



# ZINK OG KOBBER I VANDMILJØET

Kilder, forekomst og den miljømæssige betydning

---

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 263

2018



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

[Tom side]

# ZINK OG KOBBER I VANDMILJØET

Kilder, forekomst og den miljømæssige betydning

---

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 263

2018

John Jensen  
Jesper L. Bak

Aarhus Universitet, Institut for Bioscience



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

# Datablad

Serietitel og nummer:	Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 263
Titel:	Zink og kobber i vandmiljøet
Undertitel:	Kilder, forekomst og den miljømæssige betydning
Forfattere:	John Jensen & Jesper L. Bak
Institution:	Aarhus Universitet, Institut for Bioscience
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	<a href="http://dce.au.dk">http://dce.au.dk</a>
Udgivelsesår:	Februar 2018
Redaktion afsluttet:	Januar 2018
Faglig kommentering:	Jes Rasmussen
Sproglig kvalitetssikring:	Charlotte Kler
Kvalitetssikring, DCE:	Susanne Boutrup
Finansiel støtte:	Miljøstyrelsen
Bedes citeret:	Jensen, J. & Bak, J.L. 2018. Zink og kobber i vandmiljøet. Kilder, forekomst og den miljømæssige betydning. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 44 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 263 <a href="http://dce2.au.dk/pub/SR263.pdf">http://dce2.au.dk/pub/SR263.pdf</a>
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Projektet viser, at svinegylle formodentlig udgør en væsentlig kilde til zink og kobber i det danske ferskvandsmiljø. Ved at inddrage lokal-specifikke biotilgængelighedskorrekationer, som bygger på tilstedeværelsen af kalcium, opløst organisk stof samt pH er det vist, at der i cirka 25 % af de undersøgte vandløb er målt biotilgængelige zinkkoncentrationer, som overskrider det gældende miljøkvalitetskrav og derved indikerer en risiko for vandlevende organismer.
Emneord:	Zink, kobber, metaller, biotilgængelighed, miljøkvalitetskrav
Layout:	Grafisk Værksted, AU Silkeborg
Foto forside:	Fotograf: Daniel Munch, Colourbox
ISBN:	978-87-7156-313-9
ISSN (elektronisk):	2244-9981
Sideantal:	44
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som <a href="http://dce2.au.dk/pub/SR263.pdf">http://dce2.au.dk/pub/SR263.pdf</a>

# Indhold

<b>Sammenfatning</b>	<b>5</b>
<b>Summary</b>	<b>6</b>
<b>1 Baggrund</b>	<b>7</b>
<b>2 Fund af zink og kobber i danske ferskvandsrecipienter</b>	<b>8</b>
<b>3 Kilder til kobber og zink i danske ferskvandsrecipienter</b>	<b>10</b>
3.1 Trafik og transport	10
3.2 Renseanlæg	10
3.3 Regnbetingede udledninger	12
3.4 Dambrug	14
3.5 Tab fra landbrugsjorder til recipienter	14
3.6 Opsummering og konklusioner	15
<b>4 Kilder til zink og kobber i danske landbrugsjorder</b>	<b>16</b>
4.1 Handelsgødning	16
4.2 Spildevandsslam	17
4.3 Kalkningsmidler	18
4.4 Atmosfærisk nedfald	18
4.5 Husdyrgødning	18
4.6 Opsummering og konklusioner	19
<b>5 Internationale Studier</b>	<b>21</b>
5.1 Trafik og transport i Holland	21
5.2 Massebalance og tab fra landbrugsjorder i Holland	22
<b>6 Biotilgængeligt zink og kobber</b>	<b>24</b>
6.1 Introduktion	24
6.2 Danske miljøkvalitetskrav for ferskvand	26
6.3 Betydning af biotilgængelighed for miljøkvalitetskrav	27
6.4 Nye biotilgængelighedsanalyser af NOVANA data	29
6.5 Sediment	35
6.6 Opsummering og konklusioner	36
<b>7 Konklusion</b>	<b>38</b>
<b>8 Referencer</b>	<b>40</b>
<b>APPENDIX A</b>	<b>43</b>
Kort beskrivelse af en eventuelt opfølgende undersøgelse	43

[Tom side]

## Sammenfatning

Dette projekt har haft som overordnede mål at belyse betydningen af svinegylle i forhold til andre kilder til zink og kobber til ferskvandsmiljøet i Danmark, samt at undersøge hvorvidt biotilgængelighedsbetragtninger ændrer risikopfattelsen for zink målt i danske vandløb.

Tidligere undersøgelser har vist, at der i danske landbrugsjorder i perioden 1998-2014 skete en markant stigning i indholdet af kobber og zink på henholdsvis ca. 19 og 24 %. Samtidigt er der i danske vandløbsvand fundet i gennemsnitskoncentrationer, der er højere end miljøkvalitetskravet for ferskvand på 67 % af 21 målestationer. Miljøkvalitetskravet for zink i ferskvand er blevet ændret, således at der er et krav, der gælder for den biotilgængelige opløste fraktion eller efter, at der er kompenseret for den naturlige baggrundskoncentration, hvilket kan indebære, at der reelt vil være en lavere andel af vandløbene, hvor gennemsnitskoncentrationen er højere end vandkvalitetskravet.

Størrelsen af de enkelte kilder til forekomsten af zink og kobber afhænger af en lang række lokale forhold, som ikke er tilstrækkeligt undersøgt i Danmark. Der må dog formodes, at tab af zink og kobber fra landbrugsjorder udgør en væsentlig kilde til forekomsten i det danske vandmiljø. Rapporten viser, at langt den største kilde (80-90 %) til zink og kobber i de danske jorder stammer fra landbruget primært gennem tilførsel med svinegylle.

Undersøgelsen har forsøgt at inkludere lokale tilpasninger af miljøkvalitetskravet ved at inddrage lokal-specifikke biotilgængelighedskorrektioner, som bygger på tilstedeværelsen af kalcium, opløst organisk indhold (DOC) samt pH. Resultaterne viser, at der i cirka 25 % af de undersøgte vandløb er målt biotilgængelige zinkkoncentrationer, som overskrider det gældende miljøkvalitetskrav. Der er kun tale om en indikation, idet undersøgelsen blandt andet delvist baserer sig på enkelte målinger og derved ikke er opgjort som årsgennemsnit, eftersom data på månedsbasis ikke var tilgængelige for hovedparten af de undersøgte vandløb. Det er ikke muligt at vurdere, hvorvidt årsgennemsnittet i de enkelte vandløb af zink og kobber vil ligge over eller under de data, der er anvendt i denne rapport. Desuden skal det påpeges, at de vandløb der indgår i analysen, tilsyneladende havde et lavere totalindhold af zink end danske vandløb generelt. Det reviderede program, som trådte i kraft fra 2017, indeholder de parametre, der er nødvendige for biotilgængelighedstilpasninger af miljøkvalitetskravet, dvs. opløst zink, DOC, kalcium og pH. Det anbefales derfor bl.a. at gentage beregningerne med et nyt og større datasæt.

Det relativt høje indhold af zink i ferskvand medfører naturligt nok, at zink kan genfindes i sø- og vandløbssedimenter i koncentrationer, der i mere end 50 % af prøverne vurderes til at udgøre en potentiel risiko for sedimentlevende organismer, selv efter at generelle biotilgængelighedsbetragtninger er inddraget.

## Summary

Previous investigations have shown agricultural soils in Denmark having markedly increased concentrations of zinc and copper, i.e. a 19 and 24% increase in the period 1998-2014. At the same time, two-third of Danish fresh water recipients had average concentrations of zinc above the environmental quality criteria. This project aims to evaluate the major sources of zinc and copper to fresh water recipient with special focus on the use in pig farming. Furthermore, it aims to re-evaluate the measured metal concentrations after correcting for bioavailability, which recently has been included in the Danish regulation.

Data does not permit a full evaluation of the various zinc and copper sources to fresh water systems. However, they show that besides effluent from wastewater treatment plants, which locally may be a dominant source, leaching and run-off from agricultural soils are likely to be a very important source, especially in catchment areas where soils are amended with manure from intensive piglet production.

Corrected for bioavailability, approximately 25 % of the streams, where sufficient data for such correction was available, had zinc concentrations above the environmental quality standard. For copper almost no exceedance of the environmental quality standard was observed. Unfortunately, such bioavailability correction was not possible for all recipients, as it needs data on calcium, dissolved organic matter and pH besides measurement of dissolved metal concentration. The analysis are furthermore troubled by the fact that the required data did not represent annual averages since monitoring was not necessarily covering several time-periods over the year. Finally, data indicates that the limited number of streams included in the current analysis may have lower zinc concentration than the average scenario for Danish streams. Overall, even when corrected for bioavailability, a relative large part of Danish streams, i.e. approximately one-quarter, is likely to have zinc concentration close to or above the Danish environmental quality standard. It is, however, uncertain how the trend will be if based upon annual averages rather than a relative few sampling occasions. It is hence recommended to repeat the analysis with a data set after 2017 where all relevant parameters are sampled simultaneously within the national monitoring program



# 1 Baggrund

DCE fandt i en undersøgelse af kobber- og zinkindholdet i dansk dyrkningsjord, at tilførslen af kobber og zink primært med svinegylle i perioden 1986-2014 havde medført en øgning af koncentrationerne i jorden af de to metaller (Jensen et al. 2016). I perioden 1998-2014 var stigningerne markante med henholdsvis ca. 19 og 24 % stigning i kobber- og zink-koncentrationen i jord. Samtidig viste en opgørelse over resultater af tungmetaller og andre uorganiske sporstoffer samt organiske miljøfremmede stoffer i NOVANA (Boutrup et al. 2015), at zink sammen med barium og bor var de metaller, der i perioden 2004 til 2012 blev fundet på de højeste koncentrationsniveauer i såvel udløb fra rensesanlæg, industri og rensesanlæg repræsenterende spredt bebyggelse som i overfladevandsområder (Boutrup et al 2015) Zink blev i vandløbsvand fundet i gennemsnitskoncentrationer, der i følge rapporten var højere end det daværende miljøkvalitetskrav for ferskvand ved 67 % af 21 målestationer. Overvågningen omfatter ikke kortlægning af kilderne til zinkforekomsterne.

Miljøkvalitetskravet for zink i ferskvand er blevet ændret, således at det gælder for den biotilgængelige opløste fraktion eller efter at der er kompenseret for baggrundskoncentrationen (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2016). En vurdering af de fundne zinkkoncentrationer i vandløb i perioden 2004-2012 ud fra dette ændrede miljøkvalitetskrav kan betyde en ændring i andelen af vandløb, hvor gennemsnitskoncentrationen er højere end miljøkvalitetskravet.

Projektets overordnede formål er derfor:

- 1) at belyse betydningen af svinegylle i forhold til andre kilder for zink og kobber til ferskvandsmiljøet i Danmark,
- 2) at belyse hvorvidt biotilgængelighedsbetragtninger vil ændre risikopfattelsen for zink målt i danske vandløb og derved konklusioner fra tidligere DCE undersøgelser,
- 3) at skitsere et forslag til en mere dybdegående feltundersøgelse, der kan belyse betydning af forskellige kilder til zink og kobber i vandmiljøet samt de faktiske biotilgængelighedsforhold.

## 2 Fund af zink og kobber i danske ferskvandsrecipienter

Der findes omfattende data til belysning af niveauer af kobber og zink i dansk ferskvandsmiljø i en DCE-rapport fra 2015 samt i efterfølgende NOVANA-rapporter for søer og vandløb, hvor resultater fra overvågning af tungmetaller og andre uorganiske sporstoffer samt organiske miljøfremmede stoffer i NOVANA programmet i perioden 2004 til 2012/13 (Boutrup et al 2015) er samlet. Målingerne dækker blandt andet fund fra vandfasen og sediment i danske vandløb og søer (tabel 1).

Ved vurdering af resultaterne i forhold til miljøkvalitetskrav korrigeret for baggrundskoncentrationer fandt man, at medianværdien for zink i vandløb undersøgt i det operationelle overvågningsprogram var højere end vandkvalitetskravet, mens mediankoncentrationen af kobber var på niveau med vandkvalitetskravet. På 67 % af de 21 vandløbsstationer, hvor der forelå mere end 10 årlige målinger, var årgennemsnittet af zink højere end det baggrundskorrigerede vandkvalitetskrav. Beregningerne blev dengang foretaget uden at vurdere koncentrationerne i forhold til den biotilgængelige fraktion af zink, som den nuværende bekendtgørelse muliggør (Miljø- og Fødevarerministeriet 2016). Efterfølgende rapportering (Thodsen et al 2016) i NOVANA programmet viste, at zinkkoncentrationerne i perioden 2011-2015 på 8 målestationer havde en middel og medianværdi på samme niveauer (hhv. 16,33 og 7,75 µg/L).

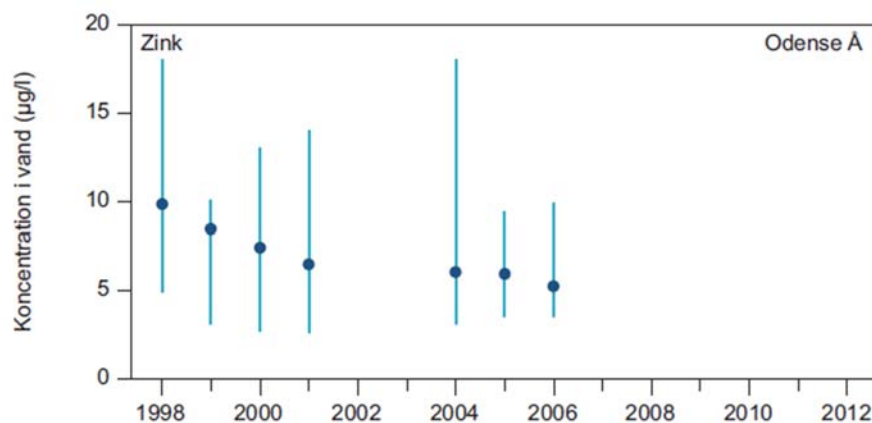
**Tabel 1.** Fundne koncentrationer af kobber (øverst) og zink (nederst) i forskellige danske matricer gennem NOVANA programmet i perioden 2004 til 2012/13 (Boutrup et al 2015). Ikke alle fund fra rapporten er medtaget. I tilfælde af flere måleprogrammer er det mest omfattende præsenteret. Koncentrationerne er angivet som opløste koncentrationer af de pågældende tungmetaller.

System	Matrice (enhed)	År	Stationer /		Middel	Median	10%	90%
			Prøver				fraktil	Fraktil
Vandløb	Vand (µg Cu/L)	2012-13	21/239		1,7	1,4	0,76	2,6
Vandløb	Sediment (mg Cu/kg TS <sup>a</sup> )	2009-13	35/35		25	17	9	59
Søer	Sediment (mg Cu/kg TS)	2012-13	63/63		94	18	8,5	76
Vandløb	Vand (µg Zn/L)	2012-13	21/239		18	17	1,5	38
Vandløb	Sediment (mg Zn/kg TS)	2009-13	35/35		161	109	46	321
Søer	Sediment (mg Zn/kg TS)	2012-13	63/63		340	118	39	597

<sup>a</sup> TS= Tørstof

Ved en statistisk vurdering af det omfattende datamateriale blev der ved to af de fem målestationer i vandløb, hvorfra der foreligger målinger i mindst fem år, observeret en faldende tendens i de målte vandkoncentrationer af zink (se eksempel i figur 1), mens der ikke blev fundet signifikant udvikling ved de resterende tre stationer, hvorfor der ikke kan drages nogen klar konklusion.

**Figur 1.** Eksempel på en målestation i vandløb med signifikant ( $p < 0,05$ ) faldende mediankoncentration af zink. I figuren er vist median samt 10 og 90 % fraktiler. Kilde: Boutrup et al. (2015)



Kobber og zinkindholdet i vandfasen og sediment er i DCE-rapporten (2015) sammenlignet for relativt få stationer fra områder med landbrugsmæssig anvendelse og spredt bebyggelse og områder med regnbetingede udledninger i oplandet. Der blev målt højere niveau af zink i vandløb fra oplande med landbrug og spredt bebyggelse, uden at dette dog var statistisk signifikant, mens sedimentindholdet var statistisk signifikant højere for både zink og kobber i (by)områder med regnbetingede udledninger. I begge tilfælde skal konklusionerne dog tages med forbehold, eftersom datamaterialet var spinkelt.

