



ENVIX

WWW.ENVIX.SE



Scandinavian Copper
Development Association

Miljöriskbedömning av koppar i svenska sjöar och vattendrag

Status för bedömning av kopparinnehållande material och produkter

1 INTRODUKTION

Föreliggande faktablad syftar till att ge en kunskapsuppdatering kring bedömning av koppar i sötvatten. Både för koppar och andra metaller och ämnen håller ett paradigmskifte på att ske i hur man bedömer risker. Under lång tid har risker med förekommande ämnen i miljön bedömts utifrån uppmätta totalhalter. Genom forskning och utveckling vet vi idag att det idag finns bättre metoder för att bedöma kemiska risker där hänsyn tas till de komplexa processer som styr kemiska ämnens frisättning, kemiska form, upptag och biotillgänglighet gentemot en biologisk receptor.

I faktabladet bedöms inte olika produkter utan istället beskrivs principer för en vetenskapligt vedertagen riskbedömning och därav bedömning av potentiella halter i nedströms recipient där det finns ett eller flera skyddsobjekt. Vidare belyses hur EUs nya vägledningar för riskbedömning uppmuntrar till att inkorporera biotillgänglighet vid riskbedömning av koppar (och även flera andra metaller) genom användande av biotiska ligand modeller (BLMs).

1.1 Kopparmaterial och dess användningsområden

Koppar har flera fördelaktiga egenskaper (goda korrosionsegenskaper, hög ledningsförmåga, god formbarhet, mm) vilket gör att koppar är ett viktigt material inom många områden, t.ex. som takmaterial, i hängrännor och stuprör, för vatten- och värmedistribution, i VVS-detaler, båtdetaljer, elöverföring, tillsats i gödsel inom jordbruk samt i elektroniska komponenter. Vidare är koppar i mycket hög grad återvinningsbart samt är ett livsnödvändigt spårämne för människor och djur.

1.2 Kopparnivåer i den svenska miljön

Bakgrundshalter av koppar i olika delar av världen varierar kraftigt. Därför är det viktigt att halter bedöms på regional eller lokal basis. Flöden av koppar och andra kemiska ämnen till Svenska sjöar och vattendrag följs upp i nationella mätprogram för emissioner från olika källor. Resultaten används bl.a. för Sveriges internationella rapportering avseende utsläpp till luft och vatten.

Emissioner av koppar kan indelas i punktkällor och diffusa. För koppar liksom andra metaller är bidraget från diffusa källor (270 ton) större

än från punktkällor (11 ton)¹. Största ensklida källa utgör båtbottnfärger med ett uppskattat bidrag på 104 ton. Läckage från skogsmark, övrig mark och jordbruksmark uppgår till ca 100 ton, dagvatten 38 ton och deposition på sjöyta 14 ton. Enskilda avlopp, kommunala avloppsreningsverk och industri står för en liten del med 2,5 ton, 5,5 ton respektive 1 ton¹.

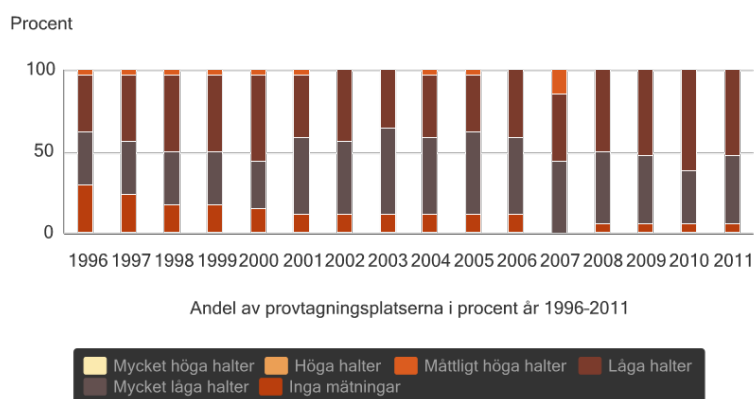
Avrinning från kopparkoppar och kopparfasader bedöms till ca 2 ton /år till vattenmiljön². Aktuell statistik från Svenska vattendrag visas i Figur 1 som illustrerar att halterna i Svenska vattendrag minskat under senare delen av 2000-talet och är överlag mycket låga eller låga. Trenden i Svenska sjöar är likartad.

1.3 Kopparemissioner i fokus i Sverige

Trots att allmänt låga kopparnivåer konstaterats i svenska referenssjöar och vattendrag finns det frågor kopplat till risker med koppar som diskuterats. Bland de källor för spridning av koppar till ytvatten som varit fokus i Sverige är bl.a. kopparinnehållande dagvatten i stadsmiljöer där koppar nyttjas som tak- och fasadmaterial. Stockholms stad i synnerhet har haft en restriktiv hållning till användning av koppar för tak- och

fasadmaterial liksom användning av koppar i dricksvattenledningar³. Farhågor om kopparemissioner har även väckts i samband med Naturvårdsverkets regeringsuppdrag kring hållbar återföring av fosfor i rötslam. Naturvårdsverket menar att det inte kan uteslutas att koppar på längre sikt kan ackumulera i slam till skadliga nivåer i mark⁴. Kopparemissioner till marin miljö förekommer från båtbottnfärger där koppar är den vanligaste verksamma substansen⁵, men miljöfördelarna med användande av

bottenfärgerna bedöms överväga riskerna. Lokala utsläpp från t.ex. gruvor, industrier och bromsbelägg i fordonstrafik ger sett till de totala kopparemissionerna ett litet bidrag, men kan lokalt ge upphov till höga halter av koppar och i sällsynta fall kan även skadliga effekter påvisas. För att kunna bedöma risker med koppar i vattenmiljö är det viktigt med vetenskapligt underbyggda, validerade metoder vilka baseras på de senaste rönen samt är förankrade i EU gemensam lagstiftning.



