

Baggrunds niveau for barium, zink, kobber, nikkel og vanadium i fersk- og havvand

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 9/12, 2014

Forfatter Jesper Bak, Martin M. Larsen

Institut for Bioscience

Rekvirent:
Naturstyrelsen, Susanne H. Simonsen
Antal sider: 11

Faglig kommentering:
John Jensen
Kvalitetssikring, centret:
Susanne Boutrup



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tel.: +45 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

1	Baggrund og metode	5
2	Ferskvand	7
3	Marint	9
4	Konklusioner	11
5	Referencer	12

1 Baggrund og metode

Naturstyrelsen har anmodet DCE om en udredning af baggrundsniveauerne for barium, zink, kobber, nikkel og vanadium. Naturstyrelsen har beskrevet opgaven således:

For at kunne vurdere, hvorvidt de 5 metaller, barium, zink, kobber, nikkel og vanadium, overholder miljøkvalitetskravene, skal baggrundsniveauerne kendes. Naturstyrelsen har derfor bedt DCE foretage en udredning af baggrundsniveauerne for de 5 metaller i overfladevand, om muligt opdelt på Øst- og Vestdanmark. DCE har valgt at medtage baggrunds niveauer for sediment i søer og marine områder i udredningen. DCE er endvidere blevet bedt om at vurdere, om datagrundlaget er tilstrækkeligt til udarbejdelse af baggrunds niveauer eller, hvis dette ikke er muligt for alle 5 stoffer, at komme med forslag til alternativ løsning.

Nærværende notat indeholder en udredning af baggrunds niveauerne for barium, zink, kobber, nikkel og vanadium i vandløbsvand, vand og sediment fra søer samt vand og sediment fra marine områder.

En række lande har de seneste år gennemført et lignende arbejde med fastlæggelse af baggrunds niveauer. De anvendte metoder omfatter

1. 'the clean streams approach' (baseret på målinger i relativt uforstyrrede akvatiske systemer)
2. sediment metoden (baseret på sammensætningen af uforstyrrede sedimenter og en ligevægtsfordeling mellem sediment og vand)
3. oprindelsen af overfladevand (baseret på måling af sammensætningen af kilderne til overfladevand).
4. Anvendelse af overvågningsdata (en percentil- værdi af overvågningsdata) (Osté m.fl, 2011).

Larsen m.fl (2013) har i 2013 gennemført en udredning af metoder til databehandling og datavurdering af miljøfarlige stoffer i vand, sediment og biota fra vandløb, søer og kystvande. Det anbefales heri, at fastlæggelse af et nationalt baggrunds niveau for naturligt forekommende stoffer i ferskvand anbefales sker med følgende prioritering af principper:

1. 10% percentilen af alle data,
2. BAC-niveauer publiceret fra et nordeuropæisk land med sammenlignelige jordbundforhold og oplande, hvor fastlæggelse af BAC er baseret på et væsentligt større datamateriale

Fastlæggelse af nationalt baggrunds niveau for marine områder anbefales at ske med følgende prioritering af principperne:

1. OSPAR/HELCOM fastlagte baggrunds niveauer (BAC). Hvis der ikke findes et af OSPAR fastlagt BAC anbefales det
2. at anvende 10-percentilen af tilgængelige data, i overensstemmelse med den hollandske/engelske tilgang.

