
Metallens biotilgængelighed afgør toksicitet og overholdelse af kvalitetskriterier

Mange stoffer, herunder metaller, er kun delvist tilgængelige for optagelse i organismer i miljøet. Den faktiske miljøeffekt bestemmes derfor bedst ved at tage hensyn til, at det kun er den biotilgængelige fraktion af stoffet i vandmiljøet (og sedimentet), der kan optages og virke toksisk. De reviderede miljøkvalitetskrav for nikkel (Ni) og bly (Pb), der træder i kraft i 2015, refererer til den biotilgængelige koncentration af metallerne. At inddrage biotilgængelighed i reguleringen af metaller i ferskvand er en forholdsvis ny lovgivningsmæssig tilgang og repræsenterer en betydelig ændring i forhold til overholdelse af kravværdier i vandmiljøet.

JENS TØRSLØV & TINA SLOTHUUS

Hvad er biotilgængelighed og hvordan beregner modellerne den?

Biotilgængeligheden udtrykker den fraktion af et stof i miljøet, der er frit tilgængeligt for optagelse i organismer. Biotilgængeligheden bestemmes af fysisk-kemiske forhold og af biologiske faktorer, der er knyttet til organismens fysiologi og levevis. For mange metaller er vandets pH-værdi vigtigt for biotilgængeligheden af den målte opløste fraktion ligesom tilstedeværelsen af opløst organisk materiale påvirker biotilgængeligheden, da de positivt ladede metal-ioner gerne binder sig til organisk materiale, der overvejende har negative overflader. Desuden har tilstedeværelsen af andre positivt ladede ioner f.eks. calcium betydning for biotilgængeligheden.

M-bat og Bio-Met er to brugervenlige modeller, der kan anvendes til beregning af biotilgængeligheden af kobber, nikkel og zink i ferskvand /2, 3/. På nuværende tidspunkt er modellerne ikke beregnet til tilsvarende beregninger i marint vand. Modellerne beregner den biotilgængelige fraktion af målte koncen-

trationer af opløst metal som sammenholdes med vandkvalitetskrav for metallet. Ved at inddrage biotilgængeligheden fås et mere præcist mål for den faktiske risiko og dermed en bedre basis for at vurdere overholdelse af vandkvalitetskrav.

Modellerne bør anvendes på samtidige og repræsentative målinger af opløst metal og pH, opløst organisk kulstof (DOC) og hårdheden udtrykt ved calciumkoncentrationen.

De to modeller M-Bat og Bio-Met laver i princippet de samme beregninger, men modellerens baggrundsdata er lidt forskellige, hvorfor der kan være en lille variation i resultaterne.

Naturstyrelsen har for nyligt taget initiativet til, at vurdere anvendeligheden af Bio-met og M-bat under danske forhold /4/. I undersøgelsen, der blev udført af DHI, blev modellerne anvendt til bestemmelse af biotilgængeligheden af kobber, nikkel og zink ud fra eksisterende målinger af metallerne i danske ferskvandsmiljøer og tilhørende bestemmelser af pH, DOC og calciumkoncentration.

Konklusionen i rapporten var, at begge modeller er anvendelige under danske forhold, og at de undersøgte fysisk-kemiske parametre i de fleste tilfælde har afgørende be-

tydning for biotilgængeligheden af metallerne og dermed for overholdelse af miljøkvalitetskravene. Således faldt antallet af prøver med koncentrationer over miljøkvalitetskravene betydeligt efter korrektion for biotilgængelighed (se tabel 1). Af de fysisk-kemiske parametre havde DOC størst betydning for metallerens biotilgængelighed i de undersøgte prøver, mens vandets pH og hårdhed havde mindre betydning. Det kunne ikke påvises at vandløb i kalkfattige områder er mere følsomme over for metaller end vandløb i mere kalkrige områder. Ligeledes var det ikke muligt, på grund af det relativt begrænsede datamateriale, at vurdere om årstidsvariationer har betydning for biotilgængeligheden.

Det skal understreges, at de fleste målinger er total-metal koncentrationer, og altså ikke repræsenterer den opløste koncentration, som normalt anvendes til at vurdere overholdelse af miljøkvalitetskrav. De aktuelle overskrivelser er derfor ikke nødvendigvis et udtryk for at kravværdierne ikke overholdes. Data viser dog tydeligt at biotilgængeligheden er af afgørende betydning.

Vandkvalitetskriterier

I henhold til Vandrammedirektivet må der

ikke forekomme såkaldte prioriterede stoffer i koncentrationer der skader miljøet i vandområder med god økologisk kvalitet. For mange af disse stoffer er der fastsat kvalitetskriterier (EQS) på Europæisk plan, som herefter implementeres i dansk lovgivning.

