

Biotilgængelighed af stoffer i ferskvand

Miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) kan udgøre en trussel mod vandøkosystemer, hvis de forekommer i koncentrationer, der påvirker organismerne i vand eller sedimenter. Stoffernes bindinger til andre stoffer i miljøet har stor betydning for stoffernes tilgængelighed og optagelse i organismerne, og dermed deres toksiske effekt. Vi vil i denne artikel se på nogle af de mekanismer, der påvirker stoffernes skæbne og deres biotilgængelighed i vandmiljøet.

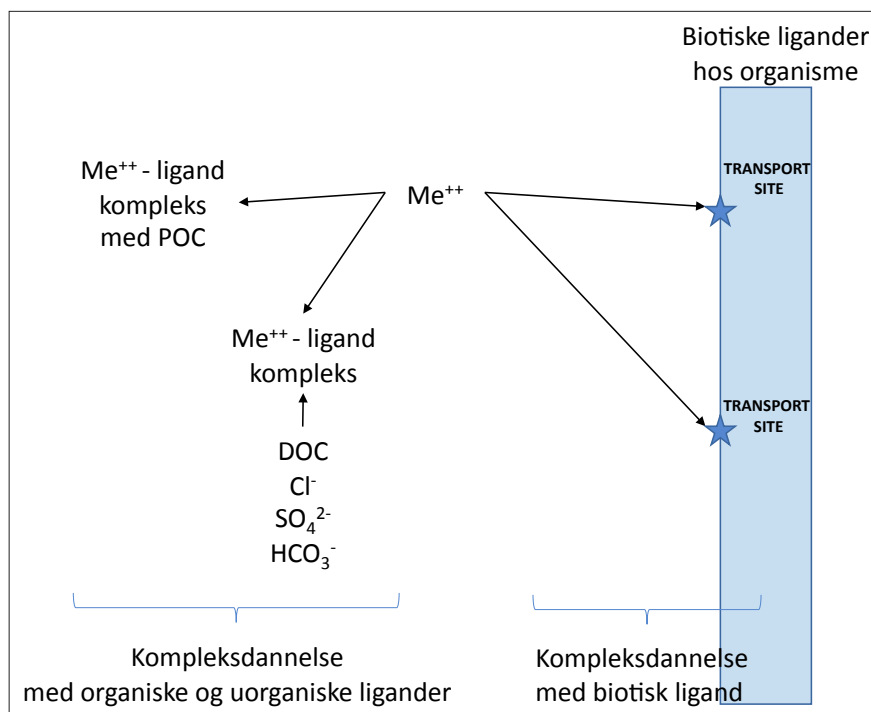
JENS TØRSLØV & DORTE RASMUSSEN

Reguleringen af kvaliteten af vandmiljøet i Danmark baseres på EU's vandrammedirektiv og de tilhørende direktiver, som er implementeret i dansk lovgivning ved bekendtgørelser. Der er fra EU's side fastsat miljøkvalitetskrav for en del miljøfarlige stoffer og de danske miljømyndigheder har suppleret med nationalt fastsatte miljøkvalitetskrav. Fastsættelse af miljøkvalitetskrav sker fortløbende, og myndighederne har mulighed for at prioritere og udarbejde kravværdier for yderligere miljøfarlige stoffer, som vurderes at kunne udgøre en risiko i vandmiljøet.

Et miljøkvalitetskrav defineres som den højeste koncentration af et forurenende stof i vand, sediment eller biota, som ikke bør overskrides af hensyn til beskyttelsen af menneskers sundhed og miljøet. Det vil sige, at miljøkvalitetskravet skal sikre, både at der ikke er uacceptable effekter på organismerne i vandmiljøet, og at der ikke er uacceptable effekter på mennesker, der udsættes indirekte fx ved at spise fisk og skaldyr. For metallerne kobber, zink, nikkel og bly er miljøkvalitetskravene for ferskvand baseret på den biotilgængelige fraktion iht. bekendtgørelse 1625/1.

