



Länsstyrelsen
Västmanlands län

VATTENMYNDIGHETEN NORRA ÖSTERSJÖNS VATTENDISTRIKT

Modellering av biotillgänglig halt av koppar och zink för statusklassificering inom vattenförvaltningen

Pilotprojekt om hantering av särskilda förorenande ämnen
(SFÄ)

Författare: Teresia Wällstedt

LÄNSSTYRELSENS RAPPORTSERIE

Rapport 2016:01

Titel: Modellering av biotillgänglig halt av koppar och zink för statusklassificering inom vattenförvaltningen – Pilotprojekt om hantering av särskilda förorenande ämnen (SFÄ)
Författare: Teresia Wällstedt
Vattenmyndigheten Norra Östersjöns vattendistrikt
Länsstyrelsen i Västmanlands Län
537-143-2016
Rapporten finns tillgänglig som pdf på www.lansstyrelsen.se/vastmanland

Förord

Havs- och Vattenmyndighetens nya föreskrift (HVMFS 2015:4) som trädde i kraft 1 maj 2015 föreskriver bland annat att biotillgänglig koncentration av koppar (Cu) och zink (Zn) ska användas vid statusklassificeringen av särskilda förorenande ämnen (SFÄ) inom ekologisk status.

”För metallerna koppar och zink avses biotillgänglig koncentration. Vattenmyndigheten får därför ta hänsyn till vattnets hårdhet, dess pH-värde, löst organiskt kol eller andra parametrar för vattenkvalitet som påverkar dessa ämnens biotillgänglighet i vatten. De biotillgängliga koncentrationerna ska i så fall fastställas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet.”

Samt

”För arsenik, uran och zink är värdena framtagna för att hänsyn ska tas till naturlig bakgrund, om den naturliga bakgrunden hindrar efterlevnad av värdena....”

I ett strategiskt ställningstagande (2015-06-01) skriver flera av vattendelegationerna att man vill att vattenmyndigheterna i möjligaste mån ska anpassa statusklassificeringen av Cu och Zn till de nya föreskrifterna. Om det inte är möjligt att genomföra under 2015, så i alla fall till 2018 eller tidigare.

När denna rapport skrivs, i september 2015 finns inte någon vägledning från HaV om hur den biotillgängliga koncentrationen ska beräknas eller hur naturlig bakgrund ska definieras, men ett förslag till vägledning från HaV väntas komma ut på remiss innan årsskiftet 2015/2016.

Det finns ett antal olika tillgängliga modeller för beräkning av biotillgänglig fraktion av Cu och Zn. För att i framtiden kunna tillmötesgå kravet på att basera statusklassificeringen för Cu och Zn på biotillgänglig fraktion har Vattenmyndigheten i Norra Östesjöns vattendistrikt startat ett pilotprojekt för att undersöka modellering med s.k. BLM (Biotic Ligand Model). Inom projektet har Vattenmyndigheten också kontakt med Havs- och vattenmyndigheten och Naturvårdsverket för att kunna utbyta erfarenheter och resultat och stämna av hur arbetet framskrider.

Här presenteras de resultat som har framkommit i projektet.

Innehåll

Sammanfattning	5
1 Syfte med projektet	7
2 Vad är BLM?	8
3 Tillgängliga modeller	9
3.1 HydroQual, HQ	9
3.2 BioMet	9
3.3 PNEC-pro	10
3.4 "Jon Petter Gustafssons modell, JPG"	10
4 Problem att lösa innan modellering	12
4.1 Löst koncentration?	12
4.2 Naturlig bakgrund?	13
4.3 Tillgänglig data	13
4.3.1 Hur många objekt ligger inom kalibreringsintervallen?	14
5 Resultat	15
5.1 Koppar, jämförelse mellan modeller	15
5.2 Koppar, klassificeringar	17
5.3 Zink, jämförelse mellan modeller	18
5.4 Zink, klassificeringar	18
6 Diskussion	20
7 En möjlig väg framåt	22
8 Referenser	23

Sammanfattning

De förenklade modeller som idag finns tillgängliga för att beräkna biotillgängliga halter av koppar och zink ger något varierande resultat och på objektsnivå kan osäkerheterna bli förhållandevis stora. Eftersom toxiciteten av olika metaller påverkas mycket starkt av vattenkemin i övrigt, förefaller modellerna, trots osäkerheter i resultaten, ge en mer rättvis bedömning av toxiciteten än att bara basera statusklassificeringen på totalkoncentrationer som man hittills har gjort. Detta förutsatt att man använder de förenklade modellerna inom sina kalibreringsintervall, samt att oklarheter kring t.ex. osäkerhet i indata och definition av bakgrundshalter reds ut. Dessutom måste det klargöras hur vatten som inte kan modelleras med de förenklade modellerna ska klassificeras.

Med tanke på osäkerheten i modellerna förordar vi att man tills vidare delar upp vattenförekomsterna i 3 kategorier i statusklassificeringen:

- En kategori där statusen med stor sannolikhet är god
- En kategori där statusen med stor sannolikhet är sämre än god
- En kategori där resultaten är osäkra och där man måste göra fördjupade undersökningar, t.ex. genom att mäta biotillgänglig halt eller modellera med bättre och mer fullständiga modeller.

1 Syfte med projektet

Projektet är flerdelat och syftar till att:

- 1) Se över vilka modeller som finns att tillgå och jämföra dem.
- 2) För några utvalda län undersöka vilken indata som finns för att göra modelleringar, samt undersöka om ev. saknade parametrar kan beräknas. Beskriva vilka kompletterande undersökningar som behövs för att kunna genomföra modelleringen.
- 3) Utifrån tidigare studier undersöka om det går att fastställa naturlig bakgrundshalt för olika vattenförekomster och metaller.
- 4) För utvalda län modellera biotillgänglig fraktion av Cu och Zn med några utvalda modeller för att se hur detta slår på statusklassificeringen samt om och i så fall hur modellerna skiljer sig åt.
- 5) Ge förslag på hur Vattenmyndigheten anser att vi ska gå vidare för att kunna modellera biotillgängligheten utifrån en vetenskaplig grund och baserat på svenska förhållanden.