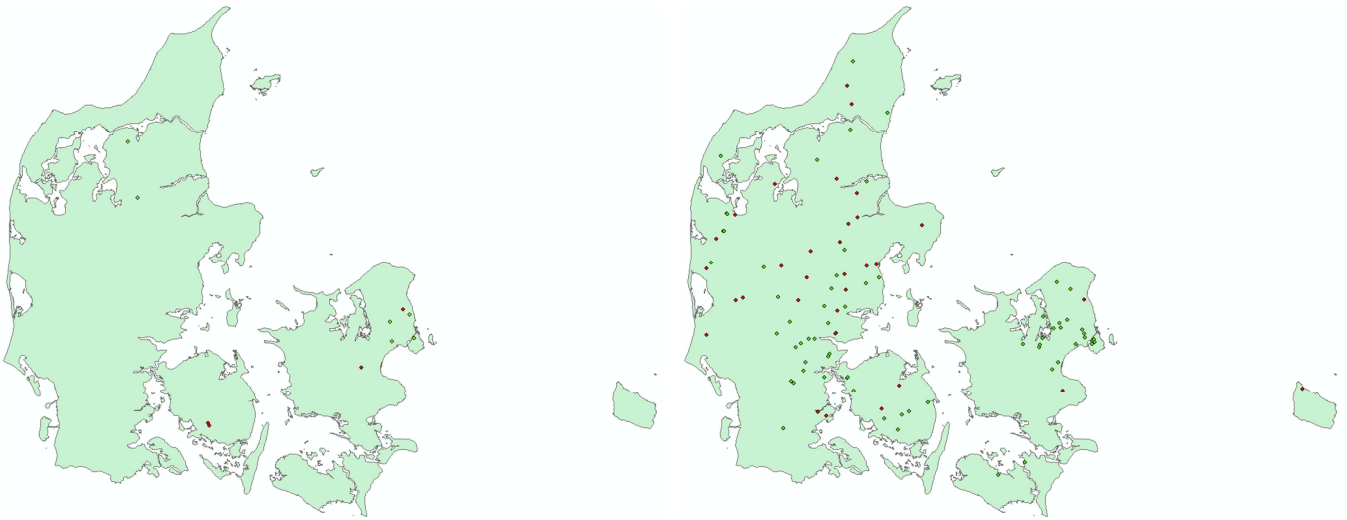
Det skal bemærkes, at der er forskel på baggrundskoncentrationer (BC) og BAC (Background assessment criteria). BAC fastsættes med hensyntagen til usikkerheder og antal målinger, så der er 90 % sandsynlighed for, at en observeret middelkoncentration er under BAC når den 'sande' middelkoncentration er lig baggrundskoncentrationen.

Der er for de marine danske sedimentmålinger foretaget en normalisering i forhold til lithium-indholdet. Normalisering kan foretages i forhold til både aluminium (Al) og lithium (Li), men for danske forhold er Al indholdet i sand ofte relativt højt, hvorfor Li normalisering til 40 mg Li/kg med fordel kan anvendes. Formålet med normalisering er at fjerne "fortynding" med sand i de udtagne prøver, idet fortyndingen kan ændre de målte værdier for prøver, der har et højt indhold af sand. Sedimentprøver anvendt af OSPAR er normaliseret til 5% aluminium efter OSPARs sediment guideline (OSPAR, 2010). Li og Al-normaliserede tal forventes at være sammenlignelige, idet Al-Li koncentrationerne normalt er kraftigt korrelerede ($r^2 > 0.95$), medmindre Al baggrunds niveauet i sand er forhøjet.

Data til beregning af percentilværdier for ferskvand er udtrukket fra STOQ, idet der ikke var et tilstrækkeligt antal kvalitetssikrede data i ODA. Der er derfor foretaget en kvalitetssikring af data før anvendelse. Det har dog ikke været muligt at kontakte de primære dataleverandører vedr. mistænkelige værdier, og sådanne har derfor ikke indgået i analysen. Dette gælder et begrænset antal målinger og forventes ikke at have betydning ved beregning af percentilværdier.

2 Ferskvand

Koncentrationerne af barium, zink, kobber, nikkel og vanadium i søvand og –sediment og vandløbs-vand indgår i NOVANA overvågningen. Prøvetagningsstederne er illustreret på figur 1 for kobber. Prøvetagningssteder for søer er vist til venstre, vandløb til højre. Stationer med værdier under 10 percentilen af alle målinger er indtegnet med rødt.



