium			

2019-03-04

3

Periodiska systemet 150 år - 2019



Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen	2 He Helium																	18 Vn Vanadium	
3 Li Litium	4 Be Beryllium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Fosfor	16 S Svavel	17 Cl Klor	18 Ar Argon		
11 Na Natrium	12 Mg Magnesium	13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Fosfor	16 S Svavel	17 Cl Klor	18 Ar Argon											35 Br Brom	36 Kr Krypton
19 K Kalium	20 Ca Kalcium	21 Sc Skandium	22 Ti Titan	23 V Vanadium	24 Cr Krom	25 Mn Mangan	26 Fe Järn	27 Co Kobolt	28 Ni Nickel	29 Cu Koppar	30 Zn Zink	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton		
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Ytterbium	40 Zr Zirkon	41 Nb Niobium	42 Mo Molibden	43 Tc Teknecium	44 Ru Rhenium	45 Rh Rhenium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Kadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimon	52 Te Tellur	53 I Jod	54 Xe Xenon		
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57 La Lantan	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodym	60 Nd Neodym	61 Pm Prometium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium			
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protaktinium	92 U Uran	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium			

2019-03-05

4



Grundämnen, grundläggande information av betydelse

Elektronkonfiguration
 Atomradie
 Jonradie
 Oxidationstal
 Jonladdning



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



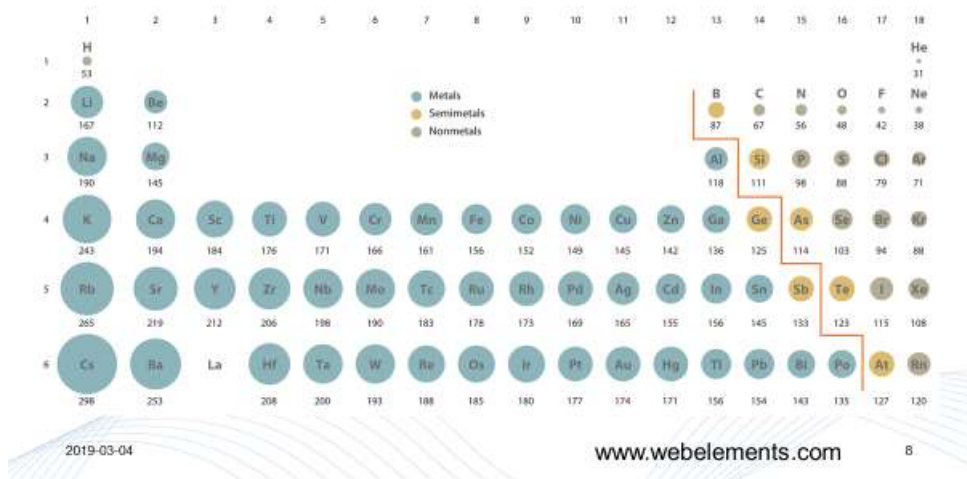


Elektronkonfiguration II

- 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

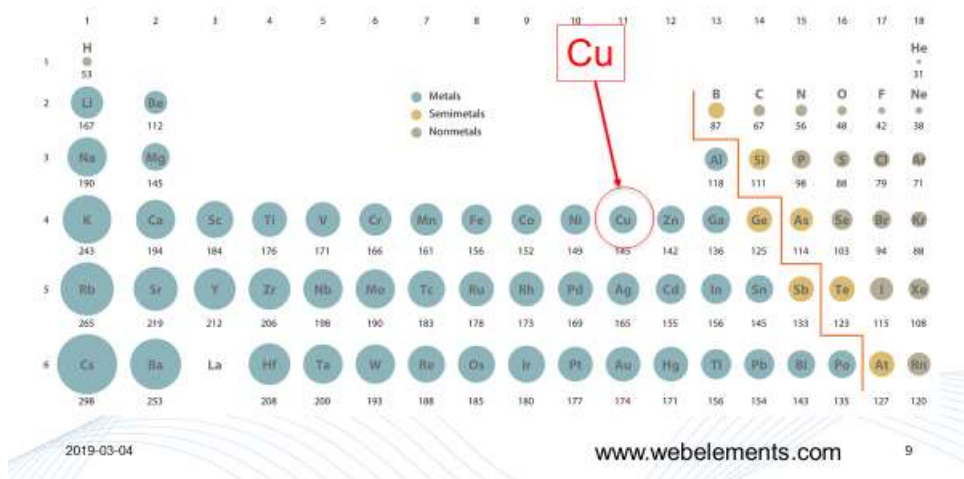


Atomradie





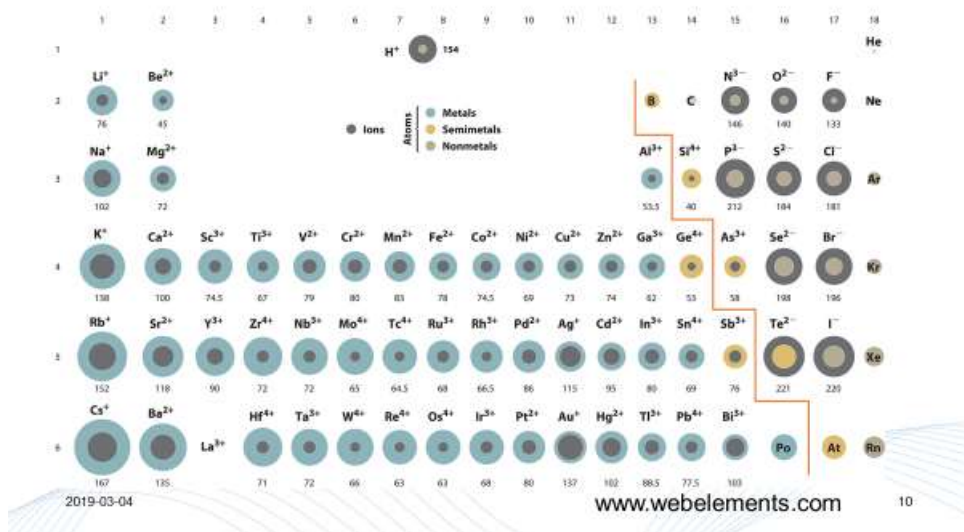
Atomradie



9



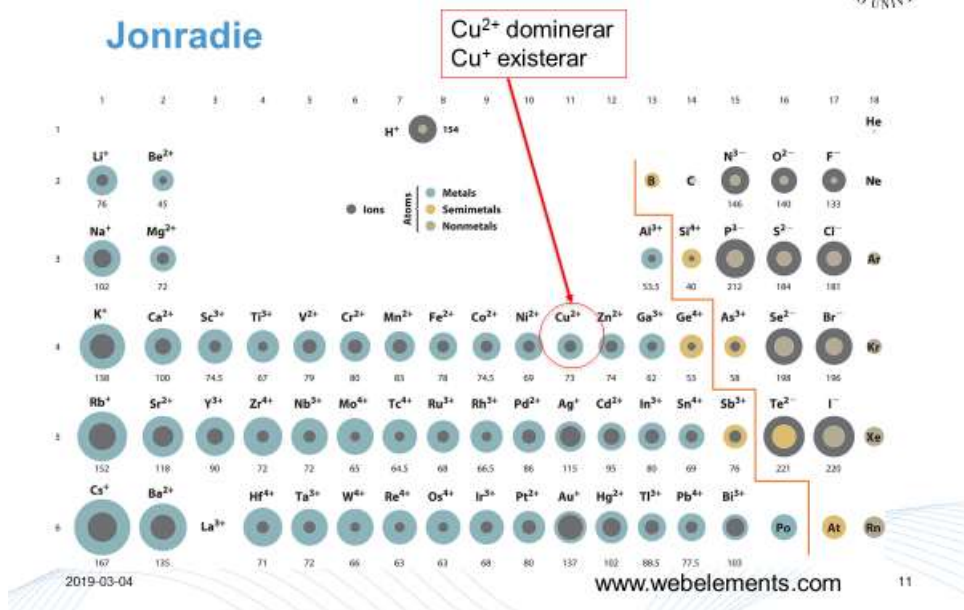
Jonradie



10



Jonradie

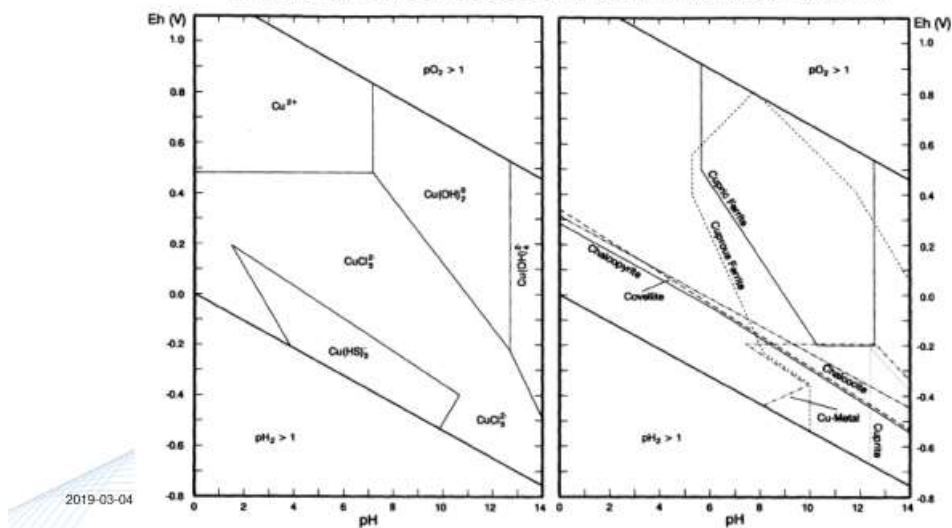


11

Pourbaixdiagram koppar djupt havsvatten



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





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

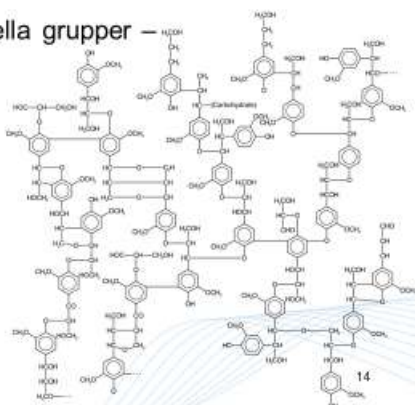
13

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

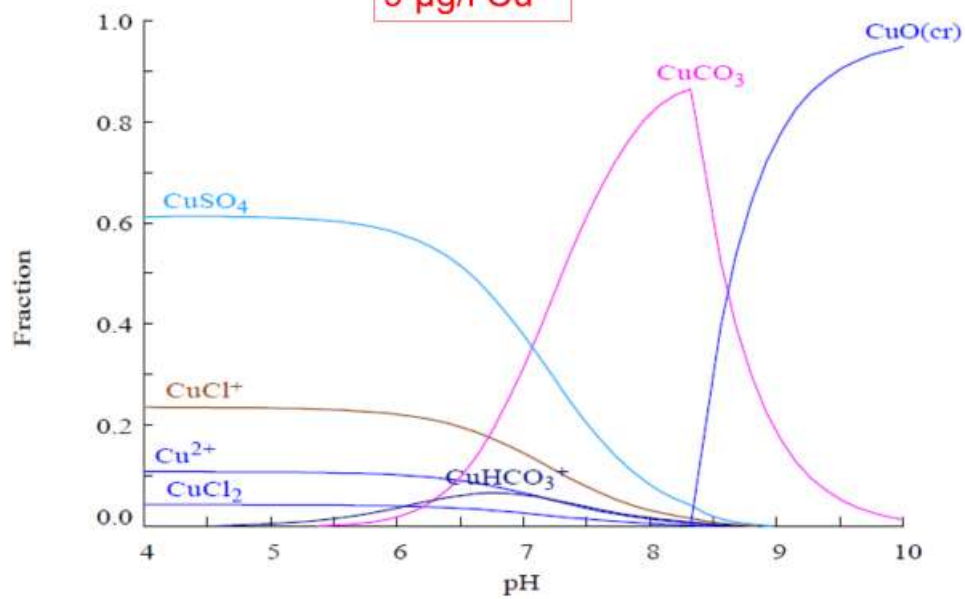
14

14

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 28.00 \text{ mM}$
 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.30 \text{ mM}$

