



DUMPEDE VÅBEN I AARHUS BUGT

Forekomst af TNT-rester og vurdering af mulige miljøeffekter

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 292

2023



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

DUMPEDE VÅBEN I AARHUS BUGT

Forekomst af TNT-rester og vurdering af mulige miljøeffekter

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 292

2023

Hans Sanderson

Patrik Fauser

Aarhus Universitet, Institute for Miljøvidenskab



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 292
Kategori:	Rådgivningsrapport
Titel:	Dumpede våben i Aarhus Bugt
Undertitel:	Forekomst af TNT-rester og vurdering af mulige miljøeffekter
Forfatter(e):	Hans Sanderson & Patrik Fauser
Institution(er):	Aarhus Universitet, Institute for Miljøvidenskab
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	http://dce.au.dk
Udgivelsesår:	Dec 2023
Redaktion afsluttet:	Dec 2023
Faglig kommentering:	Pia Lassen
Kvalitetssikring, DCE:	Iben Boutrup Kongsfelt
Sproglig kvalitetssikring:	Pia Lassen
Ekstern kommentering:	Aarhus Kommune. Bettina Lerche. Kommentarerne findes her: http://dce2.au.dk/pub/komm/TR292_komm.pdf
Finansiel støtte:	Aarhus Kommune
Bedes citeret:	Sanderson & Fauser. 2023. Dumpede våben i Aarhus Bugt. Forekomst af TNT-rester og vurdering af mulige miljøeffekter. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 15 s. - Teknisk rapport nr. 292
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Der er målt rester af TNT i vandfasen i Aarhus Bugten. Det tyske forskningsinstitut GEOMAR indsamlede og analyserede vandprøver på et togt foretaget i perioden 5. og 6. oktober 2023. Fund af TNT-rester fra undersøgelsen var hyppige, med en detektionsfrekvens på 72% - men også lave, dvs. op til 1,23 ng/l. Ud fra disse data samt fra vurderinger af TNT fra de amerikanske og europæiske miljømyndigheder, udgør disse koncentrationer ikke nogen uacceptabel risiko for det marine miljø eller mennesker.
Emneord:	TNT; Aarhus Bugt; Risikoscreening.
Layout:	AU
Illustrationer:	5
Foto forside:	Colorbox
ISBN:	978-87-7156-819-6
ISSN (elektronisk):	2244-9991
Sideantal:	15

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	6
Summary	7
1 Metoder	8
2 Resultater	10
3 Konklusion	14
4 Taksigelser	15

Forord

Denne rapport adresserer en forespørgsel fra Aarhus Kommune omkring mulige miljøeffekter, som følge af eksponering af rester af TNT i vandfasen fra dumpede våben i Koraldybet i Aarhus Bugten. Aarhus Kommune har et generelt fokus på Aarhusbugtens miljøtilstand og Byrådet har i den forbindelse bedt om en undersøgelse af de mulige miljøpåvirkninger de dumpede våben i Koraldybet måtte have på miljøet i Aarhus Bugten.

Sammenfatning

Der er målt rester af TNT i vandfasen i Aarhus Bugten i prøver, indsamlet i perioden 5. og 6. oktober 2023. Det tyske forskningsinstitut GEOMAR¹ foretog togtet, hvor de indsamlede og analyserede prøverne. Koncentrationerne er hyppige med en detektionsfrekvens på 72% - men også lave, dvs. op til 1,23 ng/L. Ud fra disse data og vurderinger af TNT fra de amerikanske og europæiske miljømyndigheder, udgør koncentrationerne ikke nogen uacceptabel risiko for det marine miljø eller mennesker.

¹ <https://www.geomar.de/en/>

Summary

Residues of TNT have been measured in the water phase in Aarhus Bay in the period 5-6/10-2023. The German research institute GEOMAR carried out the expedition, collected and analysed the samples of the expedition. The findings are frequent with a detection rate of 72% - but also low up to 1.23 ng/L. Based on these data and assessments from the US and European environmental authorities' descriptions of TNT, the concentrations do not pose an unacceptable risk to the marine environment or humans.

