

Barium og bariumforbindelser (7440-39-3). Fastsættelse af kvali- tetskriterier

Strukturformel

Ba

Vandkvalitetskriterium, ferskvand: 19 µg/l tilføjet
($VKK_{ferskvand} = PNEC_{hhw}$)

Vandkvalitetskriterium, saltvand: 5,8 µg/l tilføjet

Korttidsvandkvalitetskriterium: 145 µg/l

English Summary

Water quality standards (WQS) for barium and barium compounds were derived as described in the report from the Danish EPA: "Principper for fastsættelse af vandkvalitets-kriterier for stoffer i overfladevand" (Miljøstyrelsen, 2004). The available data included studies from short-term studies from 3 trophic levels and long-term studies from 2 trophic levels.

The lowest effect concentration was 5.8 mg/l (EC16 \approx LOEC, daphnia reproduction), which was used to derive a NOEC by dividing by two. Assessment factors of 50 (freshwater) and 500 (marine waters) are used resulting in PNEC (freshwater) of 58 µg/l and PNEC (marine waters) of 5.8 µg/l. There was no information on possible endocrine disrupting properties, but as the substance is potentially bioaccumulative secondary poisoning was also considered.

A $PNEC_{\text{sec.pois.w}}$ of 233 $\mu\text{g/l}$ and a $PNEC_{\text{hhw}}$ of 18.6 $\mu\text{g/l}$ was derived. The $PNEC_{\text{hhw}}$ was lower than the $PNEC_{\text{freshwater}}$ and was used as the $WQS_{\text{freshwater}}$. The calculation was based on a TDI of 0.02 mg/kg body weight per day and a BCF_{fish} of 129, and the assumption that seafood consumption contributes with 20% of total oral burden of barium. It should be noted, however, that the available information on bioaccumulation potential is sparse which influences the confidence in the precision of $PNEC_{\text{hhw}}$.

A Maximum Acceptable Concentration (MAC) was derived on the basis of the lowest E/LC_{50} value (14.5 mg/l) and an assessment factor of 100 (EU, 2003).

Due to the variation in natural background concentrations, an "added approach" was used, i.e. adding the WQS to the natural background level.

Too few data are available to estimate availability of the barium ion to biota. If validated availability models are developed in the future these may be applied when setting local WQS.

$$WQS_{\text{freshwater}} = PNEC_{\text{hhw}} = \text{background level} + 19 \mu\text{g/l}$$

$$WQS_{\text{marine waters}} = 5.8 \mu\text{g/l}$$

$$MAC = 145 \mu\text{g/l}$$

Brug af stoffet

Barium er et alkalisk jordmetal, som er naturligt forekommende i jordskorpen, hvor det hovedsaglig forekommer som bariumsulfat (barite) eller bariumcarbonat (witherite). Barium udvindes både direkte ved minedrift og indirekte som biprodukt af f.eks. kulminedrift, og anvendes til produktion af gummivarer, foto-papir, røntgen kontrastmateriale, mursten, tegl/keramiske produkter, glas, plastik, fyrværkeri, olie additiver og stål (HSDB). Metallisk barium forekommer ikke på fri form i naturen (www.britannica.com).

Opløselighed i vand

Ba (s): reagerer med vand

BaCl₂: 2,6 mg/l (20°C)

BaSO₄: 2,5 mg/l (25°C)

BaCO₃: 2,4 mg/l

BaNO₃: 87 mg/ml (20°C) (HSDB)

Giftighed over for vandorganismer (EC₅₀, NOEC, EC_x, PNEC osv.)

Der er kun få lettilgængelige data for giftigheden af barium og bariumsalte over for vandlevende organismer. Der er fundet resultater af test med barium, bariumchlorid og bariumsulfat, som er vist i tabel 1 og tabel 2.