Speciering
 9 $\mu\text{g/l}$ Cu

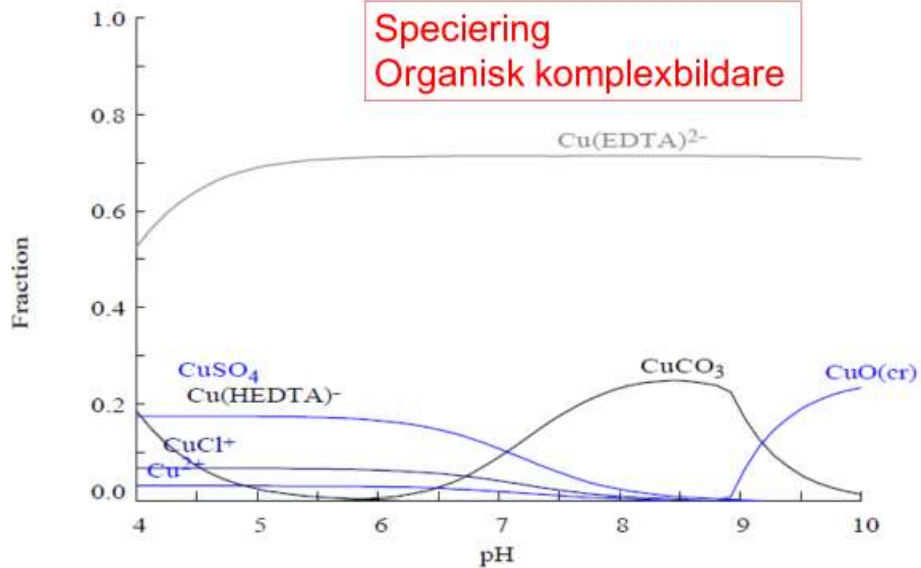
$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$
 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.14 \mu\text{M}$



$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.14 \mu\text{M}$
 $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$
 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.30 \text{ mM}$

$[\text{EDTA}^{4-}]_{\text{TOT}} = 0.10 \mu\text{M}$
 $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 28.00 \text{ mM}$

Speciering
 Organisk komplexbildare





Partikelsammansättning

- **Partiklar i ytvatten**
 - mineralpartiklar (erosion)
 - organiska partiklar
 - utfällda 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)

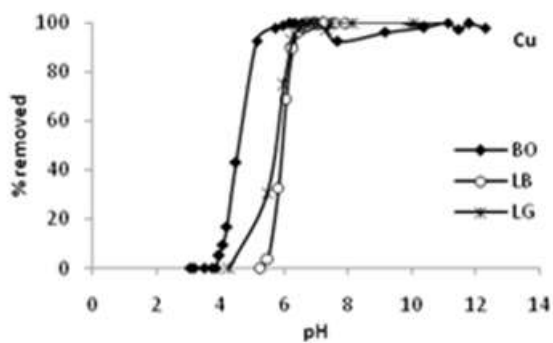
2019-03-04

19

19



Sorption av koppar



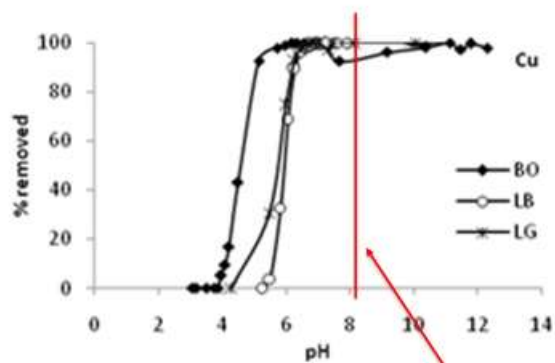
2019-03-04

20

20



Sorption av koppar



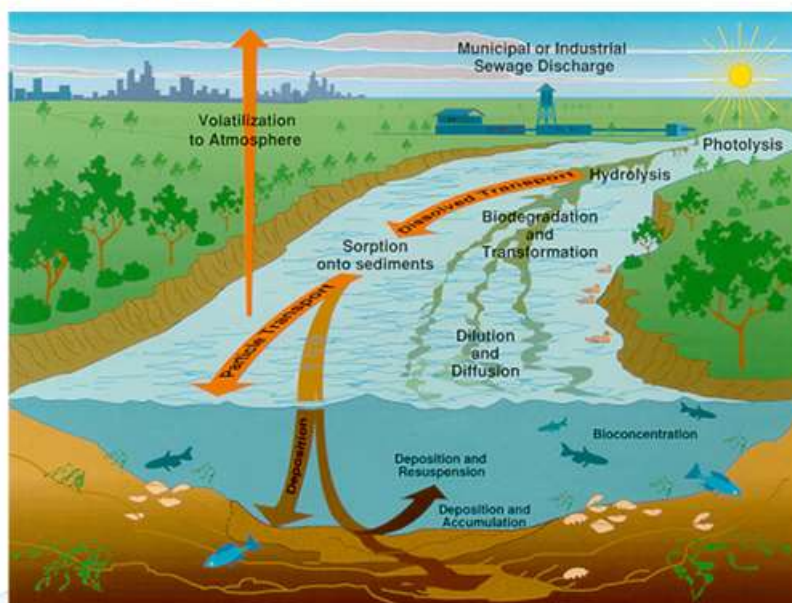
pH havsvatten

2019-03-04

21

21

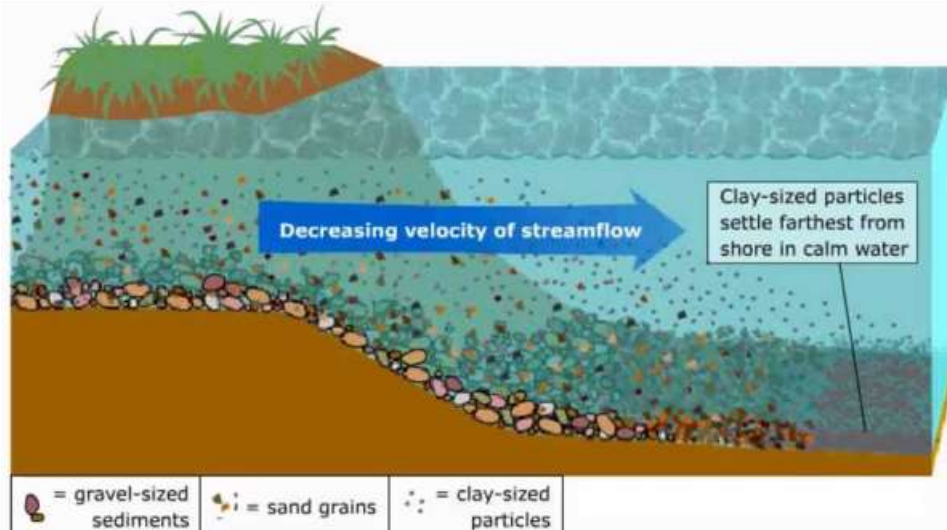
Konceptuell modell



USGS.gov

22

Sediment – sedimentation

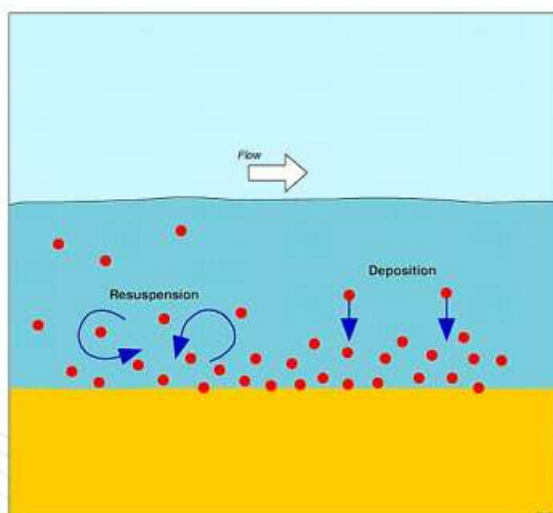


23



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



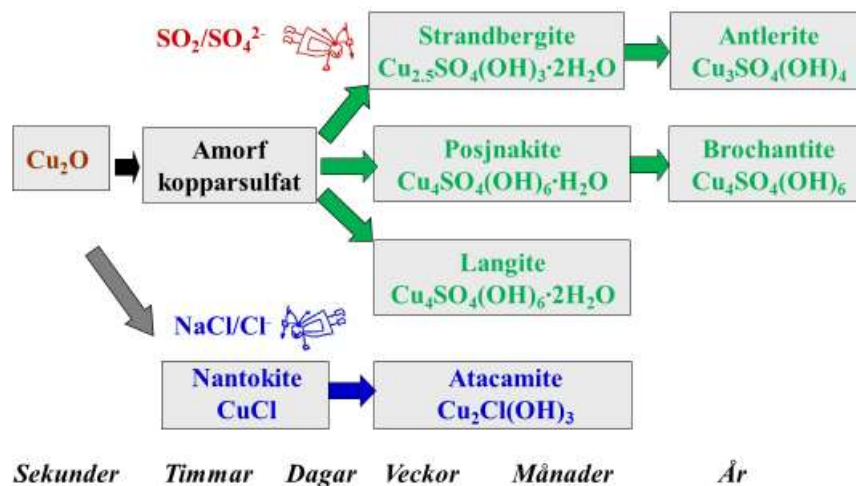
Korrosion är en naturlig del av metallers kretslopp/livscykel



3



Kopparpatinats bildande och utveckling

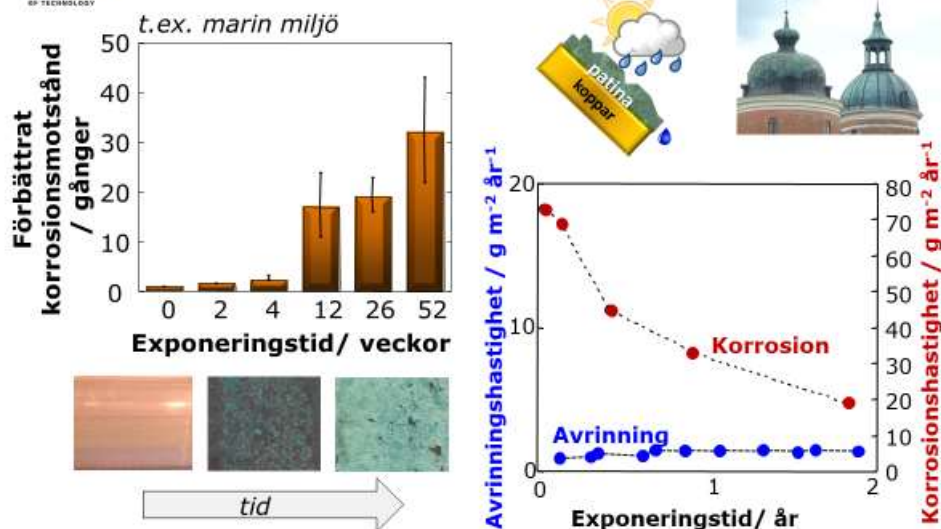


C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, Atmospheric Corrosion, BOOK, Wiley, 2016

4



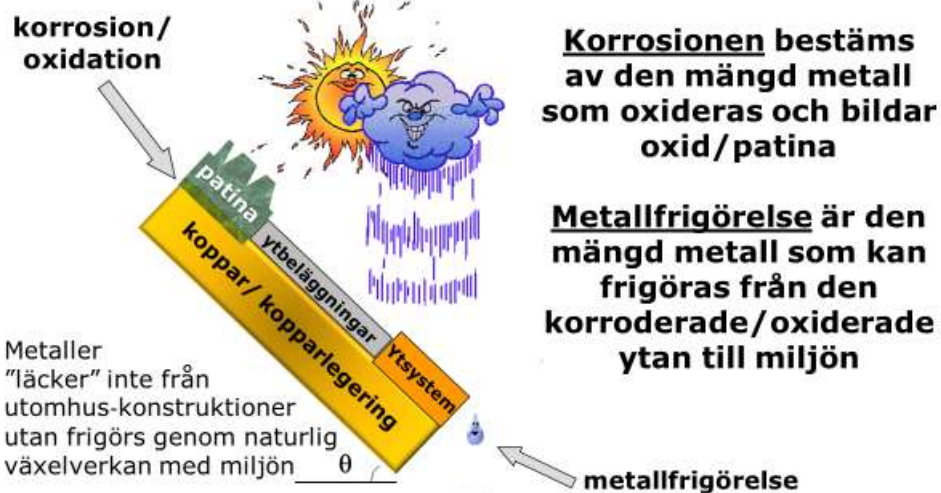
Korrosionsmotståndet ökar med tiden - förbättrade barriäregenskaper hos patinan



