

Kobber (CAS 7440-50-8).

Fastsættelse af kvalitetsgrænseværdier

Vurderingen vedrører opløselige ioner af kobber f.eks. som de optræder i CuSO₄ og CuCl₂

Vandkvalitetskriterie, ferskvand og havvand: 1 µg/l (tilføjet)

Øvre grænse: 4,9 µg/l

Korttidsvandkvalitetskriterie: 2 µg/l (tilføjet)

Øvre grænse: 4,9 µg/l

Opløselighed i vand: ChemFinder: CuCl₂: "Opløseligt". CuSO₄: "Meget opløseligt".

Giftighed:

Giftighed over for vandorganismer:

Havens 1994 (et feltforsøg), skønnet ud fra figurerne:

Algeplanktonsamfund	4 dage	EC10 = 1,4 µg/l
Zooplanktonsamfund	4 dage	EC10 = 5 "

Schäfer et al. 1993:

Chlamydomonas reinhardi	3 dage (statisk)	EC10 = 3,8 µg/l
C. reinhardi	4 dage (flow through)	EC10 = 26 "
C. reinhardi	10 " (" ")	EC10 = 21,5 "
C. reinhardi	3 dage (statisk)	EC50 = 78,8 "
C. reinhardi	4 dage (flow through)	EC50 = 47 "
C. reinhardi	10 dage (flow through)	EC50 = 31,5 "

Hall et al. 1998:

Nedre 10% percentil af LC50 (Benthos = organismer, der lever ved bunden):

Benthos i ferskvand	6,9 µg/l
Benthos i saltvand	4,1 "
Alle arter, ferskvand	8,3 "
Alle arter, havvand	6,3 "

Girling et al. 2000:

Wagner og Løkke modellen brugt på NOEC- og EC10-data i artiklens tabel 4 giver en $K_p (\approx HC_5) = 1,2 \mu\text{g/l}$ når de to ekstremt høje værdier udelades, som klart ikke tilhører samme fordeling som de øvrige værdier (Der er brugt $1-p = 0,95$ og $1-\delta = 0,95$).

Toll et al. 2001:

Man har her foretaget fordelingsanalyser (Aldenberg & Jaworska og Aldenberg & Slob) på NOEC-værdier:

PNEC (HC5)	50% konfidensinterval	3,0 - 3,1 µg/l
PNEC (HC5)	95% konfidensinterval	1,3 - 1,4 µg/l

Der angives også en akut til kronisk ratio for kobber på ca. 2.

Giftighed over for pattedyr:

Data er taget fra WHO (1998).

Mus	92 dages NOEL = 44 mg/kg legemsvægt pr. dag
Rotter	92 dages NOEL = 17 mg/kg lgv. pr. dag
Mink	9 måneders NOEC = 50 mg/kg føde \approx NOEL = 6 mg/kg lgv. pr. dg

EU's vejledningsdokument for risikovurdering

Giftighed over for mennesker:

På "Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives"'s hjemmeside er angivet en "preliminary" TDI (PMTDI) på mellem 0,05 – 05 mg/kg legemsvægt.

Nedbrydelighed:

Nedbrydes ikke

Bioakkumulering:

Der er mange BCF-data (Jørgensen et al. 1979). De noterede værdier er gennemgående over 100, og ofte langt over. Cu er nødvendigt for levende organismer, der kan optage stoffet aktivt. En del af de høje værdier vil derfor utvivlsomt skyldes aktiv optagelse.

Connell (1990) citerer litteraturkilder for at BCF i saltvandsfisk skulle være 127 og ferskvandsfisk 60.