Der fastsættes generelle vandkvalitetskriterier (VKK), der er gældende for længerevarende udledninger, og som skal overholdes som den gennemsnitlige koncentration over et år. Derudover fastsættes der et korttidskriterie (KVKK) der gælder akutte effekter og som skal overholdes for en udledning hvor varigheden højst er 24 timer, og som forekommer i gennemsnit gennem et år højst én gang om måneden og med minimum 6 dage mellem de enkelte udledninger, der overskrider det generelle vandkvalitetskriterie.

Udgangspunktet for fastsættelsen af VKK som er det højeste koncentrationsniveau, ved hvilket det skønnes, at der ikke vil forekomme uacceptable negative effekter på vandøkosystemer – er en såkaldt nul effekt koncentration (PNEC) /5/.

De reviderede vandkvalitetskriterier for nikkel (Ni) og bly (Pb), der træder i kraft i 2015, refererer til den biotilgængelige koncentration af metallerne. At inddrage biotilgængelighed i reguleringen af metaller i ferskvand er en forholdsvis ny lovgivningsmæssig tilgang og repræsenterer en betydelig ændring i forhold til eksisterende måder at arbejde med risikovurdering af metaller på.

Bio-Met og M-bat beregner ud fra biotilgængeligheden risikoen for effekter i vandmiljøet ud fra lokale forhold. Dvs. modellerne anvender lokale oplysninger om pH, calcium og DOC til at beregne en lokal PNEC værdi som så sammenholdes med den målte eller beregnede koncentration af metallet på den givne lokalitet. Der hvor den målte koncentration af metallet overstiger PNEC vil der således være en lokal risiko.

Tabel 1: Antal prøver der ligger over miljøkvalitetskravet for metallerne kobber (Cu), Nikkel (Ni) og Zink (Zn) før og efter korrektion for biotilgængelighed vha. M-Bat og Bio-Met /4/.

	Total antal prøver	Antal prøver over miljøkvalitetskravet Ingen korrektion	Antal prøver over miljøkvalitetskravet Korrektion M-Bat	Antal prøver over miljøkvalitetskravet Korrektion Bio-Met
Kobber (Cu)	170	106	1	3
Nikkel (Ni)	264	23	5	6
Zink (Zn)	170	96	41	46

Praktisk anvendelse af modellerne – Københavns Kommune

DHI har netop afsluttet en aktuel sag, hvor Bio-Met og M-bat er blevet anvendt til at beregne den biotilgængelige koncentration af bl.a. nikkel.

I forbindelse med etableringen af ”Ringstedbanen” bad Københavns Kommune DHI om at vurdere koncentrationen af nikkel i grundvandet, der pumpes op under udgravningsarbejdet, og som udledes til Harrestrup Å. Vurderingen blev bygget på aktuelle målinger af koncentrationen af metallet i udledningen (grundvandet) samt opstrøms og nedstrøms for udledningspunktet, for perioden oktober 2013 til juli 2014. Koncentrationerne i udledningen blev sammenholdt med de aktuelle vandkvalitetskriterier for metallet idet der blev foretaget en beregning af den biotilgængelige koncentration af nikkel vha. beregningsværktøjerne.

Kun én ud af 17 udledningsprøver overholdt umiddelbart VKK for nikkel på $4 \mu\text{g/l}$ og KVKK på $6,8 \mu\text{g/l}$. Efter korrektion for biotilgængelighed baseret på målte værdier for pH, calcium og DOC i Harrestrup Å, som grundvandet blev udledt til, overholdt alle prøver på nær én kravet på $4 \mu\text{g/l}$.

Eksemplet illustrerer ikke kun betydningen af biotilgængelighed for overholdelse af vandkvalitetskriterierne, men også at det kan være vigtigt at tage hensyn til biotilgængeligheden ved risikovurdering af metalholdigt vand.

Referencer

- /1/ Walker, C.H, Hopkin, S.P., Sibby, R. M and Peakall, D.B.: Principles of ecotoxicology. Taylor & Francis Ltd., 1997
- /2/ Bio-Met (version 2.2, 2013)
- /3/ M-Bat (version 30.0, 2013)
- /4/ Tørsløv et al. (2015) Bioavailability modelling of three metals in Danish freshwater systems. Danish Nature Agency (2015).
- /5/ Miljøstyrelsen (2004): Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for overfladevand, Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 4 2004

JENS TØRSLØV Cand. Scient., biologi., PhD økotoksikologi. Har tidligere været ansat hos det Europæiske Kemikalieagentur i Ispra, Italien og er nu ansat som projektchef hos DHI, Miljø og Toksikologi. Arbejder med risikovurderinger og regulering af kemikalier. E-mail: jet@dhigroup.com

TINA SLOTHUUS, Cand. Scient., biologi. Har været ansat hos DHI, Miljø og Toksikologi siden 2007 og arbejder primært med miljørisikovurderinger af kemikalier og økotoksikologiske laboratorieforsøg. Underviser desuden i økotoksikologi og risikovurdering af kemikalier samt metoder til vurdering af organiske stoffer i spildevand. E-mail: tsl@dhigroup.com