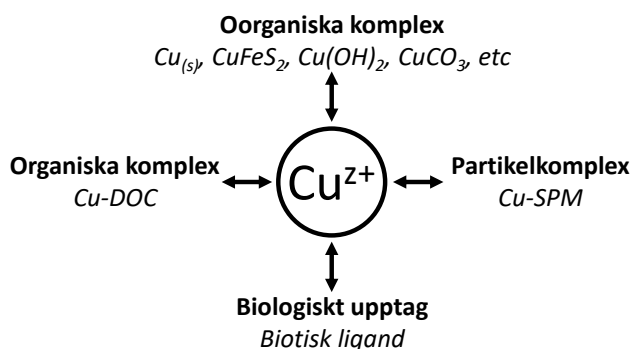
Källa: Naturvårdsverket

Figur 1. Kopparkoncentrationerna i svenska vattendrag. Halterna har minskat under senare delen av 2000-talet och överlag är halterna mycket låga eller låga. Källa: <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/Koppar-i-vattendrag/>

1.4 Koppars förekomstformer och egenskaper

Koppar är ett essentiellt näringsämne för både encelliga och flercelliga organismer. Koppar finns i många enzymer vars kopparberoende funktionalitet är helt nödvändig för organismernas överlevnad. Vid överskott av biotillgänglig koppar har även organismer olika grad av förmåga att reglera koppar, både genom att begränsa upptag och mekanismer för att

otillgängliggöra koppar som tagits upp i organismen. Vid tillräckligt höga koncentrationer av koppar kan ämnet verka toxiskt på exponerade organismer. Reglering av kopparkoncentrationer i naturliga miljöer är viktigt dels för att ämnet ska finnas i tillräckligt mängd, men i balans för att inte verka toxiskt. Koppar kan förekomma i olika former i miljön, ofta kallat kemisk speciation. En illustration över koppars kemiska speciation ges i Figur 2



Figur 2. Illustration över koppars kemiska speciation. Varje pil illustrerar en jämviktskonstant mellan olika former (speciation) av koppar. Biologiskt upptag sker i huvudsak via den fria kopparkjonen och beskrivs, på samma sätt som andra komplex, med en jämviktskonstant. DOC: Dissolved organic carbon (löst organiskt kol), SPM: Suspended particulate matter (suspenderat partikulärt material).

När koppar förekommer som solid metall eller komplexbunden form (se Figur 2) kan den vanligtvis inte tas upp av levande organismer och har därmed låg toxisk verkan. För att beskriva biologiskt upptag av den fria kopparjonen, vilken vid förhöjda doser kan leda till toxisk verkan och därmed är huvudsakligt föremål för riskbedömning, krävs detaljerad kunskap om jämviktsförhållanden, upptagsprocesser och komplexreaktioner. För att underlätta denna process har en utvärderingsmodell utvecklats, biotisk ligand modell (BLM), vilken nyttjar kunskap om metallers kemi, rådande vattenkemi (t.ex. hårdhet, alkalinitet, pH, DOC) och toxikologi för på ett säkert sätt bedöma toxiciteten av koppar och andra metaller i enskilda vatten. Mer detaljerad information om BLM ges i kapitel 2.2.

1.5 Vikten av att ta hänsyn till biotillgänglighet

I vår strävan mot ett mer hållbart samhälle är det viktigt att samhällets resurser används på bästa sätt. Genom att sätta för låga krav på acceptabla föroreningsnivåer eller störningsnivåer utsätts människa och miljö för fara. För höga krav leder till att resurser används på fel sätt eller till fel saker. Biotillgänglighet representerar den i dag bästa metoden för att bedöma den potentiella risken av metaller i sötvatten genom att ta hänsyn till hur metaller påverkas av fysikalisk-kemiska förhållanden och sin omgivning. En illustration av biotillgänglighet visas i Figur 3.



Figur 3. Illustration av biotillgänglighet andel i förhållande till totala mängden eller halten av metall i miljön.

Ett beräkningsexempel med BLM⁶ (se även kapitel 2.2) för 3 prover i en svensk sjö (pH = 6,7-6,8, DOC = 4,2 – 5,8 mg/l och Ca = 5,6 – 6,7 mg/l) visar att den biotillgängliga fraktionen av koppar i sjön var 4,3-7,3 % av den uppmätta halten löst koppar. Passiv provtagning med DGT

(en typ av provtagare som eftersträvar att simulera biotillgänglig andel) för samma lokaler utgjorde 17-18 % av den lösta halten⁷ och i detta fall överskattas den biotillgängliga andelen med DGT jämfört med BLM. Andelen biotillgänglig koppar av den lösta halten kommer att variera med de plats specifika förhållanden som råder i en sjö eller vattendrag, men generellt är den biotillgängliga andelen väsentligt mindre än halten löst koppar. Genom att ta hänsyn till biotillgänglighet ökar precisionen i utförda riskbedömningar och både under- och överskattning av miljörisker undviks. Vidare kan en jämförelse av biotillgänglig fraktion vid olika platser bättre visa var resurser ska sättas in för att göra störst miljönytta. Vissa vatten kommer, beroende på dess vattenkemi, vara mer känsliga medan andra vatten är mer motståndskraftiga. Biotillgänglighetsberäkning genom BLM är en validerad metodik och har bland annat använts för att fastställa EQS för metallerna nickel och bly⁸.

2 MILJÖRISKBEDÖMNINGSPROCESSEN

Miljöriskbedömningens generella steg består av faroidentifiering, exponerings- och dos-responsanalys samt riskkaraktärisering. Faroidentifiering innebär närvaro av det ämne/ämnena med potential att skada organismer konstateras i de medier (t.ex. luft, vatten, mark, sediment) som bedöms. Vid exponeringsbedömningen mäts eller uppskattas koncentrationerna av aktuella ämnen i de olika medier som exponerade organismer lever i samt att storlek och varaktighet av exponeringen uppskattas. Dos-respons analys utgörs av att grad och typ av skadlig effekt vid exponering av kända koncentrationer av enskilda ämnen bestäms i standardiserade (eko-) toxikologiska laborietester. Utifrån tester etableras organismsspecifika dos-responssamband där nivåer för olika grad av effekt bestäms inkl. den koncentration där ingen effekt uppträder, den sk. nolleffektnivån⁹ NOEC (no observed effect concentration).

Flera olika tester och testsystem som undersöker samma effekt ger en variation i utfallet som måste vägas in i processen, t.ex. variation utifrån utförande och

testförhållanden, testorganism och resultatens kvalitet är faktorer som bidrar till variation i utfallet av toxicitet och fastställande av NOEC värden. Genom variationen brukar vanligen ett HC5 värde (hazardous concentration 5 dvs den koncentration där 5 % av arterna uppvisar effekt) etableras genom statistisk bearbetning av effektdata. En generell skyddsnivå härleds därefter från HC5 för att ge ett tillräckligt och allmänt skydd för alla typer av organismer som lever i det medium som nivån fastställs för, det sk. PNEC-värdet (Predicted no effect concentration). PNEC brukar ofta även utgöra riktvärden, gränsvärden eller miljö kvalitetsnorm för mediet. PNEC-värdet härleds vanligen utifrån statistisk bearbetning av dataunderlaget där en bestämd skyddsnivå väljs som anses ge tillräckligt allmänt skydd. I PNEC värdet ligger vanligen också en s.k. assessment factor (AF) som hanterar osäkerheter i underlagsdata, t.ex. beroende på antalet arter som testats och den bedömda kvaliteten i det (eko-) toxikologiska dataunderlaget. PNEC fastställs då genom att dela NOEC med AF. Vid stora osäkerheter i underliggande undersökningar används hög AF (t.ex. 10-100) medan låg osäkerhet leder till låg AF (t.ex. 1-5).