Wepener et al. (2000) har målt muskelkoncentrationer af kobber i 9 arter af fisk og sammenholdt dem med totalkoncentrationerne i de vandløb, de blev fanget i. Der var en del variation både mellem arter og indenfor arter. BCF var højest i 2 arter, der var "substrate feeders":

Flod	Koncentration i vandet, opløst ($\mu\text{g/l}$)	BCF i <i>Oreochromis mossambicus</i>	BCF i <i>Labeo rosae</i>	BCF beregnet efter formel i McGeer et al.
Balule	18,9	102	250	199
Mamba Weir	16,4	155	403	216
Selati River	16,3	949	207	217

I skemaet er medtaget værdier beregnet ud fra den sammenhæng der er fundet mellem koncentrationen i vand og BCF i laksefisk, som blev fundet i McGeer et al.. De målte og beregnede værdier er generelt af samme størrelsesorden.

Gennemsnittet for disse to arter fra de 3 forskellige floder er på 344.

Stoffet betragtes som bioakkumulerende.

Naturlig forekomst:

Foreløbige målinger i Vejle Amt i kilder og lavt belastede vandløb:

E-post fra Vejle AMT den 21/5-01:

middel 0,29 $\mu\text{g/l}$
 95% CI 0,065-0,52 $\mu\text{g/l}$
 geometrisk gennemsn. 0,25 $\mu\text{g/l}$

E-post fra Vejle AMT den 22/6-01:

Fra detektionsgrænse (0,05 $\mu\text{g/l}$) til 0,5 $\mu\text{g/l}$

Gustavson et al. 1999: 0,5 $\mu\text{g/l}$ i Isefjorden.

I grundvandsovervågningen 2000, GEUS, er koncentrationen i grundvand målt til 0,23 $\mu\text{g/l}$ (medianværdi).

Drikkevandskriteriet er på 100 $\mu\text{g/l}$ i det vand, der løber ind i en given ejendom, og 2000 $\mu\text{g/l}$ i hanevandet.

Udledning fra rensningsanlæg er i følge Punktkildrapporten på 7,8 µg/l (mid-del).

Vandkvalitetskriterie:

Der er en mængde kvalitetssikrede data til rådighed for at fastsætte et kobberkriterium og ganske mange data som kan antages at give et fingerpeg om PNEC (EC10, nedre 10% percentiler, samt to statistiske metoders nedre 5%). Disse resultater tyder på et laveste effektområde på 1,2-8,3 µg/l. De laveste nul-effekt værdier målt i modeløkosystemer ligger på 1,1 (data fra Girling 2000) til 2,1-4,6 (data fra Toll 2001).

Cu er et essentielt grundstof, som organismerne ved lave koncentrationer i et ukendt omfang er i stand til at regulere med hensyn til optag, udskillelse og afgiftning.

Stoffet er naturligt forekommende med baggrundsværdier i Danmark formentlig omkring 0,25 µg/l. Da den naturlige baggrundskoncentration vil kunne variere, og det må forventes, at organismer, der lever i områder med højere baggrundsværdier er mindre følsomme end andre bruges her et "added approach", hvor den fastsatte værdi skal føjes til baggrundsniveauet.

På det foreliggende grundlag skønnes PNEC at kunne sættes til 1 µg/l føjet til den naturlige baggrundskoncentration.

Da stoffet er bioakkumulerende skal fødekædeeffekter tages i betragtning.

NOEC for pattedyr (9 måneder) er 50 mg/kg føde. Der bruges en usikkerhedsfaktor på 30 til beregning af PNEC_{oral}: $PNEC_{oral} = 50 \text{ mg/kg føde} : 30 = 1,7 \text{ mg/kg føde}$.

BMF sættes = 1, da BCF < 2000.

BCF sættes = 344.

$PNEC_{\text{sekundær forgiftning, vand}} = PNEC_{\text{oral}} / BCF * BMF = 1,7 \text{ mg pr. kg} / 344 * 1 = 4,9 \text{ µg/kg} \approx 4,9 \text{ µg/l}$

TDI sættes til 0,05 mg/kg legemsvægt pr. dag (den laveste af PMTDIerne).

Kun 20 % af den samlede optagelse gennem føden antages at komme via fiskeriprodukter, så TDI i fiskeriprodukter sættes til $(0,05 \text{ mg/kg lgv pr. dag}) * 0,2 = 0,01 \text{ mg/kg lgv pr. dag}$

Der regnes med at en gennemsnitsperson på 70 kg spiser 115 g fisk pr. dag, svarende til 1,6 g fisk pr. kg person pr. dag.