Metaller

Metaller, der udledes til vandmiljøet som uorganiske opløste forbindelser vil i miljøet forekomme på opløst eller partikelbunden form. Den opløste fraktion danner såkaldt komplekse bindinger med uorganiske og organiske 'ligander', og der opstår i princippet en ligevægt mellem den frie metal-ion og metal, der er bundet til opløste uorganiske og



Figur 1: Det er primært opløste metal-ioner, der optages via vandfasen. Koncentrationen af biotilgængelige metal-ioner bestemmes af tilstedeværelse af konkurrerende organiske og uorganiske ligander i vandfasen. Transporten ind i organismen sker via en transportmekanisme hvor metal-ionen er i konkurrence med andre opløste kationer fx Ca^{2+} , H^+ og Mg^{2+} . (POC = Partikulært Organisk Kulstof, DOC = Opløst Organisk Kulstof).

organiske stoffer. Metallens fordeling mellem den frie og de bundne former afhænger af styrken af de dannede bindinger, og af koncentrationen og egenskaberne af metallet og liganderne.

Det er almindeligt antaget, at det primært er den frie opløste metal-ion, der optages i organismer via vandfasen, og at den aktuelle toksicitet derfor bestemmes af metal-ion koncentrationen.

Figur 1 illustrerer, at den opløste metal-ion danner bindinger til opløste organiske kulstof-

forbindelser (DOC), partikulære organiske kulstofforbindelser (POC), opløste uorganiske ioner, foruden biologiske ligander på organismernes overflader, fx en gælleoverflade. Optagelse i organismen sker antageligt ved en specifik mekanisme hvor metal-ionen er i konkurrence med andre opløste kationer, bla. calcium (Ca^{2+}), brint (H^+), magnesium (Mg^{2+}) og natrium (Na^+).

Den biotilgængelige koncentration af et opløst metal i vandmiljøet afhænger derfor både af forholdene i det aktuelle vandmiljø og

af metallets koncentration. For metallerne kobber, zink, nikkel og bly er det vist, at den biotilgængelige fraktion i ferskvand primært bestemmes af koncentrationen af opløst organisk kulstof og calcium foruden af vandets pH.

Modeller kan estimere biotilgængelighed

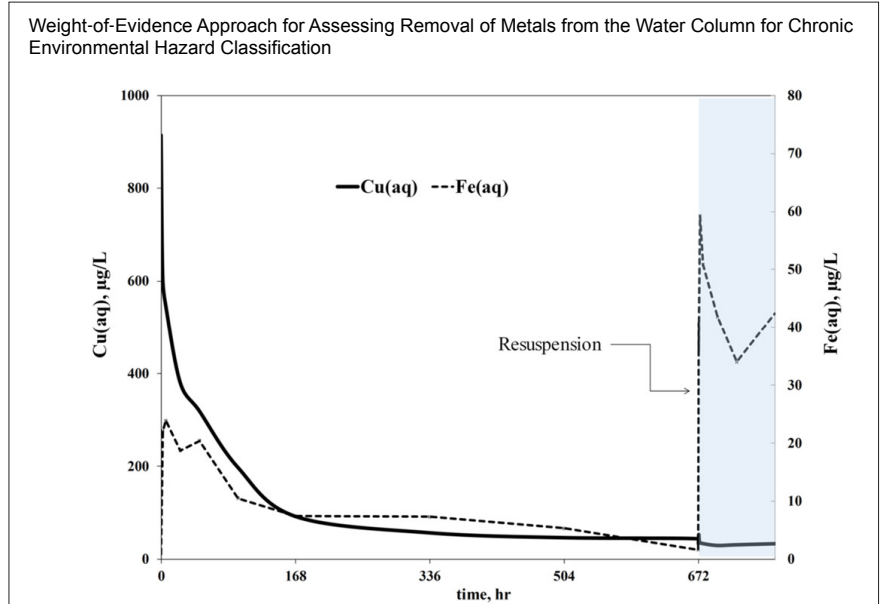
Der er udviklet modeller, der kan estimere den biotilgængelige koncentration af metallerne kobber, zink, nikkel og bly i ferskvandsmiljøer. Screeningsmetoden bio-met /2/ er gratis, lettilgængelig og veldokumenteret. DHI udarbejdede i 2014 en rapport til Naturstyrelsen, hvor vi evaluerede bio-met modellens egnethed til bestemmelse af den biotilgængelige fraktion af kobber, zink og nikkel i forskellige danske vandmiljøer /3/. Resultaterne viste, at risikovurderingen ændres betydeligt ved at brug af den biotilgængelige koncentration i stedet for den opløste koncentration, og at den biotilgængelige fraktion er forskellig i forskellige vandområder. Med andre ord overvurderes risikoen for effekter, hvis man udelukkende ser på den målte opløste koncentration.