Riskkaraktiseringen utförs i sin enklaste form genom att uppmätt koncentration, MEC (Measured environmental concentration) eller uppskattad koncentration, PEC (Predicted environmental concentration) jämförs (divideras) med PNEC-värdet för att räkna ut en riskkvot. När riskkvoten överstiger 1 finns en risk för att negativa effekter på organismer i mediet ska uppträda och med ökande riskkvot ökar risken. När riskbedömningen konstaterat förekomst av risker kvarstår att värdera och hantera dessa vilket vanligen utmynnar i olika former av riskreducerande åtgärder.

2.1 Kunskapsläget för koppar och utveckling inom riskbedömning

Föregående avsnitt kan anses utgöra riskbedömning i en förenklad form. Naturens komplexitet och ständigt varierande förhållanden kräver förenkling i riskbedömningsprocessen för att det ska vara hanterbart och dagligdags möjliggöra översiktliga riskbedömningar med acceptabel säkerhet för att skydda både miljö och hälsa.

Därför finns vanligen konservativa antaganden inbyggda i olika generella gränsvärden eller kvalitetskrav för att uppnå en allmänrådande och acceptabel säkerhet för att bedömning av kemikalierisker under alla förhållanden. Med senaste decenniernas forskning och utveckling har förståelsen kring hur olika riskämnen sprids, uppträder i olika kemiska former, förändras och verkar i miljön ökat kraftigt. Vidare har det (eko-) toxikologiska underlaget för de flesta ämnen, däribland koppar, förbättrats avsevärt liksom modellverktyg för att avspegla hur exponering och därmed risken kan förändras med skiftande omgivningsförhållanden i miljön. Generellt är kunskapen och dataunderlaget för metaller, och i synnerhet koppar, idag mycket stort jämfört med bara ett par årtionden sedan. Kunskapsuppbyggnaden har drivits fram både genom grundforskning, ökade krav inom kemikalielagstiftning, men även genom frivilliga initiativ från producenter av kemikalier, inte minst från metallindustrin däribland producenter av koppar och kopparmaterial. En frivillig riskbedömning av koppar som finansierats av kopparindustrin slutfördes 2008 (Cu VRAR, Voluntary Risk Assessment Report). Syftet med denna var att klarlägga om nuvarande produktion och användning av koppar och kopparprodukter inom Europeiska Unionen (EU) medför risker för människor eller miljö. EU lanserade förordning (EEG 793/93) för existerande ämnen 2001 med syfte att styra hur risker harmoniserat ska bedömas inom unionen och vilka kvalitetskrav som ställs på underlaget för riskbedömning samt ger vägledning kring riskminskningstrategier. "Existerande" ämnen definierades som kemiska substanser i bruk inom Europeiska gemenskapen före september 1981 och som anges i den europeiska förteckningen över befintliga kommersiella kemiska ämnen. Rådets förordning (EEG 793/93) är ett systematiskt ramverk för bedömning av riskerna med existerande ämnen för människors hälsa och miljö.

Cu VRAR innefattar koppar och kopparföreningar (Cu, CuO, Cu₂O, CuSO₄, Cu₂Cl(OH)³) och tog nära 10 år att färdigställa. Cu VRAR är ett av de mest omfattande underlagen om ämnens miljö- och hälsoegenskaper som någonsin presenterats i EU. Bakom Cu VRAR finns ett mycket

omfattande arbete för att sammanställa ett uppdaterat underlag där all tillgänglig forskning om koppar granskades och kvalitetsbedömdes. Där det identifierades brister och kunskapsluckor engagerades internationellt mycket meriterade forskare inom toxikologi och ekotoxikologi i kopparfrågor för att komplettera de vetenskapliga underlagen vilket i sig tog 5 år. Hela riskbedömningsprocessen har följt EUs tekniska vägledningsdokument för bedömning och kontroll av risker med existerande ämnen. Slutsatserna i riskbedömningen godkändes 2008 i EU:s tekniska kommitté för nya och existerande ämnen (TCNES)¹⁰, och under 2009 i den högsta vetenskapliga kommittén för hälso- och miljöriskbedömningar i EU, SCHER¹¹. Fullständig dokumentation för VRAR finns på den Europeiska Kemikaliemyndighetens (ECHA) webbsida¹². Vidare har EFSA använt samma slutsatser för att bedöma miljöpåverkan av koppar från djurfoder¹³. Med VRAR som grund har 2009 koppar och kopparföreningar registrerats under REACH förordningen (EG 1907/2006) och uppdatering av kunskap och underlagsdata för koppar publiceras kontinuerligt¹⁴.

2.2 Biotillgänglighet och Biotiska ligand modeller (BLM)

Idag kan vi med ökad förståelse för komplexa processer mer precist bedöma när effekt börjar uppträda i ett medium under givna fysikalisk-kemiska omgivningsförhållanden och förstå hur effekten kan öka eller minska med förändringar i omgivningsförhållanden och hur ämnens biotillgänglighet och därmed dess risk varierar med omgivningsförhållanden. Kunskapen kring biotillgänglighet rekommenderas idag av EU att inkorporeras vid miljöriskbedömningar av kemiska ämnen¹⁵, och har lett till revidering av olika gränsvärden. Bland särskilt stora förändringar som gjorts för metaller är att utgå ifrån lösta halter i vatten för bedömning av risk inom ramdirektivet för vatten (Water Framework Directive WFD, 2000/60 EC) samt att både modeller för speciering och biotillgänglighet uppmuntras att nyttjas för miljöriskbedömningen⁵.

