



Miljøministeriet
Naturstyrelsen
Miljøstyrelsen

Fastsættelse af kvalitetskriterier for sediment og biota

Nikkel CAS nr. 7440-02-0

Data for følgende nikkelforbindelser har været inddraget:

nikkel sulfat 7786-81-4

nikkel karbonat 3333-67-3

nikkel klorid 7718-54-9

nikkel dinitrat 13138-45-9

Ni

Sedimentkvalitetskriterium	SKK_{ferskvand}	15 mg Ni/kg tørvægt, tilføjet eller tilgængeligt
Sedimentkvalitetskriterium	SKK_{saltvand}	6,8 mg Ni/kg tørvægt, tilføjet eller tilgængeligt
Biota-kvalitetskriterie, sekundær forgiftning	BKK _{sek.forgiftn.}	2,3 mg Ni/kg vådvægt

**Biota-kvalitetskriterie,
sekundær forgiftning,
fersk- og saltvand**

BKK_{sek.forgiftn.}

**12 mg Ni/kg fisk,
tørstof**

Biota-kvalitetskriterie,
sundhed

BKK_{sundhed}

**21 mg Ni/kg
musling, tørstof**

**Biota-kvalitetskriterie,
sundhed**

BKK_{sundhed}

0,45 mg Ni/kg
vådvægt

**2,3 mg Ni/kg fisk,
tørstof**

**4,1 mg Ni/kg
musling, tørstof**

Januar 2017

Opdateret DATO med data for sedimentlevende organismer i saltvandsmiljøer

Indhold

FORORD	4	
ENGLISH SUMMARY AND CONCLUSIONS	5	
1 INDLEDNING	7	
2 FYSISK KEMISKE EGENSKABER	9	
3 SKÆBNE I MILJØET	10	
3.1 NEDBRYDELIGHED	10	
3.2 BIOAKKUMULERING	10	
3.3 NATURLIG FOREKOMST	10	
4 GIFTIGHEDSDATA	11	
4.1 GIFTIGHED OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	11	
4.2 GIFTIGHED OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	13	
4.3 GIFTIGHED OVER FOR MENNESKER	14	
5 UDLEDNING AF KVALITETSKRITERIER	16	
5.1 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	16	
5.2 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	17	
5.3 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMAN KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK)		18
6 KONKLUSION	19	
7 REFERENCER	20	

Forord

De her beregnede kvalitetskriterier er for alle former af nikkel målt som totalt nikkel.

Et kvalitetskriterium i vandmiljøet er det højeste koncentrationsniveau, ved hvilket det skønnes, at der ikke vil forekomme uacceptable negative effekter på vandøkosystemer.

Miljøstyrelsen (MST) udarbejder kvalitetskriterier for kemikalier i vandsøjlen (vandkvalitetskriterium), i sediment og i dyr og planter (biota).

Kvalitetskriterierne bruges som det faglige grundlag til at kunne fastsætte miljøkvalitetskrav, hvorved der forstås den endelige koncentration af et bestemt forurenende stof i vand, sediment eller biota, som ikke må overskrides af hensyn til beskyttelsen af miljøet og menneskers sundhed.

Metodikken, der anvendes til udarbejdelse af miljøkvalitetskrav er harmoniseret i EU og baserer sig på vandrammedirektivet (EU 2000), EU's vejledning til risikovurdering (EU 2008), EU's vejledning til fastsættelse af kvalitetskriterier i vandmiljøet (EU 2011) og Miljøstyrelsens vejledning til fastsættelse af vandkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen 2004).

Der findes et datablad for kvalitetskriterier for nikkel i overfladevand (vandsøjlen) fra 2008. Det datablad er ikke blevet opdateret i forhold til f.eks. EU databladet under Vandrammedirektivet.

Herværende datablad vedrører kun sediment- og biotakvalitetskriterier.

I vandfasen refererer giftigheden af et metal til den opløste ion, men i sediment vil der i højere grad end i vandfasen kunne ske en eksponering via føden, idet nogle sedimentlevende former direkte æder sedimentet. Derfor refererer giftigheden ikke nødvendigvis kun til den opløste fraktion.

For sediment er kvalitetskriterierne for metallisk nikkel og udtrykt i mg nikkel pr. kg sediment. De økotoxikologiske tests er udført ved tilsætning af et salt til sedimentet, men effekterne er angivet i forhold til koncentrationen af nikkel.