Resultaterne fra et forsøg /4/, hvor 10 g sediment (organisk kulstofindhold på 1.2%) tilsættes en opløsning af kobberchlorid (ca. 900 µg Cu/L) ved pH 6 demonstrerer tydeligt den hastighed og effektivitet, hvormed kobber bliver bundet til partikler og sedimenteres (Figur 2). I løbet af få timer sker der en betydelig reduktion af den opløste kobberkoncentration, og efter 24 timer er koncentrationen mere end halveret. Ved re-suspension af sedimentet efter 28 dage blev kobber ikke mobiliseret til vandfasen. Det er bemærkelsesværdigt, at kobber bindes hårdt til sedimentet og ikke frigives ved re-suspension. Det målte jern (Fe(aq)) er her medtaget som indikator for effektiviteten af re-suspensionen, da jernet frigives fra sedimentet som vandopløselige hydroxider.

Eksperimentet viser, at der for nogle metaller sker en ret hurtig og irreversibel binding til partikler, antageligt med komplekse bindinger, der er forholdsvis stærke. Man antager normalt, at adsorption af organiske stoffer til opløst og partikulært organisk materiale foregår ved svagere bindinger. Dette diskuteres nedenfor.

Organiske miljøfarlige stoffer

De organiske stoffer vil ligesom metaller fordele sig i vandmiljøet afhængig af deres iboende egenskaber, dvs. at der efter udledning i princippet etableres en ligevægt mellem opløst stof og stof bundet til opløst og partikulært organisk stof. Ligesom for metallerne



Figur 2: Binding og sedimentation af kobber ved tilsætning af 10 g/L sediment. Koncentrationen af opløst kobber mere end halveres på 24 timer og forbliver lav selv efter re-suspension. Jern er naturligt til stede i sedimentet og oxideres til vandopløselige hydroxider ved re-suspension. Burton et al (2018) /4/; gengivet med tilladelse.

antages det, at det primært er den opløste fraktion, der er tilgængelig for optagelse i organismerne via vandfasen.

Fordelingen i vandmiljøet af organiske stoffer bestemmes i høj grad af stoffets vandopløselighed og evnen til at bindes til organiske stoffer i miljøet. Det antages normalt, at organiske miljøfarlige stoffer umiddelbart bindes ret svagt til opløst og partikulært organisk stof i vandfasen, og at der er tale om en ligevægt mellem opløst biotilgængeligt og bundet stof.

Selvom ikke hele mængden af stoffet er biotilgængeligt, bruger man normalt totalkoncentration i vandet, inklusiv den partikelbundne fraktion, som basis for vurderingen af risiko for effekter på organismer i vandet.

Knauer et al (2016) /5/ omtaler at toksiciteten af pesticider afhænger af stoffernes egenskaber og af partikulære organiske materiale, der er til stede i vandet. I forbindelse med vurdering af pesticiders toksicitet i vandmiljøet anvendes i praksis biotilgængeligheden som udgangspunkt for at vurdere

risikoen for effekter i miljøet. For stofgruppen pyrethroider med en høj oktanol-vand fordelingskoefficient (log Kow > 5) fandtes der en tydelig reduceret toksicitet på grund af adsorption til suspenderet organisk materiale, mens denne effekt ikke var entydig for stoffer med log Kow < 3.