Utvecklingen av olika metoder för att uppskatta, mäta och modellera biotillgänglighet för förbättring av riskbedömning i både jord,

sediment och vatten, har flitigt publicerats inom forskningen de senaste decennierna. Över tid har flera sammanställningar om utvecklingen på området publicerats se bl.a. ^{16,17, 18,19}. Att väga in biotillgänglighet vid riskbedömning är idag en accepterad och vedertagen metodik som även utmynnat i standarddokument t.ex. för jord (ISO 2006²⁰) och vägledning från Europakommissionen för härledande av miljö kvalitetsnormer (EQS) för akvatisk miljö²¹. I ramdirektivets (2000/60 EC) dotterdirektiv 2008/105/EC reviderat genom 2013/39/EU²² har för de prioriterade metallerna nickel och bly nyligen EQS satts utefter biotillgänglig koncentration

En biotisk ligand modell (BLM) är en matematisk modell som nyttjar kunskap om rådande vattenkemi för att förutsäga toxiciteten av en metall hos vattenlevande organismer²³. De viktigaste parametrarna som påverkar metallers biotillgänglighet är pH, vattnets hårdhetsgrad (stys främst av koncentrationen kalcium och magnesium) samt löst organiskt kol (DOC).

En BLM kan modellera både metallens interaktion mot den biotiska liganden (bl.a. joners konkurrens om att binda till den biotiska liganden) samt komplexa kemiska interaktioner i vattenmassan. I botten för en BLM ligger ett strukturerat program för ekotoxicitetsstudier med många tester utförda under varierade fysikalisk-kemiska förhållanden för en enda art. Därför krävs flera BLMs för att ge en bild av biotillgängligheten för en metall på flera trofiska nivåer t.ex. fiskar, ryggradslösa djur och alger.

BLMs härleds för en viss art, men det är möjligt att utföra korsvalidering mellan olika arter och extrapolering av en normaliserad BLM-modell vilken inkluderar alla tillgängliga ekotoxicitetsdata för olika arter för en metall. Detta förutsätter att det finns tillräcklig information om vattnets fysikalisk-kemiska parametrar vid sidan det ekotoxikologiska underlaget samt anger typ av effekt (mortalitet, immobilisering, reproduktionsstörning etc) som studerats. Därmed normaliseras BLM till att kunna modellera plats specifika effektnivåer med vattnets speciella fysikalisk-kemiska förutsättningar inkluderat flera arter. Känsligheten i en normaliserad BLMs

predikterade HC5 värden avspeglar alla i det ekotoxikologiska underlagets ingående arters känslighet från en sk artkänslighetsfördelning (SSD, species sensitivity distribution) med den variation i fysikalisk-kemiska förutsättningar de testats för.

De toxikologiska principer som ligger bakom BLM härleddes ursprungligen från studier av Pagenkopf²⁴ som visade att fiskens gälar är särskilt känsliga för metallförgiftning och att metallexponering via gälarna relaterar till akuta effekter på fisk, t.ex. på andningsorganen och störning av fiskens osmotiska reglering. BLMs kunde också med god precision förutsäga akut metalltoxicitet för flera andra organismer som levde i samma akvatiska miljö som fisk^{25,26}.

Som utveckling på de tidiga BLM som baserades på ekotoxicitetsdata avseende akuta effekter har sedan modeller avseende kronisk toxicitet utvecklats som en naturlig följd då det finns en större relevans i att kunna prediktera effekter som uppträder tidigt bland organismer och från exponering i både lägre koncentrationer och under längre tid än vad akuta toxicitetstester ger underlag för.

BLMs för att förutsäga kronisk ekotoxicitet utvecklades ursprungligen som en del av EU: s riskbedömningar som utfördes enligt förordning 793/93/EG om riskbedömning av existerande substanser. BLMs för zink (Zn), koppar (Cu, chronic BLM, VRAR¹²) och nickel (Ni) finns utvecklade för sötvatten under olika fysikalisk-kemiska förhållanden som ska vara representativa för Europas ytvatten på regional skala. Underlagen i nämnda BLMs representerar fysikalisk-kemiska vattenförhållanden som observerats i Europa på regional skala motsvarande 10:e - 90:e percentilen. Med detta underlag som grund modellerades ett generellt PNEC fram som ska utgöra tillräckligt skydd för de fysikalisk-kemiska förhållande i europeiska ytvatten som råder mellan 10:e och 90:e percentilen för ingående parametrar. BLM är under ständig utveckling och de validerade intervall för den användarvänliga Cu chronic BLM (version 2.3) är pH 6,0 – 8,5, 3,1 – 93 mg Ca/l samt DOC (obegränsad)²² samt järn- och aluminiumkoncentrationer upp till 300 mg/l²¹

De BLM som först utvecklades ställde krav på indata som utgjordes av fler än 10 parametrar vilket ur användarsynpunkt är krångligt, ställer höga krav på omfattning av det vattenkemiska dataunderlaget samt innebär höga analyskostnader. Därför har på senare tid användarvänliga och mindre datakrävande BLM utvecklats och där endast pH, kalcium och DOC är nödvändiga ingångsparametrar för att modellera ett platsspecifikt HC5 värde²⁷. Dessa tre parametrar identifierades som nyckelparametrar i en kombinerad känslighetsanalys och expertbedömning. Analysen visade att pH, kalcium och DOC har måttlig till stor inverkan på biotillgängligheten och för uppskattning av HC5.

Övriga parametrar som ingått i de tidigare mer omfattande BLM (full BLM) bedömdes ha låg till måttlig eller helt försumbar effekt för biotillgänglighet och HC5. De senaste användarvänliga versionerna av BLMs är validerade och kan även prediktera HC5 för Cu, Zn och Ni från samma indata. Exempel på användarvänliga BLM utvecklade i Europa är M-BAT (Environment agency, UK²⁸), bio-met (ECI, IZA och NiPERA^{23,29}) samt PNECpro (Deltares, NL³⁰). Verktygen är fritt tillgängliga på respektive hemsida. Där ges också omfattande beskrivningar av hur verktygen är uppbyggda, hur de utvecklats och hur de vetenskapligt validerats.