1 Metoder

GEOMAR i Kiel, Tyskland er en af de verdensførende institutioner angående måling af rester af TNT i havet. Den 3. til 7. oktober 2023 indsamlede de prøver til kemisk analyse af rester af TNT i havet. Prøverne blev samlet fra skibet Alkor på togtet AL603, der gik ud på at indsamle prøver til analyse af TNT i dansk farvand med fokus på Aarhus Bugten. Se foto nedenfor. Den 5. og 6. oktober blev der indsamlet vandprøver så tæt på havbunden som muligt, omkring et par centimeter over havbunden, i Aarhus Bugten nord og syd for Koraldybet i 10-20 m dybde.



Ammunitionsforbindelserne, der var opløst i vandfasen, blev målt ombord ved hjælp af Xplotector lab-in-a-box-systemet (se foto nedenfor). Xplotector blev udviklet under det EU EMFF-støttede ExPloTect-projekt (2019-2022; Bevilling nr. 863693) for at muliggøre overvågning til søs af eksplosive kemikalier frigivet fra undersøisk dumpet ammunition. Detaljer om systemet er tilgængelige i en artikel af Esposito og kolleger².

Analysen indeholder et opkoncentreringsmodul, der består af HPLC-pumper og koblingsventiler designet til at automatisere analysen af eksplosiv stoffer i et præ-koncentrat af havvandsprøven. Den prækoncentrerede prøve injiceres derefter i analysemodulet ved HPLC-kromatografi, og analysen af stofferne foretages ved UV-spektroskopi og massespektrometri (MS). Systemet er baseret på et Microsaic (MiD) kompakt massespektrometer for at opnå detektionsgrænser i størrelsesordenen 2 ng/L for trinitrotoluen (TNT). Desværre kunne denne MS ikke detektere dinitrobenzen (DNB), som er et vigtigt sprængstof i relation til dumpet ammunition, og det havde relativt høje detektionsgrænser for de andre nedbrydningsprodukter af TNT (ADNT og DANT) samt andre eksplosiv stoffer (RDX og DNB) der blev målt for. Et UV-spektrometer blev derfor inkluderet til påvisning af DNB - men høj koncentration af organisk materiale i havvandet skabte interferens ved UV-analysen

² Esposito, M., Beck, A. J., Martinez-Cabanas, M., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2023). Rapid, At-Sea Detection of Munition Compounds in Coastal Waters Using a Shipboard System. *ACS ES&T Water*, 3(9), 2890-2898.

og gjorde den mindre følsom. Xplotector-systemet blev forbedret med et alternativt kompakt massespektrometer, Advion expression CMS. CMS er mere følsom end MiD, med en detektionsgrænse for TNT under 0,1 ng. Det er derfor også muligt at detektere DNB med CMS, hvilket eliminerer behovet for UV-spektrometerenheden. Togtet AL603 var den første felttest af CMS-massespektrometeret med Xplotector-systemet. Systemet vil blive anvendt i fremtidige togter og analyser.



Dybvandsprøver blev indsamlet med CTD-rosette til indsamling af vandprøver på 64 stationer til analyse af Xplotector i løbet af den første uge af togtet AL603. Yderligere 14 vandprøver blev indsamlet med vandprøvetagere på de nedsænkede remotely operated vehicle (ROV) samt automated underwater vehicle (AUV) i Aarhus Bugt og Jammerland Bugt. Togtet gik fra Kiel gennem Lillebælt til Aarhus og vendte tilbage til Lübeckbugten gennem Storebælt og Arkonabassinet. Prøverne blev indsamlet i infusionsposer og filtreret (0,5 µm) før prækoncentration og analyse. Der blev indsamlet 18 vandprøver nær Koraldybet.