Forsøgene med biota er udført med oral eksponering for et nikkel-salt og omsat til mg totalnikkel/kg føde.

Den sidste litteratursøgning er foretaget december 2016, dog også juni 2017 med hensyn til sediment.

English Summary and conclusions

Sediment and biota quality standards have been derived based mainly on data from the EU risk assessment report (EU-RAR 2008) and Vangheluwe & Verdonck 2012. The assessment follows the EU guidance on setting environmental quality standards No. 27 (EU 2011) and the EU guidance on risk assessment (EU 2008).

Sediment:

Although there are only four bounded (neither “greater than” nor “lower than”) EC₁₀ or NOEC values for chronic (long-term) tests, there are actually tests with eight species in sediment. Four of these have EC₁₀ or NOEC values >762 mg/kg showing that the toxicity is relatively low for these species.

The lowest EC₁₀ is 149 mg/kg, so if the “assessment factor method” is employed with an AF of 10 then the

$$QS_{\text{sediment, freshwater}} = 149\text{mg/kg}:10 = 15 \text{ mg/kg dry-weight}$$

There is no guidance on the use of species sensitivity distributions in the sediment compartment. For the water column there should be at least 10 species representing at least 8 major taxonomic groups. It is not likely to encounter that number of major taxonomic groups in nature unless you perform prolonged and thorough sampling. Given this lower diversity, compared to the water column, it seems reasonable to accept fewer major taxonomic groups.

Vangheluwe & Verdonck 2012 further investigated the effect of substituting the unbound values with values created with the EqP method from water-only tests, and also including data for a mayfly from a water-only test.

They further investigated different statistical models to cope with unbounded data, and Tom Aldenberg at RIVM made such an analysis (personal communication with E. Verbruggen, RIVM) with a method described in Leeuwen & Aldenberg 2012.

This has resulted in a number of HC₅ values ranging from 53 mg/kg to 120 mg/kg, with a geometric mean of 81 mg/kg.

Vangheluwe & Verdonck 2012 argued for applying an assessment factor of two to the HC₅ with the main reasoning that in the EU RAR an assessment factor of 3 had been recommended, while several more species have been tested by now.

However, there is a lot of uncertainty and variability in the calculations as well as inconsistencies in sensitivities in water only and sediment tests, and it should be recognized that there is substantial uncertainty concerning, among other things, the form of the species sensitivity distribution, and so an AF of 5 has been chosen, resulting in:

$$QS_{\text{sediment, freshwater}} = 81 \text{ mg/kg}:5 = 16 \text{ mg/kg dry-weight.}$$

i.e. nearly identical to the value obtained with the assessment factor method, thus supporting the result obtained with the latter method

As the employed sediments had low levels of AVS (about 1 $\mu\text{mol/g}$), and thus represent conditions with fairly high degree of availability the QS can be taken as a $QS_{\text{bioavailable}}$ in cases where bioavailability corrections are applied.

As the QS is close to the natural background level it should be used as a value added to the natural background concentration, unless availability corrections are performed.

There are two long-term tests with marine sediment dwelling organisms. Data for only two species would not be enough to set a QS, but as there is data for a fair number of freshwater species, and the lowest value in the total data-set is for one of the marine species an assessment factor of 10 is applied to the lowest EC10 or NOEC resulting in $QS_{\text{sediment, saltwater}} = (68 \text{ mg/kg dry-weight})/10 = \mathbf{6,8 \text{ mg/kg dry-weight}}$. This value is, in all probability, close to the natural background concentration, and should be used as an added value, unless bioavailability corrections are applied.

Biota:

The EU RAR calculated the biota PNEC on the basis of NOEC for the otter in freshwater and on the NOEC for the harbor seal in the marine environment.

The otter lives in/at saltwater as well as fresh water, and therefore there is no need to use different species for the two environments unless the seal is more sensitive, which is not the case.

The transformation factors for transformation from wet weight to dry weight are from CRESO 2013 with 5 for fish, and from Rumohr et al. 1987 with 9 for mussels. The factor for mussels is based on wet weight and dry weight without shells. The values for fish relate to whole fish.

So the $QS_{\text{biota, secondary poisoning}} = 2,3 \text{ mg/kg ww} \approx \mathbf{12 \text{ mg/kg fish, dw}}$

$\mathbf{21 \text{ mg/kg mussels, dw}}$

A DNEL of 0.0037 mg/kg bw per day was calculated on the basis of a LOAEL of 1.1 mg/kg bw per day given in the EU RAR for dermatitis after oral exposure in sensitive groups.

