

EFFEKTER AF METALLER OG SULFID I HAVVAND

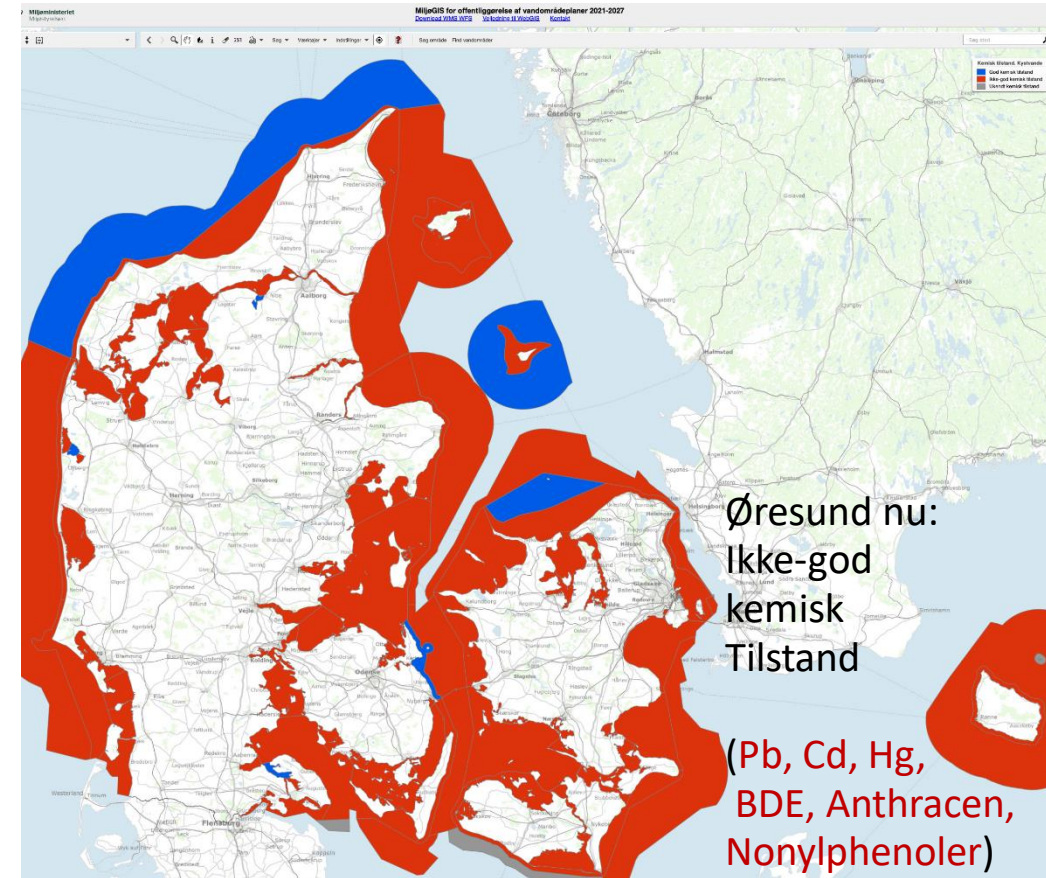
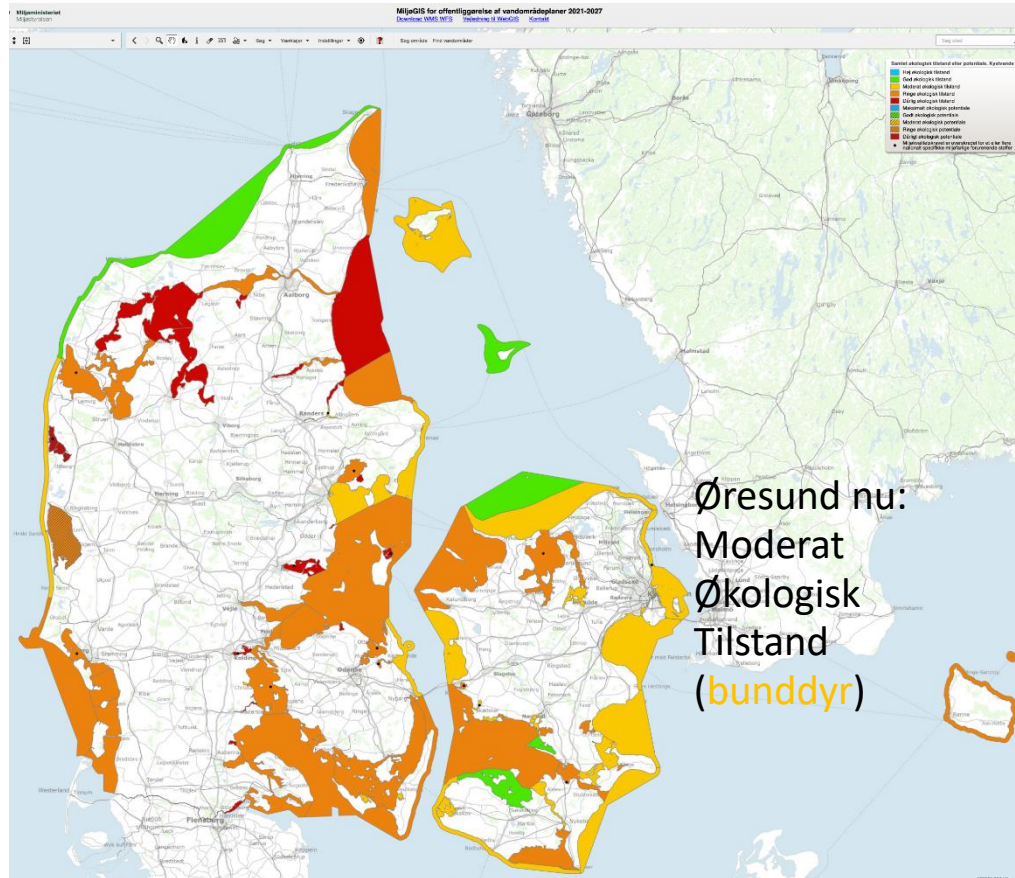
Typisk tegn på bundvending med løsrevet bundvegetation