### 3 Kilder til kobber og zink i danske ferskvandsrecipienter

Der foreligger ikke nutidige nationale massestrømsanalyser for kobber og zink i Danmark. Den seneste – og eneste – rapport er således fra 1996 (Lassen et al 1996), og den dækker kun kobber, hvor den årlige emission til vand blev estimeret til at være mellem 40 og 80 tons. Konklusionen dengang var, at brugen af kobber som antifoulingsmiddel til skibe var den største kilde til kobber i vandmiljøet (38 %), efterfulgt af afløb fra kommunale rensningsanlæg (33 %). Den væsentligste kilde til det udledte kobber fra rensningsanlæggene blev anslået, men ikke kvantificeret, til at stamme fra korrosion af kobberrør, kobbertage og elektriske ledere. Som det fremgår af kapitel 5, er andelen fra (skibs) trafik og spildevand i samme størrelsesorden som fundet ved nyere hollandske opgørelser, hvor der er fundet andele fra trafik og spildevand på henholdsvis 26 og 37 %. Også her angives bundmaling og kobberrør som den dominerende (90 %) kilde.

I afsnittene nedenfor er nogle af de seneste danske studier, der kan kvalificere og kvantificere input til ferske vande fra forskellige kilder, beskrevet.

#### 3.1 Trafik og transport

I modsætning til f.eks. Holland foreligger der ikke noget tilgængeligt estimat over den danske tilførsel til vandmiljøet af kobber og zink fra trafikale aktiviteter på land og til vands. Kobber og zink anvendes begge til bundmaling som antifoulingsmidler med kobber som det dominerende middel.

Kobber har i mange år været anvendt som aktivstof i bundmaling til skibe for at forhindre begroning generelt og desuden specifikt for at beskytte træbåde mod pæleorm. Kobbers begroningshindrende virkning opstår ved frigivelse af kobber i form af  $\text{Cu}^{2+}$  fra malingsoverfladen til vandet. Kobberbaserede bundmalinger er generelt opfattet som gode bud på mindre miljøbelastende bundmalinger, der giver en rimelig beskyttelse mod begroning. Ganske vist forekommer der som oftest mere begroning ved disse malinger sammenlignet med traditionelle bundmalinger, men de er på baggrund af en række tests vurderede til at kunne accepteres på størsteparten af danske lystfartøjer (Højenvang 2002).

Det har ikke været muligt i dette projekt at få et nutidigt overblik over det samlede forbrug af kobber og zink til bundmaling, ej heller andelen heraf brugt til fartøjer, der primært sejler på ferske vande, men i 1997 blev det vurderet, at den estimerede årlige tilførsel til havmiljøet af kobber fra bundmaling var mellem 16,5 og 33 tons (Madsen et al 1998). Udledningen til ferskvand er ikke opgjort, men kan formodes at udgøre en relativ lille andel af den samlede udledning. Det udelukker dog ikke, at det lokalt i områder med stor sejlad kan udgøre en målbar andel af den samlede kobberudledning.

#### 3.2 Renseanlæg

Metaller, herunder zink, findes i såvel spildevand som slam fra renseanlæg. Den formodentlig vigtigste kilde til zink i kommunalt spildevand vurderes at være korrosion af zinkgalvaniserede overflader og zinkplader udendørs, hvor

zink i vid udstrækning anvendes til tagdækning og tagrender, lysmaster, skilte, dele af biler og mange andre steder, hvor materialer skal gøres vejrbestandige.

DCE-rapporten fra 2015 (Boutrup et al 2015) indeholder data fra målinger af total kobber og zink i spildevand fra renseanlæg, mekaniske renseanlæg repræsenterende spredt bebyggelse samt separate industrielle udledninger, herunder dambrug. Målinger af metaller i spildevand fra rensningsanlæg er foretaget som punktmålinger over en uge, og heraf vil det være et tidsmæssigt nedslag, hvor der ikke er nogen garanti for at fange den årlige gennemsnitlige udledning.

Blandt tungmetallerne er zink fundet på det højeste koncentrationsniveau i alle typer af spildevand. Analyser i udløbsvand dækkende godt 530 målinger fra 57 rensningsanlæg viste i perioden 1998-2012 mediankoncentrationer på 3 og 47 µg/L for henholdsvis kobber og zink. Medianværdierne dækker dog over et relativt stort spænd (10-90 % fraktiler) på under detektionsgrænsen til 23 µg Cu/L og 16-131 µg Zn/L. For zink er der fundet et signifikant fald i udløbskoncentrationerne fra perioden 2004-2006 til perioden 2011-2013, dvs. en reduktion i medianværdier fra 47 til 25 µg Zn/L, mens der ikke er fundet en signifikant udvikling i kobberkoncentrationen omend trenden var nedadgående.

Ud over de ovennævnte målinger i udløb fra renseanlæg er der i perioden 2011-2013 målt i udløbsvand ved fem renseanlæg med mekanisk rensning, der anses for at være repræsentative for udledning fra spredt bebyggelse, samt i udledninger fra industri i perioden 2004-2008. I udledningerne fra spredt bebyggelse blev der målt medianværdier og spredning (10-90 % fraktiler) på 14 (3,6-37) µg Cu/L og 50 (15-110) µg Zn/L. I separate industrielle udledninger fra 9 virksomheder blev der målt medianværdier og spredning (10-90 % fraktiler) på 7,6 (0,5-36) µg Cu/L og 17 (5,9-50) µg Zn/L.

På baggrund af ovenstående målinger er de samlede årlige gennemsnitlige udledninger af kobber og zink fra punktkilderne beregnet. Disse er gengivet nedenfor i tabel 2. Tages de fem punktkilder under ét som et udtryk for den samlede udledning fra punktkilder, udledes der samlet set ca. 9 tons kobber og 93 tons zink til danske ferskvandsrecipienter.

**Tabel 2.** Den samlede årlige gennemsnitlige udledning (ton/år) af kobber og zink fra fem forskellige punktkilder. Kilde: Boutrup et al (2015).

	Kommunale renseanlæg	Industrielle renseanlæg	Regnbetinget udledning - Fælles	Regnbetinget udledning - Separat	Spredt bebyggelse	Total
Cu	6,28	1,92	0,52	0,979	0,193	9,9
Zn	61,36	1,43	6,890	22,830	0,643	93

Middelkoncentrationen (nøgletal) af kobber og zink i ind/udløbsvand fra danske rensningsanlæg var i perioden 1998-2009 på henholdsvis 77,2/9,33 og 286/89,1 µg/L (Naturstyrelsen 2011). For henholdsvis kobber og zink var 10-90 % fraktilerne opgjort som 17,04-140 og 79-416 µg/L i indløbsvandet og 0-23,1 og 21-150,5 i udløbsvandet. Samlet ses altså en betydelig reduktion af metallerne i renseanlæggene, cirka 90 % for kobber og 70 % for zink, gennem udfældning og sedimentering af de to metaller i spildevandsslammet. Der findes målrettede metoder og teknologier, der kan øge tilbageholdelsen af tungmetaller, men det lå uden for projektets muligheder at undersøge, i hvilket omfang disse har været implementeret i de undersøgte renseanlæg.

En senere rapport (Naturstyrelsen 2014) opdaterede ovenstående nøgletal for perioden 1998-2012. Her blev nøgletallet for zink fundet til at være 280 (230-370) µg/L i indløb og 84 (62-130) µg/L i udløb med 90% konfidensinterval i parents. En del nøgletal blev justeret nedad siden forrige opgørelse, især på tilløbssiden. Dette vurderes at kunne skyldes nedadgående tilførsler af stoffer til spildevand, selv om ændringen ikke er væsentlig, når hvert stof betragtes isoleret. Nøgletallet er angivet som 77 %-fraktilen af målingerne, og det angivne 90 % konfidensinterval omkring nøgletallet svarer til hhv. 64%-fraktilen og 89%-fraktilen i datasættet. Nøgletallene er opstillet med udgangspunkt i et ønske om at kunne estimere de årlige nationale udledninger. Den store usikkerhed og variation i tid gør, at nøgletallene ikke er velegnede til at estimere udledninger fra enkelte anlæg eller nationale udledninger i et konkret år.

### 3.3 Regnbetingede udledninger

En mindre opgørelse (Boutrup et al 2015) over punktkilder viser størrelsen af udledningen fra regnbetingede udledninger fra én fælles kloakeret og én separat kloakeret lokalitet i Danmark. Her er medianværdierne (minimum-maksimum) for kobber og zink henholdsvis 16,5 (6,1-58) og 218,5 (100-558) µg/L for fælles kloakeret samt 6 (3-23) og 140 (6-250) µg/L for separat kloakeret. Kort kan de to forskellige lokaliteter beskrives som:

- Fælleskloakeret vil sige, at størstedelen af regnvandet løber i kloak. Regn- og spildevand fra det undersøgte område med fælleskloakering ledes til rensning på Aalborg Renseanlæg Øst. Under kraftig regn udledes det blandede spildevand i tilløbet til en lokal grøft (Køkkengrøften), der igen udleder til recipienten. Det befæstede areal er beregnet til 8,3 ha., hvoraf 7,7 ha er tilsluttet kloakken.
- Separatkloakeret vil sige, at regnvand og spildevand løber i separate kloaksystemer. Spildevandet fra oplandet til det undersøgte separatkloakerede område løber til rensning på Aalborg Renseanlæg Øst, og regnvandet, som der er målt på, løber til vandløb. Det befæstede areal beregnet til 17,3 ha., hvoraf 15,7 ha er tilsluttet kloakken.

I 2010 viste en mindre dansk undersøgelse (By- og Landskabsstyrelsen 2010), at overløb fra fælleskloakerede områder og vejvand fra stærkt trafikerede veje kan være en betydelig kilde til f.eks. kobber og zink, og det kan lede til overskridelse af kravværdierne efter initialfortynding i det modtagende vandområde. Til beregningerne er der forudsat en typisk sammensætning af overløbsvand med en blanding af 1 del spildevand og 5 dele regnvand. Hvis der ikke foreligger nogen kemiske målinger af forureningskomponenter på separat regnvand, blev dette antaget at være uforurennet med det aktuelle stof. Derudover er det i rapporten fra By- og Landskabsstyrelsen (2010) antaget, at der i recipienterne opnås en umiddelbar fortynding på 5 gange for ferskvand og 10 gange ved marine udledninger. Overfladeafstrømningen vil dog typisk være forurennet med stoffer, der stammer fra trafik, industrielle emissioner afsat på vejoverflader mv. og stoffer, der afgives fra bygnings-, vej- og andre materialer i omgivelserne. Der foreligger dog en begrænset dansk viden om stoffer i regnbetingede udledninger. Et mindre studie fra København Kommune (Jørgensen 2015) undersøgte zinkindholdet i tagvand fra zinktagreder med henblik på at vurdere, om nedsivning kunne udgøre et problem i forhold til overflade- og grundvandsforurening. Der blev således etableret fire faskiner i fire private haver omkring Bangsbo Plads i Vanløse. Til tre af faskinerne blev tilført tagvand fra tage af hhv. tagpap, skifer og tegl, alle med zinktagreder,

mens den fjerde faskine modtog vand fra plásttagrender (kontrollfaskine). Efter et par dage med regn blev der udtaget vandprøver fra sandfangene (tilløb) og opsamlingsrør placeret 0,5 meter under faskinerne (udløb). Analyseresultater er gengivet i tabel 3 og viser relativt høje koncentrationer af zink i tilløbsvandet til faskinerne, hvortil der blev tilledt tagvand fra zinktagrender, men også markant lavere koncentrationer 0,5 meter under faskinerne. Senere målinger viste sammenlignelige tal med koncentrationer i tilløb mellem 370 og 4.500 µg Zn/L.

**Tabel 3.** Koncentrationer af zink i ind- og udløbsvandet til faskine fra fire forskellige Københavnske tag- og tagrendekonstruktioner. Data fra Jørgensen (2015).

Tag	Tagrende	Indløb (µg Zn/L)	Udløb (µg Zn/L)
Tagpap	Zink	3600	88
Skiffer	Zink	2600	**
Tegl	Zink	3000	35
Tegl	Plast	15	29

\*\*Ingen vand

Petersen et al (2013) estimerede for Naturstyrelsen en samlet stofflux af kobber og zink fra befæstede arealer i Danmark til årligt at være 3,6 tons kobber og 24,9 ton zink (90 % fraktil). For hustage var de tilsvarende tal 6,1 og 203 tons, hvilket indikerer, at netop tage og tagrender kan være én af de større kilder i det samlede danske stof-flux af især zink til vandmiljøet enten direkte gennem nedsivning eller via renseanlæggene.

Formålet med projektet af Petersen et al (2013) var at undersøge forureningsrisici af grundvand fra de to typer af regnvandsafstrømning gennem et litteraturstudie af den eksisterende viden fra Danmark og udlandet. Primært to samlende studier/databaser har været anvendt: 1) Eriksson et al (2005) er et omfattende litteraturstudie, der opsummerer i alt 176 internationale videnskabelige publikationer, herunder alle de væsentlige danske studier; 2) Voltertsen et al (2012) er en omfattende database fra USA (International Stormwater BMP Database) omkring koncentrationer i regnvand fra befæstede arealer, inklusiv tre danske undersøgelser, hvor der er målt stofkoncentrationer i vejvand fra Skovlunde og Bagsværd samt tagvand fra Ørestaden i København. Risikovurderingen konkluderede, at tilførslen fra befæstede arealer af såvel zink som kobber har en høj potentiel risiko for at kunne forurene grundvand, mens kun zink forventes at udgøre en risikofaktor, når der ses på hustage som forureningskilde. Dette byggede bl.a. på, at der internationalt var rapporteret zinkkoncentrationer i regnvand fra befæstede arealer på op til 25 mg/L. De danske studier fandt dog betydeligt lavere koncentrationer, typisk i form af et par hundrede µg per liter. Det samme gælder afstrømning fra hustage, om end koncentrationerne her typisk er højere. I risikovurdering blev anvendt en 90 % fraktil for de koncentrationer, som er indhentet fra henholdsvis Stormwater BMP databasen samt studier fra Bagsværd, Skovlunde (befæstet areal) og Ørestaden (tagvand). Denne 90 % fraktil var for zink 284 og 633 µg/L fra henholdsvis afløsningsvand fra befæstede arealer og tagflader, hvilket er et sted mellem de fundne koncentrationer før og efter nedsivning gennem faskine i det nyere studie (Jørgensen 2015) fra Københavns kommune beskrevet ovenfor (tabel 3).

DHI undersøgte i 2013 (DHI 2013) en lang række stoffer inklusiv zink og kobber i drænvand fra fodboldbaner belagt med kunststofgræs, der grundet materialevalg, som f.eks. genanvendte bildæk til belægning, potentielt kan udgøre en speciel punktkilde. Analyserne af drænvand viste, at koncentrationen var afhængig af det anvendte materiale, men at man i alle tilfælde kunne måle zink og kobber. Middelværdierne for kobber og zink lå, afhængigt af materiale, på 4,5-12 µg Cu/L og 39-96 µg Zn/L. De højeste værdier blev målt til 18 µg Cu/L (kork/kokos materiale) og 930 µg Zn/L (Sort SBR / bildæk). Koncentrationerne af opløst zink var dog langt mindre med en maksimumværdi på 22 µg Zn/L.

Det har ikke været muligt at finde data for hvor stor en andel af det zink og kobber, som findes i afledningsvand fra befæstede arealer, boldbaner og tagflader, der rent faktisk ender i de ferske recipienter. Inden metallerne når så langt, vil de i større eller mindre omfang kunne bindes (akkumuleres) i jorden eller i spildevandsslammet, hvis afledningsvandet når de lokale rensningsanlæg.

### 3.4 Dambrug

Kobber benyttes som biocid i danske dambrug, og forbruget af kobber blev i 2002 vurderet til at være næsten 9 ton (Pedersen et al 2004). Hvor stor en andel af dette, der bruges i havdambrug, er ikke angivet, blandt andet fordi saltvandsbaserede fiskeopdræt ikke indgår i overvågningsprogrammet for miljøfremmede stoffer, men et senere studie (Rand et al 2008) anslog, at der i gennemsnit blev brugt ca. 0,4 kg kobber pr. tons fisk produceret i havbrug. Med en årlig nuværende produktion på godt 10.000 tons fisk i havdambrug (Miljø- og fødevareministeriets hjemmeside) anslås det, at forbruget er i en størrelsesorden, der ikke udgør meget af det samlede forbrug. Lokalt, der hvor havdambrugene findes, kan denne kilde dog formodentlig være af betydning.