Assuming that seafood contributes with a maximum of 20 % of the total intake of Ni, and that a 70 kg person eats 0,115 kg fish a day a $QS_{\text{biota, human health}}$ is calculated as:

$QS_{\text{biota, hh}} = 0.45 \text{ mg/kg seafood, wet weight} \approx \mathbf{2.3 \text{ mg/kg fish, dry weight}}$
 $\mathbf{4,1 \text{ mg/kg mussels, dry weight}}$

1 Indledning

Identiteten af nikkel fremgår af tabel 1.1.

Tabel 1.1. Identitet

IUPAC navn	Nikkel
Strukturformel	Ni
CAS nr.	7440-02-0 Indeholder oplysninger fra tests med: nikkel sulfat 7786-81-4 nikkel karbonat 3333-67-3 nikkel klorid 7718-54-9 nikkel dinitrat 13138-45-9
EINECS nr.	231-111-4
Kemisk formel	Ni
SMILES	Ni

Nedenstående tabel over brugen af nikkel i EU er fra udkastet til EU-sundhedsrisikovurdering (<https://echa.europa.eu/documents/10162/cefda8bc-2952-4c11-885f-342aacf769b3>):

Table 1.2: Table 2.2.1.D: Estimates of secondary (recycled) and total nickel used in Europe in different sectors (Kt Ni) (2000 figures) (NiDI, 2002).

Use Sector	Secondary nickel (recycled)		Total nickel used	
	% of use	Kt Ni	% of use	Kt Ni
Stainless steel production	80	233	71	490
Alloy Steels (e.g. tools and heat-resisting steels)	3	8	5	38
Non-ferrous alloys (e.g. super alloys and Cu-Ni alloys)	13	38	14	96
Foundry	4	11	4	27
Plating	0	0	3	18
Others (Ni-based batteries, catalysts, chemicals)	1	3	4	25
Total	100	293	100	694

2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for nikkel fremgår af tabel 2.1.

Opløseligheden af nikkel og nikkelforbindelser i vand varierer fra letopløseligt til tungt opløseligt og afhænger af typen af forbindelse, partikelstørrelse og de kemiske forhold i vandet, især pH.

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for metallisk nikkel

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	58,69	EU RAR 2008
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)	1455 $^{\circ}$ C	REACH registrering
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)	2913 $^{\circ}$ C	The Royal Society of Chemistry (http://www.rsc.org/about-us/)
Damptryk, P_v (Pa)	237 ved 1.453 $^{\circ}$ C	EU RAR 2008
Henry's konstant, H ($\text{pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	"Not applicable"	EU RAR 2008
Vandopløselighed, S_w ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Varierer stærkt alt efter forbindelse	
Dissociationskonstant, pK_a	Ikke relevant for metallisk nikkel.	
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	"No data"	EU RAR 2008
Fordelingskoefficient mellem sediment af vand, K_{sed}	2138-16982 Middel: 7079	EU RAR 2008

3 Skæbne i miljøet

3.1 Nedbrydelighed

Nedbrydes ikke.

3.2 Bioakkumulering

I udkastet til afsnit om bioakkumulering i EU risikovurderingen (ikke offentliggjort) er der vist en klar sammenhæng mellem koncentrationen af nikkel i vandet og biokoncentrationsfaktoren BCF ($\log BCF = -0,424 \cdot \log(\text{vandkoncentration, mg Ni/l}) + 1,262$) med en korrelationskoefficient på $r = 0,997$.

Ved en vandkoncentration omkr. 2.3 µg/l er BCF omkr. 240.

3.3 Naturlig forekomst

Koncentrationer i vandløbssediment er givet for 5 lokaliteter i Danmark i FOREGS databasen (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php>). Værdierne varierer mellem 3 – 31 mg/kg.

I ferskvandssedimenter har NOVANA overvågningsprogrammet (Boutrup et al. 2015) målt nikkel med en medianværdi på 12 – 15 mg/kg tørstof. For henholdsvis kontrol og operationelle målinger er 10 % percentilerne på 7,7 og 4,5 mg/kg i søer, og 8,2 og 10 mg/kg tørstof i vandløb.

I marine sedimenter er medianværdien 17 mg/kg tørstof med en 10 % percentil på 10 mg/kg tørstof.