Valideringsgränserna för alla BLM representerar ytterligheterna av fysikalisk-kemiska förhållanden i de vatten som ekotoxikologiska tester genomförts. En förekommande fråga i BLMs utveckling som är en av anledningarna till att det finns valideringsintervall, är att de arter som finns i datasetet för BLMs utveckling (alla arter som används i kontrollerade laborieförsök för mätning av ekotoxicitet) inte är toleranta mot alla naturliga vattenförhållanden²¹. Det finns organismer som p.g.a. att de inte är fysiologiskt anpassade att leva vid betingelser som lågt pH och-/eller låg hårdhet inte kommer att överleva ett testmedium med dessa förutsättningar, med andra ord går det inte att utföra konventionell testning för en sådan art under dessa betingelser. Å andra sidan finns inte heller en sådan art närvarande i ett vattenekosystem med naturligt låg hårdhet och pH. Genom naturlig selektion kan bara toleranta arter

etablera sig i ett sådant ekosystem vilka är anpassningsbara till de lokala/regionala fysikalisk-kemiska förutsättningarna. De validerade intervallen för BLMs kommer därmed troligen aldrig att omfatta alla EU: s vatten. Detta beror på att det finns fundamentala svårigheter i att utföra vanliga ekotoxicitetstester i vatten som är utanför de villkor som är fysiologiskt acceptabla för testorganismerna. Därför kommer det sannolikt inte vara möjligt att generera ekotoxikologiskt underlagsdata för extremer och ytterligheter i fysikalisk-kemiska förhållanden i vatten. BLM kan ge värdefull information även vid modellering utanför de validerade intervallen, men ska användas med större försiktighet och tillsammans med annat underlag.

3 MILJÖKVALITETSNORMER OCH RIKTVÄRDEN FÖR SÄRSKILT FÖRORENADE ÄMNEN

Koppar ingår inte bland EUs lista över prioriterade ämnen för vilka det fastställts miljö kvalitetsnormer i ytvatten. Koppar är inte listat som ett prioriterade ämne (WFD, Bilaga 1) och har därmed ingen EU-övergripande fastställd miljö kvalitetsnorm (MKN, engelska Environmental Quality Standard, EQS). I Sverige är MKN för koppar fastställt i förordningen om miljö kvalitetsnormer för fisk- och musselvatten (SFS 2001:554/SFS 2006:1140,) där normen varierar mellan 5 µg/l till 112 µg/l löst koppar beroende på vattnets hårdhetsgrad. Vidare har Naturvårdsverket använt VRARs slutsatser för att föreslå ett generellt gränsvärde för halten löst koppar (4 µg/l) i ytvatten³¹. Naturvårdsverket har i förslaget till generellt gränsvärde för koppar i ytvatten använt en säkerhetsfaktor (AF) på 2. Den högsta vetenskapliga kommittén för hälso- och miljö riskbedömningar i EU SCHER³², har i utvärderingen av koppar ansett att underlaget är så omfattande för koppar att en säkerhetsfaktor på 1 är acceptabel.

De effekter av koppar som inkluderas i VRARs databas innehåller ett stort antal högkvalitativa kroniska NOEC-värden (139 kroniska NOEC för olika 27 arter av fisk, ryggradslösa djur och alger) med täckning för olika trofinivåer. Statistisk extrapolering med hjälp av alla NOEC i det ekotoxikologiska dataunderlaget har nyttjats för att ett lägsta och rimligt värsta

scenario NOEC tillsammans med en eventuell sk assessment factor (AF) för att korrigera värdet för osäkerheter. Metodiken i VRAR har följt de principer för framtagande av PNEC enligt EUs tekniska vägledningsdokument^{16,33} och tar hänsyn till biotillgänglighet och att effektnivåer varierar med omgivningsförhållanden.

Den variation som förekom bland tester utförda med samma art kan kopplas till variation av testförutsättningar t.ex. med skiftande pH, löst organiskt kol, vattnets hårdhet, parametrar med stor inverkan på biotillgänglighet och därmed uppmätt toxicitetsnivå av koppar. Artspecifika NOEC kalkylerades genom normalisering av NOEC-värden för en art mot en rad realistiska miljöförhållanden i Europa med data från referensdatabaser med väl dokumenterade förhållande för bl.a. pH, hårdhet och DOC. Normalisering utfördes med hjälp av BLM för att modellera variation i biotillgänglighet och toxicitet.

Resultatet av artspecifika BLM-normaliserade NOEC värden användes för härledning av en log-normal fördelad artkänslighetsfördelning sk Species Sensitivity Distributions (SSD) och HC5-50-värden (median för femte percentilen av SSD), med hjälp av statistiska metoder för extrapolering. Presenterade HC5-50 värden för typiska vattenkemiska förhållanden i Europa varierade mellan 7,8 till 22,1 µg Cu/L. Kompletterande BLM beräkningar för ett brett utbud av ytvatten och dess respektive specifika vattenkemi inom Europa visade att HC5-50 på 7,8 µg Cu/L, är skyddande för 90% av EU: s ytvatten och kan därför betraktas som ett rimligt värsta fall PNEC för Europa. Vid riskkaraktärisering föreslogs en generell tillämpning av HC5-50 (AF = 1) på 7,8 µg Cu/l som PNEC värde och som underlag för att fastställa ett gränsvärde. AF = 1 valdes i förhållande till de osäkerhetsöverväganden som bl.a. innefattade³⁴:

- Den stora mängden högkvalitativt ekotoxikologiskt underlagsdata inklusive mesocosmstudier samt organismer med olika känslighet som representerar miljöer i både sjöar och vattendrag (strömmande vatten)
- Hög kunskapsnivå om verkningsmekanismer för koppar

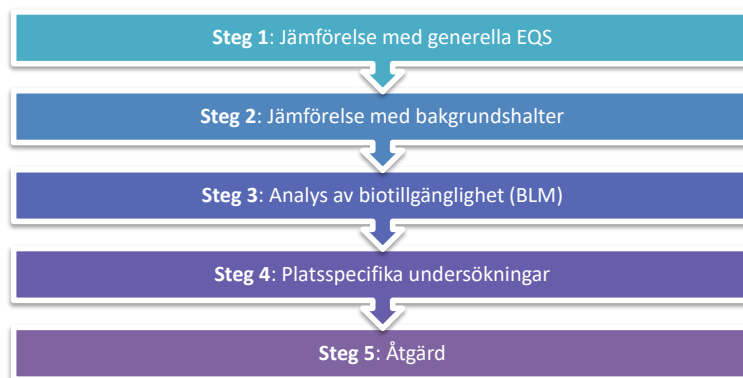
- Robustheten och validiteten av utvecklade BLM för koppar
- Den låga statistiska osäkerheten kring beräknade HC5-50
- Grad av konservatism i underliggande data och bedömning (t.ex. ingen acklimatisering av testorganismer).