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



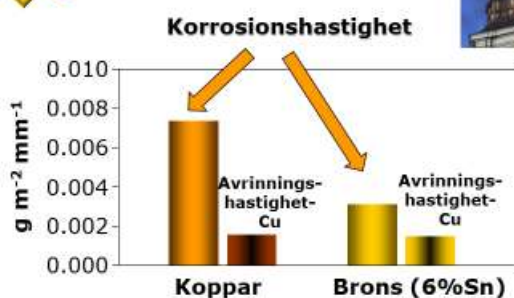
ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, Wiley, 2016 ⁶



Korrosionshastigheter kan inte användas för att bestämma mängden frigjord metall



Milano, Italien
1 år

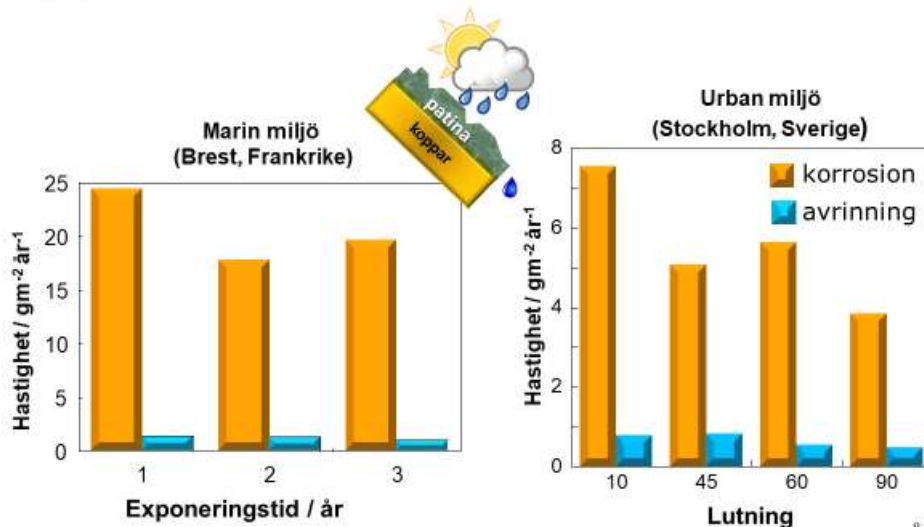


ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, John Wiley & Sons, 2016

7



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

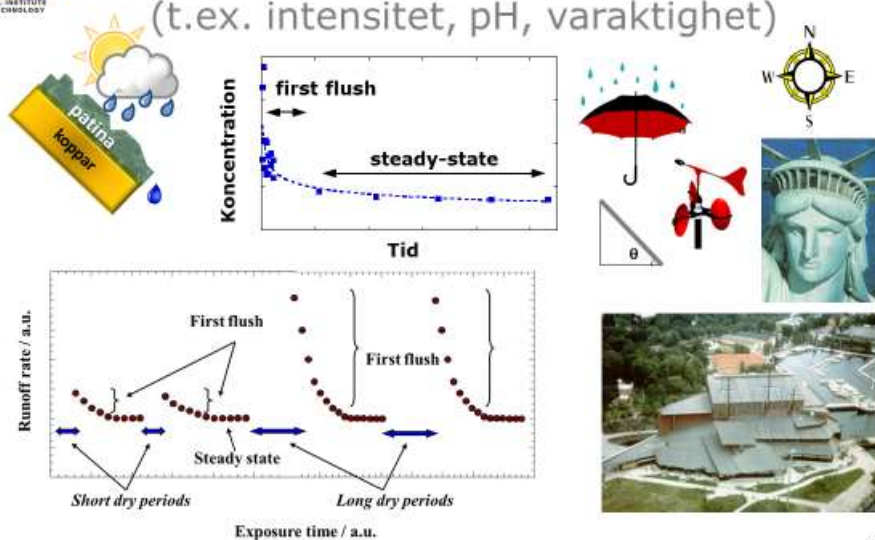


Y. S. Hedberg, S. Goidanich, G. Herting, I. Odnevall Wallinder, *Env. Poll.*, 196, 363, 2015
ATMOSPHERIC CORROSION, 2nd ed., C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad, T.E. Graedel, Wiley, 2016

8



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

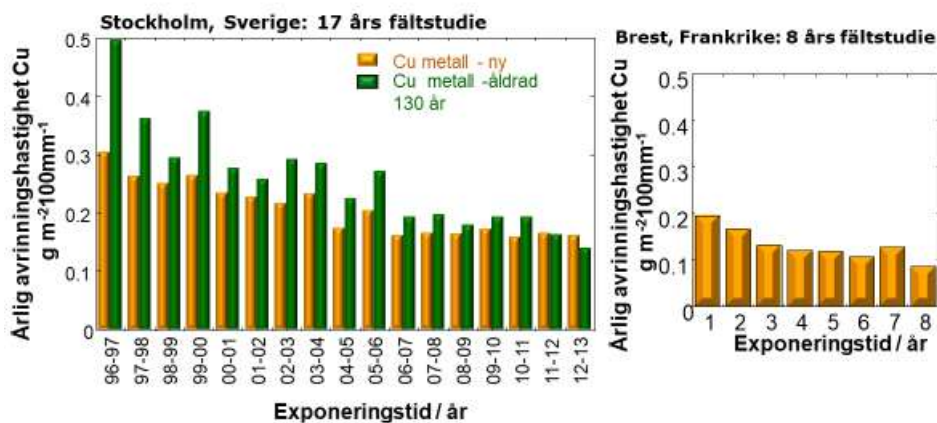


Y. S. Hedberg, S. Goidanich, G. Herbing, I. Odnevall Wallinder, *Env. Poll.*, 196, 363, 2015
 W. He, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 43(1), 127, 2001

9



Mängden frigjord koppars från naturligt patinerad koppars 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

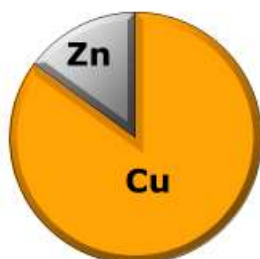
10



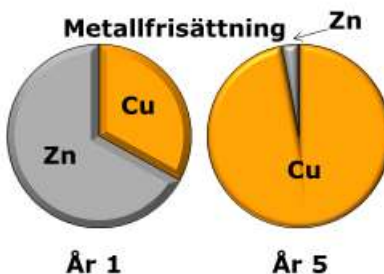
Andelen frigjorda metaller från en legering skiljer sig betydligt från bulksammansättningen

t.ex. mässing 15% Zn

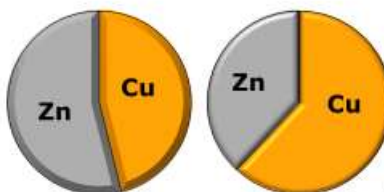
Bulksammansättning



**Marin miljö
(Brest, Frankrike)**



**Urban miljö
(Stockholm, Sverige)**

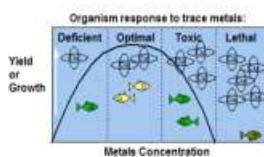
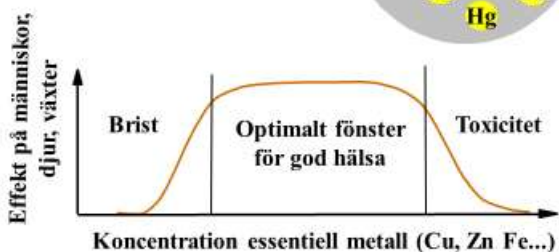
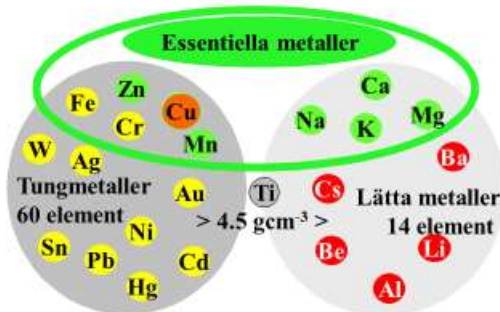


S. Goidanich, J. Brunk, G. Herting, M.A. Arenas, I. Odnevall Wallinder, *Sci. Total Environ.*, 412-413, 46-57 (2011) ¹¹



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

Definitionen "tungmetall" har inget att göra med toxicitet



¹² 12



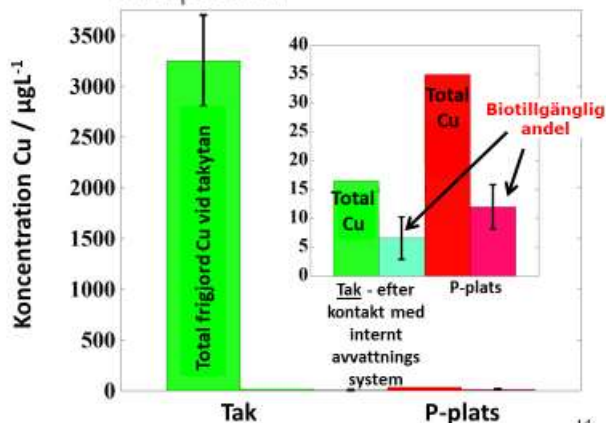
Den kemiska formen av frisatt koppar förändras snabbt i kontakt med den omgivande miljön varvid biotillgängligheten minskar markant



Y.S. Hedberg, J.F. Hedberg, G. Herting, S. Goidanich, I. Odnevall Wallinder, *Env. Sci. Techn.*, 48, 1372, 2014 13



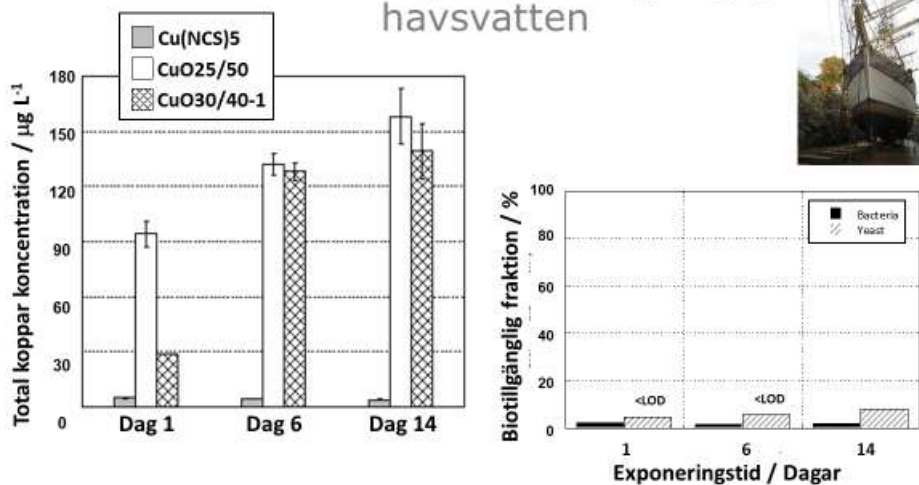
Olika materialtyper i avvattningsystemet, på trottoaren, i dagvattensystemet i en byggnads omedelbara närhet fungerar som effektiva sänkor för frigjord koppar från t.ex. tak. Marginellt bidrag till recipient.



