

# **Mätningar av koppar- och zinkföreningar i fritidsbåthamnar 2017 - 2020**

**Presentation för VBF 2021-02-23**

**Roland Örtengren**

Styrelsemedlem i VBF (miljöfrågor) sedan 2011

Medlem i SBU:s miljökommitté 2012 - 2020

# Mätningar av koppar- och zinkföreningar i fritidsbåthamnar

## Syfte

Ta fram mätvärden på hur det faktiskt är

Faktaunderlag till diskussionen om risker och åtgärder

Bedöma bidrag från fritidsbåtarna

Halter av koppar och zink i vatten i småbåtshamnar saknas

# Mätningar av koppar- och zinkföreningar i fritidsbåthamnar

## Hur det började

Våren 2017 började Lennart Falck från S XK:s miljönämnd och jag att diskutera behovet av mätvärden på förekomst av kopparföreningar i havsvatten, särskilt i fritidsbåthamnar, och vilka källorna kunde vara. Det fanns egentligen endast en tidigare mätning från Bullandö (2004). Mätningar på sediment och förorenad mark fanns det mer av.

Västkustens Båtförbund, SBU:s Miljökommitté och S XK gav sitt stöd till projektet och vi började planeringen. I ett tidigare projekt hade Lennart samarbetat med DGE Mark och Miljö som är ackrediterade för den typ av undersökningar som vi ville göra. DGE Mark och Miljö tillfrågades och de var intresserade av att genomföra mätningarna. Företaget i sin tur anlidade de ackrediterade labben Göteborgs Kemanalys och ALS Scandinavia för provanalyserna. ALS levererade också de provtagare vi använde (DGT för metallföreningar och SPMD för TBT).

Mätningarna påbörjades i augusti/september 2017 och fortsatte till och med 2020. Resultaten finns redovisade i fyra rapporter som skrivits av DGE Mark och Miljö (Per Ivarsson m.fl.).

Ekonomiskt stöd till projektet har lämnats av Västkustens Båtförbund, SBU:s Miljökommitté och Svenska Kryssarklubben. Utan detta tacknämliga bistånd hade mätningarna inte kunnat genomföras.

# Mätningar av koppar- och zinkföreningar i fritidsbåthamnar

## Några begrepp

Med biotillgänglig halt menas halt av joner eller molekyler som kan tas upp av levande organismer, växter eller djur

För koppar gäller det  $\text{Cu}^{2+}$  jonen som är mycket svår att mäta halten för eftersom den snabbt reagerar med andra ämnen som organiskt kol (TOC) och kalcium och är beroende på surhetsgraden (pH)

Halterna i vatten för de olika kopparföreningarna styrs av komplexa jämviktreaktioner

Biotillgänglighet i Havs- och vattenmyndighetens förordning HVMFS 2019:25 avser fisk

Biotillgänglighet kan skattas på olika sätt: filtrerat och korrigerat enligt HVMFS 2019:25 eller med DGT-provtagare

Gränsvärdena som anges i HVMFS 2019:25 är årsmedelvärden för god miljö kvalitetsstatus

# Mätningar av koppar- och zinkföreningar i fritidsbåthamnar

**Mätförfarande Passiv provtagare DGT under två veckor enligt en etablerad metod**

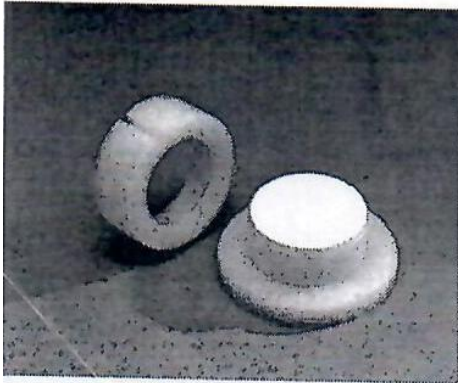


Bild 1. DGT för vatten



Bid 2. DGT i innebandyboll på nymålat skrov före sjösättning

# Platser för mätningar

**Stora Rödskär (väster om Fiskebäck, referensplats)**

**Gottskär**

**Hinsholmskilen G1 (ref), X25**

**Fiskebäck**

**Björlanda Kile**

**Björlanda Kile (dagvatten)**

**Björlanda Kile (regnmätare)**

**Osbäcken (dagvatten och regn)**

**Torslanda Lagun**

**Kornhalls färja (referensplats)**

**Kalmar Gästhamn**

**Kalmar Stensön**

**Karlstad KSS hamn**

# Mätningar 2017

- **Egna mätningar av koppar, zink och i viss mån TBT i vattnet i några hamnar runt Göteborg 2017**