DAGENS PROGRAM

- **Miljøtilstanden i Øresund generelt**
- **Metaller – hvad er det**
- **Filtrering eller total måling – hvad er forskellen**
- **Målinger ved Charlottenlund Søbad i forhold til forventede (baggrunds) koncentrationer**
- **Kommunens nye målinger**
- **Sammenligning med koncentrationer fra renselanlæg og deponi i København**
- **Iltsvind og Charlottenlund Søbad**
- **Hvorfor bliver mine smykker sorte**
- **Kan det anbefales at bade?**

Billeder er leveret af DN (Lea) hvor intet andet nævnt

VANDOMRÅDEPLAN INDEN 2027: GOD ØKOLOGISK OG KEMISK TILSTAND



<https://mst.dk/natur-vand/vandmiljoe/vandomraadeplaner/>

HVAD BETYDER DET SÅ?

- Igennem målrettet overvågning og indsatser er Danmark juridisk forpligtet til at sikre (*god*) økologisk og kemisk tilstand i de danske vandområder – herunder kystområderne - jf. EU's Vandrammedirektiv.
- I henhold til målsætningerne fra Vandrammedirektivet må projekter hverken forringe tilstanden yderligere eller forhindre målopfyldelse af de målsatte vandområdet

(Markager & Zak, Køge Bugt notat 2023)

Miljøstyrelsen har fastsat målet **god** økologisk og kemisk tilstand for Øresund i 2027

- God økologisk tilstand kræver flere bunddyr (via mindre iltsvind og næringssalte)
- God kemisk tilstand kræver reduktion af tilførslen af en række miljøfremmede stoffer
 - Bly, cadmium, kviksølv, bromerede flammehæmmere, anthracen og nonylphenol
- Dokumentation er ved måling i muslinger, fisk og sediment i NOVANA overvågningen

METALLER: HVOR KOMMER DE FRA

Metaller er grundstoffer, der findes naturligt overalt med en “baggrundskoncentration”.

Eksempler på kilder til metaller er:

- spildevand fra kommunale- og industrielle renselanlæg
- afløb fra deponier
- afløb fra forurenede grunde (fx forkromningsværksteder, metalforarbejdning mv)
- kobber og zink fra tage og nedløbsrør, bildæk
- forstyrrelser af havbunden i havneområder:
 - Historisk forurening kommer i spil igen fra antifouling maling (kobber, zink især)
 - industrispild fra havnefronten (skibsværfter, metalråvare i bulk)
 - Gamle forureningshistorier som kviksølv fra Soj kagefabrik på Islands Brygge

Drone billed fra Jan Henning

METAL SPECIERING OG EGENSKABER

De fleste metaller er enten en naturlig del af ler-silt i havbunden, eller bundet til partikler i vandsøjlen