2 Vad är BLM?

Metaller kan förekomma i många olika former, t.ex. bundet till organiskt material, som fasta faser, adsorberat till partiklar och som fria joner och komplex. Det är främst de fria jonerna som anses toxiska för biota. Fördelningen av olika kemiska former i vattnet (den s.k. specieringen) styrs av övrig vattenkemi.

En BLM, Biotic Ligand Model, bygger på att toxiciteten av olika metaller för organismer kan modelleras, under antagande att upptaget av metaller i biota sker genom ackumulation på en s.k. biotisk ligand. För fisk är t.ex. den biotiska liganden gälarna. För att göra beräkningar med BLM krävs en geokemisk modell som kan beräkna specieringen. Denna modell kompletteras med reaktioner för att beskriva reaktionerna med den biotiska liganden.

Det BLM-modellerna räknar ut kan beskrivas som ett lokalt gränsvärde för vardera metall, dvs. i princip ett gränsvärde som är unikt för varje vattenförekomst med sin specifika kemi. För att avgöra om vattnet har god status eller ej, jämförs detta gränsvärde med den uppmätta metallhalten i vattenförekomsten. I ett tidigare utkast till vägledning föreslår HaV att man, för att kompensera för osäkerheter i modellerna, ska införa en säkerhetsfaktor på 2. Detta innebär att man ska dela det modellerade gränsvärdet med 2 innan man jämför det med uppmätt halt. De nya gränsvärdena i HFVMS 2015:4 (0,5 µg/L Cu och 5,5 µg/L Zn) är också baserade på att man använder en säkerhetsfaktor på 2.

3 Tillgängliga modeller

De modeller som idag finns tillgängliga bygger i princip på två olika jämviktskemiska modeller och två olika toxikologiska dataset.

BLM-konceptet beskrevs från början av Di Toro m.fl (2001) och i USA var man tidiga med att ta fram en BLM för att kunna modellera toxicitet av koppar. Den BLM som då togs fram bygger på den jämviktskemiska modellen WHAM/Model V (USEPA, 2007). Denna BLM bygger på data för akuttoxiska effekter, s.k. LC50-värden (Lethal Concentration 50, den koncentration då 50% av populationen av en organism riskerar att dö pga. den höga koncentrationen). I Europa utvecklades samtidigt en BLM som också den bygger på WHAM/Model V som geokemisk modell, men där man istället valde att använda toxicitetsdata för kroniska effekter, baserad på NOEC-värden (NO Effect Concentration).

År 2008 presenterade EU sin ”voluntary risk assessment” för koppar, med en omfattande genomgång av data för kroniska effekter för beräkning av riktvärden, (EU, 2008) och det är dessa toxicitetsdata som används för den Europeiska fullständiga BLM-modellen. Senare har BLM även utvecklats för zink och nickel baserade på samma typ av datamaterial.

Nyligen utvecklade Jon Petter Gustafsson på SLU en BLM som bygger på en annan geokemisk modell, Visual Minteq med Stockholm Humic Model (SHM), men på samma dataset för toxicitet som den europeiska BLM-modellen. Eftersom dessa fullständiga BLM-modeller är relativt komplicerade att använda har olika förenklingar och s.k. metamodeller tagits fram.

3.1 HydroQual, HQ

I USA har man valt att göra den fulla BLM-modellen mer användarvänlig. Denna modell, som används av USEPA för riskbedömning av Cu, kallas här för HydroQual-modellen (HQ) och skiljer sig från övriga modeller i den här undersökningen på så vis att den använder relativt många variabler för vattenkemi (se Tabell 1) samt att den ger ett akuttoxiskt värde (LC50, den koncentration som anses akuttoxisk för en vald organism) som utdata. För Cu kan man också få ett s.k. FAV-värde (Final Acute Value), som motsvarar eller är högre än LC50 för 5% av alla organismer men lägre än LC50 för 95% av alla organismer. Man lägger sedan på en säkerhetsfaktor för att uppskatta kroniska effekter. Denna modell finns för Cu, Zn, Cd och Pb, är gratis och fritt nedladdningsbar från http://www.hydroqual.com/wr_blm.html.

3.2 BioMet

Inom EU har man tagit fram en metamodell som har fått stor spridning, den fritt nedladdningsbara BioMet-modellen (www.bio-met.net). Denna ”modell” bygger på en tabelluppslagning. Ett konstruerat dataset med varierande koncentrationer

av Ca och DOC samt pH och därifrån beräknade koncentrationer och/eller konstanta koncentrationer av övriga variabler har modellerats med den fulla BLM-modellen. Av resultaten har man skapat en databas och när användaren matar in sina data på pH, Ca och DOC i BioMet-modellen går den in och matchar dessa med indata i databasen för att plocka ut ett resultat. Det värde man får ut är ett s.k. HC5, en koncentration som antas vara ofarlig (dvs. inte ge kroniska effekter) för minst 95% av alla organismer. Modellen använder sedan en enkel funktion (för Cu; $y = x^{-1}$) för att beräkna biotillgänglig fraktion från HC5. Enligt uppgift från HaV är det denna förenklade BLM man planerar att rekommendera för användning i Sverige. BioMet är framtagen för Cu, Zn och Ni och är under utveckling för Pb.

3.3 PNEC-pro

I Holland har man valt att ta fram en egen metamodell, som i princip bygger på samma fulla BLM som BioMet (Verschoor m.fl 2011). Här har man istället valt att använda data från nederländska miljöövervakningsprogram som har modellerats med den fulla BLM-modellen. Därefter har man använt regressionsanalys för att avgöra vilka kemiska variabler som behövs för att kunna räkna fram lokala gränsvärden med hjälp av linjär regression (Verschoor m.fl . 2012). Även denna modell är framtagen för Cu, Zn och Ni och finns i flera versioner för vardera metall beroende på hur mycket kemidata man har tillgång till. Den enklaste versionen bygger på en enkel regression med DOC, men den kan kompletteras med andra data som pH, Ca, Mg och/eller Na. Här får man ut PNEC-värden (Predicted No Effect Concentration) som kan jämföras med HC5. Denna modell är fritt nedladdningsbar från <http://www.pnec-pro.com/>.