*Tabell 1. Provresultat (biotillgänglig fraktion) och antal båtplatser i de olika hamnarna.*

Provplats	Antal båtplatser	Koppar ( $\mu\text{g/l}$ )	Zink ( $\mu\text{g/l}$ )	TBT ( $\text{ng/l}$ )
Björlanda Kile	2 400	2,35	<b>3,76</b>	<0,10
Torslanda Lagun	385	<b>3,40</b>	3,37	<0,065
Fiskebäck	1 380	2,54	<b>4,96</b>	-
Gottskär	381	0,193	0,934	-
St Rödkär	-	0,108	<1 <sup>1</sup>	-

<sup>1</sup>Värdet <1 för zink vid Stora Rödkär står för ett mycket lågt värde (under detekteringsgränsen)

Gränsvärde för god status i ytvatten för koppar i Västerhavet är 2,6  $\mu\text{g/l}$  för zink 3,4  $\mu\text{g/l}$ , för TBT 0,2  $\text{ng/l}$

# Mätningar 2018

- Egna mätningar av koppar och zink i Fiskebäck och Björlanda Kile september 2018

*Tabell 2. Resultat från provtagningen med de passiva provtagarna samt totalhalt från stickprover. I slutet på säsongen, under perioden 12-26 september.*

Parameter	Enhet	Fiskebäck		Björlanda Kile		Kornhallsfärja	
		Medelvärde stickprov	DGT-värde	Medelvärde stickprov	DGT-värde	Medelvärde stickprov	DGT-värde
pH-värde	-	8,0		7,9		7,7	
Kond.	mS/m	3 117		2 157		507	
TOC	mg/l	3,2		4,2		4,6	
Ca	mg/l	227		155		39,6	
Cu	µg/l	5,4	2,53	5,5	2,26	1,2	0,567
Zn	µg/l	7,6	7,12	9,1	7,64	3,2	2,67

Gränsvärde för god status i ytvatten för koppar i Västerhavet är 2,6 µg/l för zink 3,4 µg/l



# Mätningar 2018

- Dagvatten och atmosfäriskt nedfall (regnmätare)

## Halter i dagvatten

Parameter	Enhet	14-28 juni	12-26 sept
Temp	°C	18	15
Cu	µg/l	97	186
Zn	µg/l	258	715

## Halter i regnmätare

Parameter	Enhet	14-28 juni	12-26 sept
Temp	°C	19	15
Cu	µg/l	2,1	2,2
Zn	µg/l	3,9	5,8

# Mätningar 2019 feb

Tabell 4. DGT-värden i Björlanda Kile och Fiskebäck 7 Februari – 21 februari. Halter av biotillgängliga former av metaller.

Parameter	Enhet	Björlanda Kile	Fiskebäck
Temp	°C	2	3
Timmar	h	340	335
Al	µg/l	7,33	2,4
Cd	µg/l	0,0128	0,0137
Co	µg/l	0,0587	0,0445
Cr	µg/l	0,343	0,223
<b>Cu</b>	<b>µg/l</b>	<b>0,213</b>	<b>2,08</b>
Fe	µg/l	7,45	3,18
Mn	µg/l	6,48	3,35
Ni	µg/l	0,242	0,441
Pb	µg/l	0,00691	0,0164
U	µg/l	0,626	0,31
Zn	µg/l	2,39	5,9

# Mätningar 2019 juni/juli

Tabell 2. Resultat från mätningar med DGT 20 juni – 4 Juli. Halter av biotillgängliga former av metaller.

Parameter	Enhet	Hinsholmen X25	Hinsholmen trästolpar	Hinsholmen G1	Fiskebäck pl 105	Björlanda D104
Temp	°C	15,4	12,5	15,4	16,15	15,8
Timme	h	313,5	291	313,38	313,33	312,33
Al	µg/l	2,2	0,357	0,308	0,47	0,324
Cd	µg/l	0,0346	0,0078	0,0149	0,0115	0,062
Co	µg/l	0,0339	0,0176	0,0234	0,0264	0,0228
Cr	µg/l	0,00628	0,0973	0,00528	0,0165	0,0022
Cu	µg/l	9,52	3,67	1,35	3,97	4,07
Fe	µg/l	3,49	1,56	0,927	0,901	0,651
Mn	µg/l	2,8	2,7	2,55	3,43	4,84
Ni	µg/l	0,682	0,264	0,847	0,432	0,301
Pb	µg/l	0,0293	0,00279	0,00919	0,00935	0,00618
U	µg/l	0,0502	0,116	0,0388	0,0689	0,0601
Zn	µg/l	7,56	2,64	3,75	6,16	9,03

# Mätningar 2019 juni/juli

Tabell 3. Resultat från stickprover, totalhalter 20 juni och 4 juli.

