

Belastning af danske havne med antibegroningsmidler - modelberegninger af koncentrationer i vand og sedimenter

Kim Gustavson, Flemming Møhlenberg og Anders Erichsen
DHI - Institut for Vand og Miljø

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	6
SUMMARY AND CONCLUSIONS	7
1 BAGGRUND	8
2 ANVENDELSE AF MODELLER	9
2.1 SKÆBNEMODELLER	9
2.2 LIGEVÆGTSMODEL MAM-PEC	9
2.2.1 <i>Modellens beregningstrin</i>	10
2.2.1.1 Emission af aktivstoffer	10
2.2.1.2 Adsorption af aktivstoffer til partikler	10
2.2.1.3 Fordampning af aktivstoffer	11
2.2.1.4 Nedbrydning af organiske aktivstoffer	11
2.2.1.5 Udveksling af aktivstoffer mellem havnen og den åbne rand	12
2.3 MODELSCENARIER	13
2.3.1 <i>Modelscenarier for lystbådehavne</i>	14
2.3.2 <i>Modelscenarier for trafikhavn ved Langelinie i Københavns Havn.</i>	15
3 RESULTATER OG DISKUSSION	17
3.1 MODELBEREGNINGER OVER TIDLIGERE, NUVÆRENDE OG FREMTIDIGE BELASTNING AF EN LYSTBÅDEHAVN.	17
3.2 MODELBEREGNINGER FOR EGÅ MARINA, SØNDERBORG LYSTBÅDEHAVN OG SVANEMØLLEN LYSTBÅDEHAVN.	18
3.3 MODELRESULTATER FOR TRAFIKHAVN VED LANGELINIE	19
4 SAMMENFATNING	22
REFERENCER	23

Forord

Denne rapport er udarbejdet i forbindelse med Miljøstyrelsens handlingsplan om antibegroningsmidler i 2001.

Målet med projektet er at eksemplificere anvendeligheden af modeller som værktøj til vurdering af den nuværende og fremtidige belastning af danske havne med antibegroningsmidler.

I det aktuelle projekt er MAM-PEC modellen (Hattum et al 1999) brugt som et eksempel på en model der kan anvendes til vurdering af nuværende og fremtidige belastning af danske havne. Den aktuelle model er en ligevægtsmodel, som relativt detaljeret beskriver processer til beregning af stoffernes skæbne. Derimod sker beregning af stoffernes fysiske fordeling og spredning ved meget simple beregningstrin. Tilsvarende modificeret modeltyper kan relativt let og hurtigt opstilles.

Tak til

Christian A. Jensen Århus Amt, Tom Knudsen Sønderjyllands Amt, Jan Burgdorf Nielsen Miljøkontrollen for data og oplysninger om de enkelte havne.

Sammenfatning og konklusioner

Med udgangspunkt i en eksisterende matematisk model er belastningen af lystbådehavne og en trafikhavn med TBT, kobber, Irgarol og Sea-Nine estimeret. Den opstillede model estimerer koncentrationer i vand og på partikler i vandfasen. De koncentrationer af TBT og kobber, som modellen beregner, er i god overensstemmelse med koncentrationer, der er fundet i vand og overfladesedimenter i tilsvarende havne.

Modelberegningerne viser, at belastningen af havne med kobber i dag generelt er stor, og substitutionen af TBT-baseret maling med kobberbaseret bundmaling generelt ikke løser problemerne med belastede havnesedimenter. I de beregnede scenarier overstiger koncentrationen af kobber de hidtil anvendte grænseværdier for havnesedimenter, som ønskes klappet.

I projektet er der anvendt en nyudviklet matematisk model til beskrivelse af koncentrationer af aktivstoffer fra skibsbundmaling i lystbådehavne og en trafikhavn. Til beregningerne er der antaget en række forhold, herunder havnenes geometri, antal både/skibe i havnene, hvor stor del af bådene, der anvender bundmaling med forskellige aktivstoffer, og hvor hurtigt aktivstofferne frigives fra malingen og nedbrydes. Endvidere er det antaget, at udskiftning af vandet i havnene primært sker via tidevandet samt dispersion drevet af strømningshastigheden udenfor havnene. De mest kritiske antagelser vedrører frigivelsehastigheder af stofferne fra skibene. De anvendte rater er dog i overensstemmelse med værdier godkendt af sammenslutningen af europæiske malingproducenter og repræsenterer derfor med stor sikkerhed ikke overestimerer.

Den anvendte model bygger på ligevægte og det er derfor ikke muligt at beregne, hvor hurtigt der vil ske ændringer i sedimenternes koncentrationer efter, der indføres nye malingstyper og aktivstoffer. Dette vil kræve en mere avanceret modeltilgang. I stedet er der gennemført modelscenarier repræsenterende år 1990 (hvor alle lystbåde formodes at være behandlet med tinholdig maling) og år 2000, hvor forbudet mod anvendelse af TBT på lystbåde mindre end 25 meter havde været i kraft i 10 år, og andre aktivstoffer har erstattet TBT.

Modelberegninger kan være et nyttigt værktøj i planlægningen og vurdering af havnens drift, herunder identificere hvilke havnetyper, hvor der vil opbygges problematiske koncentrationer i havneslammet så behovet for klapning, deponering eller rensning kan fastlægges. De gennemførte beregninger i dette projekt er kun af generel karakter og en konkret vurdering af de enkelte havne kan falde anderledes ud pga. af lokale forhold. I konkrete tilfælde bør modelberegninger optimeres med realistiske værdier for vandudveksling indenfor havnene samt mellem havnene og deres ydre rand, men også mere præcise tal for havnenes saltholdighed, tidevand, strømhastighed, sedimenttransport, sedimentation vil forbedre modelestimaterne.

Summary and conclusions

On the basis of an existing mathematical model the load of TBT, copper, Irgarol and Sea-nine on marinas and a commercial harbour was estimated. The model estimated concentrations in water and in particles in the water phase. The concentrations of TBT and copper calculated by the model were in accordance with the concentrations found in water and surface sediments in corresponding harbours.

Model calculations showed that the load of copper on harbours was generally heavy, and that the substitution of TBT-based paint with copper-based bottom paint could not solve the problems with polluted harbour sediments. In the calculated scenarios the concentration of copper exceeded the hitherto applied limit values for harbour sediments to be dredged.

In the project a newly developed mathematical model was used for the description of the concentration of active substances from bottom paint for ships in marinas and a commercial harbour. A number of conditions were assumed prior to the calculations, including the geometry of the harbours, the number of boats/ships in the harbours, the number of vessels using bottom paint with different active substances, and the speed at which the active substances were released from the paint and degraded. Moreover, it was assumed that the exchange of the water in the harbours primarily took place via the tide and the dispersion driven by the current velocity outside the harbours. The most critical assumptions pertained to the rate of release of the substances from the ships. However, the used rates are in accordance with the values accepted by the organization of European paint producers and are not likely to be overestimated.

The applied model was based on balances and therefore it was not possible to calculate how quickly changes will occur in the sediment concentrations after the introduction of new types of paint and active substances. Such a calculation will require a more advanced model access. Instead model scenarios were carried out for the year 1990 (when all pleasure boats were supposed to be painted with stanniferous paint) and for the year 2000 when the prohibition of the use of TBT on pleasure boats less than 25 metres had been in force for 10 years, and when other substances had replaced TBT.