3.4 ”Jon Petter Gustafssons modell, JPG”

Som tidigare nämnts har Jon Petter Gustafsson på SLU nyligen tagit fram en full BLM. Denna finns beskriven i en rapport som är under revidering men som enligt uppgift snart kommer att publiceras (Gustafson, in prep.). Han har också tagit fram en förenklad modell baserad på sin fulla BLM som är framtagen på samma sätt som PNEC-pro och baserad på data från Dalarnas gruvprojekt. Den finns för Cu och Zn och bygger på en enkel regression med DOC. Detta är ännu inte en officiell modell men den har ändå testats och jämförts med de övriga modellerna i den här undersökningen eftersom den bygger på svenska data. Denna förenklade modell kallas fortsättningsvis för JPG och som resultat ger även den PNEC eller HC5.

Tabell 1. Kalibreringsintervall för de olika modellerna som testats i projektet

	pH	Ca ²⁺ (mg/L)	DOC (mg/L)	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Alkalinitet (mekv/L)	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Temp (°C)
BioMet Cu	6-8,5	3,1-129	0-30							
BioMet Zn	6-8,5	5-160	0-30							
PNEC-pro5	5,7-8,7	10,7-175	1,5-33	1,94-42,7	7,15-153		0,0002-9,05			
JPG¹	(6,5 - 7,5)	(13)	(2-30)	(2)	(4)					
HydroQual	4,9-9,2	0,204-120,24	0,05-29,65	0,024-51,9	0,16-236,9	0,039-156	0,04-7,2	0,096-278,4	0,32-279,72	10-25

¹Detta är inte ett kalibreringsintervall utan ungefärligt intervall eller medelvärden för ingående parametrar, baserat på personlig kommunikation med Jon Petter Gustafsson

4 Problem att lösa innan modellering

4.1 Löst koncentration?

De tillgängliga modellerna förutsätter att de uppmätta koncentrationerna av metaller och organiskt material är angivna som ”löst koncentration”, dvs. den andel som passerar ett filter av en viss storlek, vanligen 0,45 µm. I Sverige analyseras vanligtvis ”total” koncentration. Dessutom används något olika metoder för att bestämma total koncentration av metaller på olika lab. På Institutionen för vatten och miljö, som utför analyserna inom den nationella svenska miljöövervakningen, används en metod där man surgör proverna, lagrar dem och därefter dekanterar av den överstående vattenfasen som analyseras med avseende på metaller. Med denna metod får man med löst fraktion och en del av de metaller som suttit löst adsorberade till partiklar i analysen. På andra lab förekommer det att man dekanterar av den överstående vattenfasen innan surgörning. Då får man med den lösta fasen men troligen bara en mycket liten del av de metaller som sitter adsorberade på partiklar. Det kan också förekomma på vissa lab att man tar med en större andel av den partikulära fasen i analysen. För att kunna använda modellerna måste man därför göra ett antagande om förhållandet mellan total (analyserad) och löst koncentration.

I en undersökning av förhållandet mellan total och löst halt tog Köhler (2012) fram ekvationer för hur löst koncentration av bl.a. Cu och Zn kan skattas i prover som är analyserade med metoden med surgörning-lagring-dekantering som används på SLU. Förhållandet mellan löst och analyserad fraktion med andra analysmetoder och hur löst fraktion då skulle kunna beräknas har, såvitt vi vet, inte undersökts. Att använda lösta halter beräknade från totalhalter innebär förstås att osäkerheten i modelleringen ökar. Till exempel var andel löst koppar i studien av Köhler (2012) i genomsnitt ca 95% men spridningen mellan olika vatten och provtagningsstillfällena var relativt stor; 10% av vattnen hade en löst fraktion under 75% och för övriga vatten varierade löst fraktion mellan 75 – 100% av den analyserade ”totala” koncentrationen.

När det gäller organiskt material mäts i allmänhet totalt organiskt kol (TOC) medan det är löst organiskt kol (DOC) som ska anges som indata i modellerna. Ofta brukar man anta att större delen av TOC utgörs av DOC och därmed sätta TOC=DOC. I datasetet från Dalarnas län som undersökts här finns både DOC och TOC analyserat vid ca 240 tillfällen. I snitt utgör DOC 96% av TOC, men 10 respektive 90-percentilerna är 87 respektive >100% och man kan alltså anta att andelen DOC varierar mellan ca 85-100% av TOC. Eftersom metaller binder till DOC bidrar en hög DOC-koncentration till att man kan tolerera en högre metallkoncentration utan att riskera toxiska effekter på biota. För många metaller har DOC-koncentrationen en avgörande betydelse för hur stor andel av den totala metallkoncentrationen som föreligger som biotillgänglig fraktion. Detta gör i sin tur att en överskattning av DOC-koncentrationen gör att man riskerar att underskatta risken med höga metallkoncentrationer samt att en osäker DOC-koncentration ger osäkra bedömningar av metalltoxiciteten. Därför behövs ett

underlag för att så säkert som möjligt kunna beräkna DOC från TOC, alternativt att man börjar analysera DOC inom övervakningen.

I de figurer som visas i denna rapport har DOC satts till 95% av TOC i modelleringen och beräknade HC5-värden jämförs med ”totala” metallkoncentrationer istället för med lösta koncentrationer vilket gör att riskerna med höga metallkoncentrationer troligen överskattas något.

4.2 Naturlig bakgrund?

För Zn anges i föreskriften att man ska ta hänsyn till naturlig bakgrund. Hur naturlig bakgrund ska definieras behöver förtydligas i vägledningen. I en rapport från SLU (Herbert m.fl. 2009) definieras bakgrundshalt som en regional bakgrund som inte är påverkad av lokala punktkällor. Dessa halter gör inte anspråk på att vara naturliga, som i helt opåverkade av antropogen verksamhet. De beräknade bakgrundshalterna för Zn i ytvatten varierar då mellan 0,26 och 9,3 µg/L beroende på ekoregion och typ av vatten. Detta är en stor variation relativt de 5,5 µg/L biotillgänglig halt som anges som gränsvärde i bedömningsgrunderna, så här behövs tydlig vägledning och analys av hur detta ska beräknas. I dagsläget är det inte tydligt vad som menas med ”naturlig bakgrundshalt” vilket gör att det finns en stor risk att olika län gör på olika vis. Om man ska använda halterna från SLU-rapporten krävs också att en hel del arbete för att ta fram en bakgrundshalt för varje enskild vattenförekomst. I de figurer som visas i denna rapport är bakgrundshalten satt till noll, vilket gör att riskerna med höga Zn-halter är överskattade.