2 Resultater

Nedenstående faktabokse opsummerer generelle egenskaber og giftighed for 2,4,6 TNT (CAS# 118-96-7) ud fra beskrivelser fra de amerikanske og europæiske miljømyndigheder:

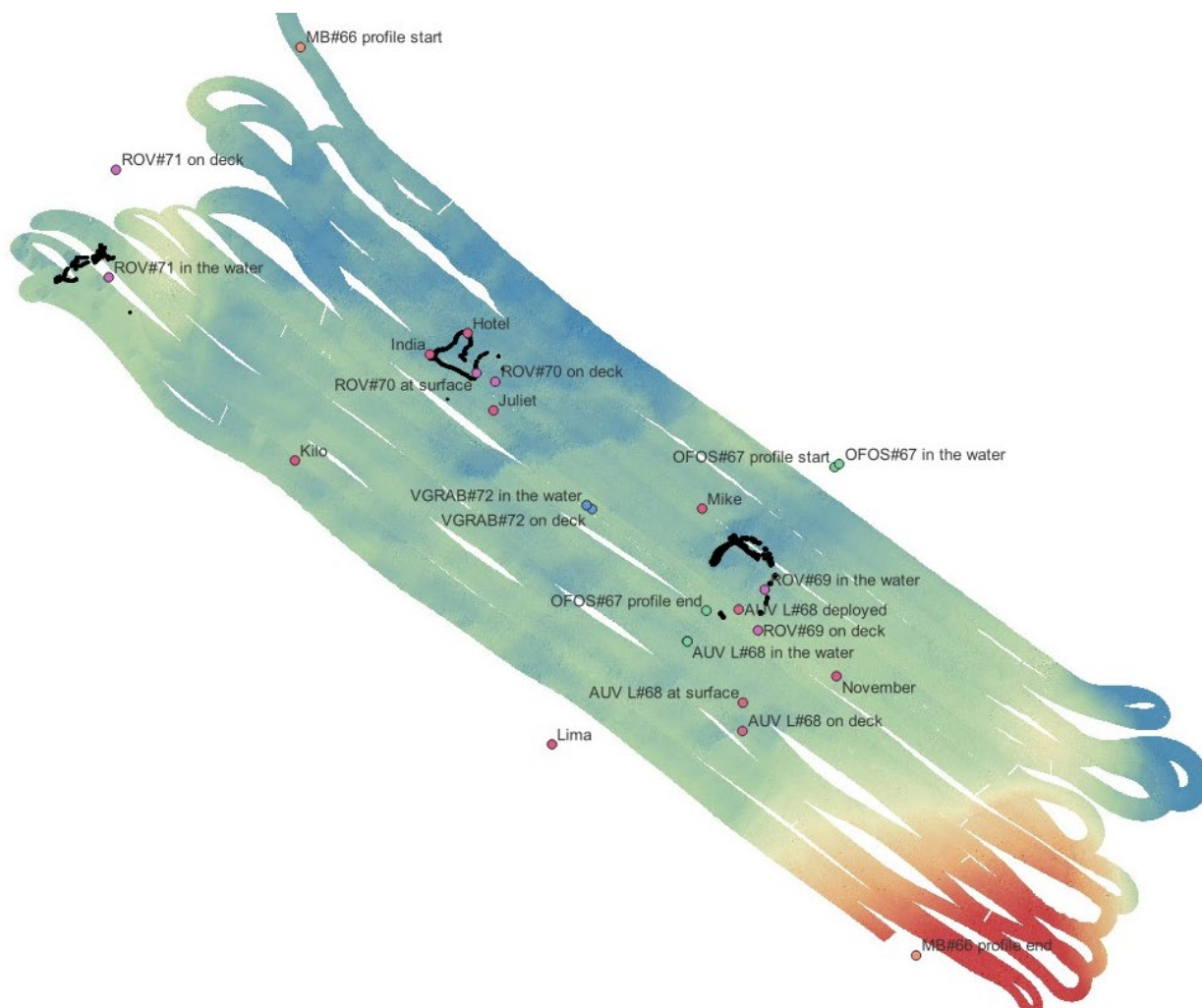
TNT Faktaboks 1: Generelle egenskaber (Kilde: USEPA 2,4,6 TNT teknisk fakta ark):