- Bly, nikkel, krom er normalt meget knyttet til partikler (sediment)
- Cadmium er lidt vægelsindet, og kan holdes i opløsning af Chlorid ionerne
- Kviksølv kan frigives overføres til luft, og i luft-frit (anoxisk) sediment omdannes til Methylkviksølv som er den "farlige" form der biokoncentreres en faktor 10-100 mere

For målinger af total metal koges prøven med syre og alt metal frigives fra partikler

For fisk og skaldyr er den opløste fraktion (efter filtrering gennem $45\mu\text{m}$ filter) den "farlige" del, der kan optages gennem gæller

Mange af metallerne har samtidig forskellige oxidations trin, som Krom-IV og Krom III, eller kan (som kviksølv) indgå i organiske forbindelser (som Fe i hæmoglobin)

NATURLIGE METAL KONCENTRATIONER

Måling/baggrunds/grænseværdi	Kobber	Nikkel	Zink
Charlottenlund Søbad total 2022	16-21 µg/l	17-19 µg/l	128-164 µg/l
Charlottenlund Søbad filtreret 2023	0,28 µg/l	2,45 µg/l	2,5 µg/l
Baggrund Søer DK	0,2 µg/l	0,23 µg/l	0,5 µg/l
Baggrund Vandløb DK	0,66 µg/l	0,82 µg/l	1,5 µg/l
Baggrund Marint DK	0,2 - 1,1 µg/l	0,2 - 1,4 µg/l	-
OSPAR 2005 Bg	0,05 - 0,36 µg/l	0,16 - 0,26 µg/l	0,03 - 0,45 µg/l
HELCOM, 2009 Bg	0,5 – 0,7 µg/l	-	0,6 – 1,0 µg/l
MKK Generelt	2,9 µg/l	8,6 µg/l	7,8 + bg µg/l
MKK maksimumskonc.	2 + bg µg/l	34 µg/l	8,6 + bg µg/l
90% percentil DK spildevand	54 µg/l	5,8 µg/l	157 µg/l
Maks, DK spildevand	360 µg/l	34 µg/l	1500 µg/l

Bg = baggrunds koncentration skal lægges til

MILJØMÆSSIGE GRÆNSEVÆRDIER

Måling/baggrunds/grænseværdi	Kviksølv	Cadmium	Bly
Charlottenlund Søbad 23/1-2022 total	100-200 ng/l	1000-1400 ng/l	9000 – 11000 ng/l
Charlottenlund Søbad 13/6-2023 filtreret	41 ng/l	5 ng/l	80 ng/l
Nordatlanten	0,15 – 0,3 ng/kg	4 ± 2 ng/kg	7 – 2 ng/kg
Østersøen	0,5 – 1,5 ng/kg	12 - 16 ng/kg	12 – 20 ng/kg
Marint DK (Larsen, 2003)	0,5 - 2 ng/l	<20 ng/l	25 - 300 ng/l
MKK Generelt	50 ng/l + bg	200 + bg ng/l	340 + bg
MKK maksimumskonc	70 ng/l + bg	450-1500 + bg	2800 + bg
90% percentil, spildevand	270 ng/l	190 ng/l	5900 ng/l
Maks, spildevand	980 ng/l	4300 ng/l	65000 ng/l

MÅLINGER FRA MAJ

I tabellen nedenfor er analyseresultater af indhold af opløste tungmetaller sammenfattet og sammenholdt med de vejledende grænseværdier.

Parameter	Analyseresultater af vandprøver udtaget 15. maj 2023						Danske grænseværdier for drikkevand (µg/l)	Vejledende grænseværdier for badevand (µg/l)
	Bellevue Strand (µg/l)	Charlottenlund Søbad (µg/l)	Charlottenlund Strand (µg/l)	Hellerup (µg/l)	Skovshoved Havbad (µg/l)	Skovshoved Syd (µg/l)		
Arsen	< 1	< 1	< 1	1,0	< 1	< 1	5	100
Barium	18,0	18,0	19	18,0	19	19,0	700	14.000
Bly	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	5	100
Cadmium	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	3	60
Chrom	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	25	500
Kobber	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	2.000	40.000
Kviksølv	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1	20
Nikkel	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	20	400
Vanadium*	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	-	-
Zink	5,0	4,0	< 2	7,0	4	4,0	3.000	60.000

*For Vanadium er der ikke fastsat en grænseværdi i forhold til drikkevand. Derfor er der heller ingen vejledende grænseværdi for badevand.