4 Giftighedsdata

4.1 Giftighed over for sedimentlevende organismer

Effektkoncentrationer over for sedimentlevende organismer testet i to forskellige sedimenter (SR og DOW sediment) med langtidseksponering er sammenstillet i tabellen nedenfor, som er fra Vangheluwe & Verdonck 2012. Koncentrationerne er totalt nikkel:

		SR sediment	DOW sediment	
Organism	Most sensitive endpoint	Species EC ₁₀ -NOEC (mg total Ni/kg dry wt)	Species EC ₁₀ -NOEC (mg total Ni/kg dry wt)	Geometric mean (mg total Ni/kg dry wt)
<i>Hyaella azteca</i>	Biomass	160 ^a (49-609)	139 (76-252)	149.1
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Biomass	Test failed ^b	228 (107-486)	228
<i>Hexagenia species</i>	Biomass	371 (94-1,463)	151 (32-710)	236.7
<i>Lumbriculus variegatus</i>	Abundance	554 (169-1,816)	/	554
<i>Chironomus dilutus</i>		> 762 ^c	/	> 762 ^c
<i>Chironomus riparius</i>		> 762 ^c	/	> 762 ^c
<i>Lampsilis siliquoidea</i>		> 762 ^c	/	> 762 ^c
<i>Tubifex tubifex</i>		> 762 ^c	>1,372 ^c	> 762 ^c
<i>Caenorhabditis elegans</i>		Test failed	/	/

^a mean of two tests: EC₁₀ values and CL = 82 (95 % CL: 45-149) and 337 (95 % CL: 53-1,069) mg total Ni/kg dry wt.

^b unacceptable control mortality

^c unbounded NOEC

/ test not conducted

SR = Spring River, DOW = Dow Creek

I tabellen nedenfor er angivet EC₁₀ eller NOEC værdier fra test i vand uden sediment og de tilsvarende værdier i sediment beregnet med "equilibrium-partitioning" metoden.

Art	EC ₁₀ i vand alene, µg/l	EC ₁₀ i sediment (EqP), mg/kg tørvægt
<i>Hyaella azteca</i>	6.5	23.6
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	56	204
<i>Hexagenia species</i>	53	193
<i>Lumbriculus variegatus</i>	/	/
<i>Chironomus dilutus</i>	204	743
<i>Chironomus riparius</i>	893	3,253
<i>Lampsilis siliquoidea</i>	32	116.6
<i>Caenorhabditis elegans</i>	394	1,435
<i>Clistoronia magnifica</i> (en vårflue)	66	240

Der er endvidere langtidssdata for sedimenttest med to saltvandsarter (Chandler et al. 2014):

Leptocheirus plumulosus (Amphipoda): 28 dg NOEC (mortalitet) = 307 mg/kg tørvægt.

Amphiascus tenuiremis (Copepoda): 15 dg LOEC = 135 mg/kg t.v. Der er en klar dosis-respons, så NOEC kan sættes til $135 \text{ mg/kg} : 2 = 67,5 \text{ mg/kg} \approx 68 \text{ mg/kg}$ tørvægt.

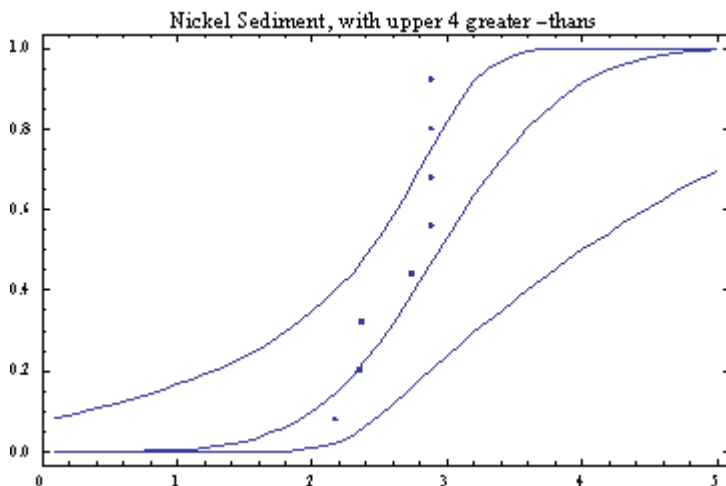
Følgende HC₅ værdier er fra (Vangheluwe & Verdonck 2012):

HC₅ baseret på de 4 værdier, som ikke er ”større end” er 94,5 mg/kg, nedre og øvre 90% konfidensgrænser (CL) på henholdsvis 15 og 172 mg/kg.