Model calculations may be a useful tool during planning and estimation of the operation of harbours, including the identification of the types of harbours where problematic concentrations in the sludge may be generated. In this manner the necessity for dredging, depositing or cleaning can be established. The calculations carried out during this project are of a general nature, and a specific assessment of each individual harbour may turn out differently owing to regional conditions. In specific cases the model calculations should be optimized with realistic values for water exchange inside the harbours and between the harbours and their outer edge, and also more precise figures for the salinity in the harbours, tide, current velocity, sediment transport and sedimentation would improve the model estimates.

1 Baggrund

Mange danske havne er i dag belastet med antibegroningsmidler i en sådan grad, at klapning af havneslam er miljømæssigt problematisk. Havnene har i dag problemet inde på livet, fordi myndighederne ikke tillader klapning af stærkt belastede sedimenter. Havnene og tildels også de offentlige myndigheder har derfor et håndteringsproblem. Hvor stort problemet vil blive i fremtiden afhænger af mange forhold bl.a. forbruget af antibegroningsmidler, hvilke antibegroningsmidler som anvendes, hvor meget havnen skal oprensnes og uddybes m.m.. Et væsentlig punkt er havnemyndighedernes planlægning og drift af havnen, herunder afsætningen af ressourcer til deponering eller rensning af sedimenter.

Ideen i dette projekt er at eksemplificere, at modelberegninger kan anvendes som et værktøj i forudsigelse af fremtidige belastning med antibegroningsmidler i havne.

Projektet kan bidrage til forbedret planlægning af havnenes fremtidige drift, herunder identificere hvilke havnetyper hvor der vil opbygges problematiske koncentrationer i havneslammet osv.

Med udgangspunkt i en tilpasning af en eksisterende matematisk model er den fremtidige belastning af forskellige typer danske havne beregnet. Belastning i projektet er bl.a. opgjort som den koncentration, der opbygges i vand hhv. sedimenter/havneslam under ligevægtsforhold.

Modellen kan udfra tætheden af skibe, hvilke antibegroningsmidler som er anvendt, de enkelte aktivstoffers fysiske og kemiske egenskaber, nedbrydning og affinitet for partikler, partikkelkoncentration i vandet, strømhastigheder, vandudvekslingen m.m. estimere koncentrationer af antibegroningsmidler i vand og sedimenter.

En lang række aktivstoffer anvendes i antibegroningsmidler på skibe for at nedsætte begroningen med alger, rurer og andre organismer. Afhængig af skibets størrelse og hastighed er mellem 50-80% af den totale modstand forårsaget af modstanden mellem vandet og skibes overflade. Begroning kan øge denne modstand mellem 10-30%, hvorved hastighed reduceres og øger brændselsforbrug.

I danske havne er de aktivstoffer, som forekommer primært kobber, tributyltin, Irgarol, Diuron, Sea-nine og Zink-pyrithion. Der findes ingen opgørelse over, hvad skibene er malet med de enkelte år, og det aktuelle forbrug er et skøn. Hvad skibene er malet med afhænger desuden meget af oprindelseslandet, pga. forskellige regler og traditioner. TBT og Sea-Nine anvendes kun på større danske skibe. TBT er ikke tilladt på skibe som er mindre end 25 meter, og Sea-Nine anvendes ikke i malinger, der anvendes til lystbåde. Lystbåde behandles i dag primært med maling indeholdende kobber, i kombination med Irgarol, Diuron eller Zink-pyrithion.

2 Anvendelse af modeller

2.1 Skæbnemodeller

Der er gennem det seneste 10-år udviklet og publiceret en række skæbnemodeller for forskellige kemiske stoffer fra simple ligevægtsmodeller anvendt til screeningsundersøgelser (Cowan et al. 1995) til komplekse dynamiske modeller med en hydrodynamisk overbygning (f.eks. Trapp & Matthies 1997). Modellerne varierer i deres krav til brugeren, om de er stedsspecifikke, deres behandling af det fysiske miljø og transport/blandingsprocesser (1,2 eller 3-dimensionale), antal medier, der indgår (fx vand, sediment, biota), om de tager hensyn til effekt af salinitet, temperatur og pH på fordeling, speciering og nedbrydning, og om modellerne er dynamiske eller er baseret på ligevægte.

2.2 Ligevegtsmodel MAM-PEC

I dette projekt er modelberegningerne foretaget med udgangspunkt i modellen MAM-PEC (Hattum et al. 1999), som er skræddersyet til beregning af koncentrationer af aktivstoffer anvendt i skibsbundmaling i vand, suspenderet stof og sediment i forskellige typer af havne. MAM-PEC er udviklet ved Vrije University and Delft Hydraulics og valideret i bl.a. EU-projekter, hvor DHI har deltaget.

Modellen er en simpel steady-state model, der er let at opstille og tilpasse til det ønskede miljø. I modellen beregnes emissionen af kendte aktivstoffer (kobber, tributyltin, Irgarol, Diuron, Sea-nine og Zink-pyrithion) udfra antal og størrelse af skibe, som ligger fast eller bevæger sig ind/ud i havnen.

I modellen fjernes aktivstofferne fra havnens vandfase ved:

- adsorption til partikler (styret af partikelkoncentration, andel af kulstof i partikelfractionen og aktivstofferne fordelingskoefficienter K_d , K_{ow} og K_{oc}).
- fordampning (beregnet fra stoffernes damptryk, Henrys konstant, temperaturen i havnen)
- nedbrydning (fotolyse, hydrolyse, biologisk nedbrydning)
- transport og dispersion (se nedenfor).

Aktivstofferne tilføres sedimentet ved sedimentation af partikler. I praksis er koncentrationen i sedimentets øvre lag lig med koncentrationen i suspenderet stof.

Aktivstofferne fjernes fra sedimentet ved biotisk og abiotisk nedbrydning.

For kobber beregnes endvidere en række opløste tilstandsformer (specier) udfra vandets saltholdighed og pH.

2.2.1 Modellens beregningstrin

I det følgende gennemgås de forskellige beregningsoperationer, som er grundlaget i den anvendte model.

2.2.1.1 Emission af aktivstoffer

De biologisk aktive stoffer frigives løbende fra skibes maling for at forhindre begroning. Hvor stor frigivelsesraten er afhænger af en lang række faktorer, herunder malingstype (matrix, selvpolerende m.m.), alder (typisk er frigivelse betydelig større lige efter påførsel af maling), temperatur m.m. Langt de fleste værdier er opnået i standardiserede forhold. Disse testværdier er kritiseret for at være urealistiske, fordi der ikke tages højde for skibes hastighed, samt at flere stoffer er vanskelige at bestemme i kemiske analyser. De publicerede rater for frigivelse kan derfor være behæftet med fejl.

I den nyere litteratur kan man finde meget forskellige frigivelsesrater for de enkelte stoffer. For TBT er angivet frigivelsesrater mellem 0,1 og 6,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$ (Stronkhost et al. 1996, Johnson & Luttik 1996, Williamson & Jacobson 1996), for Irgarol mellem 2-16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$, (Ciba 1995, Scarlett et al. 1997) og for Sea-Nine er 2,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$ (Madsen et al. 1999). Generelt er frigivelsen for kobber betydelig større end for de øvrige stoffer med publicerede rater mellem 1-101 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$ (Matthiesen & Reed 1997, Hare 1993, Lindgren et al. 1998, Berg 1995).