1 µg/l = 1000 ng/l:

<200ng/l

<50 ng/l

HVORFOR ER ALLE MAJ DATAENE <XX

Kommunens tal er målt med metoder, der egner sig til drikkevand eller spildevandskontrol.

- Havvand har for de fleste metaller koncentrationer i $\text{ng/l} = 1/1000 \text{ } \mu\text{g/l}$ niveauet.
- Analyse af havvand kræver forsigtighed, da det meget salt kan interferere med målingerne.
- For sammenligning med hvad der er farligt for dyr i havet skal detektionsgrænserne være meget lavere - Kobber slår de mest følsomme organismer ihjel fra $1 \text{ } \mu\text{g/l}$, og cadmium og bly giver effekter på følsomme organismer (typisk dafnier eller vandlopper) fra omkring 300 ng/l , men kan give stress og ændret adfærd ved lavere koncentrationer.
- Mennesker kan "holde" til meget højere koncentrationer, som det fremgår af drikkevandskravene, før vi bliver skadet, men mad er en større kilde.
- Typisk giver metalforurening kvalme og nyre problemer, for kviksølv og bly skader på nervessystemet og for cadmium skøre knogler, kræft, alt ved længere tids påvirkning.

METALLER FRA RENSEANLÆG OG DEPONI

Stof [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Nordhavnsdeponiet 2012-2020	Damhusåen 2010-2019	Lynetten 2010-2019	Avedøre 2010-2019	Søbade Jan 2022	Søbadet Jun 2023
Udledning mio. $\text{m}^3/\text{år}$		27	81	24	Total	Filtreret
Arsen	4,16	1,3	1,1	0,8	135-141 ??	13,5
Bly	1,31	1,4	1,8	0,5	9-11	0,08
Kobber	6,40	5,5	6,9	1,4	16-21	0,28
Nikkel	4,75	5,0	3,5	7,9	17 - 19	2,45
Zink	10,7	35,6	45,1	15,0	128 - 164	2,5
Kviksølv	0,06	1,05	2,76	0,68	0,1 - 0,2	0,041
Cadmium	0,21	0,11	0,23	0,05	1 - 1,4	0,005
Vanadium	3,68	1,1	1,2	1,1		
Kilde	Rambøll, 2020	PULS data til CHEMpact (Undemann, 2022)			DN	DN

HVOR KOM METALLERNE VED SØBADET FRA

Koncentrations niveauerne for total målingerne 2022 var alle på et niveau, der forbindes med spildevandsudløb:

- MEN koncentrationerne målt direkte i spildevandsudløb var 2-10x lavere og fortyndes frem til Charlottenlund Søbad fra Lynetten, Avedøre eller Damhuså renseanlæggene
- Heller ikke perkolat fra Nordhavns depotet kan forklare de høje koncentrationer
- Måske kan Lynette depotet give et signifikant bidrag, men medmindre det er meget mere forurenede jord/sediment end Nordhavnsdepotet er det ikke sandsynlig eneste kilde
- De meget høje total koncentrationer i 2022 kunne tyde på sedimentbåren forurening udover opløst forurening (især sammenlignet med de lave koncentrationer i filtrerede prøver fra 2023), der kommer normalt ikke sediment fra udsivning og spildevand
- Sedimentet frigives ved opgravning af bundmateriale og det finkornede materiale med højeste metalkoncentrationer kan transporteres langt til det møder et stille hjørne
- Det kræver at man kender strømforholdene forud for prøvetagningen at finde kilden/r!

SITUATIONEN I SØBADET 13/6 2023



Lige til en dukkert...



Men hvorfor er der lig-lagen på bunden?