4.3 Tillgänglig data

Vid förfrågan till länsstyrelserna i Dalarna och Jönköping tog de ut så mycket data de kunde för sina vattenförekomster. Dalarna skickade ett dataset med 15735 prov mellan åren 1982-2014, där det finns allt mellan 1 och över 350 prover per vattenförekomst. Jönköping skickade ett dataset med 5602 prov totalt, även där förekommer allt från enstaka till ett flertal prov i samma vattenförekomst.

Generellt är datatillgången god, åtminstone i dessa två län. TOC och pH finns oftast analyserat för de prov där metallkoncentrationen är analyserad (Tabell 2). Ca, som behövs även för den förenklade BioMet-modellen saknas oftare. När väl Ca finns analyserat finns oftast även övrig jonbalans, och man skulle därför potentiellt kunna använda en mer omfattande modell än de allra enklaste.

För att komma runt problemet med att det saknas Ca-data kan man överväga att estimerar Ca-koncentration från alkalinitet, som oftare finns analyserat. Detta samband kan självklart inte användas vid noll eller negativ alkalinitet och dessutom finns vattenförekomster som inte uppvisar ett tydligt 1:1-förhållande mellan Ca och alkalinitet och det måste därför definieras vid vilka förhållanden

detta samband kan användas. I de flesta fall visar dock Ca och alkalinitet en god korrelation, men man inför en ytterligare osäkerhet i indata, eftersom uppmätta Ca-koncentrationer och koncentrationer beräknade från alkalinitet även vid god korrelation kan skilja upp till en faktor 2.

Tabell 2. Andel av data från de två länen som har analyserade resultat för vardera variabel.

Variabel	Dalarna, andel (%)	Jönköping, andel (%)
Cu	97	100
Zn	98	100
TOC	91	72
Ca	72	50
pH	99	75
Temp	79	74
Mg	68	56
Na	68	53
K	67	53
Alk	99	74
Cl	66	53
SO4	69	52

4.3.1 Hur många objekt ligger inom kalibreringsintervallen?

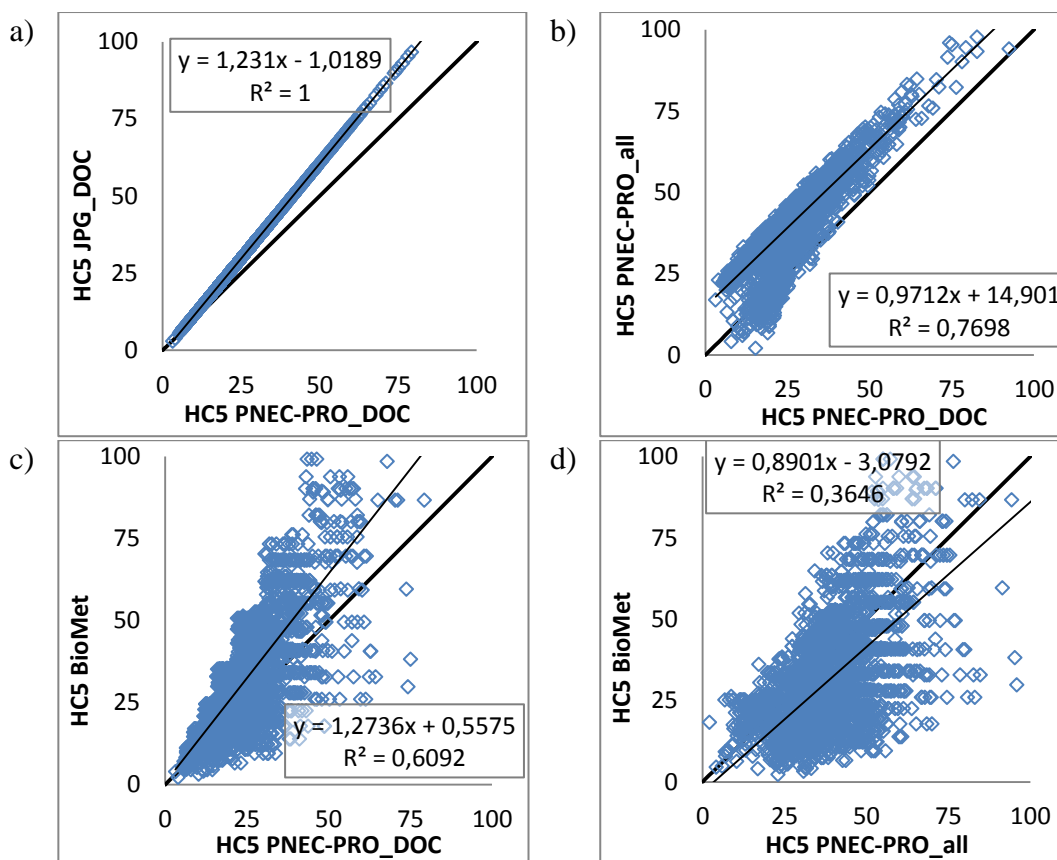
För drygt 10 000 av proven från Dalarna finns ett komplett dataset för pH, Ca och TOC vilket är det som behövs för de flesta av de förenklade modellerna. Dock har 67% av dessa pH och/eller Ca-halt utanför kalibreringsintervallet för antingen Cu eller Zn för BioMet och det är alltså bara 33% av proverna som ligger helt innanför kalibreringsintervallet.

I Jönköping har drygt 2750 prov fullständig data på pH, Ca och TOC. Här är det bara 10% av alla mätpunkter som har pH och/eller Ca-koncentration utanför kalibreringsintervallet och de flesta prover i detta dataset kan alltså modelleras med de förenklade modellerna.