Dambrug indgår ikke i det nuværende overvågningsprogram, men kobber er medtaget i tidligere afrapportering fra NOVANA's punktkildeprogram (Boutrup et al 2015). Her er påvist kobber i alle undersøgte prøver i ind- og udløb ved ferskvandsdambrug. Indholdet af kobber i udløb fra dambrug er dobbelt så højt som i indløbet (Tabel 4). De høje koncentrationer er ikke kun fundet i små vandløb, men findes også i store vandløbssystemer som Kongeåen, hvor der er fundet kobberkoncentrationer over 3 µg/l i 4 ud af 7 analyser af indløbsvand på et enkelt dambrug, hvilket tyder på andre lokale kilder end biocidforbruget på det enkelte dambrug. Lokalt kan dambrug dog ofte forventes at være en ikke uvæsentlig kilde til kobber i de tilknyttede vandløb.

**Tabel 4.** Indholdet (µg/L) af kobber i indløbs- (øverst) og udløbsvand (nederst) fra danske dambrug. Kilde: Boutrup et al (2015).

Vandprøve	Middel	Median	10 % fraktil	90 % fraktil	N (dambrug/prøver)
Indløb	2,3	2,0	0,5	4,6	3/17
Udløb	5,0	2,4	0,5	11,0	10/32

### 3.5 Tab fra landbrugsjorder til recipienter

Der foreligger ikke systematiske danske målinger fra landbrugsrelaterede tab af kobber og zink til vandmiljøet, f.eks. gennem målinger i drænvand eller lignende. På den ene side er den samlede arealbelastning af kobber og zink i dansk landbrug relativt stor (tabel 8), på den anden side vurderes det i bl.a. hollandske modelstudier (De Vries et al 2004), at tabet fra landbrugsjorder til vand vil være små i forhold til den samlede tilførsel. Det skyldes, at langt fra



al den tilførte kobber og zink vil blive tabt til de nærliggende recipienter, da den største andel formodes at ville blive bundet til jorden (akkumuleres) og/eller optaget i afgrøder og derved fjernet fra jorden (se f.eks. kapitel 5, tabel 10) (De Vries et al 2004).

Den samlede mængde, der er tilført landbrugsjord, er opgjort til næsten 1600 tons zink og 340 tons kobber (kapitel 4, tabel 8). Det vil svare til, at i omegnen af 3 og 6 % af den samlede mængde tilførte kobber og zink årligt skal tabes fra jorden til de nærliggende recipienter for at nå de samme mængder som de samlede udledninger fra rensningsanlæg og regnbetingede udledninger (tabel 2). Dette er formodentlig også plausibelt, når man ser på de mængder, som f.eks. hollandske studier har estimeret (se f.eks. kapitel 5, tabel 10). I de hollandske studier er det estimeret, at der i gennemsnit tabes cirka 15 % af den tilførte mængde zink (se kapitel 5, tabel 10) og mellem 2 og 3 % for kobber (data ikke vist). Er disse tal retningsgivende for danske forhold tyder det på at tab fra landbrugsjorder modsvarer eller er større end tilførslen fra rensningsanlæg og regnbetingede udledninger.

Det er vigtigt at understøtte, at alle tal dækker over overordnede betragtninger, og at der formodes at være endda meget store lokale forskelle alt efter jordtype, afgrødetyper og mængden og typen af de enkelte gødningstyper, hvilket igen afhænger af geografi, klima, urbanisering, arealanvendelse, landbrugspraksis og meget andet. Således spænder f.eks. hollandske modelberegninger over årlige tabssatser for zink mellem 16 og 377 g/ha med det største og mindste tab på henholdsvis sandjorder og kalkholdige lerjorder. Tabet forventes at være lavere fra permanente græsmarker end fra jordbearbejdede (pløjede) områder (se f.eks. kapitel 5, tabel 10).

### 3.6 Opsummering og konklusioner

Kobber og specielt zink har en stor og bred anvendelse i Danmark og kan som følge heraf genfindes i punktkilder som renseanlæg. Således er det på data fra perioden 1998-2013 estimeret, at næsten 10 tons kobber og mere end 90 tons zink udledes årligt til recipienter fra de danske renseanlæg og andre punktkilder. Kilderne til det udledte kobber fra renseanlæggene er for eksempel korrosion af kobberrør, kobbertage og elektriske ledere. Zinktage og -tagrender er en af de væsentlige kilder til zink i bl.a. overløb fra fælleskloakerede områder, ligesom vejvand fra stærkt trafikerede veje kan indeholde både zink og kobber fra slid af bremses og dæk. Fodboldbaner med kunststofgræs er en anden lille, men formodentlig voksende kilde. For kobbers vedkommende har kvalitative danske og kvantitative udenlandske undersøgelser vist, at bundmaling til skibe kan tænkes at udgøre en ikke uvæsentlig kilde i lokalområder med stor skibstrafik. Det samme gør sig gældende for udløbsvand fra dambrug, hvor kobber anvendes til bl.a. desinfektion ved gælleinfektioner.

Om end dette ikke er nærmere undersøgt i Danmark, så er der ingen tvivl om, at tab via dræn og overfladeafstrømning fra landbrugsjorder ligeledes må forventes at udgøre en stor andel af den samlede tilførsel af kobber og zink til ferskvandsområder.

## 4 Kilder til zink og kobber i danske landbrugsjorder

Som det fremgår af foregående kapitel, kan det forventes, at tabet fra landbrugsjord er en ikke ubetydelig kilde til zink og kobber i det danske vandmiljø. Størrelsen af dette tab afhænger af bl.a. af jordbundsforhold, men også af hvad, der er den oprindelige kilde til metallernes forekomst. Kobber og zink forekommer som forureningselementer i en lang række jordforbedringsmidler og gødningstyper, f.eks. kalk, mineralsk handelsgødning, husdyrgødning fra smågrise, svin og kvæg samt spildevandsslam. Nedenfor er sammenfattet den viden, der findes om størrelsen af de nævnte kilder.

### 4.1 Handelsgødning

Handelsgødning i form af forskellige typer af N-P-K gødning indeholder zink og kobber i form af naturlige urenheder (tabel 5), og metalindholdet varierer afhængigt af gødningstypen og oprindelsesstedet. I forhold til organisk gødning, som f.eks. svinegylle og spildevandsslam, er tilførslen af zink og kobber med handelsgødning til landbrugsjord dog lav, som det fremgår af tabel 8.

Tabel 5. Målte niveauer af kobber og zink i dansk handelsgødning (Østergaard et al 2009). Det samlede forbrug af gødningstyper er et estimat dækkende 2002-2008.

	Type	N	Konc. Middel (mg/kg)	Konc. Median (mg/kg)	Konc. Max (mg/kg)	Samlet gødningsforbrug* (tons)	Samlet tilførsel af Cu eller Zn* (tons)
Kobber	P	9	35,28	37,61	47,29	<1	-
Kobber	NPK	27	11,55	11,08	21,38	370000	4,3
Kobber	NP	9	95,14	9,19	293,37	30000	2,9
Kobber	PK	33	21,53	12,28	68,92	25000	0,5
Zink	P	9	339,49	375,00	399,37	<1	-
Zink	NPK	27	97,67	90,84	210,74	370000	36,1
Zink	NP	9	441,66	616,20	674,05	30000	13,2
Zink	PK	33	93,23	87,33	221,28	25000	2,3

\*Overslag baseret på middelkoncentrationer og et skøn over gødningsforbrug grafisk aflæst i Østergaard et al (2009).

Med udgangspunkt i otte danske landbrugsscenarier, der dækker over marker udelukkende gødet med handelsgødning til marker gødet med svinegylle og kvægdybstrøelse/fast gødning suppleret med handelsgødning, kan markbelastningen med metaller fra handelsgødning beregnes (Sørensen et al. 2011). Den gennemsnitlige tilførsel af kobber til marker med planteavl primært gødet med NPK gødning er beregnet til at være mellem 6 og 9 g Cu/ha/år. Til marker gødet med kvægdybstrøelse/fast gødning og suppleret med NP gødning er tilførslen beregnet til at være mellem 32 og 36 g Cu/ha/år. De tilsvarende tal for zink ligger på 12-16 og 148-168 g Zn/ha/år.

I en samlet opgørelse over Danmarks forbrug af de forskellige handelsgødninger fremgår det, at blandt de ovennævnte gødningstyper er NPK typen

den mest brugte (Østergaard et al 2009). Den totale tilførsel til landbrugsjorder via handelsgødninger kan estimeres til omtrent 7,7 og 51,7 tons for hhv. kobber og zink.

## 4.2 Spildevandsslam

De seneste tilgængelige data for kvaliteten og kvantiteten af spildevandsslam er fra 2005 (Miljøstyrelsen, 2009). De fundne koncentrationer fremgår af tabel 6-7, der også viser, at koncentrationerne i perioden 1995-2005 har været svagt nedadgående. Det gennemsnitlige kobberindhold er således faldet med 18 % og zinkindholdet med 22 % i perioden 1995-2005. Ikke alt slam kan tilføres landbrugsjorden direkte. I 2005 var det således kun 43 % af alt slam, der blev slutdeponeret i landbruget. Koncentrationer i den delmængde af slam, der blev tilført landbrugsjord, var i 2005 henholdsvis 292 mg Cu/kg TS og 703 mg Zn/kg TS. Den samlede tilførsel af fosfor i spildevandsslam til et landbrugsareal må ifølge slambekendtgørelsen (BEK nr. 843 af 23/06/2017) ikke overstige 30 kg totalfosfor pr. ha. år og kan beregnes som et gennemsnit over 3 år. Med et vægtet gennemsnit i 2005 på 30,2 kg P/tons slam i tørvægt svarer det til, at der årligt i gennemsnit kan udbringes ca. 1 ton spildevandsslam per hektar landbrugsareal. Med tilførsel af denne mængde spildevandsslam vil den gennemsnitlige årlige arealtilførsel per hektar være ca. 290 gram kobber og 700 gram zink. Dette kan dog lokalt være større, idet der kan forekomme spildevandsslam med lavt fosfor- og højt metalindhold, hvilket vil medføre en øget arealtilførsel af metallerne.

**Tabel 6.** Udviklingen i zinkindholdet i spildevandsslam fra 1995-2005. Data fra Miljøstyrelsen (2009).

	Slammængden i tons TS	Stofmængden af zink i kg	Vægtet gennemsnits koncentration (mg/kg TS)
1995	92.515	97.143	1.050
1996	90.551	67.954	750
1997	87.615	62.411	712
1998	89.832	62.422	695
1999	92.255	63.399	687
2000	93.371	62.002	664
2001	94.222	65.261	693
2002	92.333	65.795	713
2005		42.130	816

For 1995-2002 baseret på 221 renseanlæg. Data for 2005 er baseret på 107 renseanlæg.

**Tabel 7.** Udviklingen i kobberindholdet i spildevandsslam fra 1995-2005. Data fra Miljøstyrelsen (2009).

	Slammængden i tons TS	Stofmængden af kobber i kg	Vægtet gennemsnits koncentration (mg/kg TS)
1995	92.973	24.710	266
1996	91.037	24.457	269
1997	87.865	22.820	260
1998	90.058	22.008	244
1999	92.503	21.618	234
2000	93.605	21.602	231
2001	94.409	21.177	224
2002	92.521	21.188	229
2005		14.916	219

For 1995-2002 baseret på 219 renseanlæg. Data for 2005 er baseret på 105 renseanlæg.

### 4.3 Kalkningsmidler

Om end der ikke foreligger danske resultater og studier af indholdet af kobber og zink i kalkningsmidler, vurderes det ikke, at kalkningsmidler og andre jordforbedrende produkter vil bidrage i væsentlig grad til kobber- og zinkindholdet i landbrugsjorder. Der har hverken i Danmark eller EU været fokus på netop disse to tungmetaller i kalkningsprodukter, men derimod metaller som f.eks. arsen, cadmium, nikkel og kviksølv. Det vides ikke, om dette skyldes et kendskab til, at zink og kobber ikke forekommer i store mængder, eller netop et manglende kendskab. Det skal dog i den sammenhæng bemærkes, at der i forbindelse med det nye affaldsdirektiv er politisk ønske om en øget fokus på cirkulær økonomi og recirkulering af næringsstoffer og essentielle elementer. Det kan derfor ikke udelukkes, at der i fremtiden bliver tilført kalkningsprodukter med højere zink- og kobberindhold end de nuværende kalkningsmidler. Dette forventes dog ikke at udgøre en væsentlig problemstilling.

### 4.4 Atmosfærisk nedfald

Resultaterne af de sidste mange års luftovervågning i det nationale overvågningsprogram NOVANA viser en tydelig reduktion i såvel luftens indhold som i våddepositionen af tungmetaller (Ellermann et al., 2016). For kobber og zink har der været et fald på omtrent 50 % siden 1990. Årlig deposition estimeret fra målinger af bulk-opsamlet våddeposition på seks stationer i Danmark viste i 2015 en arealtilførsel på 7,2 gram kobber og 63 gram zink per landbaseret hektar, eller 720 og 6300 g/km<sup>2</sup>. Med et estimeret landbrugsareal på ca. 25.800 km<sup>2</sup> (60 % af det totale nationale areal på 43.000 km<sup>2</sup>) svarer dette til en årlig total tilførsel over landbrugsarealer på 18,6 tons kobber og 163 tons zink. En relativ stor andel af dette kan forventes at falde på afgrøder, hvor det i større eller mindre grad vil blive vasket af og tilføres jorden, hvorfra det via udvaskning eller erosion kan ende i vandmiljøet.

### 4.5 Husdyrgødning

I forbindelse med en nylig kortlægning af landbrugsjorders kobber- og zinkindhold (Bak et al 2015) er arealtilførslen med svinegylle beregnet for kobber og zink. Opgørelser har vist, at der i Danmark årligt anvendes omtrent 1300 tons zink og 300 tons kobber i svineproduktionen (B. Broesbøl-Jensen, Fødevarestyrelsen, personlig kommunikation, 2014). Mens alt kobber anvendes som fodertilsætningsstof, stammer lige godt 30 % af zinkanvendelsen, dvs. ca. 400 tons, fra brug af zink som medicinsk zink. Ud fra en gennemsnitsbetragtning om forbrug og gødningsanvendelse på de forskellige produktionstyper blev arealtilførslen beregnet som 183, 220 og 1027 g Cu/ha/år for henholdsvis gårde primært med årssøer, slagtesvin og smågrise. De tilsvarende tal for zink var 1111, 1314 og 5380 g Zn/ha/år. Disse beregninger var baseret på daværende harmoniregler, hvor der kunne udbringes husdyrgødning svarende til 1,4 dyreenhed per hektar. Harmonireglerne blev ændret 1.august 2017, så bedrifter med slagtesvin kan udbringe husdyrgødning svarende til 170 kg N/ha, og samtidig indførtes krav til fosforlofter pr. ha. Fosforlofterne gælder fra 1. august 2017, og de skærpes løbende i perioden frem mod 2025. Størrelsen på fosforlofterne betyder, at det primært er slagtesvinsbedrifter, der kan benytte sig af de ændrede harmonikrav. For andre bedrifter med f.eks. søer og smågrise vil de generelle fosforlofter stort set afspejle de tidligere gældende harmoniregler. Det skal understreges, at tallene er gennemsnitsbetragtninger, og at der forventes store forskelle bedrifter imellem.

## 4.6 Opsummering og konklusioner

Ud fra ovenstående opgørelser er den totale tilførsel af kobber og zink til landbrugsarealer præsenteret relativt i forhold til hinanden i tabel 8. Heraf fremgår, at husdyrgødning må forventes at udgøre den væsentligste kilde til kobber og zink i danske landbrugsjorder. Men som allerede nævnt, kan dette variere geografisk afhængigt af de lokale kildestørrelser.

**Tabel 8.** Et overslag over størrelsen af kilder til zink og kobber på danske landbrugsjorder angivet som den årlige totalmængde, procentvis fordeling i parentes samt arealtilførsel pr. hektar. Det skal tilføjes, at ikke alt atmosfærisk nedfald forventes at nå jorden, eftersom en andel afsættes på afgrøder.