I modelkørslerne er der anvendt "default" værdierne i MAM-PEC modellen, se Tabel 2.1. Disse værdier er "godkendt" af CEPE (European Paint Makers Association) og må betragtes som et konservativt, men realistisk skøn for frigivelseshastigheder.

Tabel 2.1. Frigivelsesrater af aktivstoffer fra skibe behandlet med bundmaling.

Aktivstof	Frigivelsesrate
	$\mu\text{g cm}^2 \text{ d}^{-1}$
Kobber	50
Tributyltin	4
Irgarol	2,5
Seanine	2,5
Zink-pyrithion	2,5

2.2.1.2 Adsorption af aktivstoffer til partikler

Fordeling af aktivstoffer mellem en opløst og partikelbundet fraktion beregnes ud fra fordelingskoefficienter. MAM-PEC tager hensyn til 2 forskellige partikelfraktioner, nemlig total suspenderet materiale og partikulært organisk materiale (bestemt ved kulstof). Bindingen af organiske aktivstoffer sker udelukkende til den organiske partikelfraktion, mens indholdet af den ikke-organiske fraktion virker "fortyndende" på den samlede koncentration i det suspenderede materiale og i sedimentet. For kobber sker der også en binding til uorganiske partikler. Den samlede koncentration af aktivstof i vandet C_t beskrives ved:

$$C_t = (f_d + f_{poc}) * C_p,$$

hvor f_d og f_{poc} er den opløste og partikelbundne fraktion, henholdsvis. Fraktionerne er defineret ved:

$$f_d = \phi / (\phi + P * C_{poc})$$

$$f_{poc} = 1 - f_d,$$

hvor ϕ er porøsiteten i vandet (=1)

P er fordelingskoefficienten mellem partikulært organisk stof og vand

C_{poc} er koncentrationen af partikulært organisk stof i vandet.

Koncentrationen af aktivstof i det suspenderede materiale (og på sedimentoverfladen) beregnes som:

$$C_{ss} = f_{poc} * C_{poc} / ss,$$

hvor ss er koncentrationen af total suspenderet stof i vandet.

I MAM-PEC beregnes fordelingskonstanterne for organiske aktivstoffer ud fra kendte værdier for Kow og temperatur og pH. For kobber anvendes Kd.

Fordelingen mellem en opløst og partikulær fraktion vil ud over fordelingskonstanterne afhænge af koncentrationen af partikler (målt som mg l⁻¹) og koncentrationen af partikulært organisk kulstof. Disse værdier er kun undtagelsesvis målt i havnene og der er derfor antaget følgende værdier for lystbådehavne: 10 mg totalt suspenderet stof, samt 1 mg organisk kulstof per liter. For Københavns Havn blev der i forbindelse med et projekt gennemført i 1986 foretaget en række målinger, bl.a. ved Langelinie under varierende strømforhold og i forbindelse med passage af Oslofærgen. Værdierne varierede mellem: 35 – 3,5 mg totalt suspenderet stof per liter og 1,7 – 0,5 mg organisk kulstof per liter.

2.2.1.3 Fordampning af aktivstoffer

Fordampningsraten RV af de organiske aktivstoffer er afhængig af stoffets egenskaber (molvægt og damptryk), temperaturen og den gennemsnitlige dybde i havnen. MAM-PEC beskriver ikke explicit hvordan fordampningen beregnes, men i alle tilfælde er dette tab meget lavt sammenlignet med udveksling gennem havneåbningen.

2.2.1.4 Nedbrydning af organiske aktivstoffer

Nedbrydning af organiske aktivstoffer sker ved fotolyse, hydrolyse og ved biologisk nedbrydning. Ud over mangel på rater under standardiserede forhold vil den aktuelle fotolyse også afhænge af indstråling, omrøring og især lyssvækkelse gennem vandsøjlen. En korrekt beskrivelse af fotolysen vil kræve en fuld 3-dimensionel modellering. I erkendelse heraf er dette tab ikke medtaget i MAM-PEC. Hydrolyse og biologisk nedbrydning sker i modsætning til fotolysen gennem hele vandsøjlen samt i sedimentet (kun biologisk nedbrydning). Denne nedbrydning beskrives ved en 1.ordens proces, som er afhængig af temperaturen:

$$Dr_T = Dr_{20} * Tc^{(Ta-20)},$$

hvor Dr_T er nedbrydningsraten (hydrolyse, biologisk nedbrydning),

Dr_{20} er nedbrydningsraten ved 20 °C,

Tc er temperaturkoefficienten (= 1.07),

Ta er den aktuelle temperatur i havnen.

I MAM-PEC er anvendt nedbrydningskonstanter, som angivet i Tabel 2.2. Det er dog også muligt at ændre disse værdier.

Tabel 2.2. Anvendte nedbrydningskonstanter (ved. 20 °C) i PAM-PEC. De korresponderende halveringstider i dage er vist i parentes.

Nedbrydningsra- ter (Dr)	Kobber	Seanine	Irgarol	TBT	Zinkpyri- thion
Dr,BioWater	0	16.5 (0,04)	0.028 (24,6)	0.041 (16,8)	2.08 (0,33)
Dr,HydroWater	0	0.05 (13,8)	0	0	0.054 (12,8)
Dr,photoWater	0	0	0	0	8.3 (0,083)
Dr,BioSed	0	16.5 (0,04)	0.028 (24,6)	0.0014 (49,3)	7.9 (0,087)

2.2.1.5 Udveksling af aktivstoffer mellem havnen og den åbne rand

I havne kan udskiftningen af vand ske ved 4 forskellige mekanismer:

1. tidevand
2. dispersion drevet af vandstrøm udenfor havnemundingen
3. estuarin cirkulation drevet af forskelle i vandets densitet i havnen og udenfor
4. ved tilførsel af vand til havnen (fx udmunding af ferskvandsudløb i havnen)

Ad. 1. I Danmark varierer tidevandets amplitude mellem 1.5 m i Vadehavet og få cm ved Bornholm. I Kattegat, Bælthavet og Øresund kan man regne med en amplitude på ± 20 cm. I MAM-PEC beregnes vandudvekslingen per tidevandsperiode som

$$V_t = 2\eta A_h,$$

hvor V_t er tidevandsprismet,
 η er tidevandsamplituden og
 A_h er havnens areal.

Ad. 2. Vandstrøm vinkelret på havneåbningen giver anledning til udveksling af vand ved turbulens. Udvekslingen af vand øges med strømhastigheden og arealet af munden, men undertrykkes af tidevandsprismet i havnen. Udvekslingen kan approximeres ved:

$$V_h = f_1 A_a * u_0 / \pi * T - f_2 V_t \text{ (Hattum et al. 1999, hvor}$$

V_h er volumen, der udveksler per tidevandscyklus,
 A_a er mundingens areal, u_0 er strømhastigheden udenfor havnen,
 T er tidevandsperioden (12,4 timer),
 V_t er tidevandsprismet og
 f_1, f_2 er empiriske konstanter bestemt af havnenes geometri.

I alle modelscenarier er f_1 fastsat til 0.02 og f_2 0.15, henholdsvis. I tilfælde hvor den beregnede V_h bliver negativ antages V_h at være 0.