HC₅ baseret på de 4 værdier, som ikke er ”større end” samt på værdier for *C. dilutus*, *C. riparius* og *C. elegans*, som er beregnet ud fra EC₁₀ eller NOEC værdier i forsøg i vand uden sediment ved hjælp af ”Equilibrium Partitioning” (EqP) metoden, er 81 mg/kg med nedre og øvre CL på 13 og 199 mg/kg. Den beregnede EqP værdi for *L. siliquoidea* (116,6 mg/kg) er ikke metaget, da værdien ligger så langt under den i sedimentet målte EC₁₀ (>762 mg/kg). Der er ikke beregnet en EqP baseret værdi for *T. tubifex*, da resultatet fra testen i vand uden sediment også er en ”større end” værdi.

Medtagelse af EqP værdi for vårfluen *C. magnifica*, som lever af fødeemner på sedimentet, herunder af rov, gav en HC₅ værdi på 79 mg/kg (CL 17 – 11792).

Tom Aldenberg fra RIVM i Bilthoven i Nederlandene har beregnet HC₅, med en statistisk metodik, hvor ”større end værdierne” kan inkluderes (metoden er beskrevet i Leeuwen & Aldenberg 2012). Denne værdi er HC₅ = 53 mg Ni/kg med øvre og nedre 90% konfidensgrænser på 218 mg/kg og 0,34 mg/kg (personlig kommunikation med E. Verbruggen, RIVM):



$\log_{10}HC_5 = \{-0.466366, 1.72047, 2.33788\}$

$HC_5 = \{0.341691, 52.5372, 217.71\}$

I Vangheluwe & Verdonck 2012 er alternative statistiske metoder til håndtering af ”større end” værdierne også afprøvet. Med ”Kernel” fordelingen fik de HC₅ = 120 mg/kg og med ”Maximum Likelihood” metoden var HC₅ = 71,6 mg/kg

4.2 Giftighed over for pattedyr og fugle

Ifølge EU's risikovurdering (EU-RAR 2008) er laveste NOAEL for pattedyr (rotter) = 1,1 mg/kg lgv pr. dag baseret på effekter på reproduktionen efter eksponering til nikkelsulfat via drikkevand.

Ud fra rotternes vægt og fødeindtag er NOEC beregnet for rotter = 22 mg/kg føde, vådvægt, baseret på en omregningsfaktor på 20 for legemsvægt til dagligt fødeindtag, jævnfør EU 2008.

Med en usikkerhedsfaktor på 30 fås den generelle PNEC = $22 \text{ mg/kg} : 30 = 0,73 \text{ mg/kg}$ føde, vådvægt.

For ferskvandsmiljøet har EU RARen brugt odderen som model, mens man i havmiljøet har brugt spættet sæl.

Da odderen også går ud i havvand er der dog ikke grund til at anvende data for en anden art (sæl) med mindre den skulle vise sig være mere følsom.

Beregningerne af NOEC for de to arter er gjort ud fra NOAEL for rotter, oplysninger om dyrenes vægt, samt beregning af deres fødeindtag ud fra Nagy 1987.

Odder: NOEC = 23 mg/kg vådvægt (næsten identisk med NOEC for rotter).

Spættet sæl: NOEC = 46 mg/kg vådvægt.

Ifølge CRESP 2013 er omregningsfaktoren fra våd- til tørvægt ca. 5 for fisk. Fra Rumohr et al. 1987 kan det beregnes, at for muslinger generelt vil omregningsfaktoren være omkr. 9 mens den vil være omkr. 17,8 for blåmuslinger (fra vådvægt uden skaller til tørvægt uden skaller ("ash-free dry weight")). *Værdierne for fisk vedrører hele fisk.*

Da der er fokuseret på specifikke arter med hensyntagen til deres fødeindtag anvendes en usikkerhedsfaktor på 10 i stedet for 30 ved beregning af PNEC:

Odder: PNEC = $23 \text{ mg/kg} : 10 = 2,3 \text{ mg/kg}$ føde, vådvægt $\approx 2,3 \text{ mg/kg} * 5 = 11,5 \text{ mg/kg}$ tørvægt (fisk) og $2,3 \text{ mg/kg} * 9 = 20,7 \text{ mg/kg}$ tørvægt (muslinger)

Spættet sæl: PNEC = $46 \text{ mg/kg} : 10 = 4,5 \text{ mg/kg}$ føde $\approx 4,5 \text{ mg/kg} * 5 = 22,5 \text{ mg/kg}$ tørvægt (fisk) og $4,5 \text{ mg/kg} * 9 = 40,5 \text{ mg/kg}$ tørvægt (muslinger)

Mindre mårdyr, såsom ildere (og mink) kan også indtage meget føde fra vand i form af specielt fisk og padder. Da rotter har en NOEC, der er tæt på odderens, kan det antages at NOEC for f.eks. ilder også er af samme størrelsesorden.