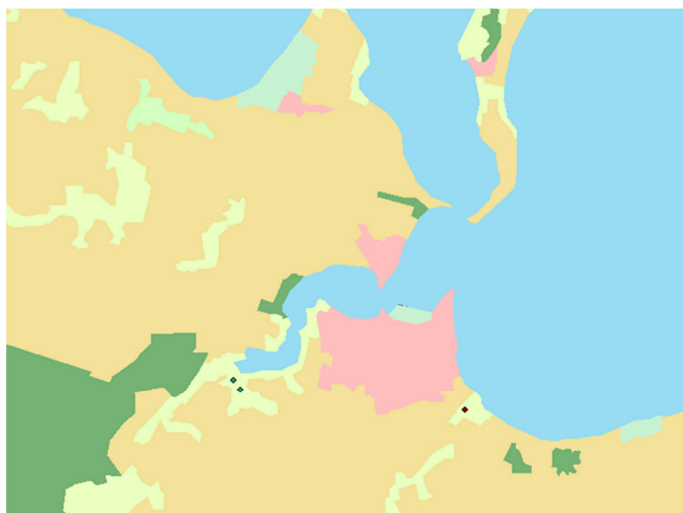
Figur 1. Punkter med målte værdier af kobber i søer (venstre) og vandløb (højre). Punkter med 10 percentil værdier er vist med rødt.

Der er for de fleste målepunkter foretaget målinger for flere år, og det samlede antal målinger er fundet tilstrækkeligt til, at målingerne kan anvendes til at fastsætte baggrundsniveauer ved beregning af percentilværdier. En betragtning af frekvensfordelingen af de enkelte målinger sammenholdt med tilsvarende resultater fra Holland og Storbritannien har ikke givet anledning til bekymring ift. anvendelse af 10 percentil-værdier til estimering af baggrundsniveauer. For at underbygge denne vurdering er der foretaget en simpel, kvalitativ oplandsanalyse, hvor de fundne koncentrationer er sammenholdt med arealanvendelsen i punkternes oplande. Figur 2 viser et eksempel på et kortudsnit med tre målepunkter. Da oplandene dækker et bredt spektrum af arealanvendelser, og der ikke ses nogen klar sammenhæng mellem oplandstype og fundne værdier, har denne analyse heller ikke givet anledning til bekymring ift. anvendelse af 10 percentil-værdierne

Det er derimod skønnet, at det samlede antal prøvetagningssteder er for begrænset til, at der kan foretages en meningsfuld opdeling på Øst- og Vestdanmark. De fundne koncentrationer viser ikke et klart mønster på forskelle mellem øst og vest, men betydelig variation fra punkt til punkt, og forskelle fundet ved en sådan opdeling ville dermed i for stor udstrækning bero på tilfældigheder.

De beregnede baggrundsniveauer for søvand og –sediment, samt for vandløbsvand er sammenstillet i tabel 1. Tabellen viser endvidere det antal må-

linger, beregningen er baseret på, samt sammenlignelige resultater fra Holland og Sverige.



Figur 2. Udsnit af kort, der viser punkter med vandløbsmålinger for kobber. Stationer med konc>10 percentil-værdien er vist med rødt. Som baggrund er vist arealanvendelsesklasser (Corine). Blå signatur for vand, grøn for skov, gul for dyrkningsjord og rød for byer.

Der er ikke et tilstrækkeligt antal målinger til, at der kan bestemmes værdier for barium i søvand og –sediment og for vanadium i søvand. De fundne værdier er som ventet lavere for søer end for vandløb og lavere i vand end i sediment. Sammenligningen med Holland og Sverige viser en ganske væsentlig forskel landene imellem. Dette er forventet, idet der forventes højere værdier for holland, bl.a. som følge af de hollandske jordes geologiske oprindelse.