5 Resultat

5.1 Koppar, jämförelse mellan modeller

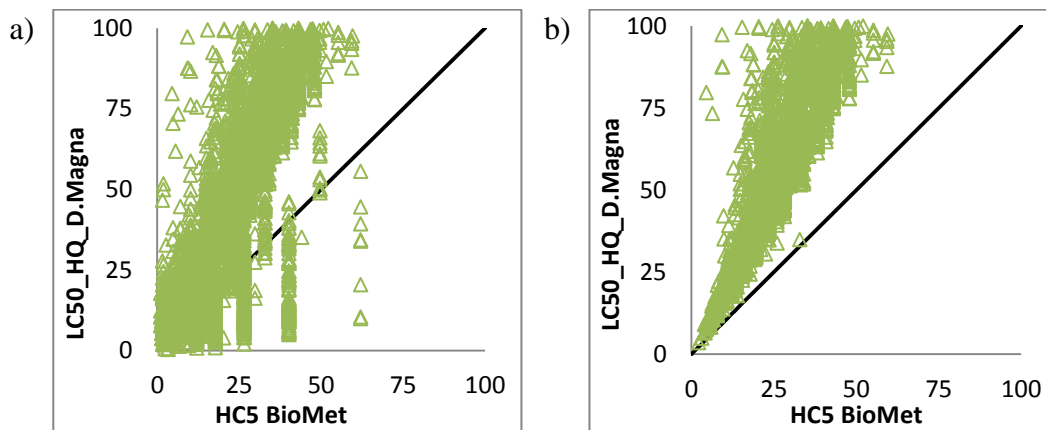
Ofta ger de olika modellerna liknande resultat med samma indata, men skillnaderna kan bli stora på objektsnivå (Figur 1), där skillnader på upp till en faktor 5 eller mer kan förekomma. Här bör noteras att genom att jämföra modeller på detta vis kan man bara konstatera att de skiljer sig åt, det går inte att avgöra vilken/vilka modeller som ger ”rätt” resultat. För att undersöka det behöver man validera modellerna med hjälp av oberoende toxicitetsstudier.



Figur 1. Modellerad HC5 för Cu med olika modeller, jämförda mot varandra. Den heldragna tjocka linjen motsvarar ett förhållande 1:1, medan den tunnare linjen är regressionslinjen mellan de två modellerna. Punkter på 1:1-linjen innebär att de två modeller som jämförs ger samma resultat medan punkter långt från linjen innebär att de två modellerna ger olika modellerat HC5. Data från Dalarna och endast data inom modellernas kalibreringsintervall.

Om man jämför HC5 för Cu modellerad med de förenklade modellerna med LC50 för *Daphnia Magna* modellerat med den mer fullständiga HydroQual-modellen ser man tydligt att de förenklade modellerna kan ge orimliga resultat om man använder dem utanför sina kalibreringsintervall (Figur 2). I flera fall blir beräknat

HC5 lägre än beräknad LC50 (Figur 2a), dvs. en koncentration som beräknas som akuttoxisk för *Daphnia Magna* med den amerikanska HydroQual-modellen beräknas inte ge någon effekt enligt de förenklade modellerna. Detta är naturligtvis orimligt. Detta problem minskar avsevärt när endast data inom kalibreringsintervallet för de förenklade modellerna används (Figur 2b). Här visas bara resultat för BioMet men de andra förenklade modellerna ger liknande resultat.

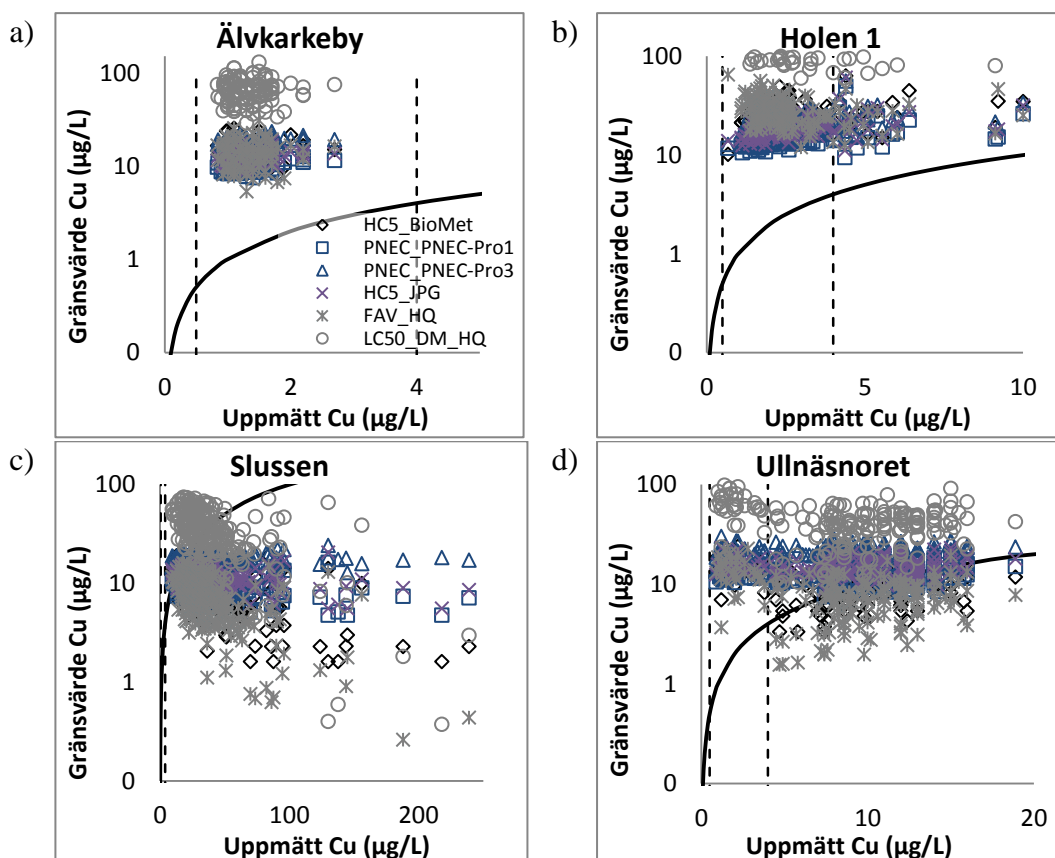


Figur 2. HC5 modellerat med BioMet jämfört med LC50 modellerat med HydroQual. a) Alla data, utan hänsyn till kalibreringsintervall, b) Endast data inom kalibreringsintervall för BioMet. Punkter under linjen innebär att modellerad LC50 är lägre än modellerad HC5. Data från Dalarna, alla lokaler med fullständigt dataset för HQ. (*Daphnia Magna* är ett litet kräftdjur som också finns i Sverige).