Følgende tabel med giftighed over for fugle er fra EU-RAR:

Table 3.2.4-2. Summary of Nickel Toxicity Studies with Birds

Species	Exposure Duration	Endpoint	Dietary Ni (mg kg ⁻¹)		Total or Added Ni	Reference
			NOEC	LOEC		
Chicken <i>Gallus domesticus</i>	42-d	Body weight	>150	-	Added	Wilson et al. 2001
Chicken <i>Gallus domesticus</i>	21-d	Body weight	-	<300 (14% reduction)	Added	Ling and Leach 1979
Chicken <i>Gallus domesticus</i>	28-d	Body weight	>13	-	Total	Oscar et al. 1995
Chicken <i>Gallus domesticus</i>	28-d	Body weight	500	700 (31% reduction)	Added	Weber and Reid 1968
Mallard <i>Anas platyrhynchos</i>	90-d	Body weight, reproduction	>800	-	Added	Eastin and O'Shea 1981
Mallard <i>Anas platyrhynchos</i>	90-d	Tremors	200	800 (100%)	Added	Cain and Pafford 1981
		Mortality	800	1200 (71%) ¹		
		Growth	800	1200 (22%) ¹		

¹ Through 60 days of exposure.

Da de største biokoncentrationsfaktorer i vandmiljøet er for muslinger er PNEC beregnet for strandkader, der spiser mange muslinger. Beregningen er gjort ud fra NOEC for ænder på 200 mg/kg føde. Da fødeindtaget kendtes hos ænderne i forsøget, kunne en NOAEL beregnes. Fødeindtaget hos strandkader beregnedes ved hjælp af den allometriske formel i Nagy 1987. Derefter kunne NOEC for strandkader beregnes til 123 mg/kg vådvægt.

Da der er fokuseret på en specifik art og føde, og der er korrigeret for artens fødeindtag, anvendes der en usikkerhedsfaktor på 10 frem for 30.

PNEC for fugle (strandskader) = 123 mg/kg føde:10 = 12,3 mg/ kg føde, vådvægt (muslinger) ≈ 12,3*9 mg/kg tørvægt = 111 mg/kg muslinger, tørvægt.

4.3 Giftighed over for mennesker

LOAEL = 1,1 mg/kg lgv pr. dag for udslag af dermatitis ved oralt indtag hos særligt følsomme individer.

NOAEL = LOAEL/3 = 0,37 mg/kg lgv pr. dag

Derived No Effect Level = DNEL = NOAEL/100 = 0,0037 mg/kg lgv pr. dag (EU 2008).

For en 70 kg person svarer dette til 0,259 mg Ni/dag.

Bidraget fra fiskeriprodukter antages at udgøre 20% af det samlede indtag og det samlede indtag via fiskeriprodukter må således højst være (0,259 mg Ni/dag)*0,2 = 0,0518 mg/dag.

En 70 kg person antages at spise 0,115 kg fiskeriprodukter om dagen.

$PNEC_{oral, sundhed} = 0,0518 \text{ mg Ni/dag} : 0,115 \text{ kg fiskeriprod./dag} = 0,45 \text{ mg/kg fiskeriprod., vådvægt}$

Ifølge CRESP 2013 er omregningsfaktoren fra våd- til tørvægt ca. 5 for fisk og omkr. 9 for muslinger. Dette resulterer i PNEC baseret på tørvægt:

$$\text{PNEC}_{\text{oral, sundhed}} = 0,45 \text{ mg/kg vådvægt} \approx (0,45 \text{ mg/kg}) * 5 = 2,3 \text{ mg/kg tørvægt for fisk og} \\ (0,45 \text{ mg/kg}) * 9 = 4,1 \text{ mg/kg tørvægt for muslinger}$$

5 Udledning af kvalitetskriterier

5.1 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Der er udført forsøg med 8 arter af sedimentlevende dyr (ferskvand) med meget forskellige fødesøgningsstrategier. For 4 af arterne er værdien en ”større end” værdi, og der er således ikke tilstrækkeligt med entydige data-værdier (dvs. som ikke er ”større end” eller ”mindre end”), som umiddelbart kan anvendes i en artsfølsomhedsfordeling (SSD).