		barium	kobber	nikkel	vanadium	zink
sø, vand	µg/l	na	0,2	0,23	na	0,5
sø, sediment	mg/kg ts	na	8,6	7,1	11	43
vandløb, vand	µg/l	15	0,66	0,82	0,11	1,5
sø, vand	n	na	71	81	na	72
sø, sediment	n	na	515	501	91	489
vandløb, vand	n	264	1497	984	196	1103
Sydsverige, bagg., sø, vand ¹			0,5	0,4	0,2	2
Sverige, bagg., sø, sediment ¹	mg/kg ds		20	10	20	240
Sydsverige, vandl, vand ¹	µg/l		0,5	0,4	0,2	2
Holland, ferskvand ²	µg/l	76	1,1	4,1	1	12

Tabel 1. Baggrundsniveauer af barium, kobber, nikkel, vanadium og zink for ferskvand og sø-sediment, beregnet som 10-percentil værdier. ¹Svensk EPA, 2000, ² Osté m.fl, 2011. na: ingen data

3 Marint

Op til den første Quality Status Rapport for Nordsøen (QSR 2000) holdt ICES/OSPAR en række workshops for at fastsætte økotoksikologisk baserede vurderings kriterier (EAC) og baggrundskoncentrationer (BC), den sidste i rækken i The Hague, Holland 1996 (OSPAR, 1998). De fundne EAC blev sammenholdt med "baggrundsværdier" for de forskellige stofgrupper, inkl. metaller, fordi økotoksikologiske kriterier normalt anbefales anvendt, hvor de er lavere end BAC. Med fremkomsten af vandrammedirektivet (VRD) blev arbejdet med EAC værdier ændret, så de stemte overens med fremgangsmåden til fastsættelse af EAC i EU VRD, og en ny workshop blev afholdt i 2004 (OSPAR, 2004), og udkommet af denne workshop blev lagt til grund for en OSPAR Agreement 2005-6 om EAC og BC (OSPAR, 2005).

For vand og sediment er baggrundsniveauerne fremkommet ved at alle partnere i OSPAR har bidraget med værdier fra baggrundsområder, dvs. områder uden direkte udledning hvor det vurderes, at området er "pristint" i forhold til kilder. Dette forventes at være det tætteste man kan komme baggrundsniveauet efter industrialiseringen og den følgende vidt spredte forurening med metaller gennem luft og vand. For at etablere en BC er der herefter anvendt medianen af målinger indenfor hvert område, og til sidst medianen af områdernes medianer, for at få det mest statistiske robuste tal ud af datasættet.

Data fra Østersøen er samlet af HELCOM, og baseret på især tyske målinger i Østersøen. Disse værdier foreslået i HELCOM Environmental Fact Sheet for metaller anvendt som baggrundsniveauer for Østersøen (Pohl, 2009). Disse værdier er de bedst dokumenterede for den danske del af Østersøen også. For Bælthavet og Øresund er det afhængigt af saliniteten og opblandingen af vandsøjlen, om der bør anvendes baggrundsniveauer fra OSPAR eller HELCOM. For et givent vandområde anvendes værdien for det område, der ligger tættest på i salinitet.

Anbefalede værdier fra OSPAR og HELCOM er sammenfattet i tabel 2. Til sammenligning er vist 10 percentil værdier for sediment baseret på målte data fra NOVANA. Derudover er spændet givet for de forskellige havområder i OSPAR. Forskellene beror i nogen udstrækning på variation i salinitet, og kan differentieres derefter. Endelig er der vist eksempler (fra forskellige konkrete undersøgelser) på danske målinger i havvand fra de forskellige havområder omkring Danmark. Prøverne er generelt taget fra stationer, der ikke forventes at være specielt påvirkede, men resultaterne er baseres på få prøver.

		barium	kobber	nikkel	vanadium	zink
Sediment, OSPAR ¹			20	30		90
Sediment, NOVANA ²	mg/kg ts	202	7,0	10,4	na	41
	n	21	206	207	-	207
Havvand, OSPAR ¹	µg/l		0,03-0,36	0,1-0,24		0,1-0,28
Havvand, HELCOM ³	µg/l		0,5-0,7			0,6-1,0
Atlantic, OSPAR	µg/l		0,05-0,1	0,16-0,25	1,25-1,45	0,03-0,2
North Sea, OSPAR	µg/l		0,05-0,09	0,2-0,25	1,25-1,45	0,25-0,45
English Channel, OSPAR	µg/l		0,14-0,36	0,18-0,26	0,9-1,05	0,17-0,28
Havvand, Vestkyst ⁴	µg/l		0,2-1,1	0,4-1,4		
Havvand, Skagerak ⁴	µg/l		0,15-0,8	0,2-0,6		
Havvand, Limfjorden ⁴	µg/l		0,4-0,6	0,5-0,9		
Havvand, Østersøen ⁴	µg/l		0,3-1,0	0,7-1,3		