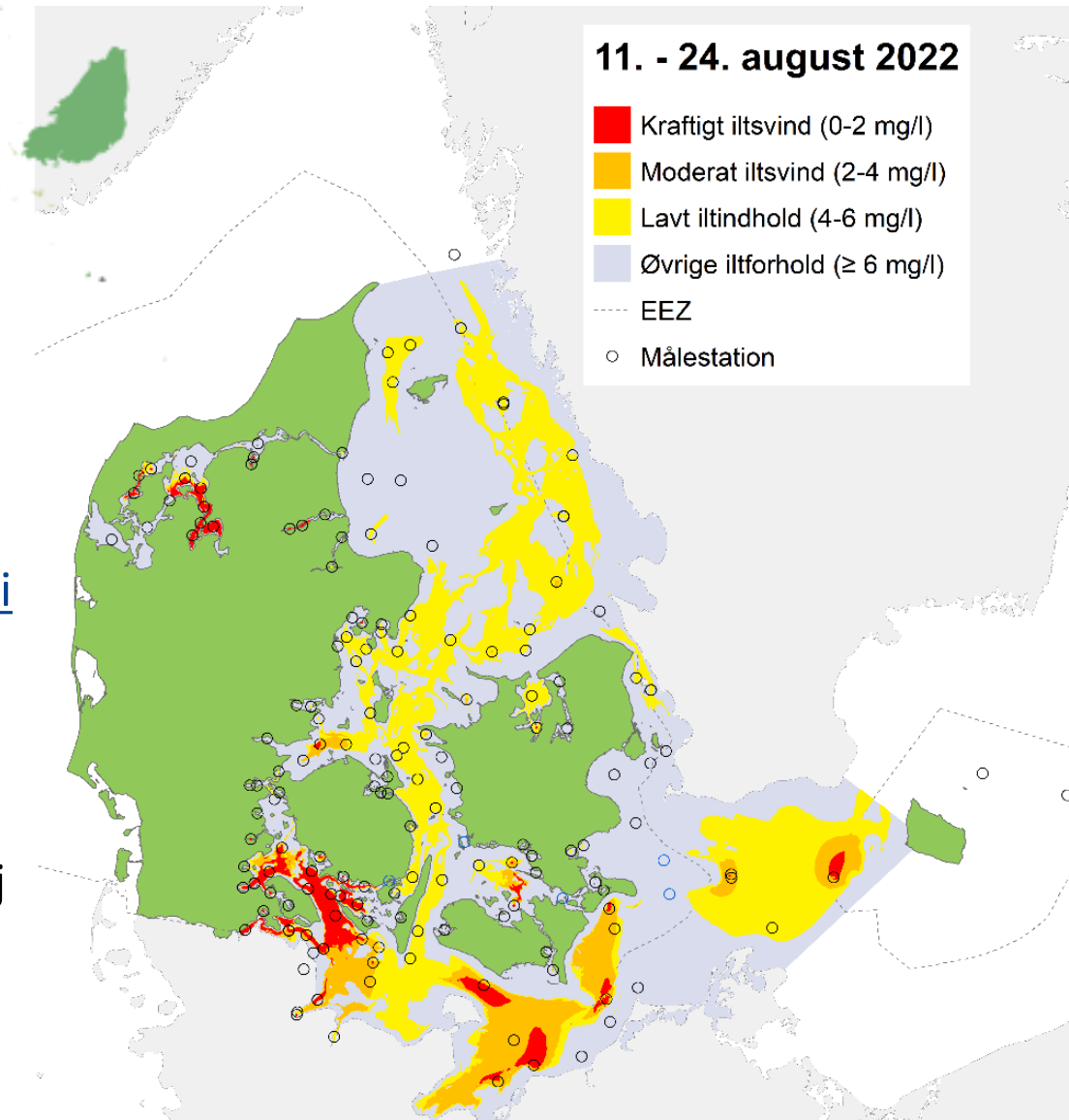
kraftigt iltvind på lavt vand!

ILTSVINDS OVERVÅGNING

Normalt optræder iltsvind i dybe huller og meget næringsrige vandområder. I sommerhalvåret laves der ugentlige iltsvinds togter i de åbne farvande. I 2022 var udbredelsen af iltsvind størst i august ->

(<https://ecos.au.dk/forskningraadgivning/temasider/iltsvind/iltrapper>)

Nyeste oversigt over iltsvind fra Miljøstyrelsen:
https://mst.dk/media/258216/iltmaalinger_12_juni_22_juni_2023.pdf



ER DET FARLIGT AT BADE VED SØBADET?

For metallernes vedkommende: sikkert ikke, MEN

- Hvis de høje metalkoncentrationer kom fra spildevandsanlæg ville der sandsynligvis følge E-coli med, som ville give badeforbud pga. fækal forurening (som det sker ved kraftige regnskyl og overløb fra kloakkerne – vender vi tilbage til!)
- Hvis de høje metalkoncentrationer kommer fra udsivning fra deponierne vil andre miljøfarlige stoffer også følge med, hvis det er fra udgravningerne omkring Lynetten sandsynligvis også TBT fra tidligere bundmaling - et af de mest giftige stoffer anvendt i det marine miljø, men vandet vil være rimeligt iltet fra landdeponeringen
- Hvis de høje metalkoncentrationer kommer fra udgravninger i havnebassiner eller ud for havnen kan der følge meget organisk materiale med, som giver anledning til iltsvind og svovlbrinte, udover de samme giftstoffer fra deponierne hvor det, der ikke spildes under opgravningen placeres.
- Svovlbrinte er kraftigt oxiderende, og kan måles ved at stikke sølvpinde i sedimentet og se hvor langt nede fra de farves sorte...