Parameter	Enhet	Hinsholmen G1	Hinsholmen X25	Björlanda D104	Fiskebäck pl 105	Osbäcken, Skrabro
<b>Koppar Cu</b>						
190620	µg/l		1,4	10,1	5,4	<0,01
190704	µg/l	0,93	3,5	5,4	2,6	<0,01
<b>Zink Zn</b>						
190620	µg/l		2,3	13,3	13,3	0,014
190704	µg/l	2,51	4,7	8,2	5,7	0,014
<b>Cu medelvärde</b>		0,93	2,5	7,8	4,0	<0,01
<b>Zn medelvärde</b>		2,51	3,5	10,8	9,5	0,014

# Mätningar 2019 okt

Tabell 5. DGT-värden i Björlanda Kile och Fiskebäck 14 – 28 oktober. Halter av biotillgängliga former av metaller.

Parameter	Enhet	Hinsholmen x25	Spolplatta	Fiskebäck 105	Björlanda D104	Regn- mätare	Regn- mätare justerad
Temp	°C	9,15	9,2	9,4	9,55	13,5	
Timmar	h	338	338	338	338	33,8	
Al	µg/l	0,762	0,741	0,858	1,34	0,708	0,885
Cd	µg/l	0,011	0,011	0,012	0,009	0,004	0,005
Co	µg/l	0,031	0,046	0,026	0,045	0,014	0,017
Cr	µg/l	0,037	0,054	0,030	0,053	0,016	0,020
<b>Cu</b>	<b>µg/l</b>	<b>0,375</b>	<b>0,979</b>	<b>0,862</b>	<b>0,342</b>	<b>1,79</b>	<b>2,24</b>
Fe	µg/l	1,04	2,63	1,02	1,60	0,327	0,409
Mn	µg/l	1,00	0,981	1,13	2,45	0,155	0,194
Ni	µg/l	0,236	0,181	0,201	0,227	0,051	0,064
Pb	µg/l	0,006	0,012	0,008	0,006	0,048	0,060
U	µg/l	0,173	0,209	0,190	0,338	0,000	0,001
Zn	µg/l	1,62	4,44	3,14	1,51	1,76	2,20

# Mätningar 2019

## Beräkning av halten koppar (II)-joner

Alla metaller har olika former och oxidationsformer beroende på vilka andra ämnen som finns i vattnet, pH och redoxpotential.

För att karaktärisera hur stor del av den totala mängden koppar som utgörs av  $\text{Cu}^{2+}$  vilket är den **biotillgängliga** delen (Sternbeck 2000), utfördes omfattande analyser av vattnet i Björlanda Kile och Hinsholmen.