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. Odnevall 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 miljö kemi*



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

www.envix.se

2



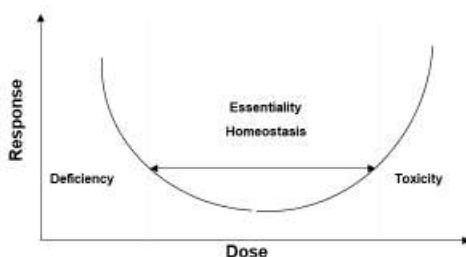
Koppar och zink är essentiella grundämnen

- 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 (Cu^I/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 bärmolekyler (t.ex. metallothionein), lever eller vakuoler.
 - Kombination av ovanstående
 - Vanligt med exempel i litteraturen på aklimatisering, tolerans, adaptation 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

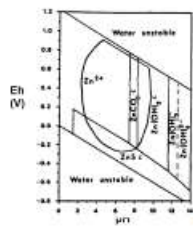
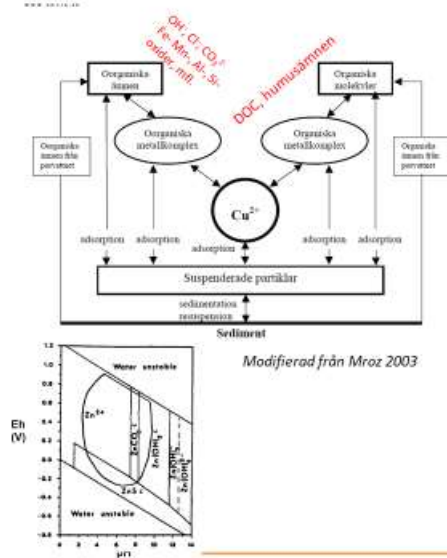
- Biotillgänglighet beror av interaktionen mellan det undersökta ämnet/metallen, undersökt medium (jord, vatten, sediment) och organismer i mediet.
- Biotillgänglighet är ämnes-, plats-, och organismspecifik.
- Ex. faktorer som påverkar biotillgänglighet :
 - ✓ pH
 - ✓ DOC
 - ✓ Hårdhet
 - ✓ Partiklar
 - ✓ 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

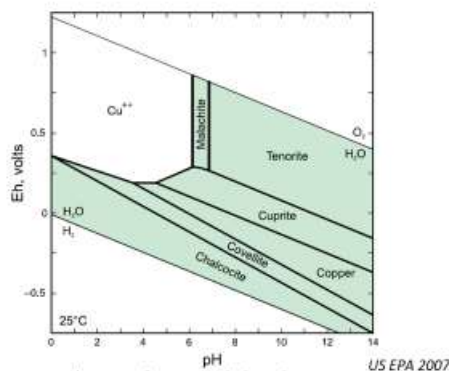
6

Förekomstform, löslighet och biotillgänglighet

- Miljöförhållanden styr



Zn RAR 2008



- 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

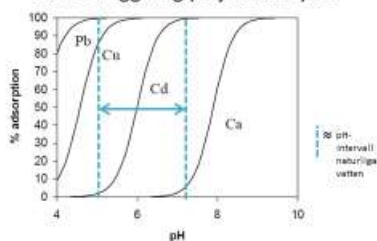
www.envix.se

7

Förekomstform och biotillgänglighet

Interaktion med andra ämnen

Ex. fastläggning på järnoxidtytor



Modifierad från Naturvårdsverket rapport 5536, 2006

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) ≈ 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

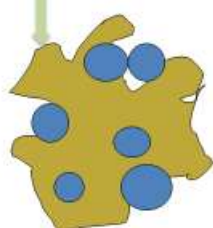
9



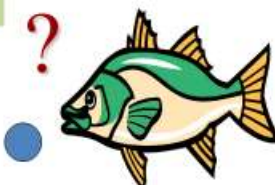
Biotillgänglighet och toxicitet

- 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

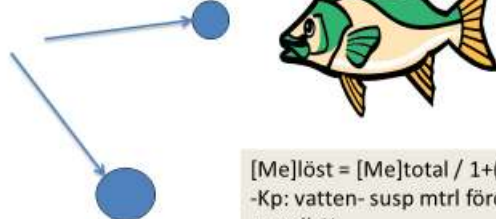
www.envix.se

10



Biotillgänglighet

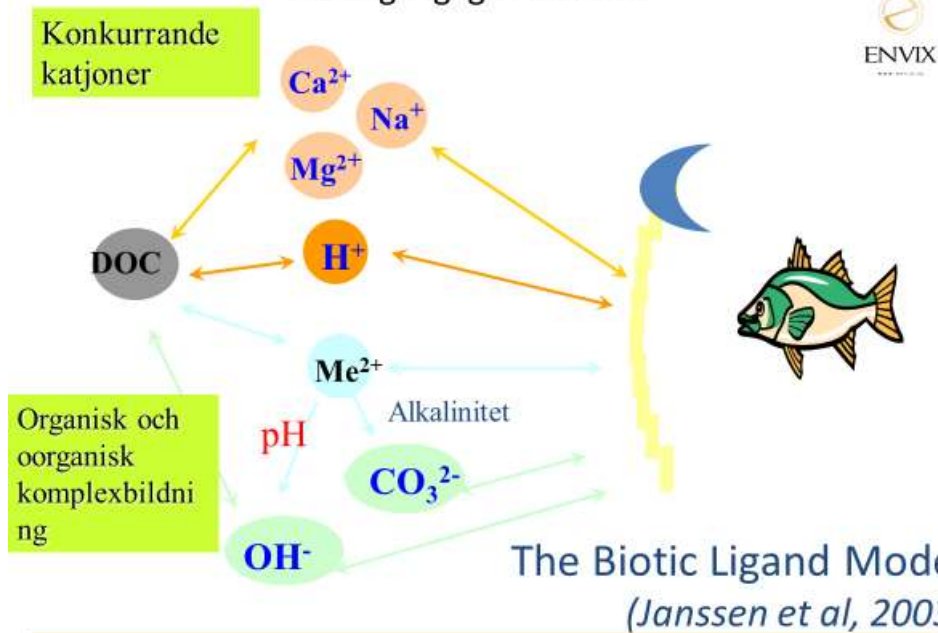
Löst metall
utgör aktiv
fraktion



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

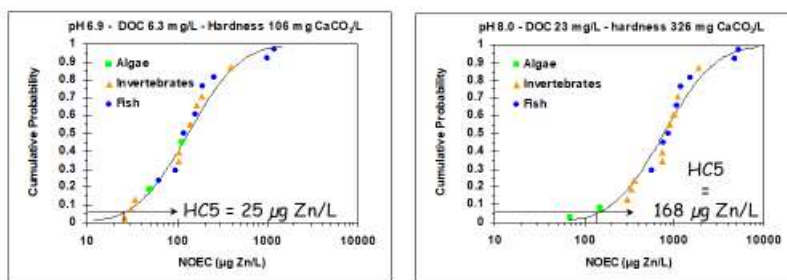
-K_p: vatten- susp mtrl fördelningskoefficient för metall X
-C_s = susp mtrl koncentration

Biotillgänglighet & BLM





Biotillgänglighetens inverkan på toxisk effekt – ex. zink



Från De Schampelaere 2007

- Effektröskeln 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 individuell 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 $\mu\text{g löst Cu/L}$** valdes som generellt PNEC. AF=1

Marint vatten: 56 individuell 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 Flodmyrningar 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

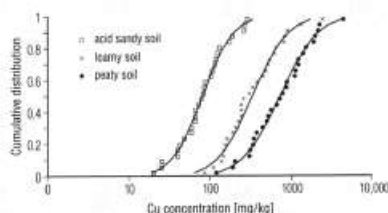
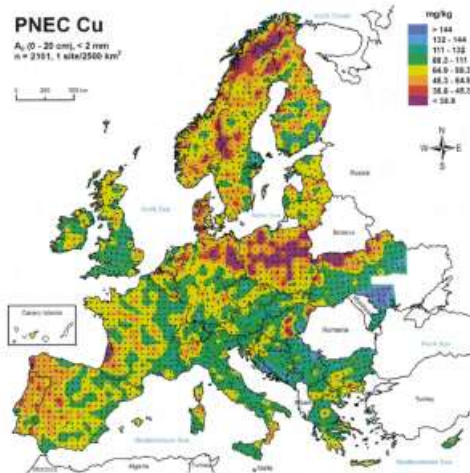


Fig. 12.5: Species sensitivity distributions (SSD) for the effects of Cu on plants, soil invertebrates and micro-organisms, normalised for bioavailability in 3 different soil types: **sandy soil:** pH 4.8, 2.8% organic matter, 7% clay and cCEC: 2.4 cmolc/kg; **loamy soil:** pH 7.5, 2.2% organic matter, 26% clay and cCEC: 20 cmolc/kg; **peaty soil:** pH 4.7, 40% organic matter, 24% clay and cCEC: 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: $HCS_{50} = 15,6 \mu\text{g Zn/L}$. **7,8 $\mu\text{g löst Zn/L}$** 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**. $AF=10$ (Lägsta 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



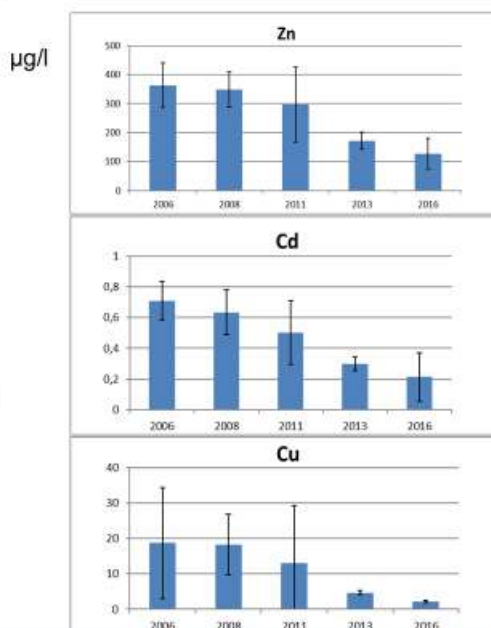
Projektexempel efterkontroll EBH åtgärder - Hornträsket 2016

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 Hornträsket 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?).



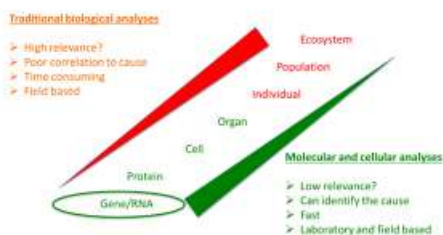
www.envix.se

19



FOU-projekt 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



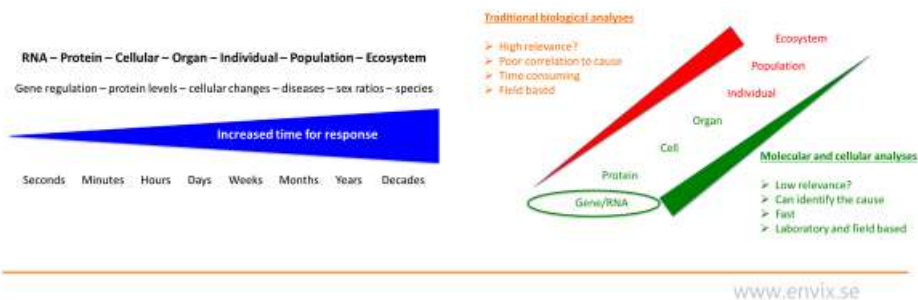
www.envix.se

20



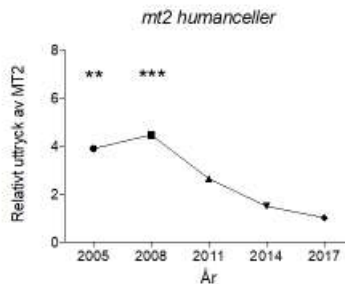
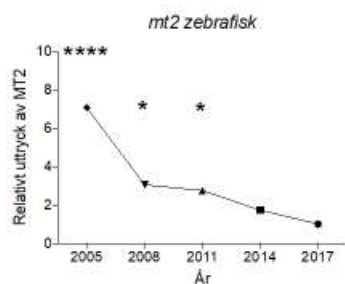
FOU-projekt Hornträsket

- 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



22

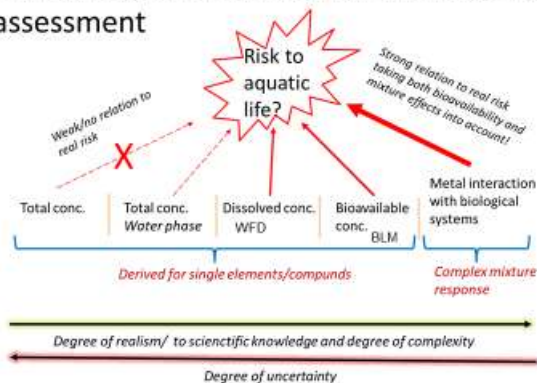


Svårt att i dagsläget detektera metallspecifika effekter från Hornträskvatten analyserat i använda modeller



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.

Antifoulingfärg med koppar: Urlakning, riskbedömning og koppar i miljön

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

Sammendrag av presentasjon

Urlakning og riskbedömning (og 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 ulike.