4 STEGVIST FÖRFARANDE INOM RISKBEDÖMNING (TIERED APPROACH)

Aktuella vägledningsdokument inom riskbedömning av metaller (t.ex. vägledning för framtagande av EQS³⁵) förordar en stegvis strategi (Tiered approach) som tar hänsyn till bakgrundshalter och biotillgänglighet vid riskbedömning. Varje steg innebär ökad komplexitet och datainsamling, och möjliggör att platsspecifika förhållanden kan lyftas in i värderingen. En illustration över tillvägagångssättet återges i Figur 4. De olika

stegen i Figur 4 är: **Steg 1: Jämförelse med generella EQS.** Uppmätta halter jämförs med generella EQS. Är uppmätta halter < EQS sker ingen åtgärd. Är uppmätta halter > EQS sker åtgärd enligt steg 2.

Steg 2: Jämförelse med bakgrundshalter. Uppmätta halter jämförs med bakgrundshalter som är representativa för undersökningsområdet. I vissa områden, t.ex. mineraliserade regioner med naturligt förhöjda halter av metaller eller regioner med en viss typ jordmån, kan bakgrundshalten ligga över de generella EQS. I dessa områden är de känsligaste organismerna som EQS ska skydda inte etablerade. Är uppmätta halter < representativa bakgrundshalter sker därmed ingen åtgärd. Är uppmätta halter > representativa bakgrundshalter sker åtgärd enligt steg 3.



Figur 4. Illustration av stegvis strategi (Tiered approach) som tar hänsyn till bakgrundshalter och biotillgänglighet i riskbedömningen av metaller. I varje steg jämförs uppmätta halter med aktuell bedömningsgrund. Överskrider uppmätta halter bedömningsgrunden går man vidare till nästa steg. Sista steget är aktiv åtgärd för att minska aktuella halter.

Steg 3: Analys av biotillgänglighet (BLM).

Uppmätta halter jämförs med acceptabla halter enligt biotillgänglighetskonceptet, t.ex. genom BLM där vattenkemidata inhämtats från aktuellt undersökningsområde. BLM används för att räkna fram platsspecifika $PNEC_{BLM}$. Är uppmätta halter < $PNEC_{BLM}$ sker ingen åtgärd. Är uppmätta halter > $PNEC_{BLM}$ sker åtgärd enligt steg 4 eller steg 5.

Steg 4: Platsspecifika undersökningar.

Uppmätta halter jämförs med framtagna platsspecifika PNEC. Platsspecifika PNEC tas fram genom omfattande exologiska och toxikologiska studier på platsen, kombinerat med karakterisering av vattenkemin. Detta steg lämpar sig främst för stora objekt på regional

eller nationell nivå. Är uppmätta halter > platsspecifika PNEC sker åtgärd enligt steg 5. **Steg 5: Åtgärd.** Handlingsplan och åtgärd för att minska aktuella halter enligt uppsatta mål.

Hur många steg som ska ingå i ett stegvist förfarande (Tiered approach) kan anpassas efter aktuellt objekt. Steg 1-3 lämpar sig för de flesta objekt medan nivå 4 främst passar stora objekt på regional eller nationell nivå. Likaså kan specifika moment inom varje delsteg anpassas efter aktuellt objekt. Steg 3, Analys av biotillgänglighet, kan t.ex. utföras genom BLM, men även andra vetenskapligt validerade metoder är möjliga att använda. Det finns också olika strategier för hur bakgrundshalter ska hanteras. Gällande beräkning av PNEC för zink

beaktas bakgrundshalter medan beräknade PNEC för koppar inte gör det. För koppar beaktas bakgrundshalter först vid en eventuell platsspecifik bedömning enligt Figur 4.

5 SVENSKA FÖRHÅLLANDEN JÄMFÖRT MED EUROPA

En övergripande slutsats i VRAR var att risker med koppar i ytvatten för Europa som helhet inkl. Sverige inte bedöms förekomma på en regional skala¹⁰. Däremot kan problem och risker finnas lokalt och det är därför viktigt att utgå från lokalspecifika data vid riskbedömning. Svenska miljöinstitutet (IVL) har i samarbete med bl.a. Naturvårdsverket gjort en test av BLM (Chronic Cu-BLM, VRAR) för tillämpbarheten för svenska förhållanden där en stor mängd data från typiska svenska vattendrag använts³⁶. Referensvattendrag från söder till norr (SLU databas³⁷) har ingått i studien där PNEC för koppar har beräknats. Resultaten visade att med ett fåtal undantag så var användandet av ett generellt gränsvärde på 4 µg/l för koppar en överkonservativ ansats i förhållanden till storleken på risken för de ingående vattendragen jämfört med beräkning av riskkvoter med platsspecifika PNEC. Den senare metodiken gav väsentligt lägre riskkvoter.

Bland flera slutsatser som drogs av projektet var att svenska vattendrag generellt (med vissa undantag) uppfyller de kriterier som krävs för att BLM ska vara tillämpbar avseende nyckelparametrar som ska vara inom ett visst intervall och där modellen validerats. Avseende pH och DOC befanns alla vattendrag i studien vara inom intervallet och frågetecken dök bara upp för mjuka vatten som underskred intervallet för hårdhet (dåvarande intervall 10-500 mg/l CaCO₃). En annan slutsats som drogs var att BLM bör användas som verktyg där förhållanden tillåter för att ta fram platsspecifika underlag vid sättande av platsspecifika miljökvalitetsnormer.

En kritik som framförts mot att använda BLMs under svenska förhållande är att Sveriges vatten på många håll har lågt pH och är mjukt och därmed kan falla utanför de för BLMs validerade intervallen för beräkning av platsspecifika PNEC³⁸.

Med de ytterligare förbättringar och valideringar som BLM genomgått på senare år kan med fördel en uppdaterad studie med bred tillämpning av BLM av svenska förhållanden.

HaV (Havs- och Vattenmyndigheterna) har under 2014 utgivit remissförslag till nya gränsvärden för särskilt förorenande ämnen³⁹ där gränsvärden för koppar och zink satts beaktat deras biotillgängliga koncentration. För koppar föreslås ett generellt gränsvärde för biotillgänglig koncentration på 0,5 µg/l. Vägledning för hur den biotillgängliga koncentrationen ska beräknas har utlovats under hösten 2014 då en vägledning från EU väntas utkomma. Det sannolika är att Sverige följer EUs vägledning och att bl.a. BLM kan tillämpas för att beräkna biotillgängliga koncentrationer.