Tabel 1 Økotoxikologiske data for barium (CAS-nr. 7440-39-3), bariumchlorid (CAS-nr. 10361-37-2) og bariumsulfat (CAS-nr. 7727-43-7) i ferskvand (udvalgte studier)
Ecotoxicity data for barium and bariumchloride in freshwater (selected studies)

Systematisk gruppe / <i>Taxonomic group</i>	Parameter, effektmål / <i>End point</i>	Varighed / <i>Duration</i>	Resultat / <i>Result</i> [mg/l]	Ref*
Højere planter/ <i>Higher planter</i> (<i>Lemna minor</i> , <i>Myriophyllum spicatum</i>)	EC ₅₀ (vækst)	96 t	25-26	Wang W, 1986, Stanley, RA, 1974
Orme/ <i>Worms</i> (<i>Tubifex tubifex</i>)	EC ₅₀ (immobilisering)	96 t	33,7	Khangarot, BS, 1991
Alger / <i>Algae</i> (<i>Scenedesmus quadricauda</i>)	NOEC (vækst)	96 t	34	Bringman, G & R. Kuhn, 1959
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ (immobilisering)	48 t	410	LeBlanc, GA, 1980
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ (immobilisering)	48 t	14,5	Biesinger, K.E & G.M Christensen 1972
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ (reproduktion)	21 d	8,9	Biesinger, K.E & G.M Christensen 1972
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₁₆ (LOEC) (reproduktion)	21 d	5,8	Biesinger, K.E & G.M Christensen 1972
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Salmo trutta</i>)	LC ₅₀	96 t	150	Woodiwess F.S. and G. Fretwell 1974
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	LC ₅₀ (æg)	28 d	42,7	Birge et al. 1980

* Refereret i US-EPA Ecotox database

Tabel 2 Økotoxikologiske data for barium i saltvand (udvalgte studier)
Ecotoxicity data for barium in saltwater (selected studies)

Systematisk gruppe / <i>Taxonomic group</i>	Parameter, effektmål / <i>End point</i>	Varighed / <i>Duration</i>	Resultat / <i>Result</i> [mg/l]	Ref*
Alger / <i>Algae</i> (<i>Skeletonema costatum</i>)	EC ₅₀ (Photosynthesis)	96 h	>500	U.S.EPA 1978
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Americamysis bahia</i>)	LC ₅₀	96 h	>500	U.S.EPA 1978
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Cyprinodon variegatus</i>)	NOEC (mortality)	96 h	500	Heitmuller et al 1981

* Refereret i US-EPA Ecotox database

Det fremgår af tabel 1 og 2, at langt størsteparten af studierne er af ældre dato. Studierne er udvalgt, så de så vidt muligt er sammenlignelige med standardtest, f.eks. korttidstest, hvor eksponeringstiden for alger er 72, for dafnier 48 og for fisk 96 timer. Derudover omfatter de ikke-standardiserede testorganismer og testbetingelser (eksponeringsvarighed eller effektparametre).

I vandmiljøet forventes barium overvejende at optræde som bariumsalte. Biotilgængeligheden af barium på ionform vurderes generelt at være væsentligt lavere end de målte effektkoncentrationer, idet det generelt må det konstateres, at de fundne effektkoncentrationer ligger over

vandopløseligheden af de anvendte bariumforbindelser. Det betyder, at den faktiske koncentration i testene kan have været lavere end oplyst.

Datagrundlaget er ikke tilstrækkeligt til at vurdere hvilken taksonomisk gruppe, der er den mest følsomme, dog synes der at ses en tendens til, at fisk er lidt mindre følsomme end alger og krebsdyr.

Helhedsindtrykket af datasættet er, at akvatiske organismer generelt har en højere følsomhed overfor bariumchlorid og -sulfat end for barium. Dette svækkes dog af, at de to forsøg, der er udført med højere planter giver næsten samme resultat ($EC_{50} = 25-26$ mg/l), selvom det ene er udført med barium og det andet med bariumchlorid.

En sammenligning mellem tabel 1 og tabel 2 tyder på, at saltvandsorganismer er mindre følsomme end ferskvandsorganismer. Men dels er testene i saltvand udelukkende udført med barium (jævnfør ovenfor), mens ferskvandstestene er udført med flere salte, dels er oplysningerne om eksponeringsforholdene ikke tilstrækkelige til at vurdere biotilgængeligheden af barium i testene. På den baggrund vil data fra ferskvand og saltvand blive behandlet sammen.