Ad. 3. Densitetsforskelle (især pga. forskellig saltholdighed) mellem vandet i havnen og udenfor vil øge udskiftningen af vandet i havnen. Ved en øgning i vandets densitet udenfor havnen skabes en estuarin cirkulation, hvorved tungt vand presses ind ved bunden og havnens lettere vand presses ud ved overfladen. Ved faldende saltholdighed udenfor havnen fås en modsat rettet cirkulation. I modsætning til de ovennævnte mekanismer virker den densitetsdrevne cirkulation på hele havnens volumen og kan være meget betydelig. I danske havne vil mekanismen især være af betydning i områder med betydelige horisontelle densitetsgradienter så som Store Bælt. I Øresund og den vestlige Østersø vil densitetsdreven cirkulation i havnene kun forekomme under specielle meteorologiske forhold (skønsmæssigt i mindre 5% af tiden). Vi har derfor set bort fra denne mekanisme. MAM-PEC tillader dog at beregne denne udveksling under gennemsnitsforhold.

Ad. 4 I nogle tilfælde tilføres havne ferskvand fra åudløb, renseanlæg, overfaldsbygværker eller der fjernes vand fra havne til kølevandsanlæg. Begge forhold vil påvirke udvekslingen over den åbne rand og reducere opholdstiden i havnen. Tilførsel af vand med anden densitet end havnens vil især påvirke den densitetsdrevne cirkulation. En eksakt beregning af denne udveksling vil dog kræve en detaljeret opsætning af en transport-dispersionsmodel for den enkelte havn. Dette er ikke muligt med MAM-PEC. I alle gennemførte simuleringer er der set bort fra til/fraførsler, som ikke sker gennem havneindløb.

2.3 Modelscenarier

I projektet er der gennemført en serie modelberegninger for Svanemøllen Lystbådehavn, Københavns Havn (havneafsnittet ved Langelinie hvor krydstogtskibe ligger til), Egå Lystbådehavn og Sønderborg Lystbådehavn. Havnene er udvalgt på baggrund af tilgængelige oplysninger om havnenes dimensioner, antal og størrelse af skibe, som er fastliggende eller som besøger havnen samt især adgang til publicerede undersøgelser over målinger af aktivstoffer fra bundmalinger i vand og sediment. Vigtige karakteristika for de enkelte havne er angivet i Tabel 3.

Tabel 2.3. Oversigt over havnenes karakteristika, der benyttes som inddata i modellen MAM-PEC.

Havn	Middeldybde	Areal af havn	Tidevand	Strømhastighed udenfor havn	Antal skibe (middelstørrelse)
	m	m ²	m	m s ⁻¹	Antal (længde)
Svanemølle	3,5	80000	0,15	0,15-0,30	600 (6m)
Egå	4	60000	0,30	0,15-0,30	400 (6m)
Sønderborg Lysbådehavn	4	60000	0,10	0,05-0,10	400 (6m)
Langelinie	10	1,8 mill	0,15	0,15	2 (125m)

I midten af 1990-erne blev det forbudt at anvende bundmaling indeholdende tributyltin til skibe mindre end 25 m og i 2005 bliver forbudet også gældende for skibe over denne længde. Med udfasningen af TBT har man substitueret dette aktivstof med kobber, samt ”nye” organiske stoffer så som Seanine, Irgarol og Zinkpyrithion. Der er således en betydelig dynamik i anvendelsen af og den potentielle miljøbelastning med skibsbundmalinger. Modellen MAM-PEC, som baseres på ligevægte, kan ikke opløse denne dynamik og heller ikke forudsige hvor hurtigt de eksisterende pøljer af TBT i havnenes sedimenter fjernes. Dette vil kræve mere komplicerede dynamiske modelværktøjer, som både kan modellere resuspensionshændelser og ”flytte” det partikelbundne tin ud af havnen og/eller ”begrave” det forurenede sediment ved stadig sedimentpålejring. I stedet kan der med MAM-PEC gennemføres modelscenarier, hvor man antager at alle både/skibe er behandlet med tinbaseret bundmaling (svarende til situationen i 1990), eller et af de øvrige produkter (2000 scenariet) samt at disse forhold har været gældende i flere år.

2.3.1 Modelscenarier for lystbådehavne

- År-1990-scenarie hvor det er antaget, at lystbådene er malet med TBT-baseret bundmaling. Der er i beregningerne antaget, at 80% af skibene er malet med TBT-holdig bundmaling.
- År-2000-scenariet hvor det er antaget, at TBT er erstattet af kobberbaseret bundmaling indeholdende biocidet Irgarol. Som i 1990-scenariet er der i dette scenarie antaget, at 80% af skibene er malet.
- År-2010-scenariet er et scenarie, hvor det er antaget, at kun halvdelen af bådene anvender biocidholdige bundmalinger.

Vandskiftet i lystbådehavne er beregnet ud fra størrelsen af tidevand og strømhastigheden udenfor havnene. I beregningerne er saltholdigheden sat til 20 promille, temperaturen til 15 °C, siltkoncentration til 10 mg/l og partikulært organisk kulstof til 1 mg/l.