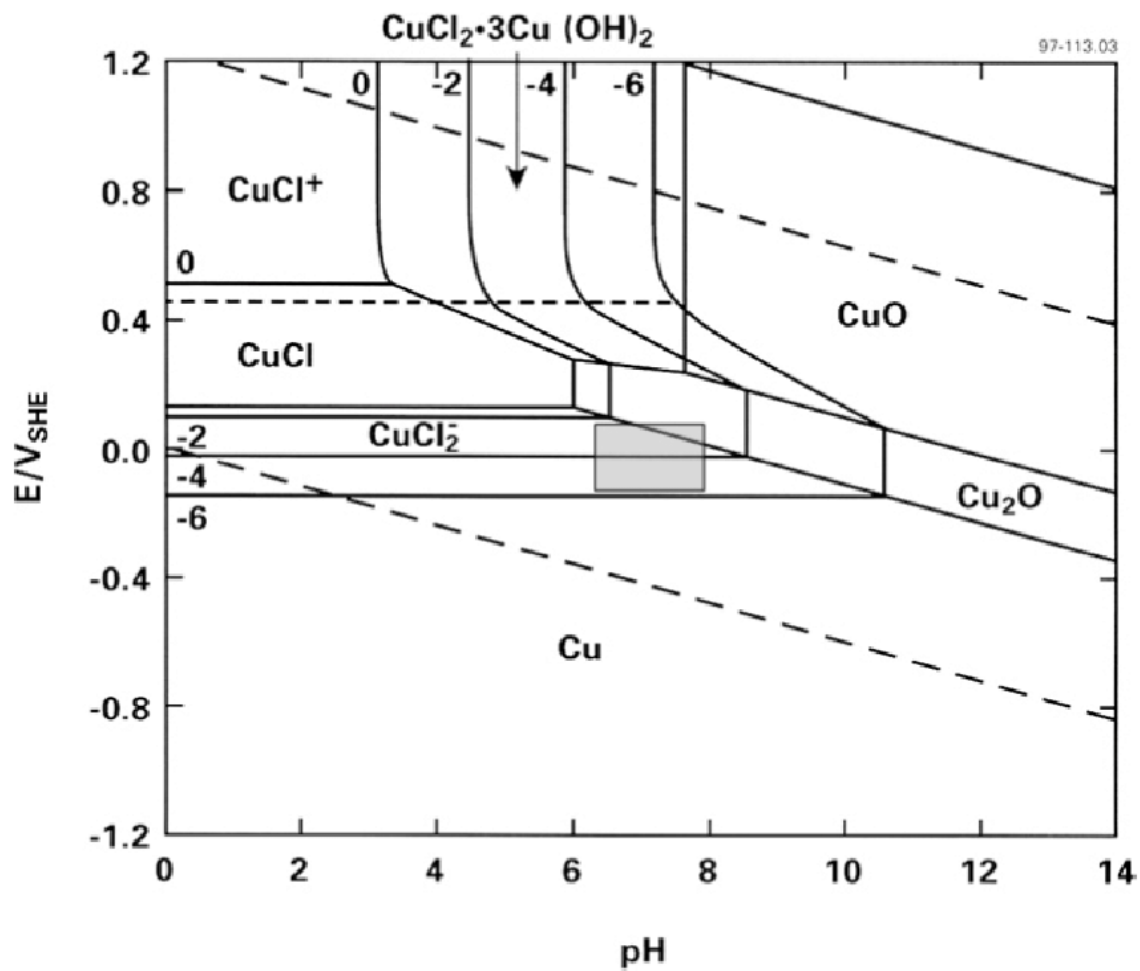
# Mätningar 2019

## Beräkning av halten koppar (II)-joner

Av tabell 9 framgår att koppar framförallt bildar kopparklorider. Havsvatten innehåller väldigt höga halter klorid och dessa bildar alltså salter med kopparjonerna vilket minskar den biotillgängliga delen av totalkoppar i havsvatten. Figur 7 visar ett s.k. Pourbaix-diagram över de olika formerna av koppar som funktion av redox-potential (y-axeln) och pH (x-axeln). I de vatten vi undersökt ligger pH på runt 8, dvs. svagt alkaliskt.

Beräkningarna i tabell 9 visar resultat för ett system helt i jämvikt och det tar lite tid innan jämvikten ställer in sig. Under säsongen så tillförs vattnet mer koppar både via dagvattnet, spolplattor och båtar. Utanför säsongen då aktiviteten i marinorna är lägre både vad gäller rengöring av skrov och antal parkerade bilar, så är halten biotillgänglig koppar låg (Tabell 4 och 5). Även under säsongen så ligger den biotillgängliga kopparen i en halt som understiger gränsvärden för biotillgänglig koppar: 2,6 µg/l (HVMFS 2019:25).

# Mätningar 2019



Figur 6. Pourbaixdiagram för olika former (specier) av koppar som funktion av pH och redox-potential.



# Beäkningar 2019

- Beräkningar med en validerad geokemisk modell

Tabell 9. Beräknade former av koppar (specier) baserade på kopplade jämvikter från mätdata i tabell 1.

Specie	Hinsholmen (% av total koppar)	Björlanda Kile (% av total koppar)	Hinsholmen (µg/l)	Björlanda Kile (µg/l)
$\text{CuCl}_2^-$	52,20	43,86	0,7517	4,4301
$\text{CuCl}_3^{2-}$	42,79	24,14	0,6161	2,4379
$\text{Cu}^+$	0,00	0,01	0,0001	0,0008
$\text{Cu(OH)}_2$	4,67	31,39	0,0672	3,1702
<b><math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b>0,24</b>	<b>0,35</b>	0,0034	0,0349
$\text{CuOH}^+$	0,06	0,19	0,0008	0,0187
$\text{CuCl}^+$	0,03	0,03	0,0004	0,0033
$\text{CuSO}_4$	0,02	0,03	0,0002	0,0026
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0,00	0,01	0,0000	0,0014
$\text{CuCl}_2$	0,00	0,00	0,0000	0,0001
$\text{Cu(OH)}_3^-$	0,00	0,00	0,0000	0,0000
$\text{CuF}^+$	0,00	0,00	0,0000	0,0000
$\text{CuCl}_3^-$	0,00	0,00	0,0000	0,0000
$\text{Cu(OH)}_4^{2-}$	0,00	0,00	0,0000	0,0000
$\text{CuCl}_4^{2-}$	0,00	0,00	0,0000	0,0000