Biocidutlekkingen er betydelig høyere når en båt er i fart enn når den ligger stille i en marina. Dette fordi skjærkrefter mellom båtbunnen 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 rødbrunnt 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 tilførselen 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 dokumentert, anbefaler industrien tiltak for å hindre punktutslipp fra båtvedlikehold. Enkle og billige tiltak kan eliminere nærmest alt utslipp fra båtuss. 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



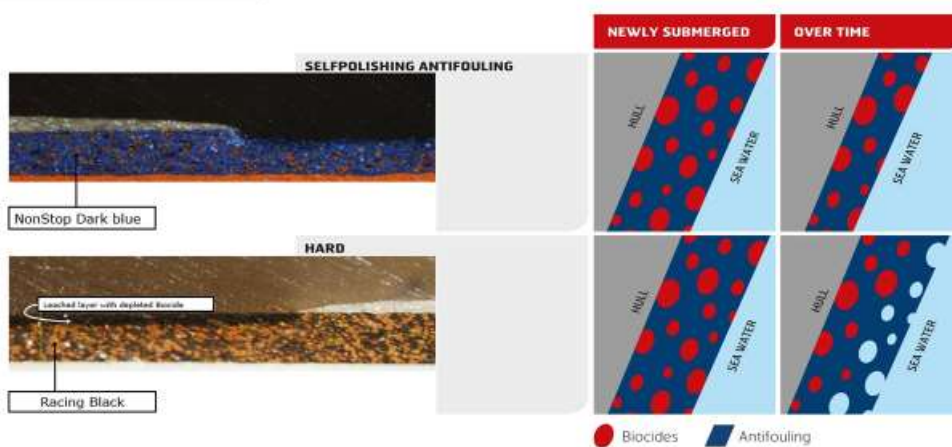
Foto: CHANGE

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



1

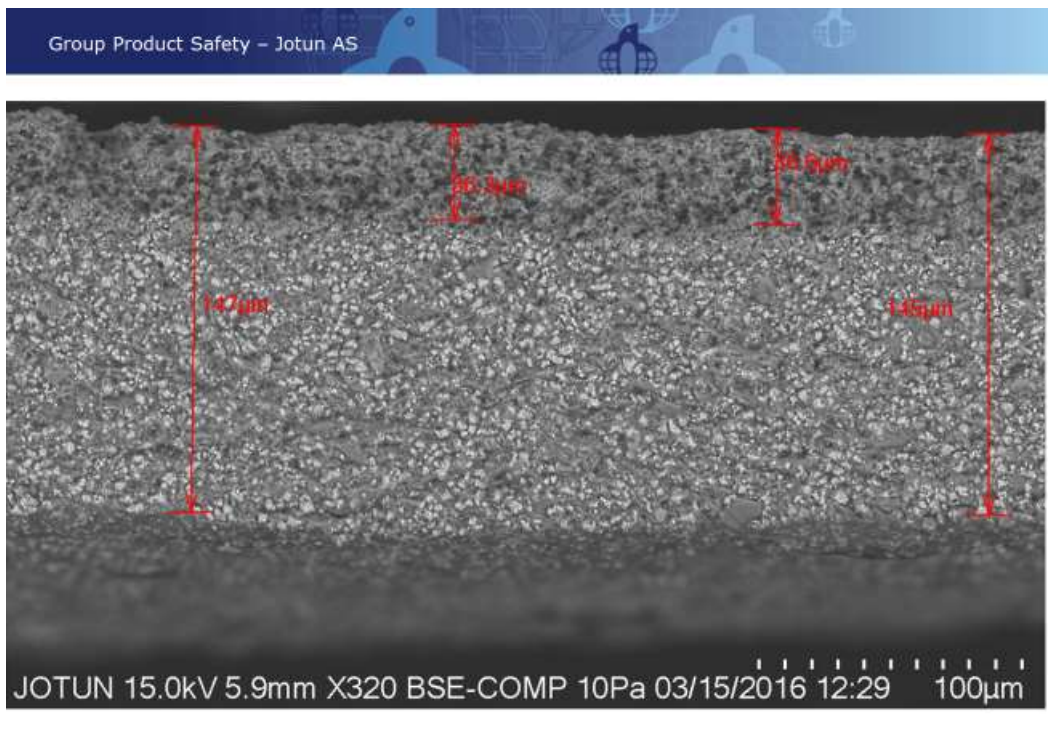
Virkemåte selvpolerende vs. hardt bunnstoff



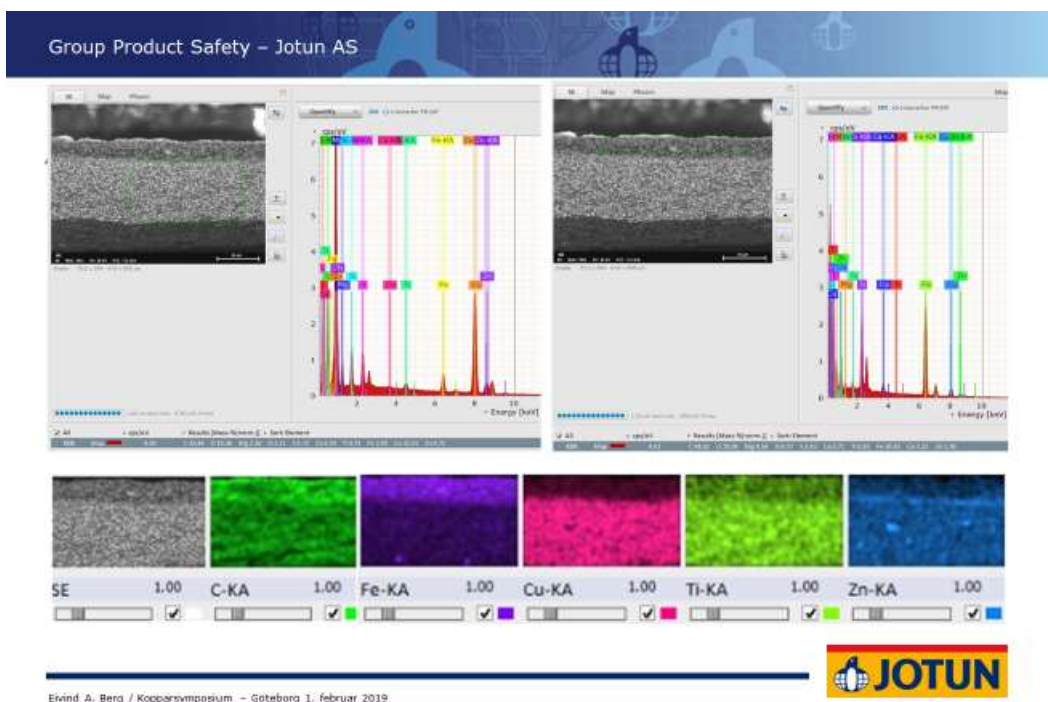
Eivind A. Berg / Koppersymposium – Göteborg 1. februar 2019



2



3



4

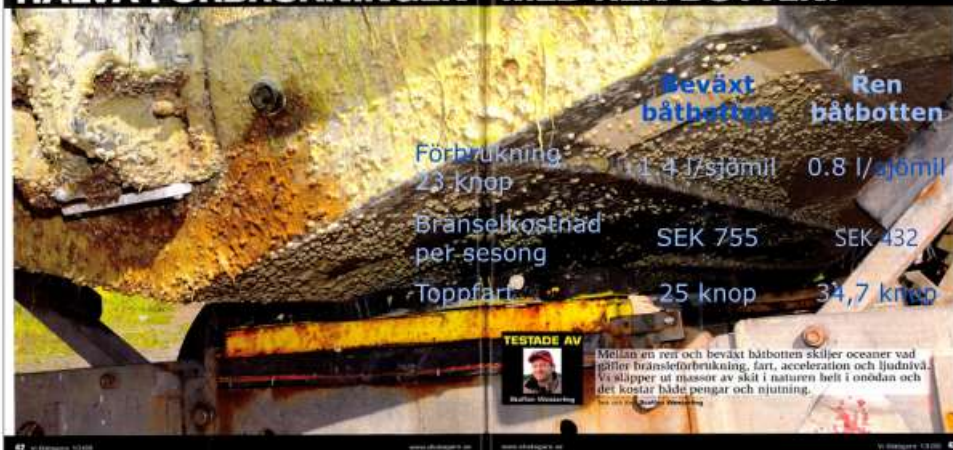


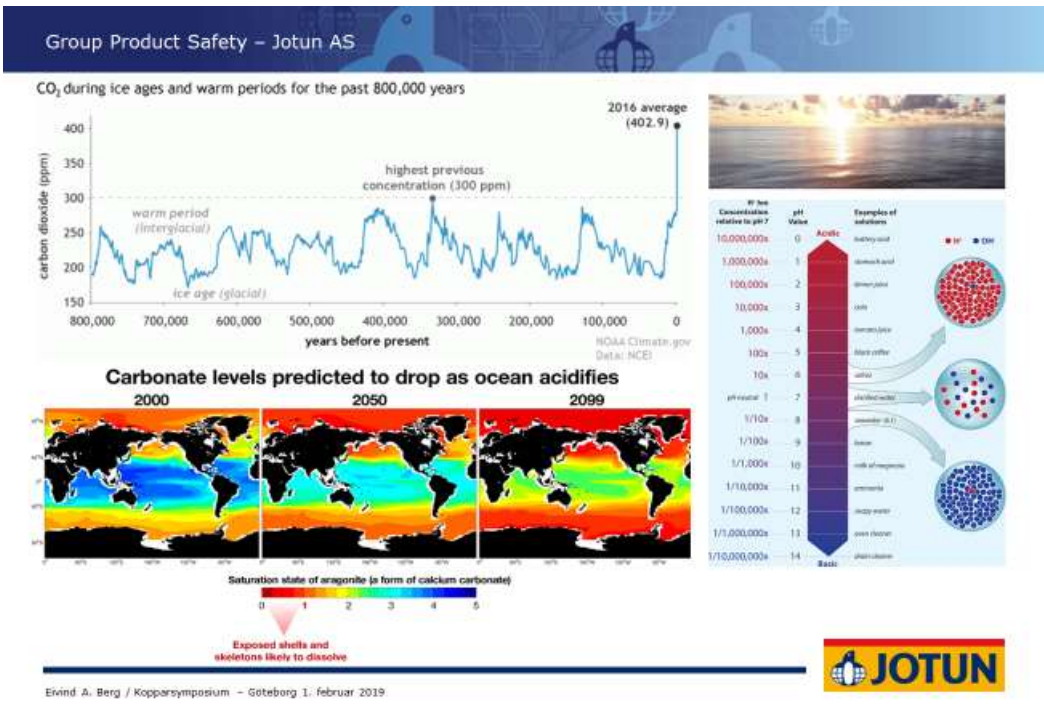
SYFTET MED BOTTENFÄRG ÄR ATT:

- 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.

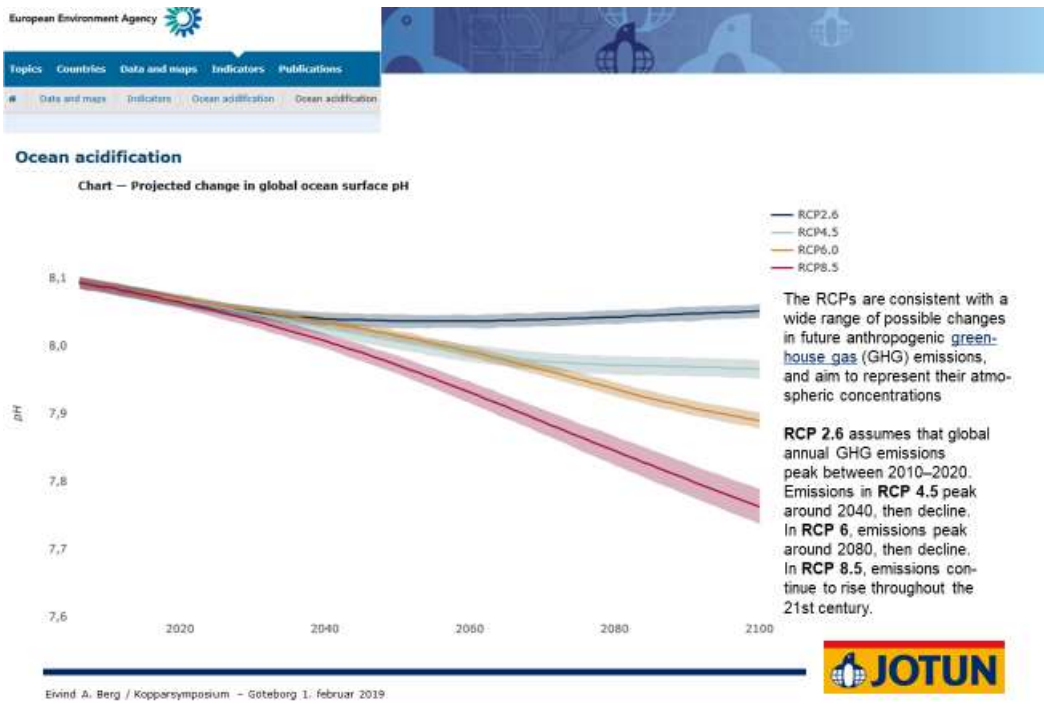
Ett rent skrov genom hela säsongen reducerar bränsleförbrukningen och därmed skadliga koldioxidutsläpp.