År	Kilde – Zink	Total (ton/år)	Areal (g/ha/år)
2015	Atmosfærisk	163 (10,3%)	63
2009	Handelsgødning*	52 (3,3 %)	158
2005	Slam	42 (2,7%)	0,7
2014	Husdyrgødning (Svin)	1300 (82,4%)	----
	Slagtesvin	----	1595 <sup>a</sup>
	Søer m. grise	----	1349 <sup>a</sup>
	Smågrise	----	5380 <sup>b</sup>
	Samlet	1577	----

År	Kilde – Kobber	Total (ton)	Areal (g/ha/år)
2015	Atmosfærisk	18,6 (5,4%)	7,2
2009	Handelsgødning*	8 (2,3%)	34
2005	Slam	15 (4,4%)	0,29
2014	Husdyrgødning (Svin)	300 (87,8%)	----
	Slagtesvin	----	267 <sup>a</sup>
	Søer m. grise	----	222 <sup>a</sup>
	Smågrise	----	1927 <sup>b</sup>
	Samlet	342	----

\* baseret på marker gødet med kvægdybstrøelse/fast gødning og suppleret med NP gødning

a) baseret på et harmonikrav på 1,7 dyreenhed (170 kg N/ha/år); b) baseret på et harmonikrav på 1,4 dyreenhed (140 kg N/ha/år).

Tabel 8 viser, at cirka 90 og 80 % af den totale tilførsel af henholdsvis kobber og zink på danske landbrugsjorder stammer fra husdyrgødning, med spildevandsslam, handelsgødning og atmosfærisk nedfald som andre mindre kilder. Kobberindholdet i husdyrgødning (samlet 300 tons) stammer fra brugen som fodertilskud til svin, mens cirka 1/3 af det samlede zinkindhold i husdyrgødning (1300 tons) er vurderet til at stamme fra anvendelsen af medicinsk zink til smågrise for at forhindre afvænningsdiarré, og de resterende 2/3 stammer fra brugen af fodertilskud. Grundet et EU forbud vil medicinsk zink blive udfaset med et stop for anvendelsen fra år 2022. Ses der på arealtilførslerne, er billedet det samme, idet tilførslen af f.eks. smågrisegylle er mere end 30 gange større end fra andre kilder så som spildevandsslam, handelsgødning og atmosfærisk nedfald.

Slutteligt skal det nævnes, at monitoringsdata fra landbrugsjorder har vist, at koncentrationen af kobber og især zink har været stigende de sidste to årtier som følge af en øget tilførsel (Jensen et al 2016). Nærmere bestemt i gennemsnit næsten 1 mg zink per kg jord årligt. For kobber blev den årlige gennemsnitlige stigning i perioden estimeret til 0,16 mg per kg jord årligt (Jensen et al 2016). En fortsættelse af den nuværende landbrugspraksis for så vidt angår brugen af zink i svineproduktionen peger på sandsynligheden for en fortsat øget ophobning af zink i en række danske landbrugsjorde med tilhørende øget risiko for udvaskning til vandmiljøet som følge. Det kommende forbud mod brugen af medicinsk zink til grise vil dog reducere ophobningen efter år 2022.

## 5 Internationale Studier

Kildeopgørelser for kobber og zink er relativt godt dækket ind for lande som f.eks. Holland. Holland var hovedforfatter til EU's risikovurderingsrapport på zink (EU 2010), hvorfor data for Holland i mange henseender er mere fyldestgørende end de fleste andre EU lande. Data fra denne rapport er gengivet i tabel 9 og viser, at udløb fra renselanlæg og trafik er de væsentligste kilder til zink i overfladevand, mens atmosfærisk nedfald kun udgør ca. 3 %. En anden senere hollandsk opgørelse over tab af kobber og zink til det akvatiske miljø (Vos & Janssen 2008) viser, at de væsentligste primærkilder var trafik, spildevand og landbrug, mens atmosfærisk deposition udgør henholdsvis 6 og 7 % af den samlede tilførsel af kobber og zink.

Det fremgår af risikovurderingsrapporten, at de væsentligste kilder til zink i hollandsk overfladevand tilbage i 1999 var udløbsvand fra rensningsanlæg, trafik, overløb fra regnvandsmagasiner og industri, hvorimod landbrug bidrog med en lille del af den samlede tilførsel. Dette er, som det fremgår af afsnit 5.2, formodentlig ikke længere gældende.

**Tabel 9.** Zink emissioner (t/år) til spildevand og ferskvand i Holland anno 1999. Taget fra EU's risikovurderingsrapport (EU 2010) for zink. STP = sewage treatment plants = renselanlæg.

	Waste water	Surface water
Agriculture	4	4
Industry	63	31
Waste treatment	4	-
Traffic	140	54 <sup>1)</sup>
Consumers	212	8
Trade and Service <sup>3)</sup>	37	2
Effluents STP	-	95
Others	0.4	50 <sup>2)</sup>
Atmospheric deposition	-	8
Total	460	254

1) Original CCDM figure of 84 t/y is corrected for new (preliminary) estimates for emissions from ship anodes (7 t/y instead of 23.9 t/y) and anodes on lock gates (14 t/y instead of 27.7 t/y).

2) Including emissions from a.o. overflows and separated (rainwater) sewer.

3) Trade and Services (HDO in Dutch) comprises emissions from a.o. car trade, storage firms, educational institutes, medical care, government agencies, recreation and sports and catering industry.

Nedenfor er udvalgte tab til ferske vande fra hollandske og andre kilder gennemgået.

### 5.1 Trafik og transport i Holland

Tab af kobber og zink til ferske vande som følge af trafikrelaterede aktiviteter er i Holland estimeret til at være markant. Det drejer sig om henholdsvis 37 og 19 % af det totale tab. Det er givet, at den geografiske variation er væsentlig, eftersom det trafikale mønster og intensitet i en vis grad er korreleret til befolkningstæthed.

Skibsfart udgør den største trafikrelaterede kilde for kobber (samlet næsten 85 % ligeligt fordelt mellem kommercielle og fritidsfartøjer), eftersom kobber anvendes i skibsmaling og antifoulingsmidler. Andre mindre kilder er f.eks. slitage af bremses, dæk og asfalt.

I Danmark er sejlads i ferske vande begrænset til lystbåde modsat Holland, hvor skibstransport i de store floder stadig udgør en væsentlig andel af gods-transporten. Bidragene fra skibstrafik i Holland og Danmark er derfor ikke direkte sammenlignelige.

Den største transport-relaterede kilde for zink til overfladevand i Holland er udstødningsgasser og slid af dæk og bremses. Det er kilder, der også kan forventes at være målbare kilder i Danmark, omend der ikke foreligger data for dette. Svenske (Bergbäck et al 2001) og amerikanske studier (Councell et al 2004) når frem til samme konklusioner som de hollandske undersøgelser, idet man fandt, at slitage af dækmateriale indeholdende ca. 1 % zink (vådvægt) kan være en væsentlig kilde til zink i ferskvand. Således var den estimerede tilførsel i slut 90'erne fra dækslitage til en bynær sø i Washington DC ca. 21 gange større end det atmosfæriske bidrag (Councell et al 2004).

## 5.2 Massebalance og tab fra landbrugsjorder i Holland

De Vries et al (2004) har beregnet massestrømme for zink i hollandske jorde. Beregninger er gengivet nedenfor i tabel 10.

Sammenholdes de hollandske landbrugsrelaterede tilførsler af zink (tabel 10) fra år 2000 med de beregnede værdier for Danmark (Kapitel 4), er det tydeligt, at tilførslen i dag er større i Danmark på de områder, hvor der udbringes svinegylle. De modellerede årlige akkumuleringsrater ligger i de hollandske beregninger på mellem 1 og 54 % med et gennemsnit på næsten 40 % af det tilførte zink. Dette er væsentligt højere end faktiske målte værdier i danske landbrugsjorder, hvor der blev fundet en gennemsnitlig målt stigning på ca. 1 % for kobber og 3 % for zink over den seneste måleperiode (1998-2014) (Jensen et al 2016). Det gennemsnitlige modellerede tab af zink i de hollandske studier ligger på ca. 16 % (1,8-36,3 %) afhængig af jord- og afgrødetype. Det største modellerede tab ligger ikke overtraskende på sandjorder. Der foreligger ikke tilsvarende danske studier. Hvorvidt den større danske tilførsel på markerne også vil føre til en 1:1 forøgelse af planteoptag og/eller tab til akvatiske recipienter er ikke klart, men sammen med indikationerne på at de modellerede hollandske akkumuleringsrater ligger over den faktiske i danske landbrugsjorder, kunne det pege mod, at tabet af zink til akvatiske recipienter fra danske landbrugsjorder kan være større end de estimerede værdier fra Holland. Ikke mindst fordi de største zinktilførsler med svinegylle i Danmark ofte er knyttet til områder med intensiv småsvineproduktion, hvilket primært er i den vestlige del af Danmark, hvor andelen af sandjorder også er størst. En geografisk opgørelse over fundne zinkkoncentrationer i danske vandløb fra NOVANA programmet ville kunne være med til at belyse dette yderligere.



**Tabel 10.** Gennemsnitlige hollandske flux af zink ved forskellige arealanvendelser og jordtyper i år 2000. Både udsivning og akkumulering henviser til en dybde på 0-10 cm for græsningsområder og 0-30 cm for pløjede marker. Data fra De Vries et al., 2004 (De Vries et al 2004).

Land use	Soil type	Zn flux (g.ha <sup>-1</sup> .yr <sup>-1</sup> )			
		Input	Uptake	Leaching	Accumulation
Grass	Sand	938	700	228	10
	Sand calcareous	853	510	66	277
	Clay	969	474	34	460
	Clay calcareous	885	390	16	479
	Loess	1013	636	117	260
	Peat	889	455	126	308
Arable	Sand	1039	392	377	271
	Sand calcareous	868	319	86	463
	Clay	911	347	43	521
	Clay calcareous	899	238	19	542
	Loess	993	405	178	410
	Peat	936	317	271	248
All		926	425	152	349

I 2008 offentliggjorde den hollandske nationale myndighed for vand (Netherlands National Water Board) resultatet af en større modelleringsøvelse for udsivning af tungmetaller fra landbrugsjorde (Netherlands National Water Board, 2008). Den viste, at for kobber og zink var det i omegnen af 30 og 40 % af den samlede belastning af ferskvand, der på nationalt plan kunne tilskrives udsivning fra landbrugsområder. Samme undersøgelse vurderede, at den samlede årlige tilførsel til jorden var ca. 460 gram zink og 313 gram kobber per hektar. Heraf var det modelleret, at henholdsvis 56 og 8,2 gram zink og kobber per hektar ville sive ud til grundvand og/eller recipienter årligt, hvilket svarer til 12 og 2,6 % af tilførslen. Disse arealtilførsler er under det, som i dag forventes at forekomme mange steder i Danmark, jf. tabel 8.

## 6 Biotilgængeligt zink og kobber

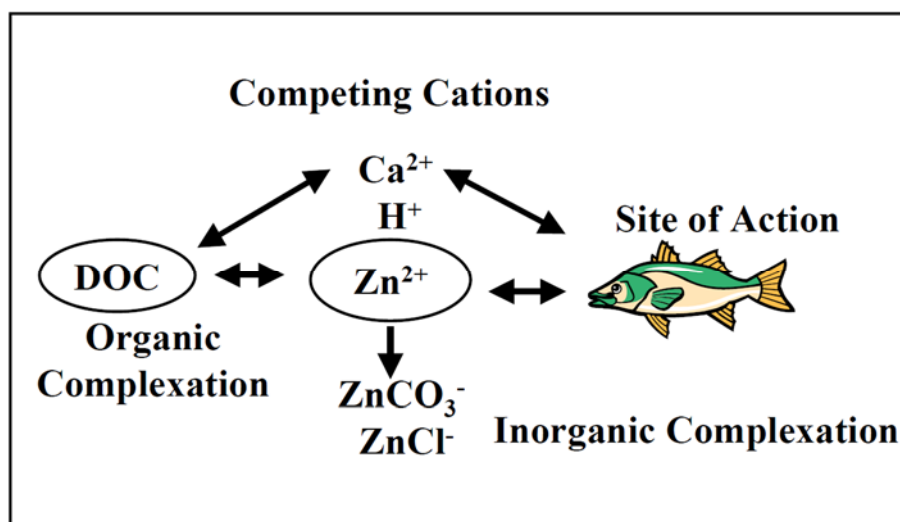
### 6.1 Introduktion

De fysiske-kemiske karakteristika af metaller og deres omgivelser, herunder ferskvand, påvirker den kemiske tilstand og biologiske aktivitet, hvorunder de forefindes. Forhold som baggrundskoncentrationer, pH, hårdhed, (opløst) organisk materiale, andre metaller m.m. er alle forhold, som i et eller andet omfang kan tænkes at påvirke biotilgængeligheden og derved giftigheden af kobber og zink i vand og sediment. Lav pH, lav hårdhed og lavt indhold af opløst organisk materiale er situationer, der i udgangspunktet vil øge giftigheden af zink og kobber.

EU's risikovurderingsrapport (EU 2010) opsummerede viden omkring pH's effekt på giftigheden af zink og konkluderede, at selv om der var studier, som over en pH spændvidde på 5,5 til 8,5 fandt forskelle på en faktor 2-3 for regnbueørred, 3-4 for dafnier (vandloppe) og mere end 20 for alger, så var data-materialet ikke tilstrækkeligt til at udvikle pH-afhængige miljøkvalitetskrav. Også når det drejer sig om vandets hårdhed, der i et eller andet omfang er forbundet til alkanitet, ionstyrke og pH, var der ingen klar baggrund for at udvikle hårdhedsafhængige vandkvalitetskrav, om end vandets hårdhed synes at påvirke zinks giftighed overfor f.eks. fisk ved at zink generelt er mindre giftigt i hårde vande.

Gennem de seneste år har der dog været fokus på at udvikle modeller, som inddrager disse vandkemiske parametre med henblik på at angive den biotilgængelige fraktion af de målte metaller. Disse modeller kaldes under ét biologand<sup>1</sup>-modeller (BLM). Hovedhypotesen er, at kun de frie zink-ioner binder sig til de biologiske ligander og derved udøver en toksisk virkning. Koncentrationen af frie aktive metal-ioner i f.eks. vandfasen er som tidligere nævnt styret af bindingsforhold uden for organismen, hvor organiske- (f.eks. fulvus- og humussyre) og uorganiske ( $\text{OH}^-$  og  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ligander fungerer som bindingssteder (se figur 2).

**Figur 2.** BLM konceptet. Figur er taget fra EU's risikovurderingsrapport for zink (EU 2010).



<sup>1</sup> I biokemi er en ligand (fra latin: ligare = at binde) et molekyle, som er i stand til at binde sig til og danne et kompleks sammen med et biomolekyle

## 6 Biotilgængeligt zink og kobber

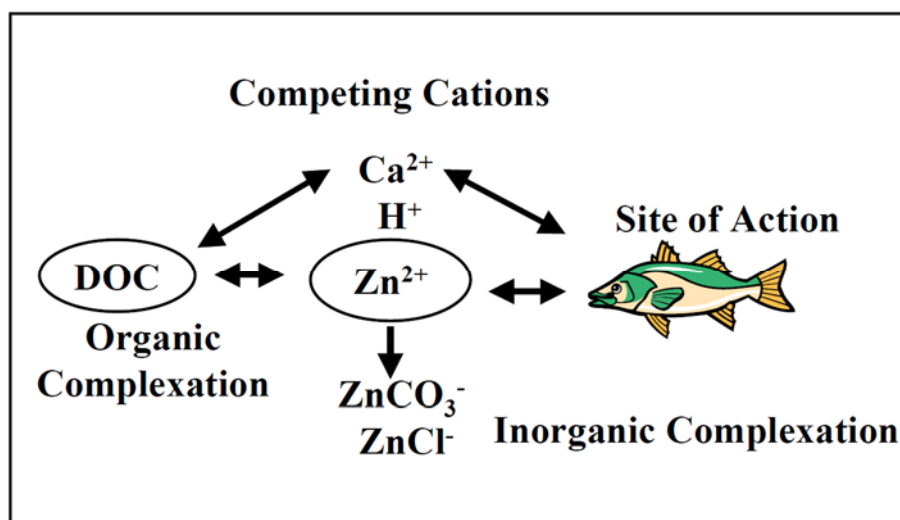
### 6.1 Introduktion

De fysiske-kemiske karakteristika af metaller og deres omgivelser, herunder ferskvand, påvirker den kemiske tilstand og biologiske aktivitet, hvorunder de forefindes. Forhold som baggrundskoncentrationer, pH, hårdhed, (opløst) organisk materiale, andre metaller m.m. er alle forhold, som i et eller andet omfang kan tænkes at påvirke biotilgængeligheden og derved giftigheden af kobber og zink i vand og sediment. Lav pH, lav hårdhed og lavt indhold af opløst organisk materiale er situationer, der i udgangspunktet vil øge giftigheden af zink og kobber.