Nedan ges ett beräkningsexempel om det nya tillvägagångssättet i HaVs remissförslag tillämpas för att bedöma risker från koppar i Stockholms ytvatten samt om biotillgängliga koncentrationer beräknas med BLM (bio-met v2.3_04-12-2013). Med data från 12 mätpunkter (IVL 2011⁴⁰) från Mälaren och Saltsjön ges i Tabell 1 en jämförelse för bedömning av risker utifrån biotillgängliga halter. Jämförelsen utförs mot om tidigare föreslagna gränsvärdet på 4 µg/l löst koppar (NV 2009) tillämpas för beräkning av riskkvoter ställt mot den nya bedömningsmodellen.

Jämförelsen i Tabell 1 visar hur riskkvoterna generellt sjunker med tillämpning av ett gränsvärde baserat på biotillgänglig koncentration koppar. För alla mätpunkter i Mälaren och Saltsjön sjunker riskkvoterna med ca 4-9 gånger jämfört med om det generella gränsvärdet på 4 µg/l löst koppar tillämpas och ligger långt undr 1. Tillämpas lokalspecifika EQS som BLM modellerar fram utifrån platsspecifik förhållanden sjunker riskkvoter ytterligare något för mätpunkter i Mälaren, men ökar något för lokaler i Saltsjön. Exemplet visar att med hänsyn tagen till biotillgänglighet indikeras en väsentligt lägre risk för ytvatten i Stockholms innerstad och att halterna med god marginal ligger under nivåer där negativa effekter från koppar kan förväntas. För Saltsjön som är ett övergångsvatten har i Tabell 1 ett gränsvärde på 0,87 µg/l biotillgänglig koppar

använts i beräkningen samt den beräkningsformel med DOC som anges i HaVs remiss³⁹. För marina kustvatten (Östersjön och Västerhavet) ska samma beräkningsformel tillämpas, men för Västerhavet anges ett

gränsvärde på 2,6 µg/l biotillgänglig koncentration koppar.

Tabell 1. Beräkningsexempel för tillämpning av gränsvärden för koppar baserade på biotillgänglighet istället för löst halt. Jämförelse av beräkning av riskkvoter för representativa mätpunkter i Mälaren och Saltsjön, Stockholm.

Provpunkt	Djup	Uppmätt halt löst Cu (µg/l) ^a	BLM biotillgänglig koncentration (µg/l) ^b	Lokal EQS BLM (µg/l) ^b	Riskkvot med 0,5 µg/l biotillgänglig koncentration ^c	Riskkvot med 4 µg/l som förslag gränsvärde, ^d	Riskkvot om lokal EQS BLM tillämpas, ^b
Mälaren M3	0,5 m	2,7	0,06	48,21	0,12	0,68	0,056
Mälaren M3	23 m	2,5	0,05	48,21	0,1	0,63	0,052
Mälaren M2	0,5 m	3	0,06	48,21	0,12	0,75	0,062
Mälaren M2	20 m	2,4	0,05	48,21	0,1	0,60	0,050
Mälaren M1	0,5 m	3,7	0,06	43,7	0,12	0,93	0,085
Mälaren M1	16 m	2,8	0,08	43,7	0,16	0,70	0,064
Saltsjön S1	0,5 m	5,7	0,3	18,77	0,16	1,43	0,304
Saltsjön S1	27 m	2,8	0,24	11,56	0,17	0,70	0,242
Saltsjön S2	0,5 m	4,7	0,25	18,77	0,13	1,18	0,250
Saltsjön S2	27 m	2,3	0,2	11,56	0,14	0,58	0,199
Saltsjön S3	0,5 m	3,2	0,19	16,65	0,10	0,80	0,192
Saltsjön S3	27 m	1,7	0,15	11,56	0,10	0,43	0,147

a) Data från IVL 2011⁴⁰

b) Beräkning baserad på BLM bio-met v2.3_04-12-2013

c) Remissförslag från HaV³⁹, * siffror i kursiv stil avser beräkning för övergångsvatten där gränsvärdet är 0,87 µg/l som multiplicerats med $(DOC/2)^{-0,6136}$

d) Naturvårdsverket 2009³¹

6 DISKUSSION OCH SLUTSATSER

Att bedöma risker i akvatisk miljö utifrån kunskap om biotillgänglighet och de parametrar som styr biotillgänglighet möjliggör förbättrade riskbedömningar och införande av plats och regionspecifika miljökvalitetsmål. Utvecklingen mot detta paradigmskifte inom riskbedömning kommer att fortsätta och verktygen för att minska osäkerheter vid modellering av platspecifika effektnivåer förbättras med tiden.

Beroende på vilka vattenkemiska förhållanden som råder i ett visst vattendrag varierar således biotillgängligheten och därmed giftigheten för koppar vilket det idag finns validerade verktyg för att modellera.

EU uppmanar medlemsländerna att ta hänsyn till att biotillgänglighet och risk för ett förekommande ämne platsspecifikt kan variera och, detta ska vägas in i riskbedömningar eller vid bestämning av en miljökvalitetsnorm/ gränsvärde. Några viktiga slutsatser som kan dras utifrån gällande kunskapsläge är:

- Flera viktiga vatten i Sverige med hög belastning från både naturliga och antropogena källor, te.x. Stockholm, Göteborg, mm, går att modellera med BLM då dessa vatten ligger inom givna modellintervall.

- Genom BLM modellerade platsspecifika PNEC och beräknade riskkvoter för koppar kan dessa nyttjas i riskbedömning, riskvärdering och beslut om riktade och kostnadseffektiva åtgärder.
- EU godkänner en AF motsvarande 1 (SCHER³⁴) och ett intervall mellan 7,8 till 27,2 µg Cu/l är acceptabla beroende på vilken region av EU som avses, men svenska myndigheter har valt att tillämpa en AF motsvarande 2 för sötvatten.
- Intervallet för vattenkemiska parametrar utökas ständigt och BLM modellerna förfinas.
- I de fall där vattenkvalitetsdata ligger utanför validerat intervall kan BLM användas, men ska tolkas med större försiktighet.
- Fler BLM för andra metaller är under utveckling och kommer inom kort troligen ha samma kvalitetsnivå som de för koppar, zink och nickel.
- All ingående data för BLM har genomgått hårda kvalitetskontroller och endast data av hög kvalitet inkluderades i utvecklingen av BLM.