5.2 Koppar, klassificeringar

Trots osäkerheter i beräknade HC5-värden för Cu ger modellerna ofta samstämmiga resultat när man använder resultaten för statusklassificeringen. I Figur 3 visas några exempel för olika vattenförekomster från Dalarna där man i princip kan dela in vattenförekomsterna i Dalarnas län i 4 kategorier;

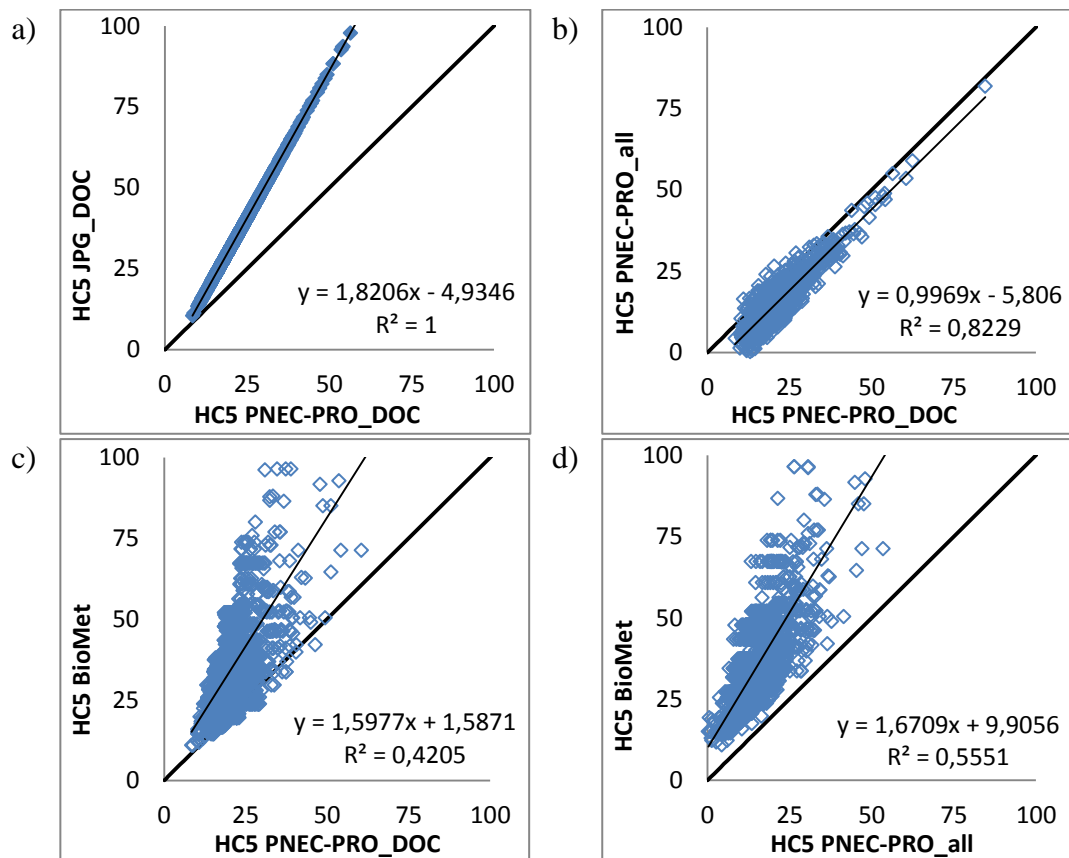
- Låg halt ($<4\mu\text{g/L}$), god status ($\text{Cu} < \text{HC5}$).
- Hög halt ($>4\mu\text{g/L}$) förekommer, god status ($\text{Cu} < \text{HC5}$)
- Hög halt ($>4\mu\text{g/L}$), sämre än god status ($\text{Cu} > \text{HC5}$)
- Osäker klassificering. Olika modeller eller olika mättillfällen ger olika resultat



Figur 3. Klassificering för enskilda vattenförekomster i Dalarnas län, beräknad med olika modeller. Uppmätt kopparhalt på x-axeln plottad mot modellerat gränsvärde (HC5, PNEC, FAV eller LC50 för *Daphnia Magna*, med en säkerhetsfaktor på 2) med respektive modell på y-axeln. De streckade linjerna markerar det nya gränsvärdet ($0,5\mu\text{g/L}$ biotillgänglig halt) och det gamla gränsvärdet ($4\mu\text{g/L}$). Den heldragna linjen motsvarar förhållandet 1:1 och punkter under linjen betyder att den uppmätta Cu-halten är högre än modellerat gränsvärde, dvs. att statusen är sämre än god.

5.3 Zink, jämförelse mellan modeller

Liksom för Cu ger de olika modellerna liknande resultat med samma indata för Zn, men skillnaderna kan bli stora på objektsnivå (Figur 4). Även för de två modellerna som baseras endast på korrelation med DOC (Figur 4a) är skillnaden stor, där JPG-modellen beräknar nästan dubbelt så höga HC5 som PNEC-pro.