Det er desuden rapporteret, at organiske miljøgifte med tiden bindes hårdere til det organiske materiale i fx sediment og jord, hvilket reducerer deres biotilgængelighed og toksicitet. Tiden, det tager for et stof at bindes hårdt til organisk materiale, bestemmes af stoffet og det aktuelle miljø, men rapporteres at være i størrelsen måneder til år. Reduktionen i biotilgængelighed kan være betydelig, især for apolære stoffer høj log Kow /6/.

Konklusion/perspektivering

Der er kendt og understøttet af videnskabelige undersøgelser, at det for nogle miljøfarlige organiske og uorganiske stoffer kun er del af den samlede koncentration der er

Tabel 1 – Effekt af organisk stof tilsat eller til stede i test for optagelse eller toksicitet med vandlevende organismer. Ekstrakt fra oversigtsartikel af Knauer et al. (2016) /5/

Stof	Log Kow	Testorganisme	Observeret effekt af opløst og partikulært organisk materiale
Pyrethroider	>5	Fisk (oncorhynchus) Krebsdyr (Daphnia)	Reduceret optagelse målt som BAF, BCF ved 0-20 mg organisk stof/L
Pyrethroider	>5	Krebsdyr (Daphnia)	Reduceret akut toksicitet v 0-100 mg organisk stof/L
Triaziner	2,5-3,5	Krebsdyr (Daphnia)	Ingen reduceret optagelse målt som BCF ved 0-50 mg organisk stof /L
Triaziner	2,5-3,5	Fisk (Melanotaenia) Krebsdyr (Daphnia)	Ingen reduceret akut eller kronisk toksicitet ved 0-50 mg organisk stof/L

tilgængelig for organismerne og kan optages, bioakkumuleres og virke toksisk. For metallerne kobber, nikkel, zink og bly refererer miljökvalitetskravene for ferskvand til den biotilgængelige fraktion, og der udviklet metoder til at estimere denne. Metoden kan videreudvikles til at omfatte andre metaller hvor det er relevant.

Organiske stoffer vil også fordele sig mellem en biotilgængelig og ikke tilgængelig fraktion, og der ses en reduceret biotilgængelighed og toksicitet hos visse pesticider med høj log K_{ow} antageligt på grund af stoffernes adsorption til suspenderet og opløst organisk materiale. Man kan derfor også for organiske stoffer indregne biotilgængeligheden, men det anvendes ikke i praksis ved fastsættelse af miljökvalitetskrav, da stofferne antageligt kan

re-mobiliseres og fordi effekten kun er betydelig for stoffer med høj K_{ow} .

Referencer

- /1/ Bekendtgørelse 1625 af 19/12/2017. Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand.
- /2/ Bio-met (2019). Bioavailability tool User guide (version 5.0). (<https://bio-met.net/>).
- /3/ DHI (2014). Bioavailability modelling of three metals in Danish freshwater systems. Udarbejdet for Naturstyrelsen. <https://naturstyrelsen.dk/media/132338/bioavailability-modelling-of-three-metals-in-danish-freshwater-systems-2.pdf>
- /4/ Burton G.A. et al. 2019. Weight-of-Evidence Approach for Assessing Removal of Metals from the Water Column for Chronic Environmental Hazard Classification. Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 38, Number 9—pp. 1839–1849.

- /5/ Knauer, K. et al. 2016. The Influence of Particles on Bioavailability and Toxicity of Pesticides in Surface Water. Integrated Environmental Assessment and Management — Volume 13, Number 4—pp. 585–600.
- /6/ M. Alexander 2000: Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. Environmental Science & Technology vol. 34, no. 20.

JENS TORSLOV. PhD. Økotoxikolog. Leder DHIs segment for Industri hvor der bl.a. arbejdes med vurdering og modellering af miljøfarlige stoffer i vandmiljøet. jet@dhigroup.com

DORTE RASMUSSEN, Ph.D. Miljøingeniør. Arbejder hos DHI med vurdering af skæbne, effekt og risiko af kemiske stoffer. Dorte er specialist i modellering af miljøfarlige stoffer i vandmiljøet. dor@dhigroup.com
DHI A/S. Agern Alle 5 2970 Hørsholm. DHIGroup.com



Klimaforandringerne kan udgøre en betydelig trussel for verdens ferskvandsfisk

Forskning har understreget sårbarheden af terrestriske arter gennem mange undersøgelser, men hidtil har der ikke været nogen omfattende vurdering af klimaforandringernes effekt på ferskvandsfisk.