EFFEKTER AF SULFID PÅ SØLV/GULD



KAN DET ANBEFALES AT BADE?

Hvis der er stærk lugt af rådne æg ville jeg nok ikke bade, da det er tydelig tegn på svovlbrinte i havbunden og måske bundvendinger med frigivelse af svovlbrintebobler

- Havvand skal indeholde mindst 4 mg/l ilt for at være iltrigt nok til at dyreliv trives, når det kommer under 4 mg/l flygter de dyr der kan. Under 2 mg/l lukker muslinger og andre ikke-selvtransporterende arter deres skaller og holder vejret og håber på en god storm og friskt vand.
- Når der kommer svovlbrinte bobler op slår det alt liv ihjel (altså bortset fra de anoxiske bakterier der lever af at generere svovlbrinten), selv fisk der ligger i overfladen og gisper.
- De tungest opløselige metal forbindelser er sulfater og sulfider, som giver sortfarvning af selv ædelmetaller som sølv og guld.

Svovlbrinte over 100 ppm i luft er akut toksisk og kræver indlæggelse og respirator. Heldigvis lugter det af rådne æg lang tid før (<1 ppm), så stol på næsen og lad være med at rode bunden op så der frigives svovlbrinte. Optages meget lidt gennem hud, men er toksisk at indånde.

- BRUG SUND FORNUFT

- Der bør aldrig bades lige efter skybrud
 - Spildevandsoverløb kan give e-coli, og dårlig vandskifte give problemer flere dage efter skybruddet (normalt regnes 2-3 dage som godt nok, men måske ikke nok her)
- Pas på med at lade hunde svømme og drikke af vandet, saltvand er aldrig godt og med svovlbrinte kan det give mavevendinger
- Hvis vandet føles ubehageligt skal man nok gå op igen og skylle sig grundigt!

Jeg har haft samme oplevelse og været på

Lige talt med overbo hvis veninde er antibiotika
- som jeg selv er - han fortæller at hun blev dårlig
efter svømmetur onsdag 21 juni - og efter lægebesøg -
fik at vide hun var inficeret med colibakterier - får
nu antibiotika - - er der andre der har oplevet
lignende ??- og hvad gør vi ?? - - - - vandet er
åbenbart ikke rent - bliver det ikke testet for
colibakterier mere ?? der er GRØNNE FLAG
på Badevand.dk - men folk bliver syge af Colibakterier
hvordan hanger det sammen ??

Ja! Jeg kender også en som er
igennem nøjagtig det samme
efter søbadet.

Jeg var utilpas i flere dage efter
sidste besøg. Jeg troede jeg havde
fået for meget sol, men var der kun i
1 1/2 time. Jeg var kun i vandet med
benene men mærkede at de sved lidt
efter. Jeg skyllede dem ikke.

PRØVETAGNINGSPLAN

Overvejelser ved prøvetagning:

- Hvis det skal give mening at tage transekt for at følge fx udgravningsforurening
 - Tag kun prøver ved nordgående strøm
 - Overvej dybden:
 - 0,5-1 m for overflade (svømmere),
 - 0,5-1 m overbunden for bundvand (opgravet materiale fra havneudgravning) eller
 - top-bund for "integreret" prøvetagning af hele vandsøjlen
 - Hvis man går ud på bunden – gå mod strømretning og tag fra uforstyret vandsøjle
 - Undgå sediment og overflademikrolag/skum (låg ved neddykning og optagning)
 - Bedre detektionsgrænser påkrævet (10-100 ng/l maks) hvis der skal dokumenteres et transekt
- Overvej at tilføje salinitet, evt. Iltindhold og svovlbrinte til målingerne

Princess Alice was sunk in a collision on the River Thames *in 1878, only 20% survived with* loss of 640 lives: That there may have been significant deaths caused by hydrogen sulfide (H₂S) inhalation, possibly accelerated by the victims thrashing at the surface, was not given much serious consideration

Rubright, pearce & Peterson, Environmental toxicology of hydrogen sulfide, 2017



AARHUS
UNIVERSITET