Den laveste effektkoncentration (EC_{16}) fra et længerevarende studie med bariumchlorid i ferskvand er på 5,8 mg/l for reproduktion hos *D. magna*.

Giftighed over for pattedyr og fugle (NOEC, NOAEL, $PNEC_{oral}$ ($PNEC_{føde}$), hormonforstyrrende effekter osv.)

Der er angivet en kronisk oral NOAEL for rotter på 45 mg/kg lgmsv (CICAD, 2001). Denne kan omregnes til $NOEC_{pattedyr, føde kronisk}$ ved at applicere en omregningsfaktor på 20 (EU, 2003), hvilket giver en værdi på 900 mg/kg lgmsv. I henhold til TGD'en bliver $PNEC_{oral} = \frac{900 \text{ mg / kg lg msv.}}{30} = 30$ mg/kg.

Giftighed overfor mennesker (ADI, TDI, hormonforstyrrende effekter, klassificering for kræft, reproduktionsskader og mutagenicitet)

US EPA har beregnet en reference dosis (RfD) på 0,07 mg/kg lgmsv. pr. dag. Reference dosis er udregnet med en usikkerhedsfaktor på 3 anvendt på en NOAEL på 0,21 mg/kg lgmsv./dag, som hovedsageligt er baseret på epidemiologiske undersøgelser hos mennesker, men som også inddrager rottestudier, mekanistiske studier og studier af mellem- og langtidseksponering af dyr på lav-mineral diæter (CICAD, 2001).

TDI er bestemt ud fra NOAEL ved at applicere en usikkerhedsfaktor på 10 hvilket giver 0,02 mg/kg lgmsv (CICAD, 2001).

Barium er i sig selv ikke klassificeret som toksisk, men en række (opløselige) bariumsalte og andre bariumforbindelser er klassificeret som sundhedsskadelige (Xn) og/eller giftige (T) (N-Class, 2005):

Bariumperoxid, bariumperchlorat, bariumchlorat, bariumsulfid og bariumcarbonat:
Xn; R20/22 (sundhedsskadelig, farlig ved indtagelse og indånding)

Bariumchlorid og bariumdichlorid: Xn; R20, T; R25 (sundhedsskadelig, farlig ved indånding og giftig, farlig ved indtagelse)

Øvrige bariumsalte, bariumsulfat undtaget, er generelt klassificeret med Xn; R20/22.

Afsmag i fisk, skaldyr o.l.

Der er ikke fundet oplysninger om stoffets afgivelse af lugt og/eller smag til levende organismer i vandmiljøet.

Nedbrydelighed

Barium er et grundstof og er således ikke nedbrydeligt.

Bioakkumulering (log Kow, BCF, BMF)

Opløselige bariumforbindelser bioakkumuleres i akvatiske organismer og biokoncentrationsfaktorer på 100-1000 er rapporteret for marine organismer (HSDB). Den højest rapporterede værdi for dyr højere i fødekæden er dog en BCF for fisk på 129 (bestemt fra koncentrationer af opløst barium i vand sammenlignet med bariumkoncentrationen i fisk taget fra samme område (CICAD, 2001). Da datamaterialet er sparsomt, vil en konservativ vurdering medføre, at barium kan betragtes som værende bioakkumulerbart.

Der er ikke indikationer på, at barium biomagnificeres i fødekæden. Undersøgelser af det terrestriske miljø viser, at koncentrationen i biota ofte er højest i den nederste del af fødekæden hvorved BMF er under 1 (CICAD, 2001).

Naturlig forekomst

Barium er et alkalisk jordmetal, som er naturligt forekommende i jordskorpen, hvor det hovedsaglig forekommer som bariumsulfat (barite) eller bariumcarbonat (witherite).

Barium forekommer udelukkende i oxidationstrin +2, og kan i vandmiljøet forekomme på ionform eller som forskellige salte og komplekser. Alle opløselige bariumsalte er toksiske (www.britannica.com, Miljøstyrelsen 2002). I vand med et højt indhold af sulfat eller carbonat vil opløst barium reagere med sulfater og carbonater under dannelse af uopløselige bariumsulfat- og bariumcarbonatsalte (HSDB). Opløselige bariumforbindelser, herunder bariumnitrat og bariumchlorid forventes at være mobile i miljøet. Barium er blevet fundet i overfladevand, grundvand, drikkevand og sedimenter.