2.3.2 Modelscenarier for trafikhavn ved Langelinie i Københavns Havn.

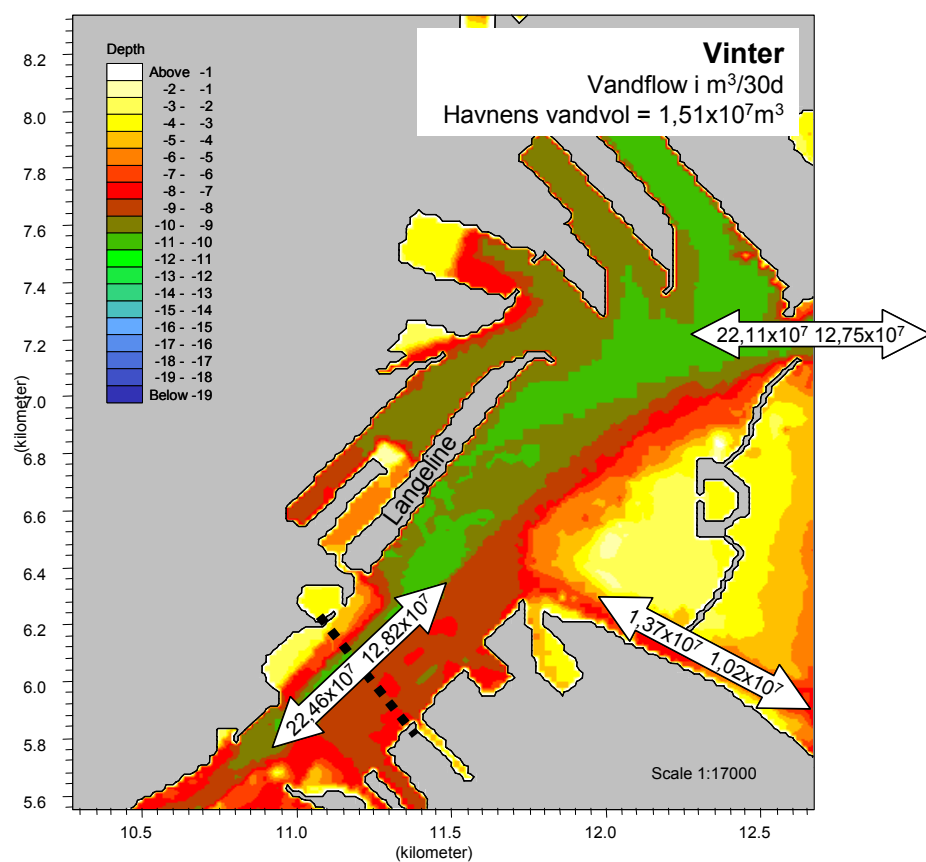
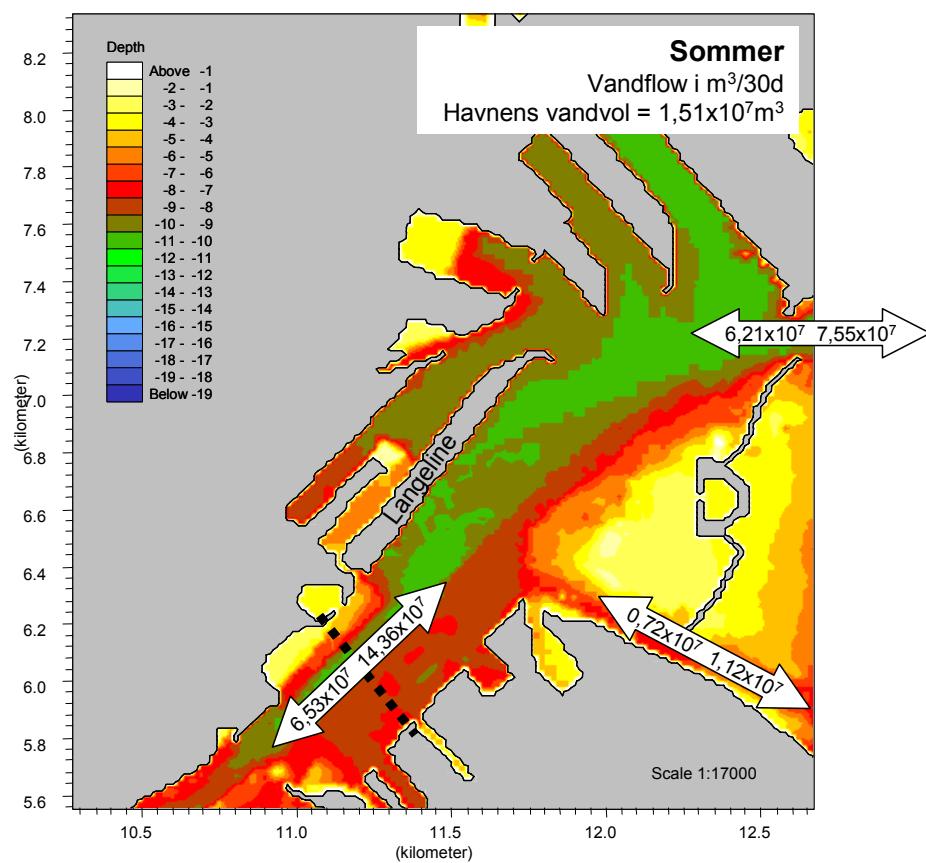
- År-2000-scenariet hvor det er antaget, at krydstogtskibene, (to daglige ankomster i sommermånederne) er malet med TBT-baseret bundmaling.
- År-2010-scenariet er et scenarie, hvor det er antaget, at bundmalingen på krydstogtskibene er kobberbaseret bundmaling indeholdende Sea-Nine.

Vandskiftet i havneafsnittet ved Langelinie er beregnet med en dynamisk transport-dispersionsmodel for København opsat af DHI og VKI for Miljøkontrollen, Københavns Kommune i 1998 og 1999. Modellen dækker en lille del af Køge Bugt, Københavns havn samt en mindre del af Øresund, hvor fokus er på selve havneløbet og de forskellige bassiner i havnen (Erichsen et al. 1999, Ellegaard et al. 1998).

Selve modelsystemet, Københavns Havn Model System (KHMS) er bygget op omkring DHI's 2-dimensionelle hydrauliske model MIKE 21HD (DHI-1998).

Modelberegningerne for Langelinie er foretaget for en typisk sommer- og vinter- situation med hhv. maksimal og minimal vandskifte i havnen. I figur 2.1 er angivet vandskiftet under en sommer og en vinter situation beregnet ved KHMS model.

I beregningerne for havneafsnittet ved Langelinie er saltholdigheden sat til 20 promille, temperatur til 15°C (sommer) og 0 °C (vinter). Siltkoncentrationer er i beregningerne sat til hhv. 35 og 3,5 mg/l og partikulært organiske kulstof til 1,7 og 0,5 mg/l. Koncentrationer af silt og partikulært kulstof anvendt i beregningerne er gennemsnitsværdier i havneafsnittet ved Langline med og uden ophvirvling af sediment forårsaget af skibsskruer (Drabæk et al. 1987, samt oplysninger fra København Kommune 2001).

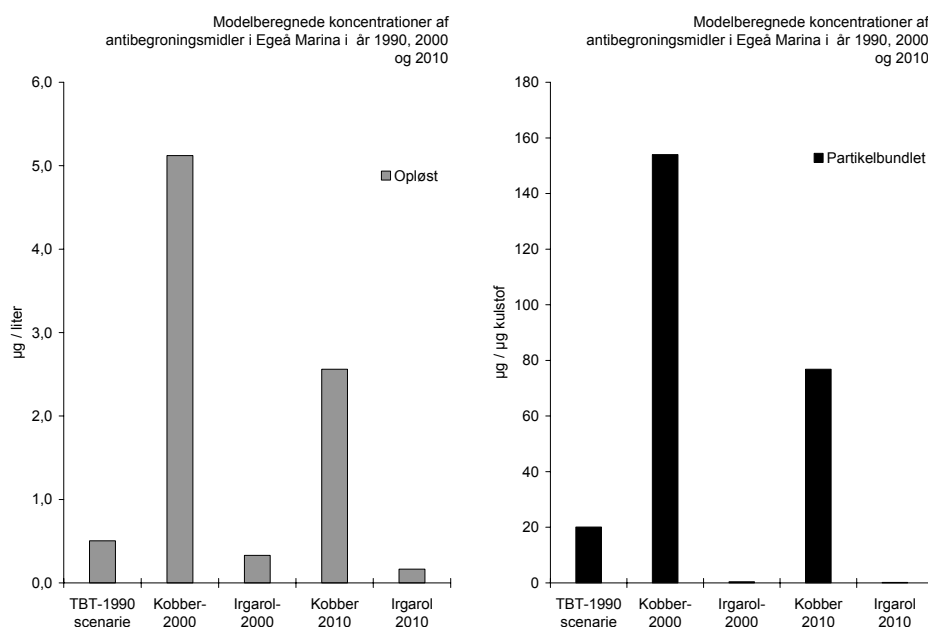


Figur 2.1. Vandskiftet i havneafsnittet ved Langelinie. Øverst en sommersituation og nederst en vintersituation.

3 Resultater og diskussion

3.1 Modelberegninger over tidligere, nuværende og fremtidige belastning af en lystbådehavn.

Som et eksempel på hvordan koncentration af antibegroningsmidler i en lystbådehavn har været, hvordan det er i dag og hvordan det i nær fremtid kan komme til at se ud er 1990, 2000 og 2010 scenariet udregnet for Egå Marina. De modelberegnedte koncentrationer af antibegroningsmidler er vist i figurer 3.1.



Figur 3.1.

Koncentrationen af antibegroningsmidler i Egå Marina i 1999, 2000 og 2010 scenariet. Opløste og partikelbundede koncentrationer er angivet i hhv. venstre og højre figur. I 1990 og 2000 scenariet er det antaget, at 80% af lystbådene er malet med bundmaling indeholdende antibegroningsmidler. I scenariet er det antaget at bundmalingen var TBT-baseret i 1990, og at TBT er erstattet af kobberbaseret bundmaling indeholdende Irgarol i 2000. I 2010-scenariet er det antaget, at belastningen er halveret som et resultat af, at kun 40% af lystbådene er malet med kobberbaseret bundmaling indeholdende antibegroningsmidler.