# Mätningar med DGT 2020

Tabell 1. Resultat från mätningar med DGT, 2020. Provsönderna exponerades under två veckors tid. I Göteborg 21 sept-5 okt., Kalmar 2 okt-16 okt och i Karlstad 1 okt-14 okt. Tecknet < före siffran betecknar att halten är under den analyserbara mätgränsen. Värden för koppar och zink som överskrider respektive gränsvärde (se avsnitt 1.1, sid 4) har markerats med rött i tabellen.

Parameter	Enhet	Göteborg, Björlanda-kile	Göteborg, Fiskebäck	Göteborg, Regnmätare	Göteborg, Hinsolmen	Kalmar Gästhamn	Kalmar, Stensö	Karlstad, KSS bryggpl C19
Temp	°C	14,0	14,0	14,0	14,0	13,8	13,2	10,6
Tid	h	335,33	333,92	334,75	333	335,13	334,75	335,25
pH		8,1	8,0		8,1	7,8	7,8	7,1
Al	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cd	µg/l	0,0010	0,012	0,13	0,012	0,024	0,0039	0,0024
Co	µg/l	0,024	0,031	0,026	0,028	0,036	0,02	0,0069
Cr	µg/l	<0.1	<0.1	0,156	<0.1	<0.1	<0.1	0,132
Cu	µg/l	1,91	2,48	3,5	0,882	0,83	0,137	0,049
Fe	µg/l	1,96	1,06	1,42	1,23	<1	2,05	<1
Mn	µg/l	2,5	2,04	0,814	1,49	10,6	7,06	4,5
Ni	µg/l	0,23	0,23	0,26	<0.2	<0.2	0,25	<0.2
Pb	µg/l	0,0063	0,011	0,059	0,0073	0,012	<0.004	<0.004
U	µg/l	0,098	0,11	0,00082	0,086	0,30	0,18	0,0012
Zn	µg/l	2,94	6,23	8,25	1,66	4,68	1,16	2,45