I Danmark er baggrundskoncentrationen i overfladeferskvand ca. 50 µg/l (Foregs, 2009), mens koncentrationen i grundvandet er 65 µg/l ((Nielsen & Beltoft, 2002).

Vandkvalitetskriterie, inkl. argumentation og kvalitetsvurdering af udslagsgivende undersøgelse

Vandkvalitetskriterierne er fastsat i overensstemmelse med Miljøstyrelsens vejledning (Miljøstyrelsen 2004).

Der vil kunne optræde situationer, hvor VKK er mindre end eller lig med den naturlige baggrundskoncentration, og VKK bruges derfor som en værdi føjet til den naturlige baggrundskoncentration. Der skelnes her ikke mellem saltvand og ferskvand.

Som grundlag for vandkvalitetskriteriet beregnes først en PNEC-værdi som beskrevet i "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" (Miljøstyrelsen, 2004). Datagrundlaget herfor er EC₅₀-værdier fra korttidsstudier med en række forskellige organismegrupper samt resultater fra længerevarende test med arter, der repræsenterer tre trofiske niveauer (alger, fisk og dafnier).

De laveste effektkoncentrationer er fundet af Biesinger & Christensen (1972) i test med dafnier. En korttidstest udleder EC₅₀ (immobilitet) på 14,5 mg/l mens en 21-dages reproduktionstest udleder en EC₁₆ på 5,8 mg/l. Forsøgene er gennemført som semistatiske test med 5 til 12 koncentrationer, hver test er gentaget 3 til 7 gange og resultater opgivet med 95% konfidensintervaller. Der er derfor ingen grund til at tvivle på kvaliteten af resultaterne.

Resultatet fra den kroniske test for dafnier er opgivet som en EC₁₆-værdi. I henhold til TGD'en (EU, 2003) kan LOEC omregnes til NOEC ved at dividere med 2 i de tilfælde, hvor LOEC angiver en effekt mellem 10 og 20 %. I dette tilfælde bliver NOEC for reproduktion hos *D. magna* således: $(5,8 \text{ mg/l} / 2) = 2,9 \text{ mg/l}$.

Da der kun er kroniske NOEC eller EC₁₀ værdier for alger og krebsdyr anvendes der en usikkerhedsfaktor 50 med den laveste effektkoncentration (dafniereproduktion, 21 dage, NOEC ≈ 2,9 mg/l) ved fastsættelsen af PNEC-værdien, der således bliver 0,058 mg/l, eller 58 µg/l for ferskvand. Denne værdi ligger over de oplyste gennemsnitlige koncentrationer (43-50 µg/l) for det meget brede interval af naturlige koncentrationer (2-15.000 µg/l).

For saltvand anvendes en usikkerhedsfaktor på 500 hvorved PNEC bliver 5,8 µg/l.

Da barium er potentielt bioakkumulerbart udregnes en PNEC for sekundær forgiftning. I beregningerne anvendes en BCF på 129, som er den højest rapporterede værdi for fisk.

For ferskvand:

$$PNEC_{\text{sekundær forgiftning}} = PNEC_{\text{oral}}/BCF*BMF = \frac{30 \text{ mg / kg}}{129 \times 1} = 233 \text{ } \mu\text{g/l}$$

For saltvand:

$$PNEC_{\text{sekundær forgiftning}} = PNEC_{\text{oral}}/BCF*BMF1*BMF2 = \frac{30 \text{ mg / kg}}{129 \times 1 \times 1} = 233 \text{ } \mu\text{g/l}$$

For mennesker:

Det antages, at bidraget til TDI eller ADI fra fisk eller andre organismer, der lever i vand, højest udgør 20 % af føden (TDI/5 eller ADI/5). Desuden antages det, at en gennemsnitsborger på 70 kg spiser 115 g fisk eller andre organismer, der lever i vand pr. dag (Miljøstyrelsen, 2004)

$$TDI = 0,02 \text{ mg/kg lgv dg}$$

$$\text{Bidrag via fisk o.l.: } 0,02 \text{ mg/kg lgv dg}/5 = 0,004 \text{ mg/kg lgv dg}$$

$$\text{For 70 kg person: } 70 \text{ kg lgv} \times 0,004 \text{ mg/kg lgv dg} = 0,28 \text{ mg/dg}$$

$$\text{En 70 kg person spiser 115 g fisk o.l. føde/dg} = 0,115 \text{ kg føde/dg}$$

$$PNEC_{\text{oral}} = (0,28 \text{ mg/dg})/(0,115 \text{ kg føde/dg}) = 2,4 \text{ mg/kg føde}$$

$$PNEC_{\text{hhw}} = PNEC_{\text{oral}}/BCF*BMF = \frac{2,4 \text{ mg / kg føde}}{129 \times 1} = 18,6 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Da $PNEC_{\text{hhw}}$ er den laveste værdi i forhold til værdien for ferskvand, er det denne som anvendes til fastsættelse af kvalitetskriteriet i ferskvand. Det skal i denne sammenhæng tilføjes, at datamaterialet til fastsættelse af BCF er sparsomt, hvilket påvirker nøjagtigheden af det udregnede vandkvalitetskriterium.

Da VKK vil kunne være tæt på eller under den naturlige baggrundskoncentration skal værdierne bruges som tilføjede værdier, dvs. tilføjes den naturlige baggrundskoncentration. Normalt ville man sætte en øvre grænse for $VKK_{\text{tilføjet}}$ lig $PNEC_{\text{sekundær forgiftning}}$, men denne værdi er større end KVKK, og derfor sættes ikke en sådan grænse.

Der skal desuden udledes et korttidsvandkvalitetskriterium, KVKK, hvor den laveste korttids EC_{50} -værdi på 14,5 mg/l (dafnier) anvendes. Da der haves EC_{50} værdier for min. 3 trofiske niveauer (både ferskvand og saltvand) anvendes en usikkerhedsfaktor 100 ved beregning af KVKK (European Commission, 2003; Miljøstyrelsen, 2004).

Der foreslås således følgende vandkvalitetskriterier for opløst barium på:

$$\text{VKK}_{\text{ferskvand}} = \text{PNEC}_{\text{sec.pois.w}} = 18,6 \mu\text{g/l} \approx 19 \mu\text{g/l}$$

$$\text{VKK}_{\text{saltvand}} = 5,8 \mu\text{g/l}$$

tilføjet den naturlige baggrundskoncentration

$$\text{KVKK} = 145 \mu\text{g/l}$$

Ved beregningen af disse kvalitetskriterier er der ikke taget højde for tilgængeligheden af barium på grund af et mangelfuldt datamateriale. Hvis der skulle blive udviklet brugbare, validerede metoder og modeller til forudsigelse af tilgængeligheden af bariumionen for levende organismer kan dette inddrages i fastsættelse af lokale VKK.

Referencer

Biesinger, K.E. & G.M. Christensen (1972). Effects of Various Metals on Survival, Growth, Reproduction and Metabolism of *Daphnia magna*. J.Fish Res.Board Can. 29:1691-1700.

<http://www.garfield.library.upenn.edu/classics1992/A1992JJ54600001.pdf>

CICAD (2001). Barium and barium compounds. Concise International Chemical Assessment Document 33. World Health Organization.

Encyclopaedia Britannica Online, <http://www.britannica.com/>

EU (2003). Technical guidance document on risk assessment, Part 2. European Commission Joint Research Centre.

Foregs, 2009. Geochemical Atlas of Europe. Online database,

<http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/index.php>

Hazardous Substances Data Bank (HSDB). U.S. National Library of Medicine, 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

Miljøstyrelsen (2004). Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand, Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 4 2004.

Nielsen, E. & V. Beltoft. Barium and inorganic compounds – an estimation of quality criteria in soil and drinking water. Unpublished draft, August 2002.

N-Class (2002): Den Nordiske klassificeringsdatabase. On-line på: www.kemi.se.

US-EPA Ecotox database 2002, http://www.epa.gov/cgi-bin/ecotox_quick_search