EU's risikovurderingsrapport (EU 2010) opsummerede viden omkring pH's effekt på giftigheden af zink og konkluderede, at selv om der var studier, som over en pH spændvidde på 5,5 til 8,5 fandt forskelle på en faktor 2-3 for regnbueørred, 3-4 for dafnier (vandloppe) og mere end 20 for alger, så var data-materialet ikke tilstrækkeligt til at udvikle pH-afhængige miljøkvalitetskrav. Også når det drejer sig om vandets hårdhed, der i et eller andet omfang er forbundet til alkanitet, ionstyrke og pH, var der ingen klar baggrund for at udvikle hårdhedsafhængige vandkvalitetskrav, om end vandets hårdhed synes at påvirke zinks giftighed overfor f.eks. fisk ved at zink generelt er mindre giftigt i hårde vande.

Gennem de seneste år har der dog været fokus på at udvikle modeller, som inddrager disse vandkemiske parametre med henblik på at angive den biotilgængelige fraktion af de målte metaller. Disse modeller kaldes under ét biologand<sup>1</sup>-modeller (BLM). Hovedhypotesen er, at kun de frie zink-ioner binder sig til de biologiske ligander og derved udøver en toksisk virkning. Koncentrationen af frie aktive metal-ioner i f.eks. vandfasen er som tidligere nævnt styret af bindingsforhold uden for organismen, hvor organiske- (f.eks. fulvus- og humussyre) og uorganiske ( $\text{OH}^-$  og  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ligander fungerer som bindingssteder (se figur 2).

**Figur 2.** BLM konceptet. Figur er taget fra EU's risikovurderingsrapport for zink (EU 2010).

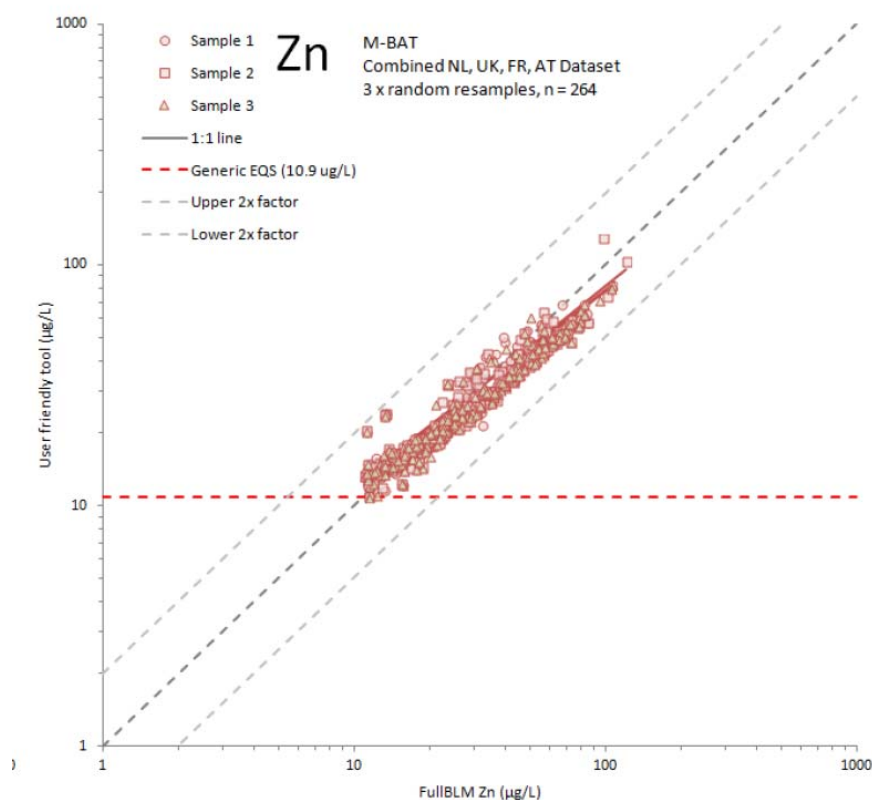


<sup>1</sup> I biokemi er en ligand (fra latin: ligare = at binde) et molekyle, som er i stand til at binde sig til og danne et kompleks sammen med et biomolekyle

Fulde og komplekse BLM-modeller er i EU-regi udviklet for både zink og kobber gennem et tværnationalt samarbejde med de relevante metalindustrier. Disse modeller er dog komplicerede og input-tunge (op til 13 inputparametre), hvorfor der for nyligt er udviklet flere forsimplerede og let-anvendelige BLM-modeller. En sådan forsimpleret model er Metal Bioavailability Assessment Tool (M-BAT) og bio-met modellerne udviklet for kobber, zink, mangan og nikkel. Disse kan bruges til at beregne den biotilgængelige fraktion af en målt (vand)koncentration af f.eks. kobber eller zink, der så igen kan sammenlignes med de opstillede miljøkvalitetskrav for at vurdere et vandområdes tilstand. En metode, der har fundet bred anvendelse i f.eks. Storbritannien. Miljøkvalitetskrav er som oftest baseret på et begreb, der på engelsk betegnes *Predicted No Effect Concentration* (PNEC). PNEC beregnes ud fra relevante økotoxikologiske data og ekstrapolationsmetoder, der afhænger af kvantiteten og kvaliteten af data. Se desuden Boks 1.

En større sammenligning mellem udkommet af den fulde og den simple M-BAT BLM-model har vist, at der er en acceptabel sammenhæng (se figur 3). Som det fremgår af figur 3, så følger korrelationen mellem den fulde og den simple BLM-model nogenlunde en ret linje. Ved høje PNEC-værdier (lav-risiko vandløb) finder den simple BLM dog lavere PNEC-værdier end den fulde model (m.a.o. overestimerer biotilgængeligheden), mens det modsatte er gældende ved de lave PNEC-værdier (høj-risiko vandløb), hvor den simple BLM tenderer til at underestimere biotilgængeligheden og derved også risikoen af zink. Dette bør tages med i betragtningerne i de tilfælde, hvor biotilgængelighedskorrekationer via simple BLM-modeller, som f.eks. M-BAT og bio-met, resulterer i situationer, hvor de målte vandkoncentrationer omregnet til biotilgængelige koncentrationer er tæt på miljøkvalitetskravene.

**Figur 3.** Sammenligning mellem biotilgængelighedskorrigeret PNEC-værdier beregnet af den fulde (X-aksen) og den simple (M-BAT) BLM model (Y-aksen). Figur er taget fra wca (2014). De tre grå stiplede linjer repræsenterer dels et lineært model-output samt en modelafvigelse på en faktor 2. Den røde linje er vandkvalitetskravet i Storbritannien på 10,9 µg/L.



M-BAT og bio-met kører i MS Excel og er derved let tilgængelige. For at beregne den stedsspecifikke og biotilgængelighedsjusterede risiko er der krav om data for pH, opløst organisk materiale, calcium og den opløste metalkoncentration fra vand filtreret gennem et 45 µm filter. Såfremt den opløste fraktion af metal ikke er til rådighed, så kan det steds-specifikke miljøkvalitetskrav dog stadig udregnes og bruges f.eks. i en kvalitativ fare- og følsomhedsbaseret sammenligning og rangordning. Med kendt viden om calcium, pH og opløst organisk materiale kan modellerne med andre ord beregne, hvilke vandløb, der alt andet lige vil være mest følsomme ved en given zinkkoncentration.

## 6.2 Danske miljøkvalitetskrav for ferskvand

For zink og kobber findes der i dag nedenstående miljøkvalitetskrav for ferskvand (MKK) (Miljø- og Fødevareministeriet, 2016):

Kobber:	1 µg/L	Generelt MKK (Tilføjes den naturlige baggrundskoncentration <u>eller</u> udtrykkes som biotilgængelig koncentration)
	2 µg/L	Maksimumkoncentration (Tilføjes den naturlige baggrundskoncentration)
	4,9 µg/L	Øvre grænse uanset den naturlige baggrundskoncentration
Zink:	7,8 µg/L	Generelt MKK (Tilføjes den naturlige baggrundskoncentration <u>eller</u> udtrykkes som biotilgængelig koncentration)
	3,1 µg/L	Generelt MKK for blødt vand (Tilføjes den naturlige baggrundskoncentration)
	8,4 µg/L	Maksimumkoncentration (Tilføjes den naturlige baggrundskoncentration)

I alle tilfælde gælder miljøkvalitetskravet (MKK) for koncentrationen i opløsning, dvs. den opløste fase af en vandprøve, der er filtreret gennem et 0,45 µm filter eller behandlet tilsvarende. Derudover er de generelle MKK for kobber og zink angivet som den biotilgængelige andel af metallet (beskrevet i detaljer senere) eller som MKK korrigeret for baggrundskoncentration. Matematisk svarer det sidste til at summere det generelle MKK med baggrundskoncentrationen for derved at fastsætte et baggrundskorrigeret MKK. For zink er der desuden fastsat et vandkvalitetskrav for blødt vand ( $H < 24 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$ ). Derudover foreligger der kriterier i form af både et generelt kvalitetskrav og en maksimumkoncentration. For et givet ferskvandsområde betyder anvendelse af maksimumkoncentrationen, at den koncentration, der er målt ved hvert repræsentativt målepunkt inden for vandområdet, ikke må overstige kravværdien, mens det generelle kvalitetskrav skal ses som aritmetiske årsgennemsnit af prøver målt på forskellige tidspunkter af året.

De generelle miljøkvalitetskrav for kobber og zink gælder for enten de biotilgængelige koncentrationer af stofferne eller for koncentrationer, der er korrigerede for baggrundskoncentrationen. Mulige metoder til at beregne biotilgængelighed af metaller er forklaret i en teknisk vejledning (EU Kommissio-

nen 2011) fra EU for fastsættelsen af miljøkvalitetskrav (Environmental Quality Standards – EQS), herunder muligheden for enten at inddrage viden om de naturlige baggrundkoncentrationer eller beregne den lokalspecifikke biotilgængelige fraktion.

Formelt set bør biotilgængelighedskorrektionen foretages på eksponeringskoncentration, det vil sige den målte miljøkoncentration, men af praktiske årsager bliver det ofte i stedet under risikovurderingen inkorporeret i det lokalspecifikke miljøkvalitetskrav. I det første tilfælde vil det betyde en nedsat biotilgængelighedskorrigeret eksponeringskoncentration. I det sidste vil det betyde et højere biotilgængelighedskorrigeret miljøkvalitetskrav. Udfaldet er dog det samme, idet det i begge tilfælde vil medføre en identisk nedsættelse af risiko ved en given målt vandkoncentration (Boks 1).

#### Boks 1.

Oversigt over beregningen af biotilgængelighedskorrigeret risiko. Biotilgængelighedskorrektioner er altid lokalspecifikke, da de er styret af de lokale forhold (kalcium, pH og opløst organisk kulstof)

Den biotilgængelighedskorrigerede risiko kan beregnes ud fra nedenstående formel

$$RQ = \frac{(PEC * BioF)}{PNEC}, \text{ eller}$$

$$RQ = \frac{PEC}{\frac{PNEC}{BioF}}$$

Hvor

RQ= Risikobrøken. Hvis  $RQ > 1$  er der identificeret en potentiel risiko

PEC = Predicted Exposure Concentration = estimeret (modelleret) eller målt miljøkoncentration

PNEC = Predicted No Effect Concentration = Miljøkvalitetskrav, f.eks. vandkvalitetskrav (kvalitetskravet er oftest lig med PNEC, men kan dog være modificeret, f.eks. i forhold til sundhedseffekter)

BioF = Biotilgængelighedskorrektionsfaktor (0-1) f.eks. beregnet med BLM modeller ud fra viden om de lokale forhold (kalcium, pH og opløst organisk materiale).

### 6.3 Betydning af biotilgængelighed for miljøkvalitetskrav

En dansk undersøgelse har for en række danske vandløb belyst betydningen af at tage hensyn til biotilgængelighed ved vurdering af målte metalkoncentrationer (DHI 2014). Hertil blev der anvendt to eksisterende forsimplede BLM-modeller, M-BAT og Bio-Met. I undersøgelsen blev der anvendt eksisterende samvarende målinger af koncentrationer af kobber, nikkel og zink samt parametrene pH, kalciumkoncentration og opløst organisk kulstof (DOC) fra det danske overvågningsprogram (NOVANA). Målingerne blev sammenholdt med vandkvalitetskravene for kobber, nikkel og zink ved at sammenholde kravene dels direkte med de målte totalkoncentrationer af metallerne, og dels efter korrektion for biotilgængelighed beregnet med de to modeller.

Vandkvalitetskravene gælder, som det fremgår af ovenstående oversigt, for opløste metaller, dvs. den fase af en vandprøve, der er filtreret gennem et 0,45 µm filter. De anvendte data fra NOVANA i DHI-rapporten er fra måling af totalmetal, dvs. den samlede koncentration i prøven af både opløst og bundet metal. Dermed var det ikke muligt at vurdere de omregnede koncentrationer i forhold til miljøkvalitetskravene. Data kunne derfor primært anvendes til at give en

oversigt over følsomhedsfordelingen af vandløb. Det vil sige i hvor høj grad de biotilgængelighedsstyrende parametre indikerer høj eller lav biotilgængelighed. Vandløb med potentielt højt biotilgængelighedspotentiale (lave biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav) vil alt andet lige ved en given metal-koncentration være mere følsomme end vandløb med lavt biotilgængelighedspotentiale (høje biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav).

Der blev i DHI rapporten (DHI 2014) anvendt 374 datasæt fra stationer, hvor alle de fornødne parametre til at vurdere biotilgængelighed var indsamlet. Her lå spændet i kalcium på mellem 0,3 og 454 mg/L med 90 % af analyserne under 20 mg/L, hvilket anbringer hårdheden i danske vandløb i den lave ende af EU. Spændet i opløst organisk materiale var 1,1-35 mg DOC/L med en medianværdi på 7,05 mg/L, hvilket er i den høje ende af niveauet i EU. Målinger af pH var i langt de fleste tilfælde over 7 med et spænd på 5,4-9,2 og en median på 7,8. Derved ligger langt de fleste målinger inden for modellerens validitetsområde.

Modelberegningerne af de biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetsmål viste i DHI-rapporten, at disse var markant højere end de generelle miljøkvalitetskrav på 1 og 7,8 µg/L for kobber og zink. Således var det beregnede lokale miljøkvalitetsmål for kobber større end 10 µg/L i 85 % af vandløbene, og mindre end 1 % af vandløbene havde et miljøkvalitetskrav på 1 µg Cu/L eller mindre. For zink var det beregnede lokale biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav større end 25 µg Zn/L i 80 % af vandløbene. Et biotilgængelighedskorrigeret miljøkvalitetskrav på 25 µg Zn/L svarer til en korrektion på en faktor 3,2 (25/7,8) eller at lige godt 30 % at det målte zink vurderes at være biotilgængeligt.

Det skal nævnes, at de anvendte BLM-modeller for indeværende opererer med et generisk kvalitetskrav (kaldet Environmental Quality Standard (EQS)) for zink på 10,9 µg/L, hvorfra de lokal-specifikke EQS-værdier bliver kalibreret. Forskellen fra det nuværende generelle danske vandkvalitetskrav på 7,8 µg/L skyldes primært, at EQS-værdien på 10,9 µg/L er baseret på økotoxikologiske data, som er normaliserede til en referencetilstand via BLM modeller og vandløbsdata for pH, Ca og DOM fra Storbritannien. Dette er ikke gældende for det oprindelige EQS på 7,8 µg/L, som er præsenteret i EU's risikovurderingsrapport (EU 2010), og som er det gældende miljøkvalitetskrav for ferskvand i Danmark (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2016).