I 1990-scenariet angiver modellen en middel TBT koncentration på 0,5µg/liter (opløst) og 20µg TBT/g kulstof (partikelbundet). Tilsvarende forudsiger modellen en maksimum koncentration på 0,7µg TBT/liter og 26µg TBT/g kulstof. De beregnede koncentrationer af opløst TBT falder indenfor hvad der typisk er fundet i lystbådehavne tidligere. Før restriktionerne mod TBT blev der typisk fundet mellem 0,1-0,6 µg TBT/l i lystbådehavne (Fent 1996).

De fundne værdier for partikelbundet TBT svarer til omregnede koncentrationer på ca. 2000 µg TBT/kg tørstof i det sedimentende materiale. Til sammenligning blev der i en række danske havne i 1999 målt mellem 240-2600 µg TBT/kg tørstof i sedimentet (Jensen og Gustavson 2000).

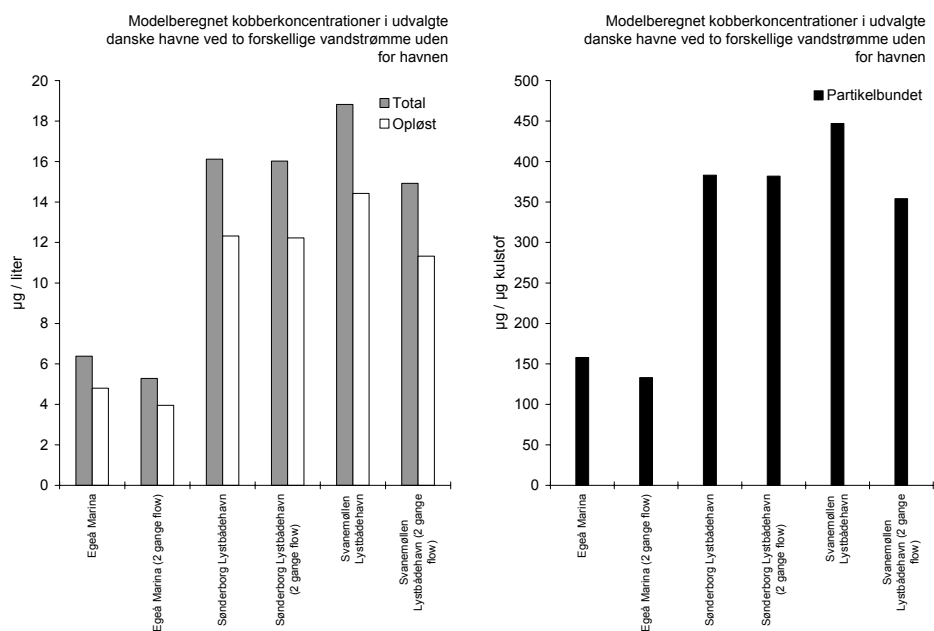
I 2000-scenariet hvor TBT-baseret bundmaling er erstattet af kobberbaseret bundmaling indeholdende Irgarol, beregner modellen koncentrationer på 5 µg Cu/l og 3µg Irgarol/l i havnevandet. Tilsvarende beregner modellen koncentrationerne på partikler til at være 154 µg Cu/µg kulstof og 0,4 µg Irgarol/µg kulstof. Omregnet svarer koncentrationerne på partikler til 154 mg Cu/Kg tørstof og mellem 0,1-1 µg Irgarol/Kg tørstof.

De beregnede kobberkoncentrationer er i god overensstemmelse med målte værdier. I åbne havne er der fundet koncentrationer mellem 0,3-1,6 µg Cu/l (Hall og Anderson 1997). De beregnede koncentrationer svarer ligeledes fint med målte niveauer i danske lystbådehavne. I 1999 blev der i Marselisborg Lystbådehavn og Sønderborg Lystbådehavn målt hhv. 142 og 34 µg Cu/kg tørvægt (Jensen og Gustavson 2000). Dette skal ses i forhold til en baggrundskoncentrationen af kobber i danske havområder som typisk er 0,2-0,8 µg Cu/l i vand og i sedimenter ca. 25-30 mg Cu/kg tørvægt. Både modellerede og målte kobberkoncentrationer er betydeligt forhøjede i havnene.

Den beregnede koncentration for Irgarol i vand ligger på niveau med de højeste koncentrationer, som er fundet i danske havne. Koncentrationer op til 2,3 µg Irgarol/l er fundet i danske havne (Jensen og Heslop 1997). De beregnede koncentrationer for Irgarol i det sedimenterende materiale er markant lavere end hvad der er fundet i typiske lystbådehavne som Marselisborg Lystbådehavn og Sønderborg Lystbådehavn, hvor der i 1999 blev målt over 20 µg Irgarol/kg tørvægt (Jensen og Gustavson 2000). En mulig forklaring på uoverensstemmelser mellem modelestimer og de målte værdier kan være, at modellen underestimerer binding af Irgarol til partikler.

3.2 Modelberegninger for Egå Marina, Sønderborg Lystbådehavn og Svanemøllen lystbådehavn.

For at konkretisere modellens anvendelighed til vurdering af den nuværende belastning med antibegroningsmidler er der udført modelberegninger for Egå Marina, Sønderborg Lystbådehavn og Svanemøllen Lystbådehavn. I sammenligningen af havnene er den nuværende kobberbelastning (2000-scenariet) beregnet. Havnene adskiller sig fra hinanden med hensyn til udformning, antal både, tidevand, strømforhold, dybdeforhold m.m. (se tabel 2.2.). Temperatur, partikelkoncentration, pH og saltholdighed af havnevandet er antaget at være ens for havnene. Kobberbelastningen i de enkelte havne er angivet i Figur 3.2. På trods af stor lighed mellem Egå Marina og Sønderborg Lystbådehavn med hensyn til størrelse og antal både er der markant forskel på kobberbelastningen af de to havne. Forskellen skyldes primært størrelsen af tidevandet i de 2 havne. I modelberegningerne er tidevand sat til 0,1m for Sønderborg Lystbådehavn, mens der er anvendt en tidevandsamplitude på 0,3m for Egå Marina. Det større tidevand ved Egå Marina medfører, at vandskiftet er 3-4 gange større end ved Sønderborg Marina. Ændring af strømhastigheden udenfor havnene har kun mindre betydning for de kobberkoncentrationer, som forudsiges (se figur 3.2).