# Halter av koppar 2020

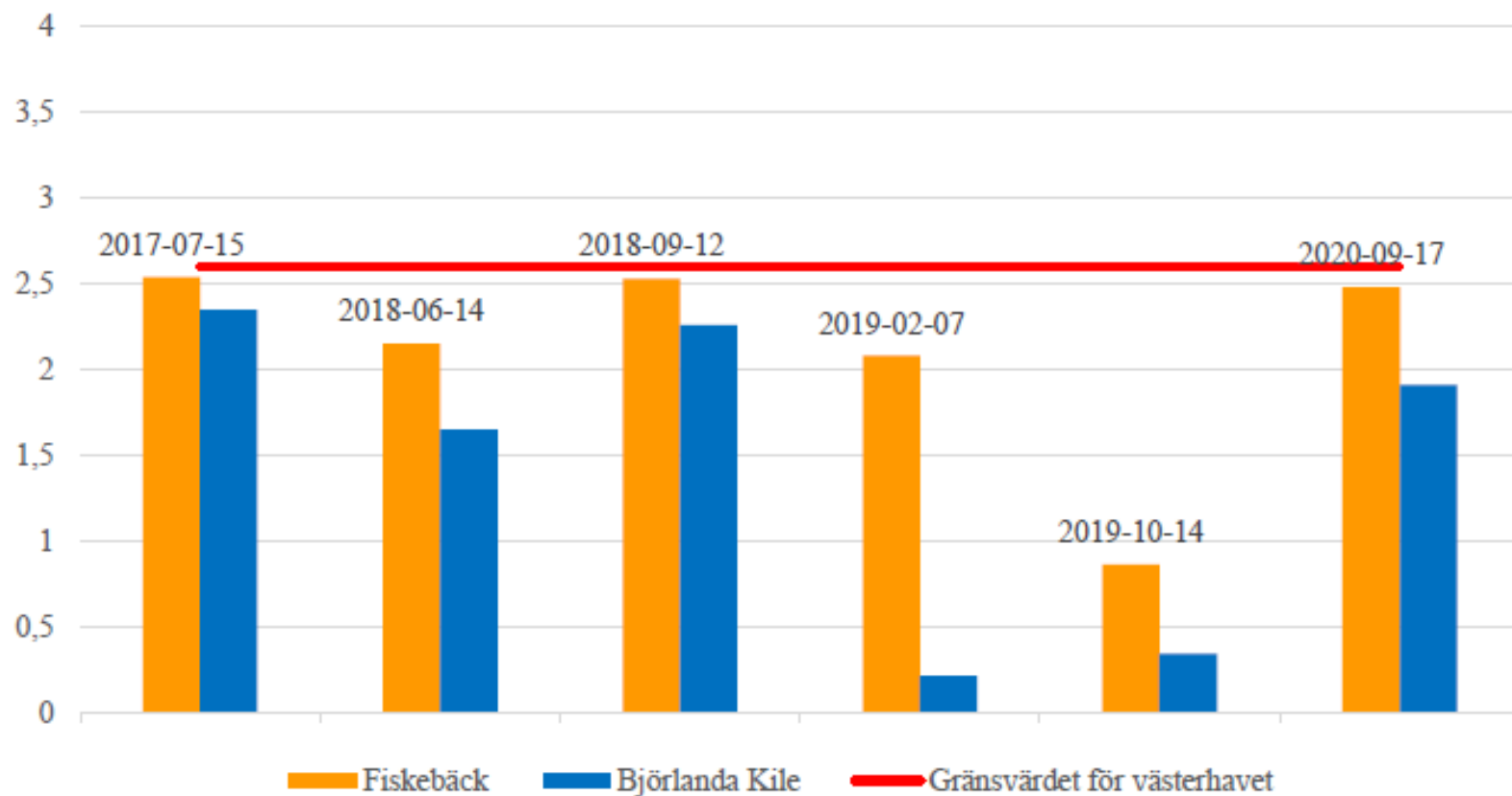
## Totalhalt, DGT och geokemisk modell

Tabell 4. Halter av koppar i de olika småbåtshamnarna som undersökts ( $\mu\text{g/l}$ ).  
B=biotillgänglig

ELEMENT	Göteborg, Björlanda- kile	Göteborg, Fiskebäck	Göteborg, Hins- holmen	Kalmar, Gästhamn	Kalmar, Stensö	Karlstad, KSS bryggpl C19
Cu, totalhalt	5,08	4,47	2,04	2,52	1,2	<7
Cu <sup>2+</sup> (B), DGT	1,91	2,48	0,882	0,83	0,137	0,0488
Cu <sup>2+</sup> (B), geokemisk modell*	0,0081	0,0076	0,0037	0,0232	0,0113	

\*Beräknad halt baserad på totalhalterna i tabell 2.