Som det fremgår af den nuværende Bekendtgørelse 439 af 19. maj 2016 (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2016), er de danske miljøkvalitetskrav gældende for opløst metal. Dette kendtes på daværende tidspunkt ikke i de undersøgte vandløb. I stedet har DHI-rapporten sammenholdt de målte totalkoncentrationer med henholdsvis de generelle vandkvalitetskrav for kobber og zink på 1 og 7,8 µg/L, dels de biotilgængelighedskorrigerede lokalspecifikke vandkvalitetskrav. Med lokalspecifikke menes der det biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav beregnet på baggrund af de lokale forhold (pH, kalcium og DOM). Vurdering baseret på målte totalindhold af metal må betragtes som en konservativ vurdering, eftersom den opløste fraktion ofte vil være (væsentligt) under den totale koncentration. I denne sammenhæng skal konservativ forstås som en tilgang, der tager udgangspunkt i en worst-case betragtning ved at forudsætte at alt zink forefindes i opløst form, hvilket det sjældent eller aldrig vil være. I 170 vandprøver fra 20 lokaliteter blev der målt totalkoncentrationer, der i 106 (62 %) og 96 (56 %) tilfælde overskred de generelle vand-

kvalitetskrav for henholdsvis kobber og zink. En sammenligning med de biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetsmål viste, at for henholdsvis kobber og zink indeholdt kun 3 (<2%) og 41 (24%) af vandprøverne metalkoncentrationer over det stedsspecifikke og biotilgængelighedskorrigerede vandkvalitetskrav, når disse var baseret på Bio-Met modellen. For M-BAT modellen var de tilsvarende tal 1 (<1%) og 46 (27%) vandprøver. Vandprøverne med de kritiske zinkindhold kom fra henholdsvis 14 (Bio-Met) og 15 (M-BAT) lokaliteter, mens det for kobber var 1-2 lokaliteter.

Biotilgængelighedsbetragtninger synes derved at have størst betydning for risikoevalueringen af zink. Det skal dog endnu en gang understreges, at sammenligningen i rapporten fra DHI er baseret på den totale og ikke den opløste fraktion af metallerne. På de lokaliteter med overskridelse af de lokalspecifikke vandkvalitetskrav var det generelt moderate overskridelser, idet forholdet mellem den målte totalkoncentration og vandkvalitetskravet i alle tilfælde lå under 7. Det fremgik ikke af rapporten (DHI 2014), om der udelukkende var tale om overskridelser af det generelle vandkvalitetskrav i enkeltstående målinger, eller om der også var overskridelser målt som årsgennemsnit.

#### **6.4 Nye biotilgængelighedsanalyser af NOVANA data**

Der er gennemført en analyse af betydningen af at vurdere det opløste metalindhold ud fra det biotilgængelige indhold svarende til den ovenfor beskrevne analyse baseret på det totale metalindhold. Analysen inkluderer målinger i NOVANA fra perioden 2011-2016 og indeholder: 779 kobber- og 585 zinkanalyser; mere end 20.000 målinger af pH; 198 målinger af opløst organisk kulstof (DOC) samt 70 målinger af kalcium enten som opløst eller total kalcium. Hovedresultaterne er beskrevet i de følgende afsnit.

##### **6.4.1 Metalkoncentrationer i danske vandløb**

Der foreligger i det anvendte NOVANA-datasæt, hvor kun opløste metalkoncentrationer er medtaget, 779 kobber- og 585 zinkanalyser fra 59 danske vandløb indsamlet i perioden 2011 til 2016. Fordelingen er gengivet i nedenstående tabel 11 og figur 4. Til sammenligning er de metal-data, som indgår i biotilgængelighedsanalyserne nedenfor, medtaget. Ved vurdering af de målte koncentrationer uden korrektion for biotilgængelighed eller baggrundskoncentration ligger cirka 30 og 35 % af de målte koncentrationer af opløst metal under det nuværende generelle vandkvalitetskrav på 1 µg Cu/L og 7,8 µg Zn/L. Tabel 11 viser, at de opløste koncentrationer af kobber og zink i de vandløb, som indgår i modelanalyserne (M-BAT, bio-met), ligger under gennemsnittet for alle de vandløb, hvor der i dette projekt kunne udtrækkes kobber og zink data fra NOVANA. Dette gælder især for zink, hvor median og 90 % fraktilen er cirka 40 % lavere i de målinger, som indgår i modelberegningerne, end i det fulde datasæt, mens de målte maksimum koncentrationer i det anvendte datasæt er en faktor tre lavere end i det fulde datasæt. Det anvendte datasæt i de modelbaserede biotilgængelighedsanalyser er udvalgt ud fra, hvor der var tilstrækkeligt med data (opløst metal, pH, Ca og DOM). Beregningerne er beskrevet i 6.4.2.



**Tabel 11.** Fordeling af opløst ( $\mu\text{g/L}$ ) kobber og zink fra prøver indsamlet i danske vandløb i NOVANA programmet. Det totale datasæt dækker alle de 59 vandløb, hvor der var målt for indhold af zink og kobber. Det mindre datasæt dækker de 19 vandløb, hvor der samlet set var de nødvendige samhørende data (metal, calcium, pH, opløst organisk materiale) for at beregne de biotilgængelige koncentrationer via BLM-modellerne M-BAT og bio-met. Til sammenligning er tidligere rapporterede (Boutrup et al 2015) data medtaget.

		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
		Dette studie (Total data)		Dette studie (model-data)		Boutrup et al 2015	
Antal målinger:		779	595	77	77	239	239
Antal stationer:		59	59	19	19	21	21
Minimum		0,03	0,36	0,03	0,36		
Percentil	5	0,36	0,95	0,33	0,5		
	10	0,51	1,6	0,44	0,77	0,76	1,5
	20	0,736	3,2	0,55	1,52		
	30	0,99	5,62	0,75	2,92		
	40	1,2	9,96	1,1	5,1		
	50	1,4	14	1,5	10	1,4	17
	60	1,6	19	1,6	14,2		
	70	1,8	23	1,8	17,2		
	80	2,2	29	2,08	21,8		
	90	2,9	38	2,9	26,6	2,6	38
Maksimum		12	110	3,5	30		
Gennemsnit		1,6	17,6	1,43	12,0	1,7	18

#### 6.4.2 BLM-modelberegninger

I forhold til det komplette datasæt beskrevet ovenfor er det relativt få lokaliteter, hvor alle nødvendige parametre for M-BAT/bio-met modellen er til stede. Således er der kun fundet calcium-data for 20 målestationer, hvorfra der på en del lokaliteter kun foreligger én måling. På én af disse 20 målestationer var der ikke samtidigt målt de to andre nødvendige parametre for M-BAT modellen, hvorfor dataarbejdet har fokuseret på de 19 resterende lokaliteter. På 13 af disse var der samtidigt analyseret for opløst kobber og zink, pH, DOC og calcium, hvorfor en komplet beregning af den biotilgængelige koncentration kan foretages. På de resterende fem lokaliteter er der samtidigt målt pH, DOC og calcium, mens metalanalyserne er indsamlet på andre tidspunkter, hvorfor beregningen er indikativ og derved mindre optimal.

De danske vandkvalitetskrav for kobber og zink inddrager den naturlige baggrundskoncentration af kobber og zink samt betragtninger om de biotilgængelige fraktioner af metallerne. Man kan dog ikke *både* korrigere for baggrundskoncentrationer *og* indregne biotilgængelighed. I BLM-modelberegninger er baggrundskoncentrationen (også kaldet *Ambient Background Concentration* (ABC)) af zink derfor sat til 0 mg/L.

M-BAT og bio-met modellerne er validerede inden for nogle specifikke fysisk-kemiske afgrænsninger, som det fremgår af nedenstående tabel. Såfremt de målte værdier er udenfor nedenstående spænd, vil modellen tilpasse sig ved at vælge den yderste grænse, hvilket i indeværende tilfælde vil føre til en mere konservativ evaluering af de målte data, da især pH (zink) og calcium (kobber) i danske vandløb ligger over de validerede værdier (tabel 12). Et mindre konservativt input i modellerne i forhold til de rent faktisk observerede værdier vil alt andet lige medføre en overestimering af den biotilgængelige metalkoncentration.

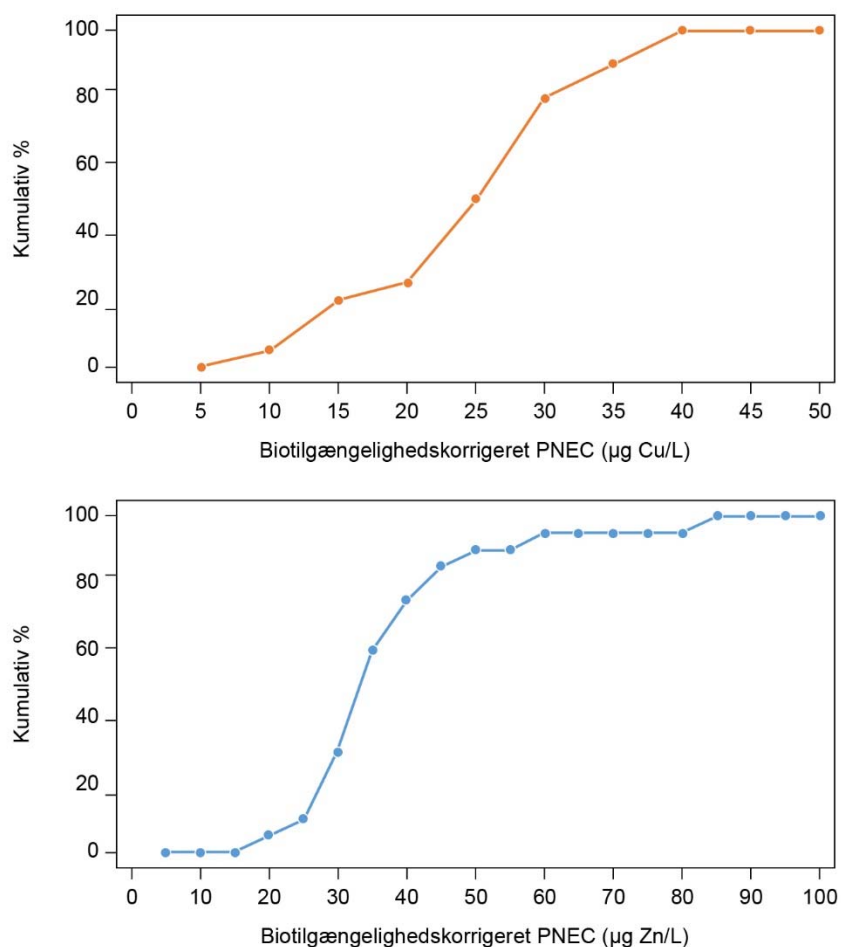
**Tabel 12.** De fysisk-kemiske afgrænsninger i M-BAT og Bio-met modellerne indenfor hvilke de er validerede. Hvis måleparametrene ligger uden for disse, anvender modellen den nærmeste validerede værdi, hvilket under danske forhold altid vil være en konservativ beregning, eftersom en del pH- og calcium værdier ligger over grænserne, og kun få pH værdier er målt under den lavere grænse.

Metal	pH		Kalций (mg/L)		DOC (mg/L)	
	M-BAT	Bio-met	M-BAT	Bio-met	M-BAT	Bio-met
Kobber	6,0-8,5	6,0-8,5	3,1-93	3,1-93	<15	<15
Zink	6,0-8,0	5,5-8,5	3,0-160	5,0-160	<20	<20
Spænd i DK*	7,0-8,4		17,9-150		2,6-13	

\*Angivet som 5-95 % fraktile af målinger fra NOVANA programmet 2011-2016. Antal prøver er 100, 874 og 28.856 for calcium, DOC og pH.

Fordelingen af de biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav (EQS) målt som opløst kobber og zink) fremgår af nedenstående figur 6, hvor den kumulative fordeling af EQS-værdier for kobber og zink er gengivet. Her er kun medtaget de 47 modelberegninger fra de 13 lokaliteter, hvor alle parametre er indsamlet samtidigt.

**Figur 6.** Fordelingen af de biotilgængelighedskorrigerede vandkvalitetskrav (EQS, PNEC) for kobber (rød, øverst) og zink (blå, nederst) baseret på 47 modelberegninger fra 13 lokaliteter. X-aksen er det biotilgængelighedskorrigerede PNEC ( $\mu\text{g/L}$ ) og Y-aksen den kumulative forekomst i %. Samlet antal prøver er 47 fordelt på 13 lokaliteter. Kurverne læses f.eks. som, at 100 % af målingerne resulterer i et modeleret biotilgængelighedskorrigeret PNEC lavere end 40  $\mu\text{g Cu/L}$ , eller 30% af alle målingerne resulterer i et modeleret biotilgængelighedskorrigeret PNEC lavere end 30  $\mu\text{g Zn/L}$ , resten ligger over.



De fundne opløste metalkoncentrationer er altovervejende fundet til at være væsentligt lavere end de beregnede biotilgængelighedstilpassede miljøkvalitetskrav (EQS). Forholdet mellem den målte opløste metal koncentration og det biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav benævnes også risikobrøken (se Boks 1).

Alle de beregnede risikobrøker for kobber er således lavere end det kritiske niveau på 1,0. Ved risikobrøker større end 1,0 er den modelerede biotilgængelige eksponering højere end miljøkvalitetskravet. På 14 ud af 19 lokaliteter er risikobrøken mindre end 0,1, dvs. der er minimum en sikkerhedsmargin på en faktor 10 mellem modelerede biotilgængelige eksponering og miljøkvalitetskravet.

For zink er der tre ud af 19 lokaliteter (Gudenåen, Guldborgsund og Trygge-vælde Å), hvor der i alle målinger har været en sikkerhedsmargin på en faktor 10 eller større, dvs. risikobrøker mindre end 0,1. På ingen af de resterende lokaliteter blev der fundet risikobrøker større end 2 (tabel 13). Her ses, at det specielt er ved målestationen ved tilløbet til Grindsted Engsø, at der er et potentielt problem med zink, eftersom der er målt koncentrationer, der er højere end det biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav på 5 ud af 6 datoer. Det skal tilføjes, at risikobetragtningen ved Grindsted Engsø er baseret på en sammenligning med biotilgængelighedskorrigerede miljøkvalitetskrav og metalanalyser indsamlet på andre tidspunkter. Der foreligger desværre kun én måling af DOC og kalcium på lokaliteten. På samme dato blev pH målt til 6,57, hvorfor denne kombination er anvendt i alle modelberegninger for lokaliteten. Der er indsamlet syv pH målinger på lokaliteten i 2016, som dækker et spænd på 6,35-7,2 med et gennemsnit på 6,74, hvorfor den anvendte værdi på 6,57 i M-BAT modellen ligger i den lave, dvs. den konservative (worst-case), ende af det målte spekter. Men selv den højeste pH-måling (laveste biotilgængelighed) er forbundet med en risiko i M-BAT beregningerne.

I Østerrenden er der også beregnet en risiko for zink ved den ene eksisterende måling. I Damhusåen er der én ud af seks zink målinger, der er beregnet til at udgøre en risiko ved at overstige det biotilgængelighedskorrigeret MKK.

**Tabel 13.** Data for kobber og zink indsamlet på tre lokaliteter samt med M-BAT modelberegnete biotilgængelighedskorrigeret vandkvalitetskrav. Risikobetragtningen ved Grindsted Engsø er baseret på en sammenligning med én biotilgængelighedskorrigeret PNEC-værdi og metalanalyser indsamlet på andre tidspunkter. På de to andre lokaliteter er alle data indsamlet samtidigt.