$PNEC_{\text{oral (føde)}} = TDI / \text{kg føde (fisk) pr. dag} = 0,01 \text{ mg} / 0,0016 \text{ kg} = 6,25 \text{ mg/kg}$.

$PNEC_{\text{sundhed vand}} = PNEC_{\text{oral}}/BCF*BMF = 31,25 \text{ mg pr. kg}/344*1 = 0,091\text{mg/kg} \approx 91 \text{ }\mu\text{g/l}$.

Det foreslåede "vandkvalitetskriterie-tilføjet" bliver således

1 $\mu\text{g/l}$ tilføjet med en øvre grænse på 4,9 $\mu\text{g/l}$

Korttidskriteriet baseres på en akut-til-kronisk ratio på 2 og bliver dermed

2 $\mu\text{g/l}$ (tilføjet) med en øvre grænse 4,9 $\mu\text{g/l}$

Tilføjelse december 2015:

Der er udviklet en model til beregning af biotilgængeligt Cu og der findes et brugervenligt værktøj tilgængeligt på internettet (<http://bio-met.net/>). Dette værktøj kan bruges såfremt man for et givent ferskvand har oplysninger om pH og koncentrationerne af kalcium og opløst organisk kulstof (DOC). Man vil normalt ikke kombinere brugen af VKK som en tilføjet værdi og korrektion for tilgængelighed.

Referencer:

Connell, S.W. 1990: Bioaccumulation of xenobiotic compounds.

Girling, A.E.; L.Tattersfield, G.C.Mitchell, N.O.Crossland, D.Pascoe, S.J. Blockwell, S.J. Maund, E.J. Taylor, A. Wenzel, C.R. Jansson & I. Jüttner 2000: Derivation of Predicted No-Effect Concentrations for Lindane, 3,4-Dichloraniline, Atrazine and Copper. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 48: 148-162.

Gustavson, K.; S. Petersen, B. Pedersen, F. Stuer-Lauridsen, S. Pedersen & S.-Å. Wängberg 1999: Pollution-Induced Community Tolerance (PICT) in coastal phytoplankton communities exposure to copper. *Hydrobiologia* 416: 125-138

Hall, L.W.Jr.; M.C.Scott & W.D.Killen 1998: Ecological Risk Assessment of Copper and Cadmium in Surface Waters of Chesapeake Bay Watershed. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17(6): 1172-1189.

Havens, K.E. 1994: An experimental comparison of the effects of two chemical stressors on a freshwater zooplankton assemblage. *Environmental Pollution* 84: 245-251.

Jørgensen, S.E. ed 1979: Handbook of Environmental Data and Ecological Parameters. International Society for Ecological Modelling.

McGeer, J.C., K.V. Brix, J.M. Skeaff, D.K. DeForest, S.I. Brigham, W.J. Adams & A. Green 2003: Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (5): 1017-1037.

Punktkilderrapporten: Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 10, 2003. Punktkilder 2002.

Schäfer, H.; A. Wenzel, U. Fritsche, G. Röderer & W. Trauhsperger 1993: Long-term effects of selected xenobiotica on freshwater green algae: development of a flow-through test system. *The Science of the Total Environment*, supplement: 735-740.

Toll, J., B. Adams, K. Brix, M. Burger, R. Cardwell, D. DeFrost, L. Tear & T. Cordoso 2001: Proposed Approach for Deriving Predicted No Effect Concentrations for Substances Protecting Aquatic Ecosystems. Forslag fra Industrien til et teknisk møde i EU om "PNEC Derivation for Data-Rich Substances.

Wepener, V., J.H.J. van Vuren & H.H. du Preez 2000: Application of the equilibrium partitioning method to derive copper and zinc quality criteria for water and sediment: A South African perspective. *Water SA* Vol. 26 No. 1.

WHO 1998: Copper. Environmental Health Criteria 200, International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization, Geneva.