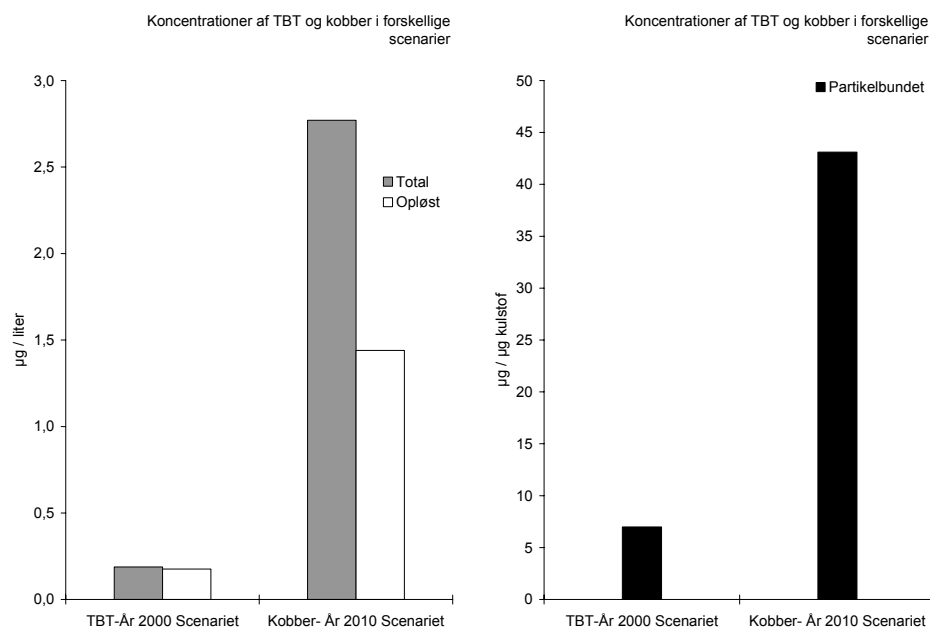


Figur 3.2

Modelberegning af kobberkoncentrationer ved den nuværende kobberbelastning af Egå Marina, Sønderborg Lystbådehavn og Svanemøllen Lystbådehavn. I modelberegningen er antaget at den dominerende bundmaling er kobberbaseret. Koncentrationer af opløst og partikelbundet kobber er angivet ved 2 forskellige værdier for strømhastigheder udenfor havnene.

3.3 Modelresultater for trafikhavn ved Langelinie

Tilsvarende belastningen fra lystbåde er der lavet beregninger for belastningen fra krydstogtskibene ved Langelinie. To scenarier er beregnet; et 2000-scenarie, hvor det er antaget at skibene er malet med TBT-baseret bundmaling og et 2010-scenarie hvor bundmalingen er kobberbaseret indholdende Sea-Nine. De modellerede koncentrationer af TBT og kobber er angivet i figur 3.3. I beregningerne er saltholdigheden sat til 20 promille, temperatur til 15 °C (sommer), siltkoncentrationer og partikulært organisk stof til 35 og 1,7 mg/l og mindste vandskifte.



Figur 3.3.

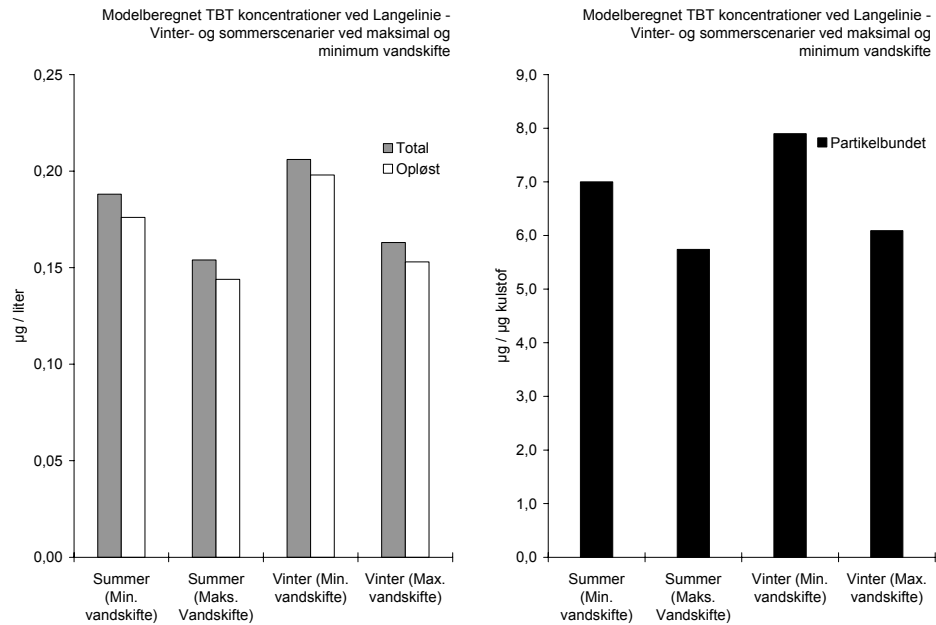
Modellerede koncentrationen af TBT og kobber i havneafsnit ved Langelinie. To modelscenarier er vist, dels 2000 og 2010 scenariet. I begge scenarier er det antaget at to krydstogtskibe med en gennemsnitslængde på 125 meter opholder sig 80% af tiden ved Langelinie.

De beregnede koncentrationer ved Langelinie er 3-4 gange lavere end i lystbådehavnene. Det skal imidlertid påpeges, at belastningen fra andre skibe ikke er medtaget i beregningerne for Langelinie. Tallene for Langelinie kan derfor alene indikere hvor meget koncentrationen af hhv. TBT og kobber kan blive hævet over baggrundsniveauet af de to krydstogtskibe. I forhold til en eventuel klappning af sedimenter fra Langelinie havneafsnittet skal det bemærkes, at kobberkoncentrationen i det sedimenterede materiale er oppe på 150mg/kg tørvægt hvilket er betragteligt over de af amterne hidtil anvendte grænseværdier på 2 gange baggrundskoncentrationen mellem 50-60 mg/kg tørvægt. Krydstogtskibene foranlediger en stigning af TBT koncentrationen på partikler til omkring 600 µg TBT/kg tørvægt, hvilket må vurderes som en relativt høj koncentration. I en undersøgelse af 12 forskellige havne i 1999 var TBT koncentrationen i sedimentet kun højere i 3 af havnene (Jensen og Gustavson 2000).

Producenten angiver halveringstiden for Sea-Nine til at være ca. 1 time. Nye undersøgelser viser imidlertid en betydelig længere halveringstid af Sea-Nine i havvand (Wagner et al., in prep). På denne baggrund er der udført modelberegninger for Sea-Nine med to forskellige halveringstider på hhv. 1 time og 4 dage. Koncentrationer i vand og sediment bliver ca. 40 gange højere, når halveringstiden øges fra 1 time til 4 dage. Modelberegninger angiver koncentrationer i vandet på 0,040µg/l og 0,001 µg/l. Usikkerhed om stoffernes egenskaber opstår ofte som et resultat af utilstrækkelige kemiske analysemetoder.

For TBT (2000-scenariet) er der desuden udført modelberegninger for en typisk sommer og vinter situation med hhv. maksimal og minimal vandskifte i havnen (figur 3.5). Temperaturen er sat til 0 °C i vinter situationen og til 15

°C i sommer situationen. For krydstogtskibe er disse beregninger urealistiske idet krydstogtskibene udelukkende anløber om sommeren. Eksemplet er imidlertid medtaget idet andre skibe ikke har samme sæsonvariation fx. containerskibe og færger. Eksemplet angiver, at TBT koncentrationerne bliver noget højere i vintersituationen på trods af at vandskiftet er størst om vinteren (figur 3.5). De højere koncentrationer opstår, fordi nedbrydningen af TBT er mindre ved lav temperatur.



Figur 3.4. Modelleret koncentrationen af TBT i hhv. en vinter og sommer situation ved Langelinie. Opløst og partikelbundne koncentrationer er angivet i figuren venstre og højre panel.