Lokalitet	Cu opløst µg/L	Zn opløst µg/L	pH	DOC	Ca	BioF	PNEC* Cu	Risiko-brøk	PNEC* Zn	Risiko-brøk
Østerrenden	3,3	41	9	5,8	75	0,34	9,66	0,34	31,96	1,28
Damhusåen	3	37	8	4,9	110	0,38	15,20	0,20	29,00	1,28
Grindsted Engsø, Tilløb	0,55	30	6,57	4,8	16	0,52	12,07	0,05	20,78	1,44
Grindsted Engsø, Tilløb	0,45	22	6,57	4,8	16	0,52	12,07	0,04	20,78	1,06
Grindsted Engsø, Tilløb	0,33	30	6,57	4,8	16	0,52	12,07	0,03	20,78	1,44
Grindsted Engsø, Tilløb	1,1	25	6,57	4,8	16	0,52	12,07	0,09	20,78	1,20
Grindsted Engsø, Tilløb	3,1	25	6,57	4,8	16	0,52	12,07	0,26	20,78	1,20

\* Ved PNEC forstås den biotilgængelighedskorrigeret PNEC modelleret af M-BAT ud fra oplysninger om de lokale forhold (pH, kalcium og DOM). Udgangspunktet i M-BAT modellen er et u-korrigeret vandkvalitetskrav (PNEC) på 10,9 µg Zn/L. En biotilgængelighedskorrigeret på 20,78 µg Zn/L er således fremkommet som  $10,9 \mu\text{g Zn/L} / \text{BioF} = 10,9 \mu\text{g Zn/L} / 0,52$ , hvor BioF er den lokale korrektionsfaktor for biotilgængelighed.

Da der foreligger relativt få datasæt (13 stk.), hvor alle parametre er undersøgt samtidigt, er der desuden foretaget en teoretisk worst-case undersøgelse for alle 19 vandløb. Her er de mest konservative (worst-case) inputdata i M-BAT modellen anvendt, uagtet at de er indsamlet på forskellige tidspunkter. Det giver et indblik i, hvilke spænd pH, DOC og kalcium kan forventes at dække i de enkelte vandløb og den tilhørende risiko i følgende lokale scenarier:

	<b>Max risiko</b>
Kalcium	Laveste måling
DOC	Laveste måling
pH	Laveste måling
Kobber	Højeste måling
Zink	Højeste måling

Ved denne worst-case baseret screening for potentiel risiko er det 5 lokaliteter ud af 19, hvor der er risikobrøker større end 1,0 og i alle på nær ét tilfælde kun ved den højeste zinkmåling i det lokale datasæt. Det skal dog understreges, at dette er gældende ved brug af modellens indbyggede EQS-værdi på 10,9 µg/L og ikke det gældende danske miljøkvalitetskrav på 7,8 µg/L. Forskellen af udkommet ved de to EQS-værdier fremgår af tabel 14 og 15.

Slutteligt er de ovenstående beregninger gentaget ved hjælp af et andet eksisterende simpelt og tilsvarende modelværktøj: Bio-met. Som det ses af data fra de tre lokaliteter, hvor der blev fundet risikobrøker større end 1 ved M-BAT modellen (tabel 14 og 15), resulterer risikovurdering i nogle tilfælde i en anelse højere og i andre en anelse lavere risiko (brøk) ved anvendelsen af bio-met frem for M-BAT modellen. I tilfældet Damhusåen er pH på 9,0 uden for de validerede grænseværdier i begge modeller, hvorved begge modeller formodes at tilpasse input data til den nærmeste validerede værdi, hvilket er 8,0 for M-BAT og 8,5 for bio-met. Dette burde alt andet lige lede til højere biotilgængelig metalconcentration i M-BAT og derved højere risiko, hvilket ikke er tilfældet. Det er derfor ikke umiddelbart til at forklare, hvorfor bio-met i tilfældene Damhusåen og Østerrenden finder lavere biotilgængelighedskorrigeret EQS (højere biotilgængelighed) og større risiko end M-BAT modellen (tabel 14).

Udkommet fra bio-met viste på samme måde som M-BAT, at der ingen risiko var for kobber og zink på alle andre end de i tabel 14 viste lokaliteter.

**Tabel 14.** Sammenligning af udkommet (biotilgængelighedskorrektion (BioF), biotilgængelighedskorrigeret EQS (10,9 µg/L) samt beregnet risiko) fra de to biotilgængelighedsmodeller, M-BAT og bio-met. Input data er fra de tre lokaliteter med de største beregnede risikobrøker for zink. RQ beregnes som anvist i Boks 1.

Zink	Opløst zink (mg/L)	M-BAT BioF	bio-met BioF	M-BAT PNEC*	bio-met PNEC*	M-BAT RQ	bio-met RQ
Grindsted Engsø	30	0,52	0,58	20,78	18,92	1,44	1,59
Grindsted Engsø	22	0,52	0,58	20,78	18,92	1,06	1,16
Grindsted Engsø	30	0,52	0,58	20,78	18,92	1,44	1,59
Grindsted Engsø	25	0,52	0,58	20,78	18,92	1,20	1,32
Grindsted Engsø	25	0,52	0,58	20,78	18,92	1,20	1,32
Damhusåen	37	0,38	0,29	29	37,87	1,28	0,98
Østerrenden	41	0,34	0,22	31,96	49,57	1,28	0,83

\*Ved PNEC forstås den biotilgængelighedskorrigerede PNEC modelleret af M-BAT ud fra oplysninger om de lokale forhold (pH, kalcium og DOM). Udgangspunktet i M-BAT modellen er et ukorrigeret vandkvalitetskrav (PNEC) på 10,9 µg Zn/L. En biotilgængelighedskorrigeret værdi på 20,78 µg Zn/L fra M-BAT er således fremkommet som  $10,9 \mu\text{g Zn/L} / \text{BioF} = 10,9 \mu\text{g Zn/L} / 0,52$ , hvor BioF er den lokale korrektionsfaktor for biotilgængelighed.

### 6.4.3 Sammenligning mellem beregnede modeleksponeringer og det danske miljøkvalitetskrav for ferskvand

Som nævnt ovenfor og illustreret i tabel 14 benytter de to modeller begge et generisk miljøkvalitetskrav (EQS) på 10,9 µg/L. Dette EQS bygger stort set på det samme datasæt som det, der ligger til grund for det danske vandkvalitetskrav (7,8 µg/L), der igen stammer fra EU's risikovurderingsrapport for zink (EU 2010). Forskellen skyldes kort fortalt, at der til modellernes EQS er brugt BLM betragtninger for at normalisere alle data i forhold til de fysisk-kemiske forhold i et engelsk reference vandløb.

Hvis man i stedet sammenligner de beregnede (biotilgængelige) metalkoncentrationer med det danske miljøkvalitetskrav på 7,8 µg/L, fås en lidt anden risikoprofil (tabel 15). Den overordnede konklusion er dog den samme, idet ændringen medfører at bio-met nu også finder en risiko på de to lokaliteter Damhusåen og Østerrenden, således at begge modeller finder en risiko i de samme vandløb (tabel 15). M-BAT modellen har beregnet biotilgængelige koncentrationer, der nu resulterer i en risiko karakteriseret ved den såkaldte risikobrøk (RQ = Risk Quotient) værdi på mere end 2 for tilløbet til Grindsted Engsø, Damhusåen på 1,78 og Østerrenden på 1,79. En risikobrøk på 2 indikerer, at den beregnede biotilgængelige koncentration er dobbelt så høj som miljøkvalitetskravet.

Derudover er der yderligere to lokaliteter med modellerede biotilgængelige zinkniveauer, hvor der er fundet koncentrationer, der er højere end det danske miljøkvalitetskrav (St. Vejde Å og ved Godthåb), og derfor har RQ på 1,24 og 1,12, mens Højen Å har en RQ på 0,98, hvilket netop er uden for det kritiske. Alt i alt betyder det, at der er fundet målinger i seks vandløb ud af nitten, hvor den biotilgængelige fraktion af zink befinder sig over eller stort set på det danske miljøkvalitetskrav, hvilket svarer til ca. 30 % af de vandløb, hvor der har været brugbare data.

Ingen af de ovennævnte risikoanalyser er baseret på årsgennemsnit, da der ikke foreligger samtidige data for alle fire parametre for ret mange indsamlingstidspunkter. Brugen af årsgennemsnit kan dog både trække i den ene og den anden retning i forhold til ovenstående konklusioner, eftersom indsamlingen af zink-data ikke har været målrettet hverken best- eller worst-case situationer.

**Tabel 15.** Beregnede risikobrøker (RQ) for de to biotilgængelighedsmodeller, M-BAT og bio-met, når det danske vandkvalitetskrav på 7,8 µg Zn/L anvendes. Kun data fra de tre lokaliteter med de største beregnede risikobrøker for zink er medtaget. BioF er en modeleret biotilgængelighedsfaktor, der beregnes på baggrund af lokale forhold (kalcium, pH og opløst organisk materiale). RQ beregnes som anvist i Boks 1.

Zink	Konc* mg/L	M-BAT	bio-met	M-BAT	bio-met	M-BAT	bio-met
	Målt	BioF	BioF	Konc.	Konc.	RQ	RQ
Grindsted Engsø	30	0,52	0,58	15,74	17,28	2,13	2,34
Grindsted Engsø	22	0,52	0,58	11,54	12,67	1,56	1,71
Grindsted Engsø	30	0,52	0,58	15,74	17,28	2,13	2,34
Grindsted Engsø	25	0,52	0,58	13,11	14,40	1,77	1,95
Grindsted Engsø	25	0,52	0,58	13,11	14,40	1,77	1,95
Damhusåen	37	0,38	0,29	13,91	10,65	1,88	1,44
Østerrenden	41	0,34	0,22	13,98	9,02	1,89	1,22

\* opløst zink

Ovenstående viser, at på de 19 danske lokaliteter, hvor der har været tilstrækkeligt med data (metal, pH, calcium og DOC) til at beregne de biotilgængelige kobber- og zinkkoncentrationer, er disse estimeret til at være højere end det danske miljøkvalitetskrav på 7,8 µg/l i fem vandløb, hvilket svarer til lige godt hvert fjerde vandløb (26%). For kobber var der ingen vandløb med biotilgængelige koncentrationer over miljøkvalitetskravet.

## 6.5 Sediment

Zink og kobber fra vandfasen vil for størstedelens vedkommende før eller siden bundfældes i sedimentet, uanset om dette er mere eller mindre biotilgængeligt i vandfasen. Metaller bundet til organiske og uorganiske ligander vil således også ende i vandløbenes eller søernes sediment, hvor de i større eller mindre grad vil være tilgængelige for sedimentlevende organismer.

Indeværende undersøgelse har ikke inddraget sedimentundersøgelser af zink og kobber, men en tidligere NOVANA-rapport (Boutrup et al. 2015) har opgjort målinger fra i alt 46 søer dækkende helholdsvis 35 kontrolsøer med forskellig grad af påvirkning fra forskellige kildetyper og 11 søer, der alle var påvirket med spildevand. Data viste en middel- og mediankoncentration for zink på 161 og 109 mg/kg TS fra 35 stationer monitoreret som en del af kontrolovervågningen i perioden 2009-2013 og 206 og 154 mg/kg TS fra 11 stationer målt i 2013 som en del af den operationelle overvågning. De samme data for kobber var henholdsvis 27 (middel) og 17 (median) i kontrolovervågningsprogrammet samt 26 (middel) og 20 (median) mg/kg TS i den operationelle overvågning.

Der foreligger ikke en fuldt tværnationalt anerkendt risikovurdering for kobber i EU regi. I stedet er der af EU udgivet en rapport (European Union Risk Assessment Report 2008) skrevet af kobberindustrien og kommenteret af medlemsstaterne. I denne er en PNEC-værdi for sediment foreslået til 87 mg/kg TS. Dette er over 90 % fraktilen af de koncentrationer, som er rapporteret (Boutrup et al 2015) for NOVANA data i vandløb og søer, hvorfor det umiddelbart kan konkluderes, at det ikke er sandsynligt, at kobber i Danmark generelt udgør en risiko for sedimentlevende organismer.

EU har i deres risikovurderingsrapport (EU 2010) for zink beregnet en PNEC værdi (sediment kvalitetskriterium eller EQS<sub>sediment</sub>) som en antropogent tilført<sup>2</sup> koncentration på 49 mg/kg TS. Der foreligger ikke viden om den naturlige danske baggrundskoncentration i ferskvandssedimenter, men som et skøn kan 10 % fraktilen fra NOVANA-målingerne anvendes. Disse var henholdsvis 46 og 75 mg/kg TS for kontrolovervågningsprogrammet og den operationelle overvågning. Som naturlig baggrundsværdi anvendes derfor 10% fraktilen fra den del af overvågningen, som ikke fokuserede på punktkilder, det vil sige 46 mg/kg TS. Middelværdierne for antropogent zink i de to måleprogrammer (kontrol- og operationelle overvågningsprogram) er derved på henholdsvis 115 og 160 mg/kg TS, hvilket er over EU's PNEC-værdi. En risiko kan derfor identificeres i, hvad EU karakterer som Tier 1 (første trin) af en risikovurderingsproces. En eventuel opfølgning vil være at inddrage biotilgængelighed i risikovurderingen. Dette kan gøres på den totale eller kun den

---

<sup>2</sup> Tilført koncentration = Den målte koncentration minus baggrundkoncentrationen

antropogene del af zink, eftersom det ikke er helt klart hvordan og hvilke anbefalinger, der gælder i forhold til at kombinere biotilgængelighed og naturlige baggrundskoncentrationer for sedimenter.

Biotilgængelighed er som allerede nævnt også en væsentlig faktor for sediment, eftersom metaller kan bindes til forskellige sedimentfraktioner. Her regnes svovl som en af de væsentligste, og der opereres derfor typisk med et begreb kaldet AVS, der dækker over ligevægtsbindinger af metaller til "Acid-Volatile Sulphide", herunder især FeS og MnS. Som opfølgning kan man evt. skønne, hvor stor en andel af den målte zinkkoncentration, der er tilgængelig. Hvis der ikke er målinger af AVS og SEM (Simultaneously Extracted Metal), anbefaler EU's risikovurderingsrapport at operere med en generel biotilgængelighedskorrektionsfaktor ( $BioF_{\text{sediment}}$ ) på 0,5 for zink forstået på den måde, at den biotilgængelige fraktion af zink i sedimentet er 50 % af den totale koncentration.

Dette giver for de danske målestationer en median- og middelkoncentrationerne for biotilgængeligt total zink på henholdsvis 54,5 og 77 (median) og 80,5 og 103 mg/kg TS, hvilket stadig er over EU's anbefalede sedimentkvalitetsmål (PNEC) på 49 mg/kg TS. Såfremt kun den antropogene andel inddrages er medianværdien for kontrolovervågningsprogrammet under de 49 mg/kg TS. Både medianværdien fra den operationelle overvågning samt begge midelværdier er over EU's PNEC på 49 mg/kg TS. Som skrevet er 0,5 en anbefalet generel worst-case baseret BioF. Hollandske feltundersøgelser viste beregnede BioF på mellem 0,08 og 0,58 på de syv lokaliteter, hvor der var tilstrækkeligt med AVS-målinger til at kunne beregne BioF. Gennemsnittet var 0,38. Bruges dette gennemsnit på de danske forhold, er de beregnede RQ-værdier for de to NOVANA-programmer henholdsvis 1,1 og 1,6.

Stort set de samme nøgletal og konklusioner kan drages for sø-sedimenter. Her viser tidligere NOVANA analyser (Boutrup et al 2015) fra to måleprogrammer (kontrolovervågning og operationel overvågning) med henholdsvis 56 og 63 målestationer, at middelkoncentrationerne for zink var 132 og 340 mg/kg TS henholdsvis en anelse mindre og større end for vandløbssedimenter. Da baggrundskoncentrationerne, estimeret fra 10 % fraktilerne, var lavere end for vandløbssedimenter, så er de antropogene koncentrationer 92 og 301 mg/kg TS. Med en BioF på 0,5 kan risikoen (RQ) af det biotilgængelige zink estimeres til 0,94 og 3,07. Hvis den biotilgængelighedskorrigerede risiko beregnes på baggrund af totalindholdet findes en risikobrøk større end 1 for midelværdierne i begge måleprogrammer.

Ovenstående beregninger er alle gennemsnitsbetragtninger delvist baseret på udenlandske undersøgelser af zinks biotilgængelighed og er inddraget for at belyse, om de tilførte zinkmængder i danske vandløb og søer kan tænkes at udgøre en risiko for sedimentlevende organismer i disse. Alt i alt tyder data på, at de relative høje zinkkoncentrationer, der måles i danske vandløb (opløst), naturligt nok ikke forsvinder men i et eller andet omfang omfordeles og ender i sedimenterne, hvor de potentielt kan udgøre en risiko for sedimentlevende organismer.