Bunnstoff sparer drivstoff og utslipp av klimagasser

HALVA FÖRBRUKNINGEN MED REN BOTTEN!



7



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)
- Coccolitoforer
(Foto: Mitch Covington, BugWare Inc.)
- Djuphavskorall (Gorgonian bubblegum)
(Foto: MBARI);
- Pteropoder
(Foto: Russ Hopcroft, University of Alaska, Fairbanks)



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.



Group Product Safety – Jotun AS

Havs och Vatten myndigheten

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

Observationer 2015 av japanskt jätteeostron

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

UK: Carpet sea squirt (*Didemnum vexillum*)

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

11

Group Product Safety – Jotun AS

Biocidproduktreguleringen

PEC = Predicted Environmental Concentration

PNEC = Predicted No Effect Concentration

Akseptabel risiko dersom $PEC/PNEC < 1$

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

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 $PNEC_{Basic}$ from the $PNEC_{marine}$, except when $PNEC_{marine}$ has been derived from the $PNEC_{freshwater}$ 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

Vakuumsliiping og vakuumskrapejern



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

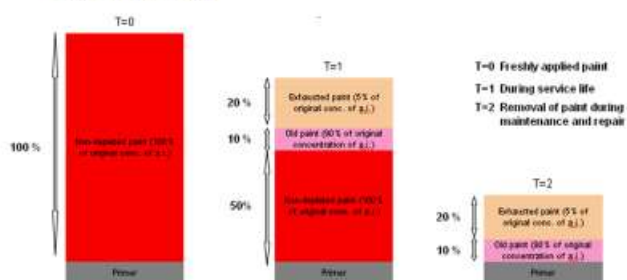


Maling



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



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



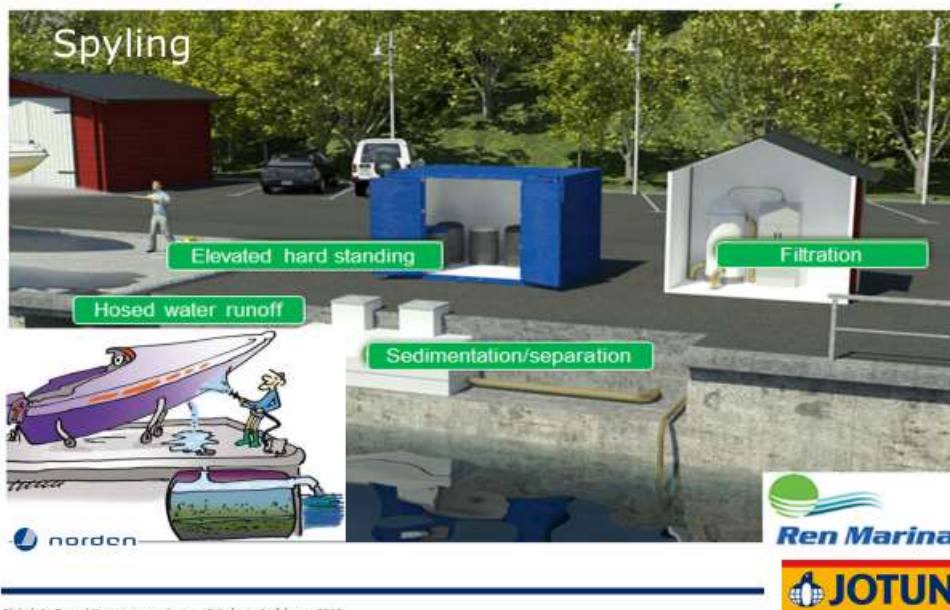
SPYLETRALLE: Innretningen er fleksibel og kan trilles etter behov.

Foto: Sandefjords Blad



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

20



Eivind 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 \approx NOK 100/båt

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

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



22

- og ikke glem helse: 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.



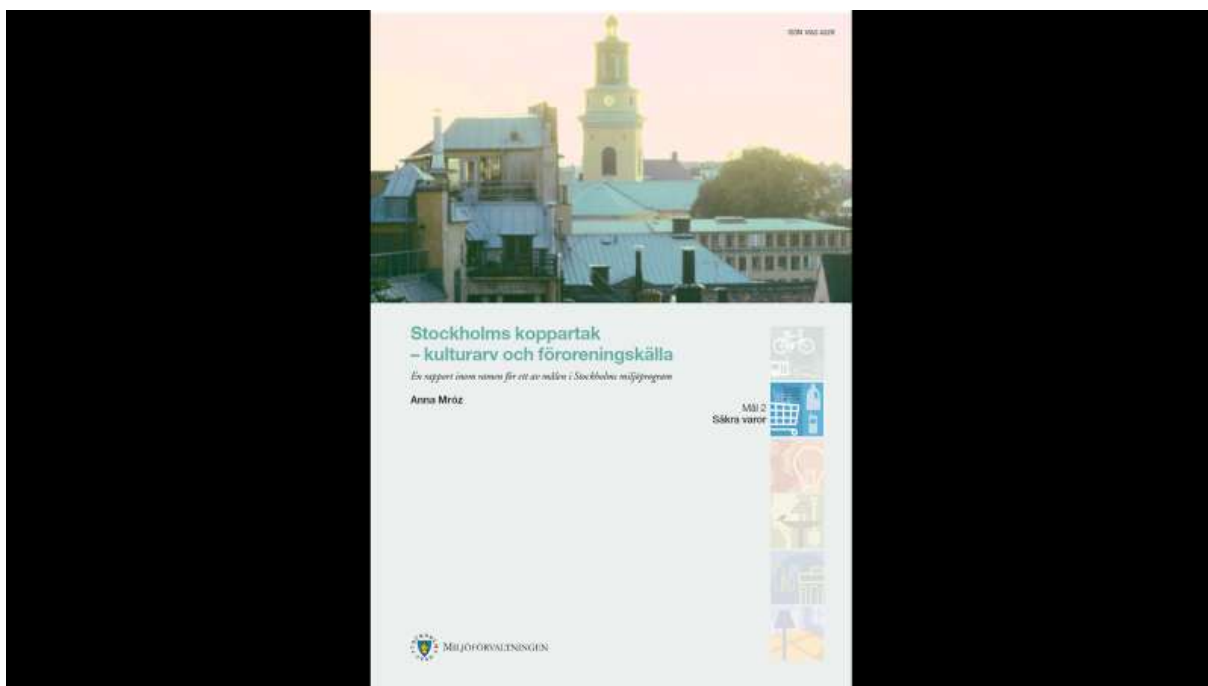
Koppar i miljön: Utvinning, reaktioner i vatten och utfällning

Lars Tomasgard, Nordox AS, Oslo, Norge



Lars Tomasgard
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

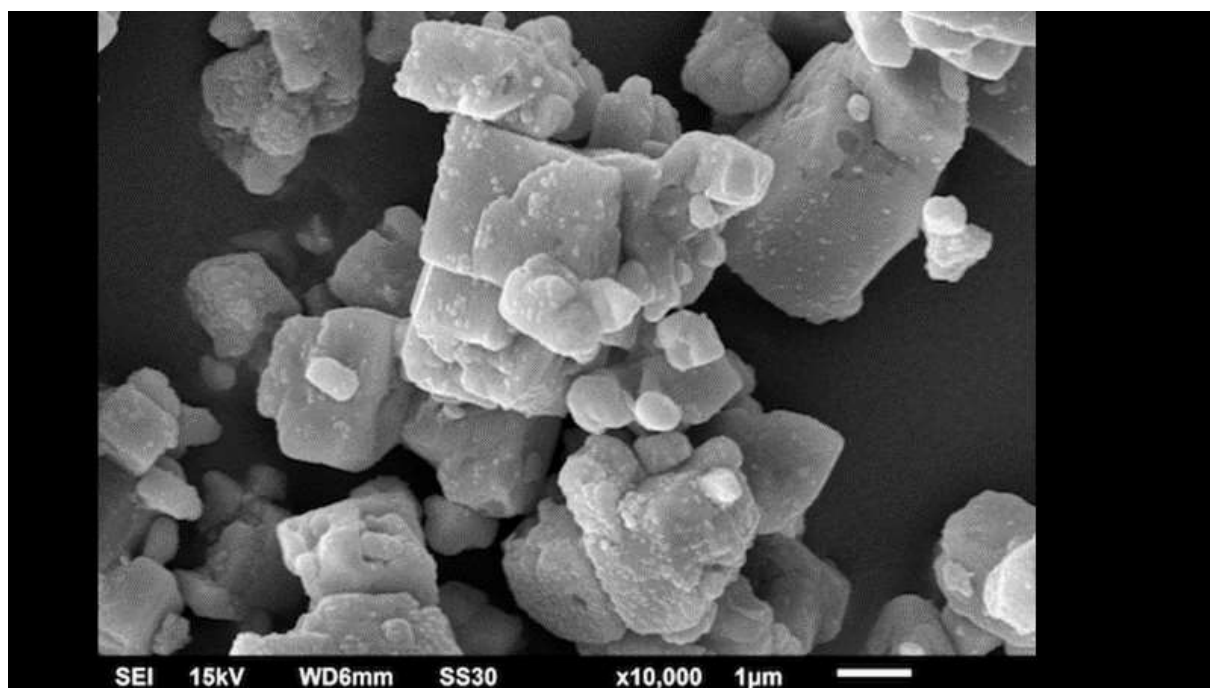
Tabell 2: Brytvärda kopparmalmer och deras användningsområden.
Efter Balsberg m fl, 1981.

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.