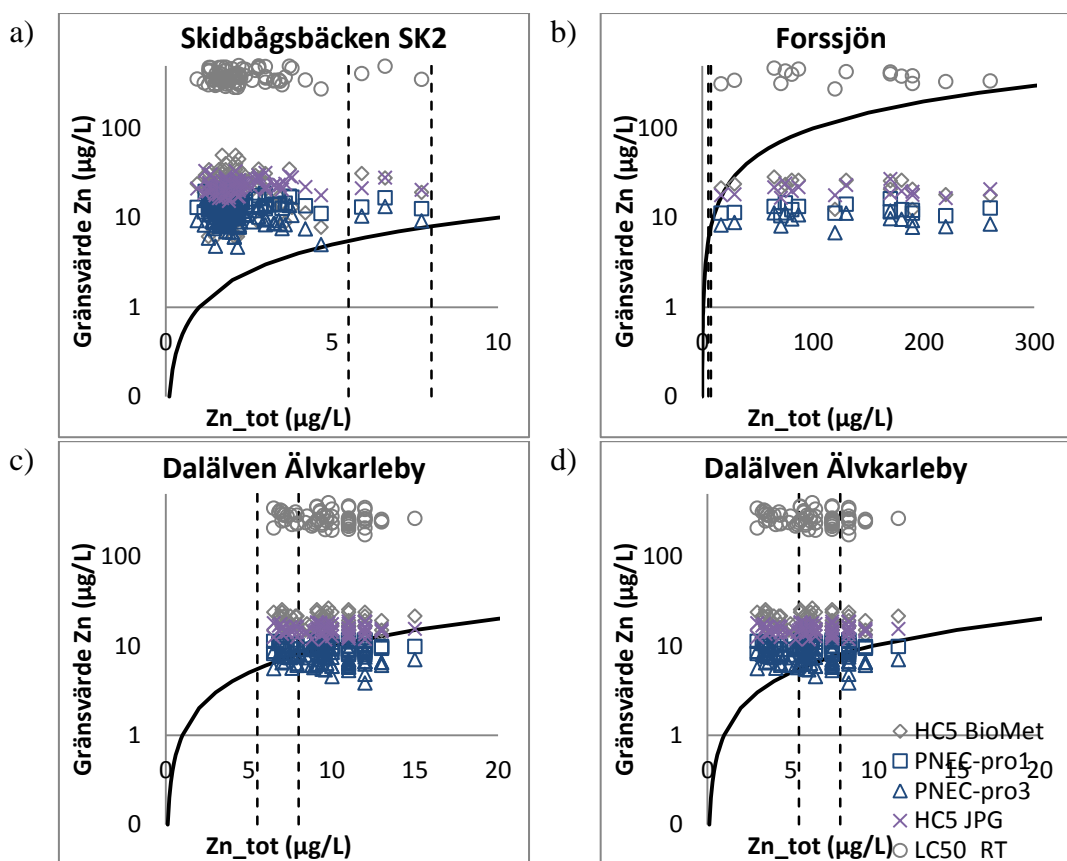
Figur 4. Modellerad HC5 för Zn med olika modeller, jämförda mot varandra. Data från Dalarna och endast data inom kalibreringsintervall för de förenklade modellerna. Den heldragna linjen motsvarar ett förhållande 1:1, medan den tunnare linjen är regressionslinjen mellan de två modellerna. Punkter på 1:1-linjen innebär att de två modeller som jämförs ger samma resultat medan punkter långt från linjen innebär att de två modellerna ger olika modellerat HC5.

5.4 Zink, klassificeringar

För Zn ser det preliminärt ut som att vattenförekomsterna kan delas in i 3 grupper (Figur 5), baserat på modelleringen med de förenklade BLM-modellerna:

- Låg halt (<5,5 µg/L), god status (Zn < HC5).
- Hög halt (>8 µg/L), sämre än god status (Zn > HC5)
- Osäker klassificering. Olika modeller eller olika mättilfällena ger olika resultat

För vatten med osäker klassificering kan modellval och bakgrundshalt ha en avgörande betydelse. Dalälven Älvkarleby är ett tydligt exempel på när både modellval och hur man definierar naturlig bakgrund har stor betydelse. I den vänstra figuren (Figur 5c) är bakgrunden satt till 0 $\mu\text{g/L}$. Där klassificeras statusen som god vid nästan samtliga mätillfällen med BioMet och med JPG-modellen, medan statusen klassificeras som sämre än god vid ett flertal tillfällen med båda varianterna av PNEC-pro. I den högra figuren (Figur 5d) är en bakgrundshalt på 3,5 $\mu\text{g/L}$ avdragen. Detta gör att samtliga mätillfällen nu klassificeras som god status med BioMet och JPG-modellen. Dessutom klassificeras nu nästan samtliga tillfällen som god status även med den ena PNEC-pro-modellen, den som bara bygger på korrelation med DOC.



Figur 5. Klassificering för enskilda vattenförekomster i Dalarnas län, beräknad med olika modeller. Uppmätt zinkhalt på x-axeln plottad mot modellerat gränsvärde (HC5, PNEC, FAV eller LC50 för regnbågsforell, med en säkerhetsfaktor på 2) med respektive modell på y-axeln. De streckade linjerna markerar det nya gränsvärdet (5,5 $\mu\text{g/L}$ biotillgänglig halt) och det lägre av de gamla gränsvärdet (8 $\mu\text{g/L}$). Den heldragna linjen motsvarar förhållandet 1:1 och punkter under linjen betyder att den uppmätta Cu-halten är högre än modellerat gränsvärde, dvs. att statusen är sämre än god. De nedre figurerna visar hur klassificeringen kan påverkas av att man tar hänsyn till bakgrundshalt.

6 Diskussion

Samtliga modeller är förhållandevis lätta att använda, det går i princip att klistra in data direkt från Excel och trycka på ”start” så beräknas de olika lokala gränsvärdena. I samtliga av de förenklade modellerna får man direkt ut ett värde för HC5 eller PNEC som är lätt att tolka. I HydroQuals modell får man ut en mängd olika data, där man måste veta vilka det är man ska använda. BioMet är den modell som tar längst tid för beräkningarna.

Generellt kan man säga att modellerna, med samma data, ger resultat som liknar varandra. Det finns en tydlig positiv korrelation mellan HC5-värden beräknade med olika modeller och värdena fördelas vanligen kring 1:1-linjen. Den stora skillnaden mellan JPG-modellen och PNEC-pro för Zn (Figur 4a) beror på att modellerna har kalibrerats med olika data och detta visar på hur viktigt det är att modeller kalibreras med data som är relevanta för de data man ska använda modellen till. På objektsnivå förekommer stora skillnader mellan resultat från olika modeller och det kan ibland skilja upp till över en faktor 5 mellan HC5 modellerade av två olika modeller men med samma indata (Figur 1 och Figur 4). Om man därutöver använder beräknade data för t.ex. DOC, Ca och/eller löst koncentration och till det lägger osäkerheten i bakgrundshalt kommer man förstås att få ännu större osäkerheter i modellresultaten. Hur mycket dessa osäkerheter påverkar resultaten behöver utredas vidare för att man ska kunna veta hur säkra de nya klassificeringarna blir. Alternativet till detta är förstås att man inför analyser av alla variabler som behövs för modelleringen.

Det är också tydligt att man inte kan använda de förenklade modellerna utanför sina kalibreringsintervall. Vid beräkningar för Cu utanför kalibreringsintervallet gav både BioMet och PNEC-pro resultat för HC5 som översteg LC50 för kräftdjuret *Daphnia Magna* beräknat med HydroQual (Figur 2). Detta innebär att en koncentration som anges som ofarlig enligt de förenklade modellerna anges som akuttoxisk för *Daphnia* med den mer fullständiga HydroQual-modellen. Här behövs en tydlig vägledning för hur man ska behandla vattenförekomster med mätdata utanför modellernas kalibreringsintervall.