## 6.6 Opsummering og konklusioner

Det har længe været anerkendt, at vandkemiske parametre påvirker den biotilgængelige fraktion af metaller, idet kun de frie zink-ioner binder sig til de biologiske ligander og derved udøver en toksisk virkning. Koncentrationen af frie aktive metal-ioner i f.eks. vandfasen er styret af bindingsforhold uden

for organismen, hvor organiske- (f.eks. fulvus- og humussyre) og uorganiske (OH<sup>-</sup> og CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ligander fungerer som bindingssteder. Disse sammenhænge har derfor fundet anvendelse i biologiske modeller, kaldet BLM-modeller, der estimerer den biologiske fraktion af metaller som kobber og zink. To forsimplede BLM-modeller (M-BAT og bio-met) er anvendt til at estimere den biotilgængelige fraktion af målte opløste koncentrationer af kobber og zink i en række danske vandløb dækket af NOVANA-programmet. I modelberegningerne indgår data for kalcium, pH og DOC (opløst organisk kulstof), hvilket betyder, at det nødvendige datagrundlag kun forelå for 19 danske vandløb.

I de fleste vandløb er der fundet opløste metalkoncentrationer på et niveau væsentlig lavere end de beregnede lokal-specifikke og biotilgængelighedskorrigeret miljøkvalitetskrav. Således blev der i fem ud af nitten undersøgte danske vandløb fundet zinkkoncentrationer, der var højere end de danske miljøkvalitetskrav, når der vurderes på baggrund af den biotilgængelige zinkfraktion. Der er tale om punktmålinger, og der kan derfor ikke med sikkerhed konkluderes noget, hvad angår årsgennemsnit.

Sammenlignes fundne zinkkoncentrationer i sediment fra vandløb og søer målt i NOVANA-programmet med PNEC-værdien fundet i EU's risikovurderingsrapport for zink, tyder det på, at zinkniveauet i mere end halvdelen af prøverne kan udgøre en potentiel risiko for sedimentlevende organismer. Også selvom målingerne tilpasses til en forventet lokal reduktion i biotilgængelighed. Omvendt er der ikke noget, der tyder på, at koncentrationerne af kobber i sediment og vand udgør en risiko for vandmiljøet.



## 7 Konklusion

Zink og kobber er to af de hyppigst målte tungmetaller i danske ferskvandsreceptier. En lang række kilder kan være ophav til de fundne zink- og kobberkoncentrationer, herunder spildevand, regnbetingede overløb, afløb fra veje, atmosfærisk nedfald samt udsivning, dræn- og overfladeafløb fra marker. Størrelsen af de enkelte kilder er ikke hidtil opgjort og vil afhænge af en lang række lokale forhold. Om end dette ikke er tilstrækkeligt undersøgt i Danmark, må det formodes, at zink og kobber fra landbrugsjorder udgør en væsentlig kilde til kobber og zink i det danske vandmiljø. Nærværende undersøgelse viser, at langt den største kilde (80-90 %) til zink og kobber i de danske jorder stammer fra landbrug primært gennem tilførsel med svinegylle.

Zink måles i relativt høje koncentrationer i danske vandløb. Tidligere undersøgelser har således angivet, at omtrent 2/3 af undersøgte vandløb havde målte årsgennemsnit, der var højere end det gældende miljøkvalitetskrav. Ved denne vurdering var der taget højde for det naturlige baggrundsniveau. Den gældende bekendtgørelse giver som alternativ til korrektion for det naturlige baggrundsniveau mulighed at vurdere i forhold til den biotilgængelige koncentration. Der er ikke i de tidligere undersøgelser foretaget en vurdering baseret på indholdet af parametrene opløst organisk materiale, vandets hårdhed, pH eller andre fysiske-kemiske parametre, der påvirker metalers biotilgængelighed.

Nærværende undersøgelse har forsøgt at inkludere disse lokale tilpasninger af miljøkvalitetskravet og finder ved at inddrage lokal-specifikke biotilgængelighedskorrektioner, at der i cirka 25 % af de undersøgte vandløb er målt zinkkoncentrationer, som indikerer en risiko for vandlevende organismer. Der er kun tale om en indikation, idet undersøgelsen blandt andet delvist baserer sig på enkelte målinger og derved ikke er opgjort som årsgennemsnit, eftersom disse data ikke var tilgængelige for hovedparten af de undersøgte vandløb. For beregning af et sikkert årsgennemsnit, skal der samtidig være målt for alle de nødvendige modelparametre i 12 måneder. Det er ikke muligt at vurdere, hvorvidt årsgennemsnittet i de enkelte vandløb af zink og kobber vil ligge over eller under de data, der er anvendt i denne rapport.

Det relativt høje indhold af zink i ferskvand medfører generelt, at zink kan genfindes i sø- og vandløbssedimenter i koncentrationer, der i mere end 50 % af prøverne vurderes til at udgøre en potentiel risiko for sedimentlevende organismer, selv efter at generelle biotilgængelighedsbetragtninger er inddraget som anbefalet i EU's risikovurderingsrapport for zink. Omvendt er der ikke noget der tyder på, at koncentrationerne af kobber i sediment og vand udgør en risiko for vandmiljøet.

En række forhold gør dog, at ovenstående konklusioner skal tages med et vist forbehold. Det har således ikke været muligt at vurdere, hvorvidt de målestationer, hvor der foreligger et fuldt datasæt til at kunne inddrage biotilgængelighedstilpasninger af miljøkvalitetskravet, repræsenterer den gennemsnitlige situation i Danmark. Noget tyder på det modsatte, eftersom de opløste zinkkoncentrationer i de anvendte 19 vandløb ligger cirka 30 % under niveauet fundet i det noget større NOVANA datasæt dækkende 58 målestationer. Der har således i indeværende undersøgelse kun indgået et relativt lille

antal NOVANA-stationer, hvor alle fornødne parametre for biotilgængelighedstilpasninger af miljøkvalitetskravet hidtil har været målt, i.e. opløst zink, DOC, kalcium og pH. Disse er dog inddraget i det reviderede program, som træder i kraft fra 2017.

Blandt de stationer med de fornødne data er disse til tider ikke målt på samme dag, hvorfor den præcise biotilgængelighed ikke kan beregnes, da det er påvist, at alle relevante parametre fluktuerer markant lokalt over året. Dette vil dog også forbedres i det reviderede NOVANA program fra 2017, hvor der samtidigt vil blive målt for alle de fornødne parametre. Derudover er det for indeværende vanskeligt at vurdere zinks risikoprofil baseret på et årsgennemsnit af målinger, da der ikke er målt zink – og slet ikke DOC og kalcium – hver måned i året. Ofte maksimalt halvdelen af året og de fleste tilfælde færre gange.

Betragtningerne om sediment er baseret på generelle og ikke steds-specifikke betragtninger om biotilgængelighed. Og hvor det for vand formodes at blive langt mere optimalt at beregne de biotilgængelige fraktioner af zink og kobber i det reviderede NOVANA program fra 2017, så vil det ikke være muligt med sedimenter, hvorfor specifikke sedimentundersøgelser vil være nødvendige, hvis dette skal belyses nærmere.

Moniteringsdata fra landbrugsjorder har vist, at koncentrationen af kobber og især zink har været stigende de sidste to årtier som følge af en øget tilførsel. En fortsættelse af den nuværende landbrugspraksis i.f.t. brugen af zink som fodertilskud og veterinært lægemiddel peger på sandsynligheden for en fortsat øget ophobning af zink i en række danske landbrugsjorde med tilhørende øget risiko for udvaskning til vand og sediment som følge, hvorfor en fortsat opfølgning på konklusionerne i denne rapport kan være nyttig. Det kommende forbud gældende fra år 2022 mod brugen af medicinsk zink vil samlet set reducere tilførslen fra svinebrug med ca. en tredjedel. Flere konkrete undersøgelser og feltstudier i Danmark vil dog være gavnlige for en kvalificering af de hovedsageligt teoretiske betragtninger i denne rapport. En kort beskrivelse af et forslag til en sådant opfølgende undersøgelse kan findes i appendiks A.

## 8 Referencer

Bak, J.L., Jensen, J. & Larsen, M.M. 2015. Belysning af kobber- og zinkindholdet i jord. Indhold og udvikling i kvadratnettet og måling på udvalgte brugstyper. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 72 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 159.

Bergbäck B, m.fl. 2001. Urban metal flows – A case study of Stockholm. *Water, Air, and Soil Pollution* 1: 3–24.

Boutrup, S., Holm, A.G., Bjerring, R., Johansson, L.S., Strand, J., Thorling, L., Brusch, W., Ernstsen, V., Ellermann, T. & Bossi, R. 2015. Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 242 s. - Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 142

By- og Landskabsstyrelsen. 2010. Forurenende stoffer fra overløbsbygværker fra fælleskloakerede områder. Karl Richard Jørgensen (COWI A/S) m.fl.

Councell TB, m.fl. 2004. Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4206-4214

De Vries, W, Römkens, PFAM, Voogd, JCH. 2004. Prediction of the long term accumulation and leaching of zinc in Dutch agricultural soils: a risk assessment study. Alterra-Document 1030. Alterra, Wageningen, The Netherlands.

DHI 2013. Miljø- og sundhedsskadelige stoffer i drænvand fra kunstgræsbaner. Lynettefællesskabet. Rapport. November 2013.

DHI 2014. Bioavailability modelling of three metals in Danish freshwater systems. Rapport for Naturstyrelsen, 28 pp.

EU 2010. European Union. Risk Assessment Report. EUR 24587 EN – 2010. ISBN 978-92-79-17540-4. doi:10.2788/40041

EU Kommissionen 2011. Guidance Document No 27, Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Technical Report - 2011 – 055.

European Union Risk Assessment Report 2008. Voluntary Risk assessment of COPPER, COPPER II SULPHATE PENTAHYDRATE, COPPER(I)OXIDE, COPPER(II)OXIDE, DICOPPER CHLORIDE TRIHYDROXIDE.

Højenvang J. 2002. Udviklingen af alternative antifoulingmetoder til lystbåde. Miljøprojekt Nr. 692 2002. Miljøstyrelsen.

Jensen, J., Martin Mørk Larsen, Jesper Bak 2016. National monitoring study in Denmark finds increased and critical levels of copper and zinc in arable soils fertilized with pig slurry, *Environmental Pollution* 214: 334-340.

Jørgensen, M.J. 2015. Center for Miljøbeskyttelse, Københavns Kommune. 2015. LAR og grundvand. Påvirkning af grundvandet ved nedsivning af regnvand. Præsentation ved Envina Natur og Miljø konference 19. maj 2015.

Lassen, C.; Drivsholm, T.; Hansen, E.; Rasmussen, B. og K. Christiansen 1996. Massestrømsanalyse for kobber. Miljøprojekt nr. 323, 1996 fra Miljøstyrelsen.

Madsen T m.fl. 1998. Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt 384. Miljøstyrelsen.

Miljø- og Fødevarerministeriet, 2016. BEK nr 439 af 19/05/2016 Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand.

Naturstyrelsen 2011. Nøgletal for miljøfarlige stoffer i spildevand fra rensesanlæg – på baggrund af data fra det nationale overvågningsprogram for punktkilder 1998-2009.

Naturstyrelsen 2014. Opdatering af nøgletal for miljøfarlige forurenende stoffer i spildevand fra rensesanlæg - på baggrund af data fra det nationale overvågningsprogram for punktkilder 1998-2012.

Netherlands National Water Board 2008. Leaching of heavy metals from farmland and uncultivated land, pp1-6 / Bonten m.fl. 2008. Contribution of Heavy Metal Leaching from Agricultural Soils to Surface Water Loads Environmental Forensics, 9:252-257, 2008.

Pedersen, L.F., m.fl. 2004. Undersøgelse af biologiske halveringstider, sedimentation og omdannelse af hjælpestoffer og medicin i dam- og havbrug, samt parameterfastsættelse og verifikation af udviklet dambrugsmodel. Danmarks Fiskeriundersøgelser. - DFU-rapport 135-04: 127 s.

Petersen, M.F. et al 2013. Afstrømning fra tagflader og befæstede arealer – Vurdering af forureningsrisici for grundvandet. Miljøministeriet. Naturstyrelsen, pp 1-77.

Rand P. m.fl. 2008. Kobberforbrug og kobbertab ved danske havbrug, Dansk Akvakultur Rapport 31-10-2008.

Sørensen P, Jensen J, Scott-Fordsmand JJ, Christensen BT 2011. Ecotoxicological evaluation of As, Cd, Cr, Pb, Hg And Ni applied with fertilisers in Denmark. Report No. 111, October 2011. Aarhus University.

Thodsen, H., Windolf, J., Rasmussen, J., Bøgestrand, J., Larsen, S.E., Tornbjerg, H., Ovesen, N.B., Kjeldgaard, A. & Wiberg-Larsen, P. 2016. Vandløb 2015. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 68 s. – Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 206.

Vos JH, Janssen MPM 2008. EU-wide control measures to reduce pollution from WFD relevant substances. Copper and zinc in the Netherlands. RIVM Report 607633002/2008.

Wca 2014. Technical guidance to implement bioavailability-based environmental quality standards for metals.

Østergaard, L.F., Knudsen, T., Friis-Wandall, S. & Petersen, J. (2009) Analyse af udvalgte gødninger forhandlet i Danmark. I: Petersen, J., Østergaard, L.F. & Christensen, B.T. (red.) Miljøbelastende urenheder i handelsgødning. Aarhus Universitet, Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, DJF-rapport Markbrug nr. 144, p. 51-76.

## APPENDIX A

### Kort beskrivelse af en eventuelt opfølgende undersøgelse

I lyset af resultaterne og konklusionerne fundet i denne undersøgelse vurderes det, at vidensgrundlaget bør udbygges for med større sikkerhed at kunne belyse de miljømæssige konsekvenser af zink i danske vandløb og søer, herunder landbrugets betydning som kilde. En sådan undersøgelse bør fokusere på følgende to hovedelementer:

1. Betydningen af biotilgængelighed baseret på det reviderede NOVANA program, idet dette siden igangsættelsen af indeværende studie er udbygget til at indeholde målinger af kalcium, DOM og pH for langt flere vandløb.
2. Betydningen af landbrugets anvendelse af zink i medicin og fodertilskud for de fundne zinkkoncentrationer belyst ved beregning/modelberegning på større skala.

I lyset af ovenstående bør en undersøgelse indeholde nedenstående hovedelementer:

Det reviderede program, som træder i kraft fra 2017, indeholder alle fornødne parametre for biotilgængelighedstilpasninger af vandkvalitetskravet, dvs. opløst zink, DOC, kalcium og pH. Indeværende biotilgængelighedsanalyser kan derfor udbredes til et langt større antal vandløb. Som det fremgår af rapporten her, er der en tendens til, at de vandløb, som indgår i rapportens analyser, indeholder lavere zinkkoncentrationer end gennemsnittet for NOVANA vandløb. Hvorvidt det også betyder, at miljørisikoen i de ikke-undersøgte vandløb er tilsvarende større, er det ikke muligt at udtale sig om på det foreliggende grundlag. Det kræver netop en nærmere undersøgelse af de lokal-specifikke forhold. En øvelse, som vil være mulig med data fra det reviderede program.

Det anbefales ved en eventuel kommende undersøgelse at kortlægge, om der kan observeres en sammenhæng mellem de målte koncentrationer i vand og sediment.

Slutteligt anbefales det at belyse landbrugets rolle i forhold til de fundne zinkkoncentrationer ved (større) oplandsanalyser på større (~ 100 km<sup>2</sup>) oplande baseret på registerbaseret data. Hertil vil f.eks. oplandsmodelplatformen SWAT være et egnet redskab kombineret med udvaskningsmodeller (IDMM/PWC). Det anbefales at lave sammenligninger af en række oplandsstudier dækkende forskellige landbrugs-, jordbunds- og vandløbstyper., hvor resultaterne fra modelberegningerne valideres/kalibreres ved hjælp af målrettede analyser i felten.

## ZINK OG KOBBER I VANDMILJØET

Kilder, forekomst og den miljømæssige betydning

Projektet viser, at svinegylle formodentlig udgør en væsentlig kilde til zink og kobber i det danske ferskvandsmiljø. Ved at inddrage lokal-specifikke biotilgængelighedskorrekationer, som bygger på tilstedeværelsen af calcium, opløst organisk stof samt pH er det vist, at der i cirka 25 % af de undersøgte vandløb er målt biotilgængelige zink-koncentrationer, som overskrider det gældende miljøkvalitetskrav og derved indikerer en risiko for vandlevende organismer.

ISBN: 978-87-7156-313-9

ISSN: 2244-9981