Nya data ska enligt TDG-dokumenterna hålla samma kvalitet som de data som redan ingår i underlaget. Detta ställer samma krav på studier som genomförs för svenska förhållanden och bör beaktas då svenska data jämförs med existerande data inom BLM. För att implementera ett nytt tankesätt som ramdirektivet för vatten och dess dotterdirektiv uppmanar till ställs krav på kunskapsutbyggnad både hos verksamhetsutövare, tillsynsmyndigheter och andra intressparter. Att utföra riskkaraktärisering genom jämförelse av uppmätta halter mot generiska PNEC är och syftar till att vara enkelt. Likaså nyttjande av förenklade beräkningsverktyg i steg 3, men det

krävs ändå en förståelse för verktygen och bakgrunden till olika PNEC för att fullt ut bedöma, värdera och hantera riskerna. Det kommer fortsatt finnas ett behov av fördjupade analyser med platsspecifika mätningar (steg 4) av toxicitet för komplexa vatten med blandningar som i kombination med modellering med BLM underlättar tolkning av effekter eller frånvaro av effekter och därmed bästa underlag för riskanalys och riskvärdering.

Den kunskapen och erfarenhetsåterföringen kommer med tiden att byggas upp och det nya sättet att bedöma risker kommer sannolikt vara en självklarhet för olika parter inom några år.

Detta faktablad har finansierats av Scandinavian Copper Development Association

¹ SMED 2012, Diffusa emissioner till luft och vatten, Rapport Nr 106 2012

² Koppar i samhälle och miljö. Lars Landner & Lennart Lindström, 1998

³ Stockholm stads kemikalieplan 2014-2019

⁴ Naturvårdsverket 2013, rapport 6580 - Hållbar återföring av fosfor,

⁵ Havs- och vattenmyndigheten 2012, rapport 2012:9 - Båttentvättning av fritidsbåtar

⁶ Bio-met version 2.3, <http://bio-met.net/bio-met-bioavailability-tool/>

⁷ Envix 2013, ej publicerade data.

⁸ Priorerade ämnes direktivet 2013 (Ramdirektivets 2000/60/EC dotterdirektiv 2008/105/EC reviderat genom 2013/39/EU)

⁹ För vissa typer av effekter t.ex. mutagenicitet går det vanligen inte att etablera en tröskelnivå när effekt börjar uppträda.

¹⁰ TCNES dokument som godkänner VRAR

¹¹ Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER) 2009, Voluntary Risk Assessment Report on Copper and its compounds - Environmental Part. SCHER adopted this opinion by written procedure on 12 February 2009.

¹² <http://echa.europa.eu/sv/copper-voluntary-risk-assessment-reports>

¹³ European Food Safety Administration (EFSA) 2010, Scientific/Technical Report submitted to EFSA, Pre-Assessment of Environmental Impact of Zinc and Copper Used in Animal Nutrition

¹⁴ Aurubis AG, Hamburg, Germany 2013. Chemical safety report, Copper EC number: 231-159-6, Cu CSR_V2_2013-01-18

¹⁵ European Chemicals Agency (ECHA) 2008, „Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Appendix R.7.13-2: Environmental risk assessment for metals and metal compounds.

¹⁶ van Leeuwen, C.: In van Leeuwen, C. and Hermens, J. Risk assessment of chemicals: An introduction. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 1995

¹⁷ Peijnenburg, W., Posthuma, L., Eijsackers, H. and Allen, H. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 1997, 37, 163-172.

¹⁸ Alexander, M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 4259-4265.

¹⁹ Harmsen, J., Rulkens W. and Eijsackers H., 2005.

Bioavailability; concept for understanding or tool for predicting. *Land Contam. Reclaim.* 13(2), 161-171.

²⁰ International Organisation for Standardization (ISO) 2008. Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials ISO 17402.

²¹ European Commission (EC). 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Guidance Document No. 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities. ISBN : 978-92-79-16228-2

²² www.bio-met.net

²³ WCA Environment UK 2013 (Merrington G). Technical Guidance to implement bioavailability-based environmental quality standards for metals. Draft April 2013.

²⁴ Pagenkopf G K. 1983. Gill surface interaction model for trace metal toxicity to fishes: Role of complexation, pH, and water hardness. *Environ Sci Technol* 17:342-347.

²⁵ Di Toro DM, Allen HE, Bergman HL, Meyer JS, Santore RC, Paquin P. 2000. The Biotic Ligand Model: A Computational Approach for Assessing the Ecological Effects of Copper and Other Metals in Aquatic Systems. International Copper Association, New York, NY, USA.

²⁶ Paquin PR, Gorsuch JW, Apte S, Batley GE, Bowles KC, Campbell PGC, Delos CG, Di Toro DM, Dwyer RL, Galvez F, Gensemer RW, Goss GG, Hogstrand C, Janssen CR, McGeer JC, Naddy RB, Playle RC, Santore RC, Schneider U, Stubblefield WA, Wood CM, Wu KB. 2002. The biotic ligand model: A historical overview. *Comp Biochem Physiol C* 133:3-35.

²⁷ <http://bio-met.net>

²⁸ United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG)

²⁹ European Copper Institute, International Zinc Association and the Nickel Producers Environmental Research Association (NiPERA). The tools and resources on bio-met.net have been developed collaboratively by ARCHE and wca environment.

³⁰ <http://www.pnec-pro.com/>

³¹ Naturvårdsverket 2009, Förslag till gränsvärden för särskilt förorenande ämnen, rapport 5799.

³² Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER) 2009, Voluntary Risk Assessment Report on Copper and its compounds - Environmental Part. SCHER

adopted this opinion by written procedure on 12 February 2009.

³³ European Commission (EC) 2003), Technical Guidance Document on Risk Assessment Part II, in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment, for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.

³⁴ http://echa.europa.eu/documents/10162/13630/vrar_summary_1_pnec_en.pdf

³⁵ European Commission (EC). 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Guidance Document No. 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities. ISBN : 978-92-79-16228-2

³⁶ Svenska miljöinstitutet IVL 2009, Testing the biotic ligand model for Swedish surface water conditions - A pilot study to investigate the applicability of BLM in Sweden.

³⁷ <http://www.slu.se/sv/institutioner/vatten-miljo/datavardskap/>

³⁸ Hoppe mfl. 2009, Utvärdering av användbarheten av BLM i Svenska vatten, ITM-rapport 186

³⁹ <https://www.havochvatten.se/hav/uppdrag--kontakt/vart-uppdrag/remisser-fran-hav/remisser/2014-07-08-remiss-gallande-foreskrift-om-klasificering-och-miljokvalitetsnormer-for-ytvatten.html>

⁴⁰ IVL 2011 - A. Jönsson, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in sediments in the city-centre of Stockholm, Sweden

Origins, deposition rates and bio-availability. IVL report B2013.