Et nyligt studie præsenterer en omfattende vurdering af potentielle klima ekstreme relateret til både vandgennemstrømning og temperatur i forhold til verdens ferskvandsfisk.

Studiet præsenterer vurderinger i relation til potentielle klima opvarmnings scenarier ved + 1.5 °C, 2.0 °C, 3.2 °C and 4.5 °C i forhold til det præindustrielle niveau. De modellerede den fremtidige ekstreme gennemstrømning og vandtemperatur i globale ferskvande for hver af scenarierne og vurderede truslen mod ferskvandsfisk.

Resultaterne for en opvarmning på 3.2 °C, som er scenariet for slutningen af århundredet, hvis der ikke er yderligere reduktioner i drivhusgasser end dem aftalt for 2030, viser at 36% af verdens arter af ferskvandsfiske vil have mere end halvdelen af deres nuværende geografiske udbredelse eksponeret til klima ekstreme, hvilket reduceres til 9% af arterne i en 2 °C varmere verden og til 4% ved en opvarmning på kun 1.5 °C.

Forskerne fandt, at klimatrusslen mod fersk-

vandsfisk er størst i de tropiske, sub-aride og middelhavsregionerne og at stigningen i maksimum vandtemperaturen er mere truende end ændringer i gennemstrømningen.

I Europa identificerede de hotspots under det fremtidige klima i Middelhavsregionen. Der er tale om mindre områder ved de lavere temperaturstigninger, som vokser betydeligt ved større opvarmningsniveauer. Blandt de større europæiske flodsystemer identificerede forskerne Donau og Don som særligt sårbare afstrømningsområder.

Forskerne indrømmer, at de kan have underestimeret effekten af klimaforandringerne for arter, der lever opstrøms i mindre afstrømningsområder, specielt med reduceret flow i tørkeudsatte områder som i Middelhavsområdet. De medgiver også, at modellering har begrænsninger omkring nøjagtigheden af forudsigelserne, men de postulerer, at studiets resultater er relevante for politikudvikling, da de identificerer en betydelig voksende risiko for biodiversiteten i de globale ferskvande.

Resultaterne understreger behovet for at intensificere de nationale og internationale forpligtelser til at reducere den globale opvarmning.

Kilde: Barbarossa, V., Bosmans, J., Wanders, N., King, H., Bierkens M.F.P., Huijbregts M.A.J. and Schipper A.M. (2021). Threats of global warming to the world's freshwater fishes. Nature Communications, 12: 1701. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21655-w>

CH

Verdens glemte fisk

Ferskvandsfisk er vitalt for millioner af mennesker, men en tredjedel er ved at være udryddet advarer en ny WWF rapport i samarbejde med 16 organisationer.

Floder, søer og vådområder er blandt de

mest diverse på jorden. De dækker mindre end 1% af planetens overflade, men er alligevel hjemsted for en fjerdedel af alle vertebrate arter, inklusive halvdelen af verdens fiskearter.

Det er et faktum at: 51% af alle kendte arter af fisk lever i ferskvand – 18075 arter, og flere opdages hele tiden. Men ikke mange har en ide om den diversitet, der svømmer under overfladen af verdens ferskvands økosystemer, og hvor kritisk disse undervurderede og oversete ferskvandsfisk er for menneskenes sundhed og naturen rundt i verden.

- Ferskvandsfisk udgør næsten 1/4 af verdens vertebrate arter
- Ferskvandsfisk giver føde for 200 millioner mennesker og levevilkår for 60 millioner;
- Fritidsfiskeri anslås en værdi af over 100 milliarder dollars/år;
- MEN 1/3 af alle ferskvandsfisk er truet med udryddelse;
- OG 80 arter er allerede udryddet.

Reference: WWF: The world's forgotten fishes https://wwf.panda.org/discover/our_focus/freshwater_practice/the_world_s_forbidden_fishes