Laveste NOEC eller EC₁₀ er 149 mg/kg tørvægt, og hvis ”usikkerhedsfaktormetoden” (EU 2008) anvendes vil SKK blive lig med

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand}} = 149 \text{ mg/kg} : 10 = 14,9 \text{ mg/kg tørvægt} \approx 15 \text{ mg/kg tørvægt}$$

”Større end” værdierne (alle >792 mg/kg) indeholder dog den information, at EC₁₀ eller NOEC er større end 792 mg/kg. Der er endvidere en EC₁₀ for vårfluen omsat med EqP metoden fra test i vand uden sediment. Der er således informationer om giftigheden for 9 arter af sedimentlevende dyr, repræsenterende fire overordnede systematiske grupper (krebsdyr, insekter, ledorme og muslinger) og vidt forskellige fødesøgningsstrategier.

Der er ingen retningslinjer for anvendelse af artsfølsomhedsanalyser i sedimentmiljøet. For vandsøjlen gælder, at man skal have mindst 10 arter repræsenterende mindst 8 overordnede systematiske grupper. Det er ikke realistisk at kunne nå op på så stort et antal overordnede systematiske grupper i sediment, selv i naturligt sediment vil det være svært at nå op på 8 grupper. Dertil kommer, at der kun er standardiserede tests med få sedimentlevende arter. Da artsdiversiteten i sediment generelt er mindre end i vandsøjlen vil det være et argument for ikke at skulle anvende helt så mange overordnede systematiske grupper.

Det geometriske gennemsnit af de forskellige HC₅ værdier nævnt under 4.1 er 80,6 mg/kg \approx 81 mg/kg.

Vangheluwe & Verdonck 2012 argumenterede for, at anvende en usikkerhedsfaktor på 2, bl.a. med den begrundelse at der nu var forsøg med betydeligt flere arter i forhold til i EU-RAR, hvor det blev anbefalet at bruge en faktor på 3. Endvidere mente man, at værdien kommer til at ligge ret tæt på baggrundsværdien.

Der er betydelig usikkerhed omkring de enkelte HC₅ værdier og generelt usikkerhed med hensyn til formen på artsfølsomhedskurven, og der synes ikke at være noget godt argument for at sænke usikkerhedsfaktoren, der som udgangspunkt er 5.

Der er endvidere stor usikkerhed omkr. EqP metoden, idet EqP metoden forudså EC₁₀ værdier mere en 6 gange lavere end de målte værdier for to af arterne. Dette kan muligvis hænge sammen med, at dyr tilpasset et liv i sediment bliver mere følsomme, når de er helt uden sediment.

$SKK_{\text{ferskvand}}$ baseret på HC_5 bliver da $81\text{mg/kg} \cdot 5 = 16,2 \approx 16 \text{ mg/kg}$ tørstof.

Denne værdi er meget tæt på værdien beregnet med en usikkerhedsfaktor på 10 på laveste EC_{10} (15 mg/kg), og støtter således et $SKK = 15 \text{ mg/kg}$.

Spring River (SR) sedimentet har et total organisk kulstof (TOC) indhold på 0,4 %, mens Dow Creek sedimentet har et TOC = 1,2 %. Hvis der var en sammenhæng mellem TOC og giftighed ville man forvente lavere giftighed ved højt TOC (pga. binding til organiske stoffer). Dette ser ikke umiddelbart ud til at være tilfældet.

AVS indholdet (Acid Volatile Sulphide) er lavt i begge sedimenter (SR 1,1 $\mu\text{mol/g}$ tørstof; DOW 1,0 $\mu\text{mol/g}$ tørstof) og det må antages at tilgængeligheden af Ni i de to sedimenter er relativt høj.

$SKK_{\text{ferskvand}} = 15 \text{ mg/kg}$ tørstof kan således betragtes som en $SKK_{\text{biotilgængelig}}$, der kan bruges i forbindelse med evt. tilgængelighedsberegninger, der måtte blive udviklet.

Da $SKK_{\text{ferskvand}}$ er tæt på den naturlige baggrundskoncentration, skal værdien føjes til den naturlige baggrundskoncentration med mindre, der foretages biotilgængelighedskorrektioner.

Der er forsøg med to marine sedimentlevende arter (Chandler et al. 2014). Forsøgene er velbeskrevne og tildeles et troværdighedsindeks på RI2.