Preliminärt tyder modellberäkningar baserat på datamaterialet från Dalarna och Jönköping på att de vattenförekomster som tidigare klassificerats som god status med avseende på Cu, dvs. vatten som har en totalkoncentration under 4 µg/L fortfarande kommer att klassificeras som god status (Figur 3a). I detta material finns inget vatten som har en totalkoncentration under 4 µg/L och ändå modelleras som sämre än god status. Detta kan dock tänkas förändras när man tar hänsyn till vatten med pH utanför kalibreringsintervallet, eftersom pH har en stark inverkan på fri fraktion av många metaller, där den fria (biotillgängliga) fraktionen generellt ökar med minskande pH.

Även vissa vatten med höga totalhalter av Cu klassificeras som god status (T.ex. Hølen 1, Figur 3b), oavsett vilken modell eller vilket provtagningstillfälle man använder, medan Ullnäsnoet (Figur 3d) är ett exempel på ett vatten där klassificeringen för Cu är osäker och varierar beroende på vilken modell och vilket provtagningstillfälle man väljer.

För Zn ger de hittills genomförda modelleringarna små skillnader i status jämfört med tidigare klassificeringar baserade på totalhalter. Vatten som har låga totalkoncentrationer modelleras generellt som god status, medan höga totalkoncentrationer oftast ger sämre än god status. Det är dock troligt att man får en annan bild om man inkluderar vatten med lågt pH, där det är troligt att en ökande andel kommer att modelleras som biotillgänglig fraktion, med minskande pH-värden.

Resultaten hittills visar också att provtagningstillfället har en avgörande betydelse för resultatet av modelleringen, eftersom både totalkoncentration och modellerat gränsvärde skiljer mellan olika tillfällen i samma vattenförekomst (Figur 3 och 5). Tidigare studier (Hoppe m.fl. 2009) har visat att det finns en tydlig säsongsvariation i både totalhalter och modellerad biotillgänglig fraktion. Det behöver därför förtydligas hur många mättillfällen som behövs per vattenförekomst och vilka årstider det är lämpligt att ta dessa prov.

7 En möjlig väg framåt

Förutsatt att man använder de förenklade modellerna inom sina kalibreringsintervall förefaller de, trots osäkerheter i resultaten, ge en mer rättvis bedömning av toxiciteten än att bara basera statusklassificeringen på totalkoncentrationer som man hittills har gjort, detta eftersom toxiciteten av olika metaller påverkas mycket starkt av vattenkemin i övrigt.

För att detta ska bli praktisk genomförbart och göras på samma sätt över hela landet krävs dock att HaV kommer med en tydlig vägledning där man:

- förtydligar vilken/vilka modeller som fungerar under svenska förhållanden
- beskriver och tar hänsyn till hur stor osäkerhet som uppkommer som ett resultat av modellval och osäkerheter i indata, som förhållandet TOC/DOC, ”total”/löst koncentration av metaller och ev. estimering av Ca från alkalinitet.
- beskriver hur bakgrundshalt av Zn ska definieras och beräknas.
- tydligt beskriver hur man ska hantera vatten med variabler utanför modellernas kalibreringsintervall.
- förtydligar hur många prov per vattenförekomst som ska ligga till grund för klassificeringen samt hur dessa ska vara fördelade över olika säsonger.

Pga de osäkerheter som kvarstår när det gäller modelleringsresultaten förordar vi att man tills vidare delar upp vattenförekomsterna i 3 kategorier i statusklassificeringen:

- En kategori där statusen med stor sannolikhet är god
- En kategori där statusen med stor sannolikhet är sämre än god
- En kategori där resultaten är osäkra och där man måste undersöka vidare, t.ex. genom att mäta biotillgänglig halt eller modellera med bättre och mer fullständiga modeller.

Eftersom BLM är ett aktuellt forskningsområde är BLM-modellerna under ständig och snabb utveckling. Man får därmed räkna med att modellerna kommer att förändras med tiden och att klassificeringarna därför kommer att behöva göras om med jämna mellanrum.

8 Referenser

- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., Santore, R.C. 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. I. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**, 2383-2396.
- European Union 2008. Voluntary risk assessment of copper, copper(II) sulphate pentahydrate, copper(I) oxide, copper(II) oxide, dicopper chloride trihydroxide. European Union Risk Assessment Report.
- Gustafsson, J. P. in prep. Utvärdering av den biotiska ligandmodellen (BLM) i Dalarnas gruvprojekt. Institutionen för mark och miljö, SLU.
- Herbert, R., L. Björkvald, T. Wällstedt & K. Johansson. 2009. Bakgrundshalter av metaller i Svenska inlads- och kustvatten. Institutionen för vatten och miljö, SLU
- Hoppe, S., Lithner, G. & Borg, H. 2009. Utvärdering av användbarheten av BLM i svenska vatten. Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms Universitet. ITM-rapport 186.
- Köhler, S. J. 2012. Faktorer som styr skillnader mellan totalhalter och lösta halter i ett antal svenska vatten. Institutionen för vatten och miljö, SLU. Rapport 2012:21.
- USEPA 2007. Aquatic life ambient freshwater quality criteria – copper, 2007 revision. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-822-R-07-001, Washington DC.
- Verschoor, A. J., J. P. M. Vink, de Snoo, G.R. & M. G. Vijver (2012) Spatial and Temporal Variation of Watertype-Specific No-Effect Concentrations and Risks of Cu, Ni and Zn. *Environmental Science and technology* 45(14) 6049-6056
- Verschoor, A. J., J. P. M. Vink & M. G. Vijver (2012) Simplification of Biotic Ligand Models of Cu, Ni and Zn by 1-, 2-, and 3-Parameter Transfer Functions. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8, 738-748.

Ingår i Länsstyrelsens rapportserie
ISSN 0284 - 8813

Har du frågor eller önskar fler exemplar, kontakta
Länsstyrelsen i Västmanlands län, 721 86 Västerås

Tfn 010-224 90 00 | Fax 010-224 91 10 | E-post: vastmanland@lansstyrelsen.se
www.lansstyrelsen.se/vastmanland