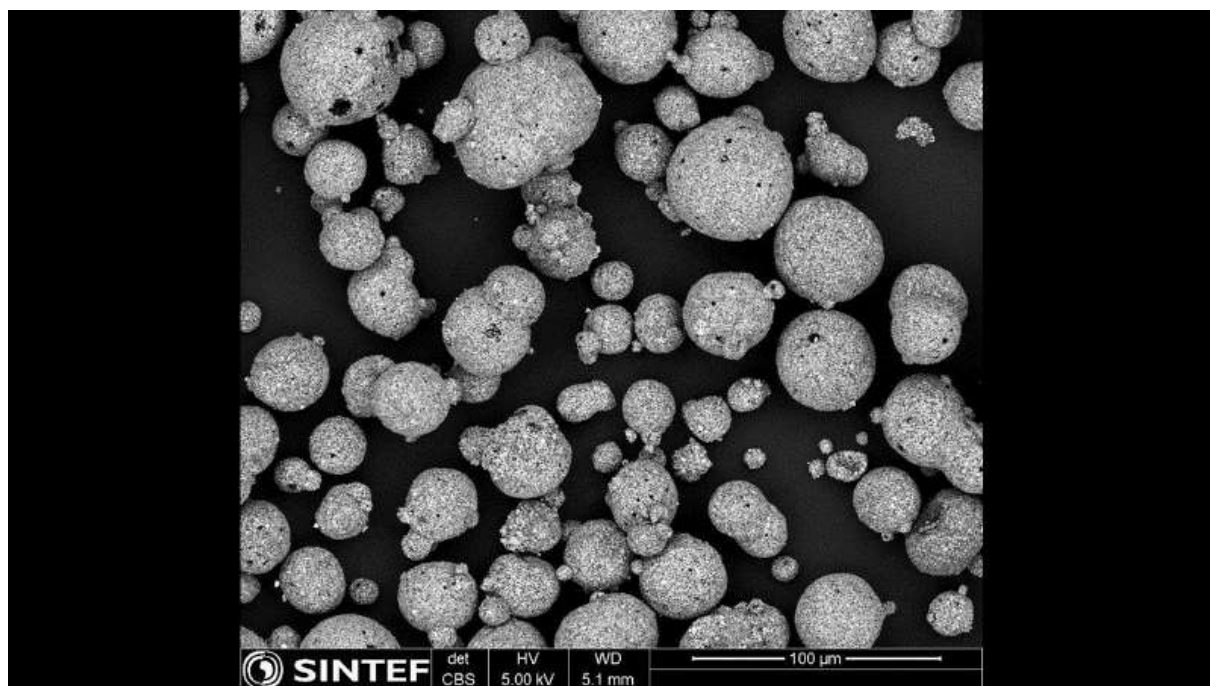
4



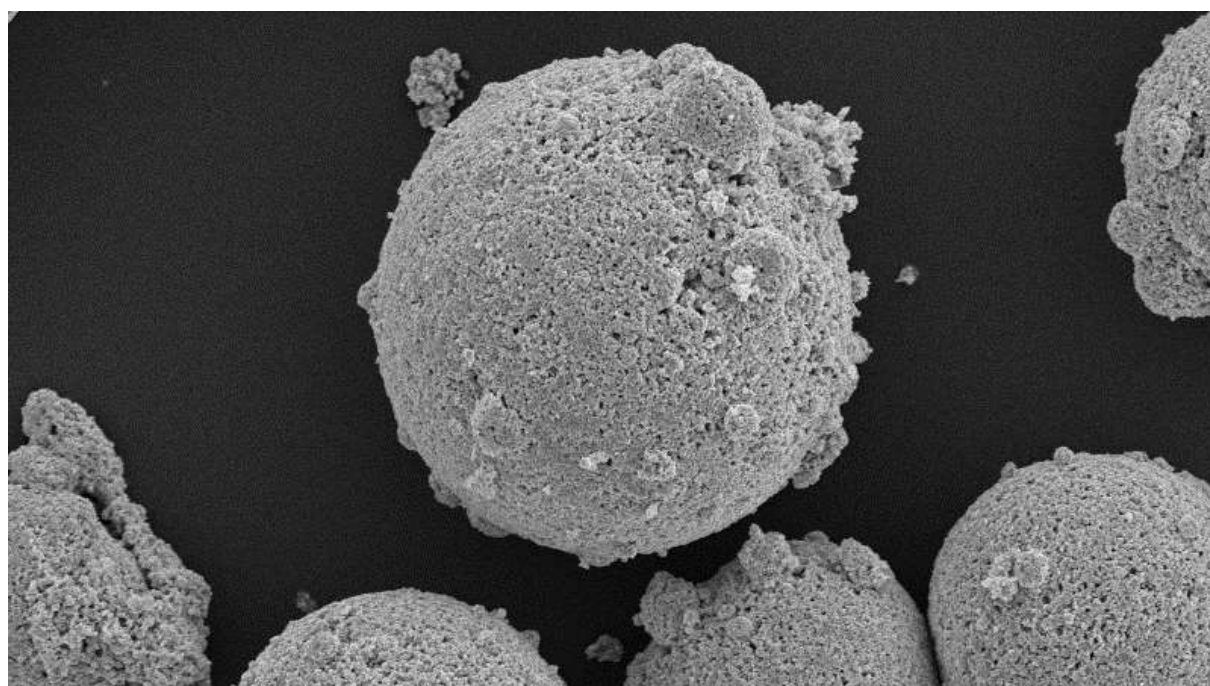
5



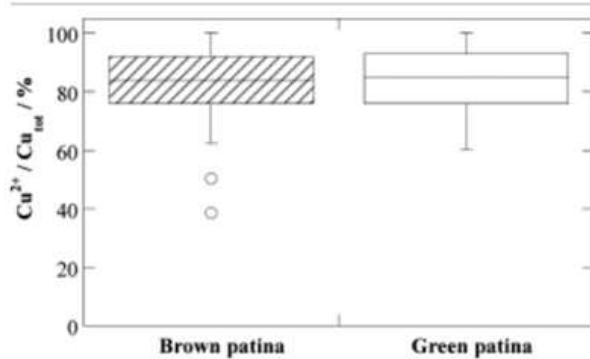
6



7



8



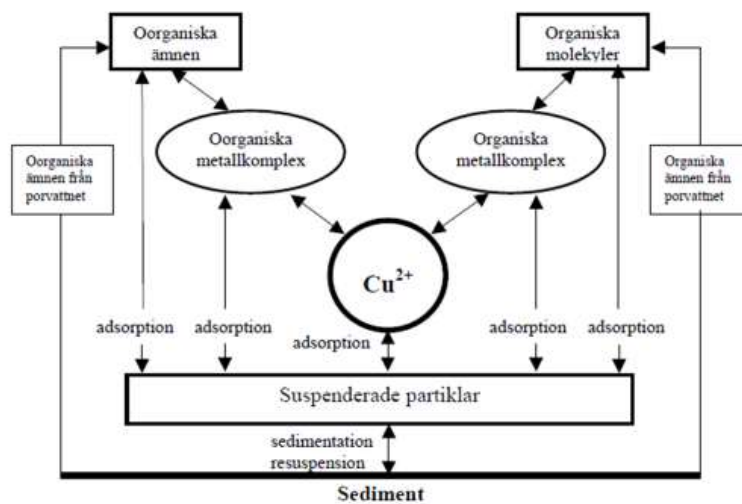
[Download full-size image](#)

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 yrvatten. Modifierad figur efter förlaga från Salomons och Förstner, 1984.

15

Input via rivers

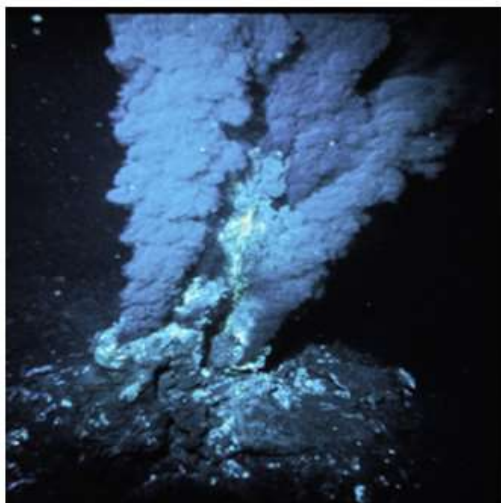
1,500 kt copper per year*



GESAMP 1989*

16

Some numbers:

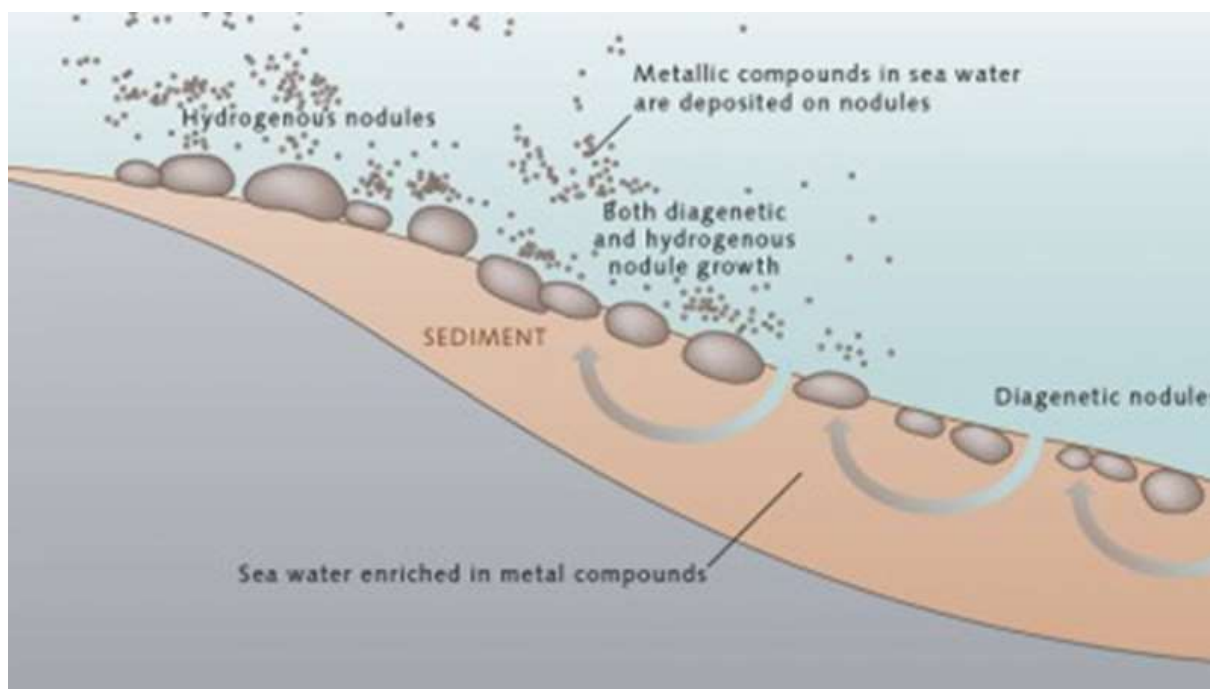


Hydrothermal activities

20kt copper per year*

*Garrett, R. G., 1998

17



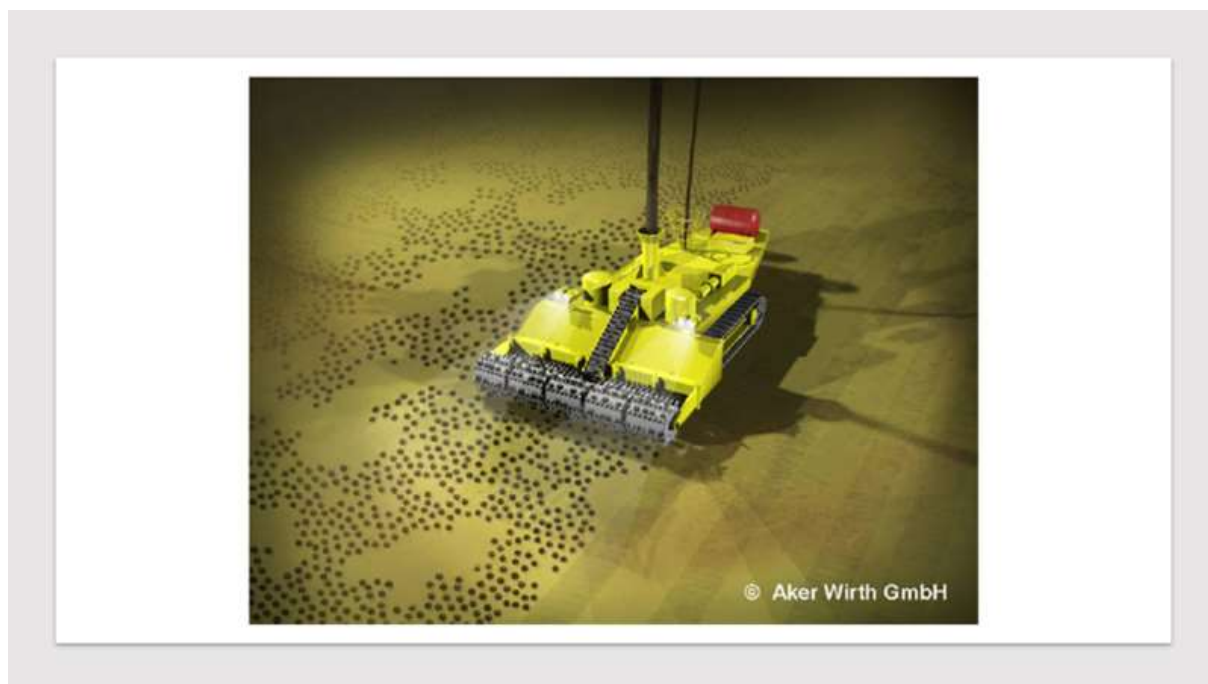
18



19



20



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



23

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 umgram/cm²/dag

8

Process

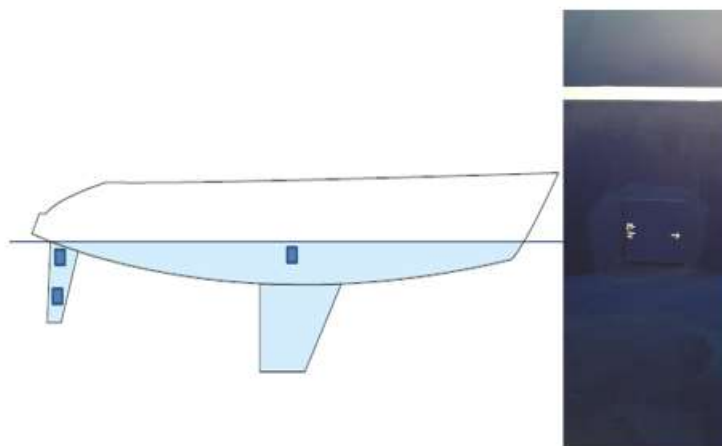
Slipa ytan med 180-papper

Lägg på PU-lim Tec 7 på baksidan



9

Två båtar hade paneler midskepps
med tanke på strömning



10

Paneltest SXX 2017



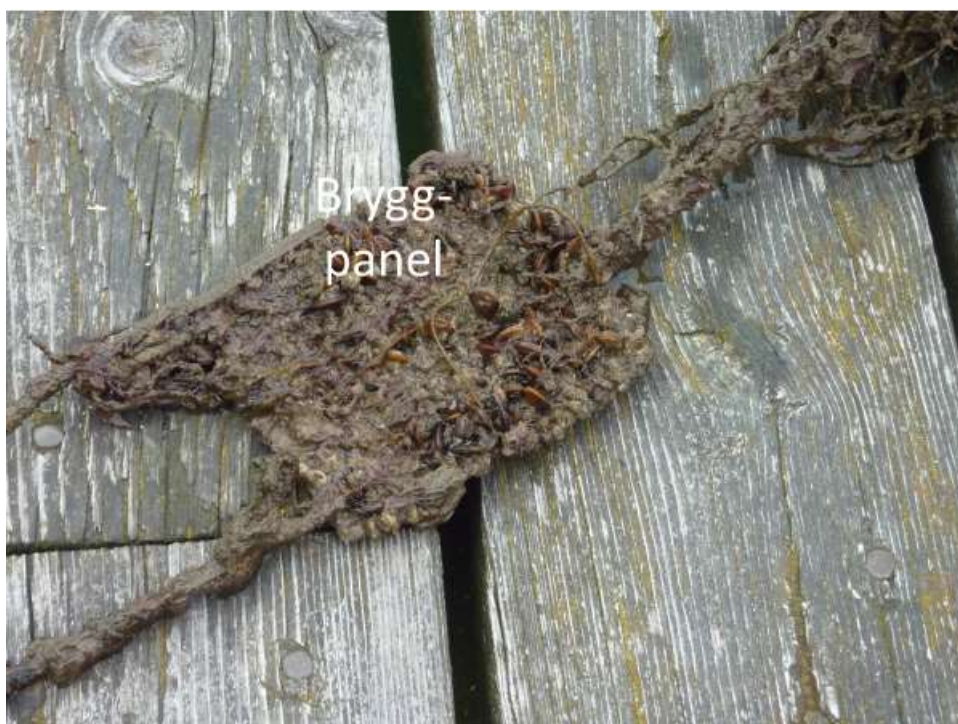
11



12



13



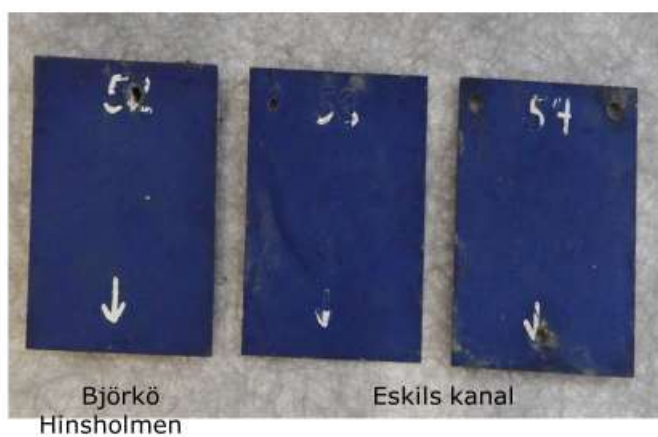
14

Statiska paneler baksidan



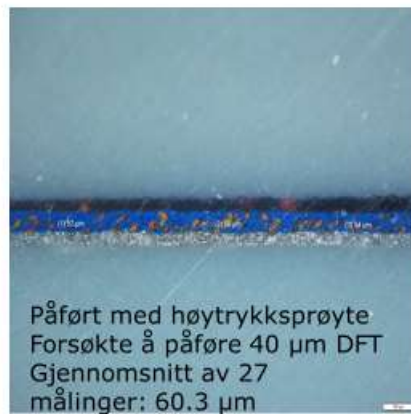
15

Statiska paneler



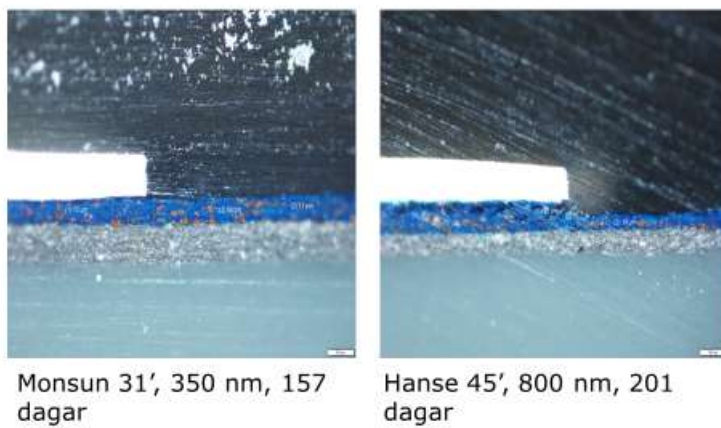
16

Före exponering



17

Efter exponering



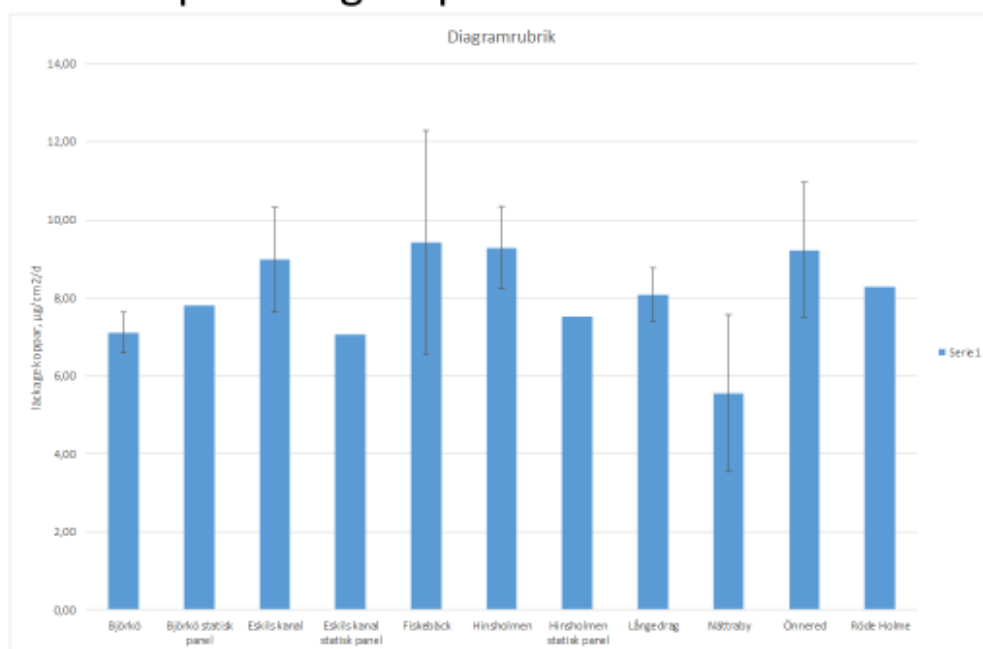
18

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 torrsikt 60 um jämfört med vad XRF fordrar dvs 40 um
- 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 brunlem. 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



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

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



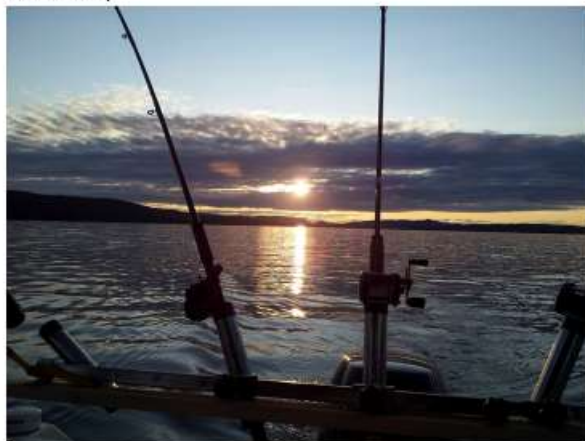
32

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 = Oönskad 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



Riskbedömning, exempel på avvägning vid fastställande av ett gränsvärde

ENVIX
www.envix.se

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



Hur bedöms risker?

ENVIX
www.envix.se



- 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 överkonservativt 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?

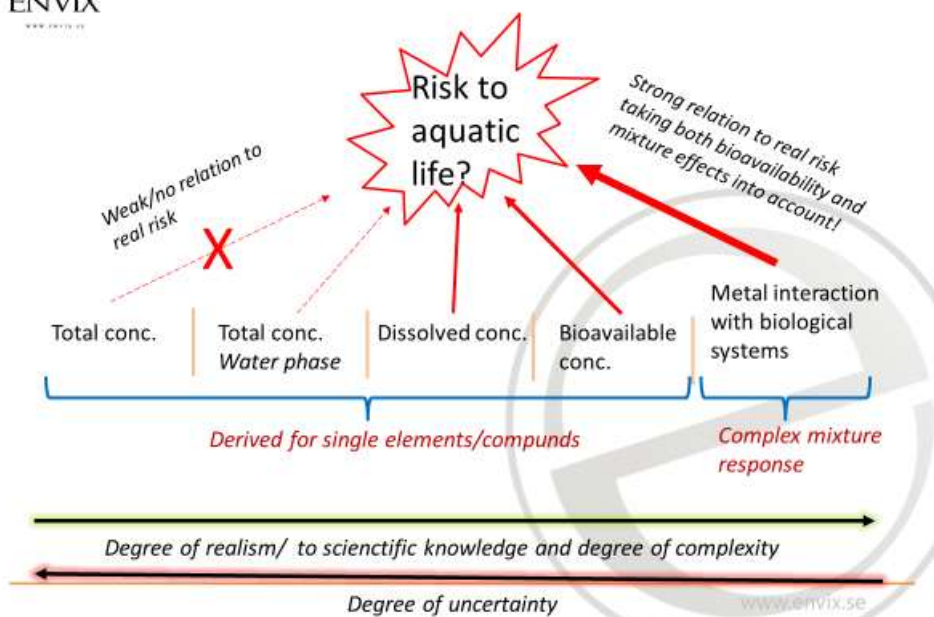
- Förenklad riskbedömning utförs genom att jämföra uppmätt halt i mediet mot tillgängliga gränsvärden för mediet
 - $RCR = MEC/PNEC$ alt $RCR = PEC/PNEC$
 - *RCR* : risk characterization ratio
 - *MEC*: Measured environmental concentration
 - *PEC* : Predicted environmental concentration
 - *PNEC*=predicted 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 plats specifika 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 inför 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	AA-MKN	MAC-MKN	MAC-MKN	MKN Biota
			Inlandsytvatten	Andra ytvatten	Inlandsytvatten	Andra ytvatten	
			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/kg våtvikt
-6	Kadmium och kadmium-föreningar (beroende på vattenhårdhets- 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 kvicksilverföreningar	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.



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



Beslutade miljö kvalitetsnormer ytvatten och bedömningsgrunder SFÄ

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



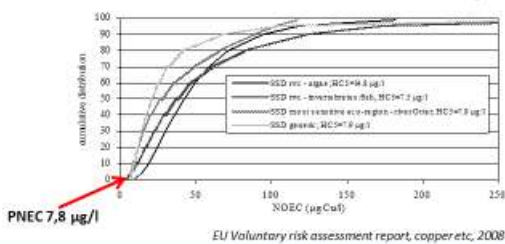
Följder för verksamhetsutövare

- 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

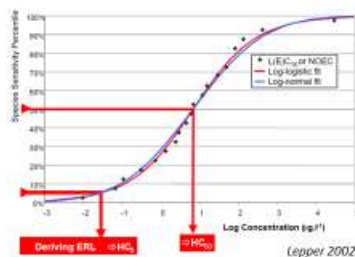


Hur sätts gränsvärden, ex koppar sötvatten?

- Artkänslighetsfördelning (SSD) laborietester
- 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



EU Voluntary risk assessment report, copper etc, 2008



Lepper 2002

- 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 Väster-havet 1,1 µg löst Zn/Lf ör 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

Skillnad 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 HVMPFS 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?

www.envix.se

15



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

Skillnad 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.

www.envix.se

16