For metaller vil man, om muligt, adskille ferskvands- og saltvandsdata, med mindre der statistisk ikke er signifikant forskel på de to datasæt. En statistisk sammenligning er ikke mulig i dette tilfælde, så ferskvands SKK baseres udelukkende på ferskvandsdata. For saltvand er der kun to arter, men på grund af det relativt store antal data for ferskvandsarter og det faktum, at den laveste værdi i det samlede datasæt er for den ene af de to saltvandsarter, vælges det at bruge en faktor 10 på laveste EC_{10} eller NOEC.

$SKK_{\text{saltvand}} = 68 \text{ mg/kg}$ tørtstof:10 = 6,8 mg/kg tørstof

Under alle omstændigheder vil SKK for havmiljøet være en værdi, der skal føjes til den naturlige baggrundskoncentration eller bruges som $SKK_{\text{tilgængelig}}$, hvor det refererer til den biotilgængelige del af den målte koncentration.

5.2 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Laveste PNEC er for odderen.

BKK bliver således:

2,3 mg/kg vådvægt \approx	11,5 mg/kg tørvægt \approx 12 mg/kg tørvægt (fisk, hel)
skaller)	20,7 mg/kg tørv. \approx 21 mg/kg tørvægt (musling, uden

Da odderen lever i både fersk- og saltvand og dens PNEC er lavere end spættet sæls, gælder ovennævnte værdier både fersk- og saltvand.

5.3 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

HKK = 0,45 mg/kg vådvægt \approx

2,3 mg/kg tørvægt (fisk, hel)

4,1 mg/kg tørvægt (muslinger, uden skaller)

6 Konklusion

SKK_{ferskvand} = 15 mg/kg tørvægt, tilføjet eller tilgængeligt

SKK_{saltvand} = 6,8 mg/kg tørvægt, tilføjet eller tilgængeligt

BKK_{fersk- og saltvand} = 2,3 mg/kg vådvægt ≈

11,5 mg/kg tørvægt ≈ 12 mg/kg tørv. (fisk)

20,7 mg/kg tørv. ≈ 21 mg/kg tørv.(musling)

HKK_{sundhed} = 0,45 mg/kg vådvægt ≈

2,3 mg/kg tørvægt (fisk)

4,1 mg/kg tørvægt (muslinger)

7 Referencer

Boutrup, S.; A.G. Holm, R. Bjerring, L.S. Johansson, J. Strand, L- Thorling, W. Brusch, V. Ernstsens, T. Ellermann & R. Bossi 2015: Miljøfremmede stoffer og metaller I vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2004 – 2012. Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 142, Aarhus Universitet

Chandler, T., Schlekat, C., Garman, E., He, L., Washburn, K., Stewart, E., Ferry, J. 2014: Sediment Nickel Bioavailability and Toxicity to Estuarine Crustaceans of Contrasting Bioturbative Behaviors – An Evaluation of the SEM-AVS Paradigm. Environmental Science and Technology 48 (21)

CRESP 2013: CRESP Amchitka Radionuclide Data Set

Note on: WET TO DRY WEIGHT CONVERSIONS FOR BIOTA FROM

AMCHITKA AND KISKA. http://www.cresp.org/Amchitka/Final_WW_DW_3_13_06.pdf

EU 2000. Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger af 23. oktober 2000.

EU 2008. ECHA: Guidance on information requirements and chemical safety assessment

Chapter R.8: Characterisation of dose [concentration]-response for human health

Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment

(<https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>)

EU 2011. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards.

EU-RAR 2008: European Union Risk Assessment Report. Nickel.

<https://echa.europa.eu/documents/10162/cefd8bc-2952-4c11-885f-342aac769b3>

Leeuwen, L.C. van & T. Aldenberg 2012: Environmental risk limits for antimony. RIVM Letter Report 601357001/2012

Miljøstyrelsen 2004. Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 4, 2004.

Nagy, K.A. 1987. Field metabolic rate and food requirement scaling in mammals and birds. Ecol. Monogr. 57:111-128.

Rumohr, H.; T. Brey & S. Ankar 1987: A Compilation of Biometric Conversion Factors for Benthic Invertebrates of the Baltic Sea. The Baltic Marine Biologists Publication No. 9. ISSN 0282-8839

Vangheluwe, M. & F. Verdonck 2012: Development of a PNEC sediment of nickel for the freshwater environment. Final Report. Rapport fra ARCHE Consulting.