- Binder til de fleste jordarter, hvilket begrænser dets migration i vand.
- Forventes ikke at bestå længe i vand på grund af transformationsprocesser.
- Klassificeret som kræftfremkaldende i gruppe C (muligvis kræftfremkaldende i mennesker).
- Skader primært leveren og blodsystemet ved indtagelse.
- Når TNT er frigivet til overfladevand, gennemgår TNT hurtig fotolyse til en række nedbrydningsprodukter. 1,3,5-Trinitrobenzen (1,3,5-TNB) er et af de primære fotonedbrydningsprodukter af TNT i miljøet.
- Generelt nedbrydes opløst TNT i vand ved biologisk nedbrydning, der er meget langsommere end fotolyse. Biologiske nedbrydningsprodukter af TNT i vand, jord eller sedimenter omfatter 2-amino-4,6-dinitrotoluen, 2,6-diamino-4-nitrotoluen, 4-amino-2,6-dinitrotoluen og 2,4-diamino-6-nitrotoluen.
- TNT synes ikke at bioakkumulere i dyr, men kan optages og omsættes af planter. Baseret på sin lave oktanol-vand-fordelelingskoefficient (K_{ow}) og lave eksperimentelle biokoncentrationsfaktor forventes TNT ikke at biokoncentrere sig til høje niveauer i væv fra eksponerede vandorganismer og planter.

TNT Faktaboks 2: 2,4,6 TNT Giftighed (EU REACH Dossier:
<https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/16165/6/1>):

- Laveste No Observed Effect Concentrations (NOEC) i vand:
 - *Eohaustorius estuarius* (tangloppe) = 33.000 ng/L
 - *Raphidocelis subcapitata* (alge) = 100.000 ng/L
 - *Chironomus riparius* (sediment orm) = 80 mg/kg (dw)
 - *Pimephales promelas* (fisk (LC50)) = 2.200.000 ng/L
- PNEC-værdi (predicted no effect concentration) for marint miljø = **100 ng/L** (anvendt usikkerhedsfaktor = 500)
- GHS-klassificering: **H411** = Giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger
- Sikker eksponeringskoncentration (derived no effect level (DNEL)) for mennesker = **0,01 mg/kg BW/dag**

Dette første feltforsøg med CMS-massespektrometeret var en succes. Systemet viste sig stabilt og robust, selv i dårligt vejr. Selvom mange prøver havde TNT-koncentrationer nær CMS-detektionsgrænsen, var det muligt at detektere TNT i prøverne. Observeret ammunition på havbunden er indsat med benævnelse fx Kilo, Lima mfl. i figuren nedenfor, der er også indsat indikatorer af skibsaktiviteter og analysearbejde med ROV og AUV. Der blev kun påvist TNT i prøverne og ikke nogen af de andre stoffer, som er nævnt ovenfor. Prøverne blev taget omkring Koraldybet, ved sejlads i et mønster som vist nedenfor (farverne på banerne har ingen betydning):



Målte TNT vandkoncentrationer i 18 vandprøver, der blev indsamlet i Aarhus Bugten, er vist i tabellen nedenfor.