Tabel 2. Baggrunds niveauer af barium, kobber, nikkel, vanadium og zink for havvand og marint sediment. ¹OSPAR, 2005, ²10 percentil, ³Pohl m.fl, 2009, data fra Østersøen, ⁴egne data fra diverse konkrete undersøgelser

4 Konklusioner

Der er foretaget en udredning af baggrundsniveauerne for barium, zink, kobber, nikkel og vanadium i ferskt og marint overfladevand. Værdierne er opdelt i værdier for vand og for sediment. Der har ikke kunnet anvises værdier for Ba i sø-vand og – sediment, for V i sø-vand, og for Ni og V i marint vand i Østersøen.

For ferskvand er de anbefalede værdier baseret på 10 percentil værdier baseret på målinger foretaget i NOVANA programmet. For de marine områder er de anbefalede værdier baseret på anbefalede værdier fra OSPAR og HELCOM.

Det har ikke kunnet lade sig gøre at foretage en opdeling på Øst- og Vestdanmark for ferskvand, idet det er skønnet, at de fundne forskelle og antallet af målepunkter i NOVANA er for lille til, at en sådan opdeling giver mening. Idet HELCOM omfatter Østersøen og OSPAR Nordsøen repræsenterer baggrundsværdierne fastlagt af henholdsvis OSPAR og HELCOM for marine områder forholdene i Øst- og Vestdanmark. For Bælthavet og Øresund er det afhængigt af saliniteten og opblandingen af vandsøjlen, om der bør anvendes baggrundsværdier fra OSPAR eller HELCOM.

5 Referencer

1. Larsen, M.M., Strand, J., Boutrup, S., 2013, Notat om "Udredning af metode til databehandling og datavurdering af miljøfarlige stoffer i vand, sediment og biota fra vandløb, søer og kystvande", Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, rekvirent: Naturstyrelsen.
2. OSPAR. 2010. JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. Aggrement 2002-16. OSPAR Commision, London, 98 sider
3. OSPAR. 1998. Report of the Third OSPAR Workshop on Ecotoxicological Assessment Criteria. Hazardous Substances Series. 379 Sider. (http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00081/p00081_report%20of%20the%203rd%20ospar%20workshop%20on%20eac.pdf)
4. OSPAR. 2004. OSPAR/ICES Workshop on the evaluation and update of background reference concentrations (B/RCs) and ecotoxicological assessment criteria (EACs) and how these assessment tools should be used in assessing contaminants in water, sediment and biota Series. 167 Sider.
5. OSPAR. 2005. Agreement on Background Concentrations for Contaminants in Seawater, Biota and Sediment. OSPAR Agreement 2005-6. OSPAR Commission, London, 2005, 4 Sider
6. Osté, L.A., Zwolsman, G.J. and Klein, J., 2011. Methods to derive natural background concentrations of metals in surface water,. Deltares report 206111-005-BGS-0006-vj, Utrecht
7. Pohl, C. and Hennings, U., 2009. TRACE METAL CONCENTRATIONS AND TRENDS IN BALTIC SURFACE AND DEEP WATERS HELCOM Baltic Sea Environment Fact Sheets. Online. Viewed 1/10/2014, <http://www.helcom.fi/baltic-sea-trends/environment-fact-sheets/>.
8. Svensk EPA (2000)Environmental Quality Criteria. Lakes and watercourses. Report 5052 (findes også på svensk som rapport 4913).