4 Sammenfatning

Med udgangspunkt i en eksisterende matematisk model er belastningen af lystbådehavne og en trafikhavn med TBT, kobber, Irgarol og Sea-Nine estimeret. Den opstillede model estimerer koncentrationer i vand og på partikler i vandfasen. De koncentrationer af TBT og kobber, som modellen beregner er i god overensstemmelse med koncentrationer, der er fundet i vand og overfladesedimenter i tilsvarende havne.

Modelberegningerne viser, at belastningen af havne med kobber i dag generelt er stor og substitutionen af TBT-baseret maling med kobberbaseret bundmaling generelt ikke løser problemerne med belastede havnesedimenter. I de beregnede scenarier overstiger koncentrationen af kobber de hidtil anvendte grænseværdier for havnesedimenter som ønskes klappet.

I projektet er der anvendt en nyudviklet matematisk model til beskrivelse af koncentrationer af aktivstoffer fra skibsbundmaling i lystbådehavne og en trafikhavn. Til beregningerne er der antaget en række forhold, herunder havnenes geometri, antal både/skibe i havnene, hvor stor del af bådene der anvender bundmaling med forskellige aktivstoffer og hvor hurtigt aktivstofferne frigives fra malingen og nedbrydes. Endvidere er det antaget, at udskiftning af vandet i havnene primært sker via tidevand og dispersion drevet af strømningshastigheden udenfor havnene. De mest kritiske antagelser er vedrører frigivelsehastigheder af stofferne fra skibene. De anvendte rater er dog i overensstemmelse med værdier godkendt af sammenslutningen af europæiske malingproducenter og repræsenterer derfor med stor sikkerhed ikke overestimerer.

Den anvendte model bygger på ligevægte og det er derfor ikke muligt at beregne hvor hurtigt der vil ske ændringer i sedimenternes koncentrationer efter der indføres nye malingstyper og aktivstoffer. Dette vil kræve en mere avanceret modeltilgang. I stedet er der gennemført modelscenarier repræsenterende år 1990 (hvor alle lystbåde formodes at være behandlet med tinholdig maling) og år 2000, hvor forbudet mod anvendelse af TBT på lystbåde mindre end 25 meter havde været i kraft i 5 år og andre aktivstoffer har erstattet TBT.

Modelberegninger kan være et nyttigt værktøj i planlægningen og vurdering af havnens drift, herunder identificere hvilke havnetyper hvor der vil opbygges problematiske koncentrationer i havneslammet så behovet for klapning, deponering eller rensning kan fastlægges. De gennemførte beregninger i dette projekt er kun af generel karakter og en konkret vurdering af de enkelte havne kan falde anderledes ud pga. af lokale forhold. I konkrete tilfælde bør modelberegninger optimeres med realistiske værdier for vandudveksling indenfor havnene samt mellem havnene og deres ydre rand, men også mere præcise tal for havnenes saltholdighed, tidevand, strømhastighed, sedimenttransport, sedimentation vil forbedre modelestimaterne.

Referencer

Berg, E.A. *Measuring copper release from antifouling paints*. EJC 7-8/95, p. 534-538. 1995

Ciba. *Summary on ecological and health effects of Irgarol 1051*. Information Brochure Ciba Geiby 5/1, 1995.

Cowan, C.E., Mackay, D., Feitel, T.C.J., Meent, D. van de, Di Guardo, A., Davies, J., Mackay, N. *The multi-media fate model: a vital tool for predicting the fate of chemicals*. SETAC Press, Pensacola (F1), 1995.

DHI. *User Guide and Reference Manual, Mike 21, Hydrodynamic Module*. DHI Institut for Vand og Miljø, 1998.

Drabæk, I., Jensen, A., Pfeiffer Madsen, P. *Kviksølvmassebalance for Københavns Havn*. Isotopcentralen/ATV til Hovedstadsrådet, 1987.

Ellegaard, A.C., Nielsen, M.H., Erichsen, A.C. *Integreret Modelsystem for Københavns Havn og Øresund*. Dansk Hydraulisk Institut (DHI-ref. 50003), 1998.

Erichsen, A.C., Ellegaard, A.C., Nielsen, J.B. *Management of the Copenhagen Harbour utilising an Integrated 2-dimensional Modelling System*. Proc. of the 4th International Conf. on Computer Modelling of Seas and Coastal Regions (Coastal Engineering 99) eds. C.A. Brebbia & P. Anagnostopoulos, Witpress, Boston, pp. 119-128, 1999.

Fent, K. *Ecotoxicology of Organotin Compounds*. Critical Reviews in Toxicology 26(1):1-117.

Hall, L.W., Anderson, R.D. *A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments*. University of Maryland, 95 p., 1997.

Hare, C.H. *Anatomy of paint – antifouling coatings*. J. Protective coating and linings, Vol. 10, 83-90. 1993.

Hattum, v.B., Baart, A.C., Boon, J.G., Steen, R., Ariese, F. *Computer model to generate predicted environmental concentrations (PECs) for antifouling products in the marine environment*. IVM, Report No. E-99/15, 1999.

Jensen, A og Gustavson K. *Havnesedimenters indhold af miljøfremmede organiske forbindelser – Kortlægning af nuværende og fremtidige behov for klapning og deponering*. Miljøstyrelsen rapport 2000.

Jensen, C.A., Heslop, J.A. *Undersøgelse af miljøproblemer ved brug af bundmalinger på lystbåde*. Århus Amt, 1997.

Johnson, A., Luttik, R. *Risk assessment of antifoulants – position paper*. Paper No. 1994-05-03. Paper presented at the 7th meeting of the Ad Hoc Group of Experts of Non-Agricultural Pesticides, 16-18 May 1994. National Chemicals

Inspectorate, Sweden; National Institute for Public Health and the Environment, Netherlands.

Lindgren, P., Olsson, B., Unger, C. *Antifoulingsprodukter FARTYG*. PM-beslut 1998-10-20. KEMI, Stockholm (Sweden). 1998.

Madsen, T., Gustavson, K., Samsøe-Petersen, L., Simonsen, F., Jacobsen, J., Foverskov, S., Mørk Larsen, M. *Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark*. Miljøstyrelsen rapport, 1998.

Madsen, T., Samsøe-Petersen, L., Gustavson, K., Rasmussen, D. *Økotoxikologisk vurdering af begroningshindrende biocider og biocidfrie bundmalinge*. Miljøstyrelsen rapport, 1999.

Matthiessen, P., Reed, J. *Evaluation of copper and zinc concentrations in Suffolk and Essex estuaries*. CEFAS report C967E280. 1997.

Scarlett, A., Donkin, M.E., Fileman, T.W., Donkin, P. *Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality: Implication for the green macroalga Enteromorpha intestinalis*. Mar. Pollut. Bull. 34, p. 645-651, 1997.

Stronkhurst, J. *TBT contamination and toxicity of sediments: a persistent problem*. In Stewen, U. (ed.). *The present status of TBT-copolymer antifouling paints*. Proceeding of International One Day Symposium on antifouling paints for ocean-going vessels, 21st February, 1996, The Hague. Ministry of Transport, Public Works and Water Management, Rijkswaerstaat, DGSM; ORTEP, Association, The Hague, Netherlands.

Trapp, S., Matthies, M. *Chemodynamics and environmental modelling – an introduction*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg.

Wagner I, Larsen D, og Gustavson K. Biodegradation of the antifouling agent Sea-Nine in coastal water determined by chemical analysis and bioassay with phytoplankton. In prep.