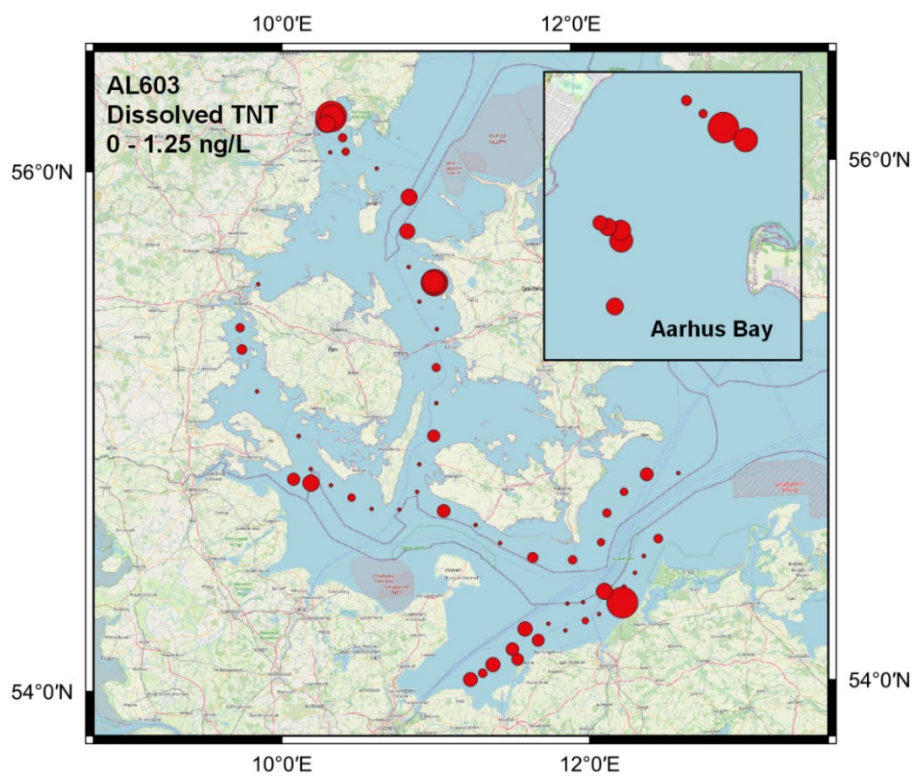
Sample ID	Event Time	Latitude (deg)	Longitude (deg)	TNT ng/L
CTD29	04-10-2023 21:02	56,08052	10,331676	n.d.
CTD31	05-10-2023 10:28	56,200416	10,310929	0,68
CTD32	05-10-2023 10:38	56,202068	10,31079	0,5
CTD33	05-10-2023 10:44	56,202565	10,3072	0,37
AL603_053_SS4	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	n.d.
AL603_053_SS3	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	0,05
AL603_053_SS2	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	n.d.
AL603_053_SS1	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	n.d.
AL603_053_PS4	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	0,06
AL603_053_PS3	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	n.d.
AL603_053_PS2	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	0,17
AL603_053_PS1	05-10-2023 13:29	56,203233	10,304997	0,25
CTD34	05-10-2023 15:28	56,222511	10,32962	0,09
CTD35	05-10-2023 15:48	56,220375	10,334282	0,05
CTD36	05-10-2023 16:00	56,218224	10,34002	1,23
CTD37	05-10-2023 16:19	56,216248	10,346267	0,73
CTD38	05-10-2023 16:45	56,190006	10,309047	0,35
CTD39	05-10-2023 17:25	56,13635	10,417698	0,06

CTD40	05-10-2023 17:52	56,08295	10,437582	0,04
Gennemsnit				0,33
Standardafvigelse				0,35
Detektionsfrekvens				72%
Max				1,23
Min				0

13 af vandprøverne (72%) indeholdt målbare spor af TNT. Den næsthøjeste koncentration på hele det samlede togt blev målt i Aarhus Bugten på 1,23 ng/L. Standardafvigelsen indikerer en vis variation i koncentrationerne – men at de alle er lave (0-1,23 ng/L).

Der blev i alt målt efter TNT i 77 vandprøver på hele togtet, og der blev fundet TNT i 48 af disse, resulterende i en detektionsfrekvens på 62%. Koncentrationerne var lave i hele det undersøgte område, med et maksimum på 1,25 ng/L, målt på en station nær Rostock. Koncentrationerne fra Aarhus Bugten er indsat forstørret i højre hjørne.

Figur 1. Forekomst af opløst TNT i dybvandsprøver under togtet AL603. Størrelsen af punkterne er proportional med koncentrationen, hvor det største punkt angiver 1,25 ng/L TNT – Indsat i øverste hjørne er Aarhus Bugten med 1,23 ng/L TNT som den højeste målte koncentration.