# Fyra års mätningar av biotillgänglig halt av koppar (juni 2019 en med)



# Koppar i vatten

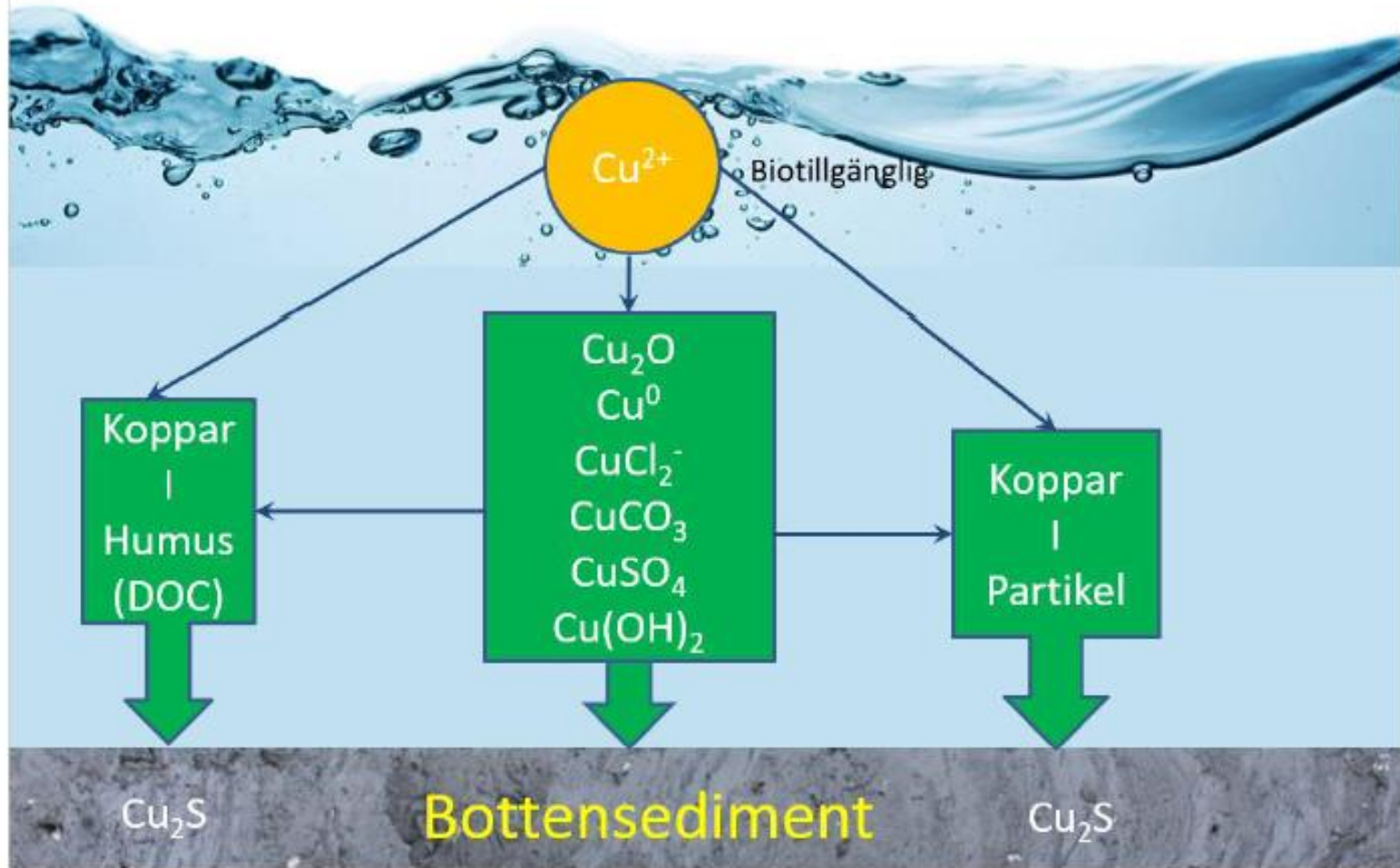


Fig 11. Schematisk bild av hur biotillgänglig koppar ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ombildas och går ur vattenmassan genom att bilda salter och immobiliseras i bottensedimenten där den blir otillgänglig för vattenlevande organismer.

# Koppar från fritidsbåter i jämförelse med andra källor

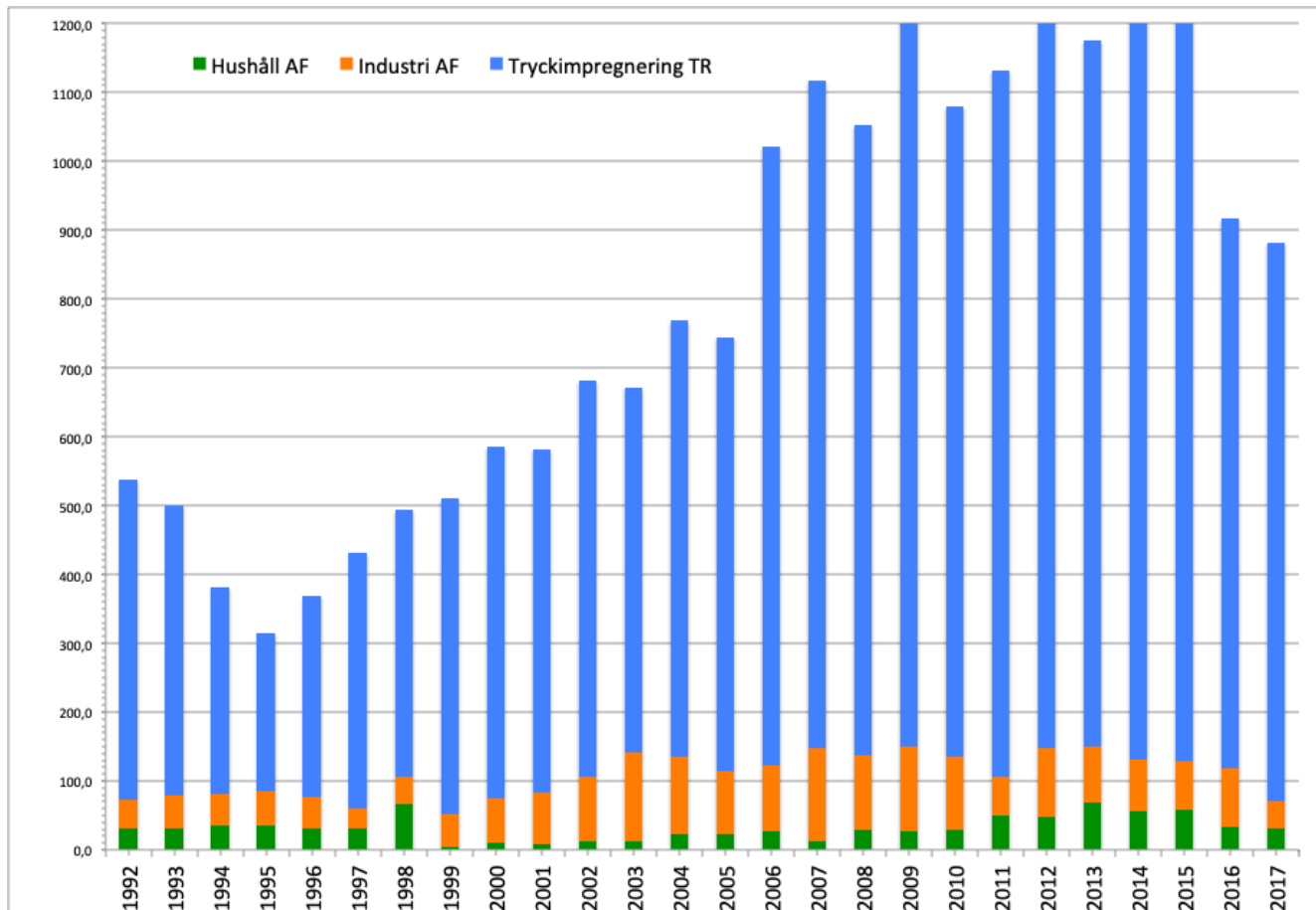
- 1) Källor till koppar i hela Östersjön
- 2) Användning av kopparföreningar i hushållen (båtbottenfärg), i industrin och till tryckimpregnering. Tryckimpregnering är den klart dominerande användningen

# Källor till koppar i Östersjön (hela)

- Det sägs att kopparutsläppen från bottenmålade sjösatta båtskrov inte är små: Enligt beräkningar i forskningsprojektet SHEBA 57 ton per år.
- Är det mycket? Nej, inte enligt beräkningen nedan
- Andra källor (inte så lätta att hitta)
  - Handelssjöfarten 302 ton enligt SHEBA-projektet
  - Tillförsel från älvar 1 870 ton\*
  - Tillförsel från luften 1 200 ton\*
  - Summa 3 429 ton per år inklusive fritidsbåtarna
- Genom förbud mot koppar på fritidsbåtar skulle belastningen minska med 1,7 procent.

\*Progress report on cadmium, mercury, copper and zink, Baltic Sea Environment Proceedings No. 24, HELCOM 1987.

# Statistik från KEMI för 1992 - 2017 i ton över försålda kopparbiocider för antifoulingprodukter och tryckimpregnering





# Slutsatser

- Halterna av biotillgänglig koppar i fritidsbåthamnarna varierar under året men ligger under HaV:s gränsvärde
- Användning av kopparhaltig bottenfärg bidrar effektivt till att hålla båtskroven rena i utsatta områden och fungerar bättre för de flesta än biocidfria metoder
- Tillförseln av koppar från fritidsbåtarnas bottnar utgör en liten del av den totala tillförseln till havet
- Den koppar som läcker ut bildar snabbt salter och komplex som inte är biotillgängliga utan faller ut
- Kopparläckage från fritidsbåtarnas skrov bidrar inte till försämrade miljöskvalitet
- För att ändå spara miljön så mycket som möjligt, följ råden i S XK:s föreslagna Måla Mindre, det fungerar

# Läs rapporten

- Rapporten från 2020 års mätningar finns på SBU:s hemsida och på SXK:s hemsida där även de tidigare rapporterna finns
- Se t.ex. länken
- <https://batunionen.se/dokument/analyser-av-koppar-m-m-i-havsvikar/>