3 Konklusion

Det er første gang, TNT-koncentrationer er kortlagt i Aarhus Bugt området. Den højeste koncentration er på 1,23 ng/L i vandet tæt på havbunden. Hyppigheden af målte TNT-rester i vandet er højere i Aarhus Bugten (72%), sammenlignet med prøverne taget på togtets øvrige lokaliteter. De målte niveauer er generelt lavere end dem, der er fundet i tyske kystfarvande, som typisk ligger mellem 1 og 25 ng/L.

Resultaterne indikerer enten begrænset frigivelse af kemikalier fra de dumpede våben – eller, at der sker en hurtig blanding og fortynding i vandfasen. Vi ved fra multibeam analyser af havbunden, foretaget under togtet, at der ikke forekommer store mængder ammunition på overfladen af havbunden. Vi ved dog også, at havbunden i det område er blød, og at ammunition derfor også kan befinde sig begravet i sedimentet, hvor der ofte vil være iltfrie forhold, som vil reducere korrosion af metal og dermed begrænse udslippet af TNT-rester. Det må derfor antages, at der kan være et reservoir af ammunition, som eventuelt kan frigive TNT til miljøet med tiden.

Den højeste koncentration målt i Aarhus Bugten (1,23 ng/L) er lige knapt 100 gange lavere end PNEC-værdien (100 ng/L) for marine økosystemer - jvf. faktaboks 1. Det vil sige, at de målte vandkoncentrationer ikke udgør nogen uacceptabel risiko for det marine miljø.

Vi ved, at TNT kun i mindre grad akkumuleres i organismer og i fødekæden pga. den lave KoW værdi, jvf. faktaboks 1 fra USEPA. Beck et al. (2022)³ har dog fundet nedbrydningsrester af TNT (ADTN og DANT) i biota, men kun meget sjældent TNT i fisk fanget omkring de tyske dumpningsområder. Beck et al. konkluderede, at de koncentrationer de fandt, ikke udgjorde nogen uacceptabel human sundhedsrisiko ved indtagelse af fisk fra området. De målte koncentrationer i Aarhus Bugten, der er vist i denne rapport, er lavere relativt til de tyske værdier, og de udgør derfor heller ikke nogen uacceptabel sundhedsrisiko.

Dette togt i området har afdækket, at der hyppigt forekommer TNT ved lave koncentrationer i vandet. De begrænsede data viser, at der ikke udgøres nogen uacceptabel risiko for mennesker og miljø. Der er dog stadig usikkerheder omkring måling, forekomst og koncentration i sediment, da TNT binder til sediment samt i mindre grad koncentrerer i biota. Der er også usikkerhed omkring, hvorvidt der kan forekomme fremtidige udslip pga. korrosion af ammunition.

³ AJ. Beck, M. et al. Explosives compounds from sea-dumped relic munitions accumulate in marine biota. *Sci Total Environ.* **806**, 151266.

4 Taksigelser

Vi er meget taknemmelige for GEOMAR (Prof. Jens Greinert og Dr. Aaron J Beck) bidrag til denne undersøgelse. De indsamlede og analyserede prøverne ombord på Alkor under togtet AL603 og leverede billeder og figurer.

DUMPEDE VÅBEN I AARHUS BUGT

Forekomst af TNT-rester og vurdering af mulige miljøeffekter

Der er målt rester af TNT i vandfasen i Aarhus Bugten. Det tyske forskningsinstitut GEOMAR indsamlede og analyserede vandprøver på et togt foretaget i perioden 5. og 6. oktober 2023. Fund af TNT-rester fra undersøgelsen var hyppige, med en detektionsfrekvens på 72% - men også lave, dvs. op til 1,23 ng/l. Ud fra disse data samt fra vurderinger af TNT fra de amerikanske og europæiske miljømyndigheder, udgør disse koncentrationer ikke nogen uacceptabel risiko for det marine miljø eller mennesker.